



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109269709 A

(43)申请公布日 2019.01.25

(21)申请号 201811230791.1

(22)申请日 2018.10.22

(71)申请人 大连大学

地址 116622 辽宁省大连市经济技术开发
区学府大街10号

(72)发明人 孙晶 王清翔 罗刚 刘士伟

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235

代理人 祝诗洋

(51)Int.Cl.

G01L 9/06(2006.01)

G01L 1/18(2006.01)

A61B 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器及其制备方法,属于电子材料技术领域。主要技术方案如下:将ITO玻璃层层自组装,在组装好的ITO玻璃上采用计时电流方法进行电化学沉积银,经过电化学沉积后,一层白色的树枝状纳米银将沉积在ITO玻璃上,称其为ITO-Ag。将ITO-Ag浸入到含固化剂的PDMS溶液中,加热固化,将固化好的PDMS柔性基底从ITO-Ag上揭下即为基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器。本发明制备的柔性薄膜压力传感器具有较低的方阻,并且在弯曲多次和拉伸不同比例后仍能保持良好的导电性。该传感器为可穿戴智能设备在线监测人体健康基础数据,如脉搏、血压、心跳等方面提供了尝试条件。

1. 一种基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器,其特征在于,该薄膜压力传感器包括柔性基底PDMS及其表面嵌附的具有树枝状结构的纳米银导电层。

2. 根据权利要求1所述的基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将ITO玻璃层层自组装,在组装好的ITO玻璃上进行电化学沉积银,得到ITO-Ag;所用电解液为 AgNO_3 和 NaNO_3 混合溶液,参比电极为饱和硫酸亚汞电极,对电极为铂丝,工作电极为组装好的ITO玻璃;

(2) 将ITO-Ag浸入到含固化剂的PDMS溶液中,加热固化,将固化好的PDMS柔性基底从ITO-Ag上揭下,得到PDMS-Ag即为基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中自组装层数为4~10层。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中电化学沉积时间为400~1600s,电化学沉积设定的电位范围为 $(-0.6) \sim (-0.3) \text{V}$ 。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中 AgNO_3 浓度为0.005-0.015mol/L, NaNO_3 浓度为0.01-0.12mol/L。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中PDMS原液与固化剂的体积比为10:1。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中所述固化温度为50-100℃,固化时间为2-10小时。

一种基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器及其制备方法,属于电子材料技术领域。

背景技术

[0002] 压力传感器可提供测量压力改变的能力,应具有低压范围响应灵敏,体积小,功率低,性能好等优点,在微机械加工过程中被批量生产。压力传感器是市场上最广泛使用的传感器之一。值得注意的是,压力传感器具有各种各样的应用,如微型机电一体化系统,汽车,过程控制等。其中柔性压力传感器在可穿戴生物医学检测设备方面的应用日渐受到科学界的关注。

[0003] 柔性压力传感器具有诸多优点,如优异的灵活性、低成本、兼容性等。该类型传感器可以作为一种简便的在线检测人体健康基础数据的方法,身体可以直接穿戴,可应用于测量由人体活动引起的压力变化,如脉搏、血压、心跳等方面。由于人体活动压力改变及其微小,所以传感器的压力灵敏度需要很高。目前柔性压力传感器存在的主要问题是机械性能(耐弯曲性;拉伸性)、导电性能不佳、灵敏度未达测量需求。制备柔性压力传感器材料的关键在于将导电组分与柔性的聚合物基体有效的结合,使最终得到的材料在多次弯曲或不同比例拉伸的情况下,电学性能不会出现疲劳或显著下降。以及制备出的材料在较低的载荷区间内灵敏度低等问题。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种兼具优异导电性、良好耐弯曲性、高灵敏度的基于树枝状纳米银结构的柔性压力传感器及其制备方法。该方法通过电化学沉积的方法在经过自组装的氧化铟锡(ITO)玻璃上沉积出一层具有树枝状形貌结构的纳米银,并将这层纳米银导电层固化在PDMS(聚二甲基硅氧烷)柔性基底上,制备出具有树枝状结构纳米银的柔性压力传感器。此种柔性压力传感器具有较低的方阻,在弯曲多次和拉伸后仍能保持良好的导电性并且具有优异的灵敏度。

[0005] 为实现上述目的,本发明柔性压力传感器是在PDMS柔性基底上嵌附具有树枝状结构的纳米银导电层。

[0006] 该柔性压力传感器制备方法如下:

