



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107179336 B

(45)授权公告日 2020.02.04

(21)申请号 201610134008.6

(22)申请日 2016.03.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107179336 A

(43)申请公布日 2017.09.19

(73)专利权人 中国科学院苏州纳米技术与纳米
仿生研究所

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区
独墅湖高教区若水路398号

(72)发明人 李铁 张琰 徐雁 丁海燕

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王锋

(51)Int.Cl.
G01N 27/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 104257367 A,2015.01.07,

CN 103645215 A,2014.03.19,

CN 102495106 A,2012.06.13,

CN 103717186 A,2014.04.09,

JP H11101766 A,1999.04.13,

鲍际秀 等.聚乙烯醇-氯化锂湿敏薄膜的制
备与表面形貌.《电子元件与材料》.2003,

Pi-Guey Su 等.Novel fully transparent
and flexible humidity sensor.《Sensors and
Actuators B: Chemical》.2009,496-500.

鲍际秀 等.聚乙烯醇-氯化锂湿敏薄膜的结
构与性能.《压电与声光》.2004,129-131.

A.S.G. Reddy 等.Fully Printed
Flexible Humidity Sensor.《Procedia
Engineering》.2011,

审查员 杜洋

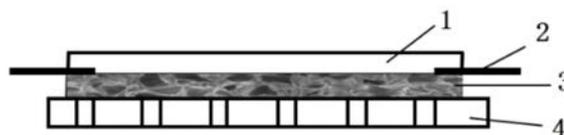
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

可贴敷式离子型柔性湿度传感器、其制备方
法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种可贴敷式离子型柔性湿
度传感器、其制备方法及应用。所述传感器包括：
柔性衬底，其具有相背对的第一、第二表面；设置
于所述柔性衬底的第一表面的敏感层；以及，间
隔设置的至少两个电极，且该至少两个电极与所
述敏感层电性结合；所述敏感层包括离子型改性
聚合物电解质敏感薄膜，所述薄膜具有均匀分布
的三维孔状结构。本发明的传感器具有轻薄、柔
软等特点，可以被加工成多种形状，具有可穿戴、
可贴附的优点，可实现对湿度的较高灵敏度的单
一性响应，并还具有高精度、高可靠性、长寿命等
优点，同时其制备工艺简单可控，原料廉价易得，
适合大规模工业化生产，所构建的非接触湿度开
关系统可实现手指非接触靠近可视显示。



1. 一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于包括:
柔性衬底,其具有相背对的第一表面和第二表面,并且所述柔性衬底上分布有连续贯穿所述第一表面和第二表面的复数个透气孔,所述透气孔孔径大于0而小于或等于50 μm ;
设置于所述柔性衬底的第一表面的敏感层,
以及,间隔设置的至少两个电极,且该至少两个电极与所述敏感层电性结合;
所述敏感层包括离子型改性聚合物电解质敏感薄膜,所述离子型改性聚合物电解质敏感薄膜的材质包括至少由聚乙烯醇与无机盐反应形成的离子型改性聚合物以及改性填料,其中无机盐与聚乙烯醇的质量比为1:1-1:10,改性填料与无机盐的质量比为1:1-1:100,所述离子型改性聚合物电解质敏感薄膜具有均匀分布的三维孔状结构,所述三维孔状结构中所含孔的孔径为0.1~50 μm ,且孔与孔之间的距离大于0而小于或等于50 μm ,从而在所述传感器工作时能于所述离子型改性聚合物电解质敏感薄膜中形成气-固两相共存的状态。
2. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述敏感层直接形成于所述柔性衬底的第一表面。
3. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述电极的第一部分与所述敏感层结合,第二部分从所述敏感层表面引出。
4. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述可贴敷式离子型柔性湿度传感器的厚度为10~100 μm 。
5. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述敏感层上还覆设有柔性保护层,所述柔性保护层上分布有复数个透气孔,所述透气孔沿从所述第一表面指向第二表面的方向连续贯穿所述柔性保护层,并且所述透气孔孔径大于0而小于或等于50 μm 。
6. 根据权利要求5所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述柔性保护层直接形成于所述敏感层表面及所述电极第一部分表面。
7. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述柔性衬底的厚度为20-300 μm 。
8. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述柔性衬底的材质选自乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇、聚二甲基硅氧烷、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺和聚乙烯的任意一种或两种以上的组合。
9. 根据权利要求5所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述柔性保护层的厚度为2-100 μm 。
10. 根据权利要求5所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述柔性保护层的材质选自聚二甲基硅氧烷薄膜或聚乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物薄膜。
11. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述无机盐选自硫酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、硫酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾中的任意一种或者两种以上的组合;和/或,所述改性填料选自蒙脱土、高岭土、聚丙烯、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺中的任意一种或者两种以上的组合。
12. 根据权利要求1所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述电极选自导电无纺布、铜箔、漆包线或带有压敏胶粘剂的扁平铜箔胶带中的任意一种。
13. 根据权利要求3所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其特征在于:所述电极的