[0007] (1) 将ITO玻璃进行层层自组装后,在组装好的ITO玻璃上采用计时电流方法进行电化学沉积银,经过电化学沉积后,一层白色的树枝状纳米银将沉积在ITO玻璃上,称其为ITO-Ag。所用电解液为 AgNO_3 和 NaNO_3 混合溶液,参比电极为饱和硫酸亚汞电极,对电极为铂丝,工作电极为组装好的ITO玻璃;

[0008] ITO玻璃在组装之前需要进行清洗。清洗过程是将ITO玻璃分别用去离子水、丙酮和乙醇超声清洗20~40分钟。清洗后放入臭氧清洗机里进行表面羟基化。然后再将ITO玻璃

在PDDA (聚二烯丙基二甲基氯化铵) 和PSS (聚苯乙烯磺酸钠) 溶液中进行层层自组装。

[0009] (2) 将ITO-Ag浸入到含固化剂的PDMS溶液中, 加热固化, 将固化好的PDMS柔性基底从ITO-Ag上揭下, 白色树枝状纳米银附着在PDMS柔性基底上得到PDMS-Ag,

[0010] 优选的, 所述步骤(1)中自组装层数为4~10层。

[0011] 优选的, 所述步骤(1)中电化学沉积时间为400~1600s, 电化学沉积设定的电位范围为(-0.6)~(-0.3)V。

[0012] 优选的, 所述步骤(1)中AgNO₃浓度为0.005~0.015mol/L, NaNO₃浓度为0.01~0.12mol/L。

[0013] 优选的, 所述步骤(2)中PDMS原液与固化剂的体积比为10:1。

[0014] 优选的, 所述固化温度为50~100℃, 固化时间为2~10小时。

[0015] 与现有技术相比, 本发明具有以下有益效果: 本发明提供了一种导电性能优异和耐弯曲性良好、耐拉伸性良好轻便耐用的压力传感器材料。该材料制备工艺简单, 易实现量产。。本发明制备的柔性薄膜压力传感器具有较低的方阻, 并且在弯曲多次和拉伸不同比例后仍能保持良好的导电性。本发明的关键点在于在ITO玻璃上的电化学沉积具有树枝状结构的纳米银。这是因为树枝状纳米结构有众多分叉结构, 使得纳米银枝条之间接触面积增大, 有利于增加电子传输, 进而降低电极电阻, 良好的导电性能是制备高灵敏度电化学传感器的保证。本发明采用的制备纳米银导电层的电化学沉积方法, 其最大优势在于简单易行、重复性好, 不需要合成制备, 克服了合成和分离纳米银中遇到的困难, 同时能解决纳米银涂布中遇到的难题。采用本发明方法制备的薄膜压力传感器为可穿戴智能设备在线监测人体健康基础数据, 如脉搏、血压、心跳等方面提供了尝试条件。本发明提供的传感器在载荷区间为0-7Kpa时, 其灵敏度为0.01-0.1。

附图说明

[0016] 图1是本发明工艺流程图;

[0017] 图2是根据本发明的方法制造的压力传感器表面纳米银导电层的显微镜图像;

[0018] 图3是本发明实施例1压力传感器耐弯曲性试验测试结果;

[0019] 图4是本发明实施例2压力传感器耐久性试验测试结果;

[0020] 图5是本发明实施例3压力传感器电阻-压力测试结果;

[0021] 图6是本发明实施例3压力传感器灵敏度的测试结果。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和具体实施例对本发明的技术方案作进一步的说明, 但本发明不以任何形式受限于实施例内容。实施例中所述实验方法如无特殊说明, 均为常规方法; 如无特殊说明, 所述实验试剂和材料, 均可从商业途径获得。

[0023] 实施例1

[0024] 将ITO玻璃进行6层自组装, ITO玻璃在组装之前需要进行清洗。清洗过程是将ITO玻璃分别用去离子水、丙酮和乙醇超声清洗30分钟。清洗后放入臭氧清洗机里进行表面羟基化。然后再将ITO玻璃在PDDA和PSS溶液中进行层层自组装。

[0025] 将组装好的ITO玻璃上沉积树枝状纳米银, 所采用的方法为计时电流法, 参比电极

为饱和硫酸亚汞电极,对电极为铂丝,工作电极为组装好的ITO玻璃,电解液为 AgNO_3 和 NaNO_3 混合溶液,沉积时间为1600s, AgNO_3 浓度为 0.01mol/L , NaNO_3 浓度为 0.1mol/L ,设定电位为 -0.3V 。通过电化学沉积,在ITO玻璃表面制备出一层白色的纳米银导电层。

[0026] 将沉积银后的ITO玻璃置入PDMS溶液中,放入烘箱中固化,固化温度为 70°C ,固化时间为5小时。将固化好的PDMS从ITO玻璃上揭下,树枝状纳米银薄膜即会固定在PDMS基底上,通过显微镜可观察到PDMS表面纳米银导电层的树枝状结构。所获得的带有树枝状结构纳米银的PDMS膜即可作为所需要的基于树枝状结构纳米银柔性压力传感器材料。

[0027] 将制备得到压力传感器材料进行耐弯曲测试。在导电层实施 180° 弯折,并与材料弯曲前的方阻进行对比。测试结果如图3所示,未弯折测得材料表面方阻为 $245.75\text{m}\Omega$ 。在弯折100次,200次,300次,400次,500次后,材料表面方阻较上次弯折材料表面方阻增大 0.6% 以内。结果表明,随着弯曲次数的增加,表面方阻变化极小,变化值在 0.6% 以内,电学性能未出现疲劳或显著下降,表现出该材料优异的耐弯折性能。

[0028] 实施例2

[0029] 将ITO玻璃进行6层自组装,ITO玻璃在组装之前需要进行清洗。清洗过程是将ITO玻璃分别用去离子水、丙酮和乙醇超声清洗30分钟。清洗后放入臭氧清洗机里进行表面羟基化。然后再将ITO玻璃在PDDA和PSS溶液中进行层层自组装。

[0030] 将组装好的ITO玻璃上沉积树枝状纳米银,所采用的方法为计时电流法,参比电极为饱和硫酸亚汞电极,对电极为铂丝,工作电极为组装好的ITO玻璃,电解液为 AgNO_3 和 NaNO_3 混合溶液,沉积时间为1600s, AgNO_3 浓度为 0.01mol/L , NaNO_3 浓度为 0.1mol/L ,设定电位为 -0.3V 。通过电化学沉积,在ITO玻璃表面制备出一层白色的纳米银导电层。

[0031] 将沉积银后的ITO玻璃置入PDMS溶液中,放入烘箱中固化,固化温度为 70°C ,固化时间为5小时。将固化好的PDMS从ITO玻璃上揭下,树枝状纳米银薄膜即会固定在PDMS基底上,通过显微镜可观察到PDMS表面纳米银导电层的树枝状结构。所获得的带有树枝状结构纳米银的PDMS膜即可作为所需要的基于树枝状结构纳米银柔性压力传感器材料。

[0032] 将制备得到压力传感器材料进行耐拉伸测试。将树枝状结构纳米银柔性压力传感器材料分别拉伸 25% 和 50% 后,测量其表面方阻的变化,并与材料拉伸前的方阻进行对比。测试结果如图4所示,未拉伸测得材料表面方阻为 $245.75\text{m}\Omega$,拉伸 10% 后材料表面方阻增大 0.8% ,此后拉伸值 100% 材料表面方阻变化在 0.5% 以内。结果表明,随着拉伸程度的增加,表面方阻变化极小,拉伸强度可达 100% ,证明该材料具有极高的抗拉伸性能。

[0033] 实施例3

[0034] 将ITO玻璃进行6层自组装,ITO玻璃在组装之前需要进行清洗。清洗过程是将ITO玻璃分别用去离子水、丙酮和乙醇超声清洗30分钟。清洗后放入臭氧清洗机里进行表面羟基化。然后再将ITO玻璃在PDDA和PSS溶液中进行层层自组装。

[0035] 将组装好的ITO玻璃上沉积树枝状纳米银,所采用的方法为计时电流法,参比电极为饱和硫酸亚汞电极,对电极为铂丝,工作电极为组装好的ITO玻璃,电解液为 AgNO_3 和 NaNO_3 混合溶液,沉积时间为1600s, AgNO_3 浓度为 0.01mol/L , NaNO_3 浓度为 0.1mol/L ,设定电位为 -0.3V 。通过电化学沉积,在ITO玻璃表面制备出一层白色的纳米银导电层。

[0036] 将沉积银后的ITO玻璃置入PDMS溶液中,放入烘箱中固化,固化温度为 70°C ,固化时间为5小时。将固化好的PDMS从ITO玻璃上揭下,树枝状纳米银薄膜即会固定在PDMS基底

上,通过显微镜可观察到PDMS表面纳米银导电层的树枝状结构。所获得的带有树枝状结构纳米银的PDMS膜即可作为所需要的基于树枝状结构纳米银柔性压力传感器材料。

[0037] 将制备得到压力传感器材料进行压力灵敏度测试。本实验利用手动拉压力测试仪和直流数字电阻测试仪进行压力传感器灵敏度的测试。首先,将压力传感器的两极与直流数字电阻测试仪测试端连接起来;然后,将其放置于压力测试仪的两个压缩盘之间;最后,施加压力。测试得到的电阻-压力结果见图5。在0-1.2N之间,随着压力的增加膜表面电阻逐渐下降,1.4N时电阻突然升高1.3670hm,1.6N时电阻又下降1.0140hm,电阻呈现出不规律的变化。说明压力大于1.2N后,传感器失效。压力传感器灵敏度的测试结果图6所示,将得到的电阻通过公式 $(R_2 - R_1) / R_1$ 转化为电阻变化率,电阻变化率与压强的斜率即为压力传感器的灵敏度。传感器在载荷区间为0-7Kpa时,测试得传感器灵敏度为0.0931,比现有技术的传感器的灵敏度提高了近7倍。

[0038] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。

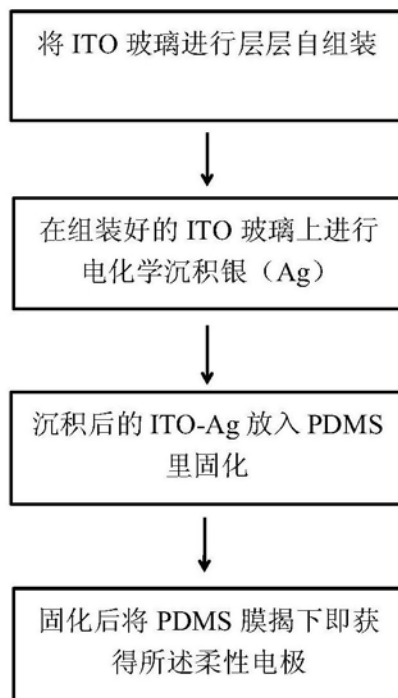


图1

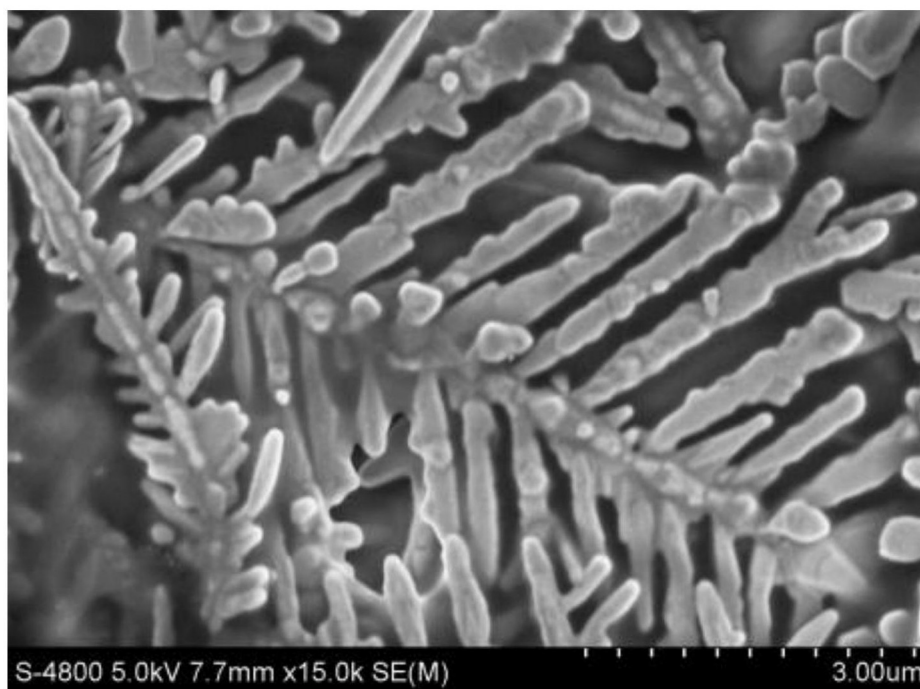


图2

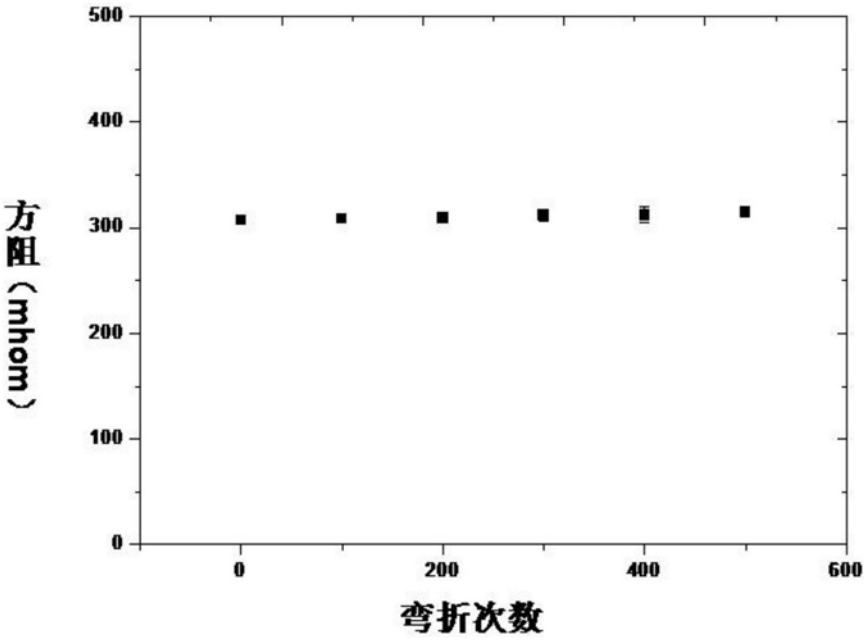


图3

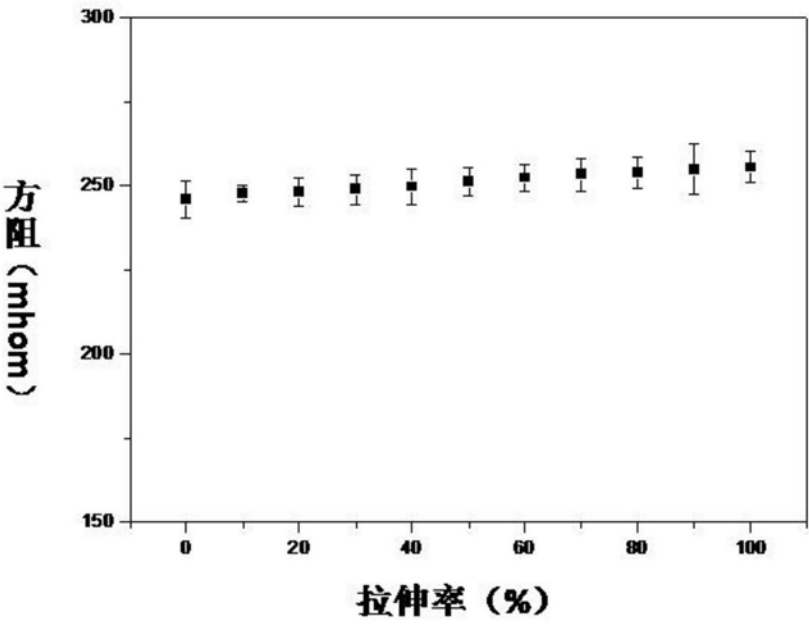


图4

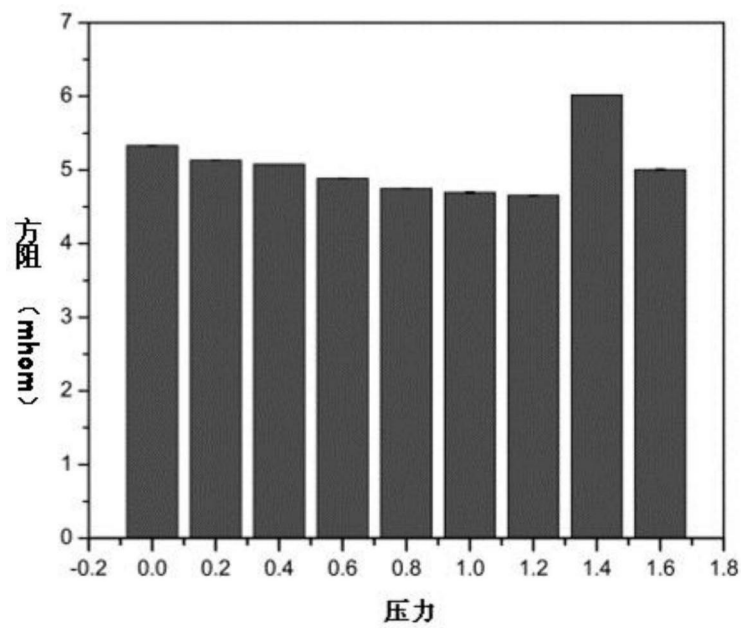


图5

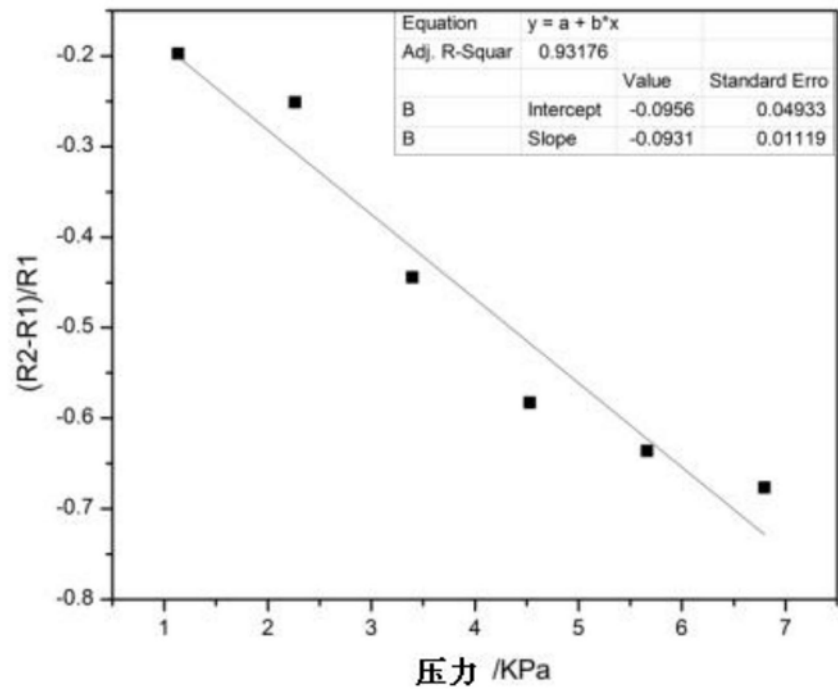


图6

专利名称(译)	一种基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器及其制备方法		
公开(公告)号	CN109269709A	公开(公告)日	2019-01-25
申请号	CN201811230791.1	申请日	2018-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	大连大学		
申请(专利权)人(译)	大连大学		
当前申请(专利权)人(译)	大连大学		
[标]发明人	孙晶 王清翔 罗刚 刘士伟		
发明人	孙晶 王清翔 罗刚 刘士伟		
IPC分类号	G01L9/06 G01L1/18 A61B5/00		
CPC分类号	A61B5/6801 G01L1/18 G01L9/06		
代理人(译)	祝诗洋		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器及其制备方法，属于电子材料技术领域。主要技术方案如下：将ITO玻璃层层自组装，在组装好的ITO玻璃上采用计时电流方法进行电化学沉积银，经过电化学沉积后，一层白色的树枝状纳米银将沉积在ITO玻璃上，称其为ITO-Ag。将ITO-Ag浸入到含固化剂的PDMS溶液中，加热固化，将固化好的PDMS柔性基底从ITO-Ag上揭下即为基于树枝状纳米银结构的柔性薄膜压力传感器。本发明制备的柔性薄膜压力传感器具有较低的方阻，并且在弯曲多次和拉伸不同比例后仍能保持良好的导电性。该传感器为可穿戴智能设备在线监测人体健康基础数据，如脉搏、血压、心跳等方面提供了尝试条件。