第二部分是通过粘贴、印刷、物理切割中的至少一种方式从所述敏感层表面引出。

14. 一种非接触式湿度开关系统,其特征之处在于包括:

权利要求1-13中任一项所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,

用以与所述传感器连接而形成一工作回路的电源,

以及,串联于所述工作回路中的至少一指示装置;

其中,所述指示装置包括发光装置。

15. 权利要求1-13中任一项所述可贴敷式离子型柔性湿度传感器的制备方法,其特征之处在于包括:

提供具有相背对的第一表面和第二表面的柔性衬底,

将无机盐和改性填料与聚乙烯醇水溶液混合,并在温度为25-100℃的条件下持续搅拌1-5 h,形成凝胶状改性聚合物电解质溶液;其中,所述聚乙烯醇水溶液的浓度为1wt%-50wt%,无机盐与聚乙烯醇的质量比为1:1-1:10,改性填料与无机盐的质量比为1:1-1:100,

将所述凝胶状改性聚合物电解质溶液涂覆于所述柔性衬底的第一表面,并除去其中的溶剂而形成敏感层,

将至少两个电极与所述敏感层电性结合,并使该至少两个电极间隔设置。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征之处在于还包括:至少在所述柔性衬底的第一表面和所述电极的局部表面涂覆生物相容性材料而形成柔性保护层,并使所述柔性保护层、电极、敏感层及柔性衬底形成一体结构。

可贴敷式离子型柔性湿度传感器、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种传感器,特别涉及一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 湿度传感器是指检测外界环境湿度的传感器,它将所测环境湿度转换为便于处理、显示、记录的电(频率)信号等。它是一类重要的化学传感器,在仓储、工业生产、过程控制、环境监测等方面有着广泛的应用。湿度传感器的种类很多,自30年代LiCl为代表的电解质电阻型湿度传感器问世以来,新的湿敏材料与结构形式不断涌现。其中,高分子电阻型薄膜湿度传感器因具有响应特性好、测湿范围宽、易于集成化等优点,已逐渐取代无机陶瓷传感器成为湿度传感器发展的重点方向。

[0003] 高分子电阻型湿度传感器主要为电子导电型及离子导电性两类。其中电子导电型由于稳定性较差研究和应用都较少,现在主要以离子型为主,其机理为:高分子湿敏膜吸湿后,在水分子作用下,离子相互作用减弱,迁移速度增加;同时吸附的水分子使解离的离子增多,膜的电阻随湿度增加而降低,由电阻变化可测知环境湿度。但目前包括离子型聚合物在内的湿敏元件,其稳定性和可靠性都不甚理想,尤其是湿敏薄膜自身的含水率是影响器件检测下限和长时稳定性的关键因素,这些问题多年来一直制约和阻碍了湿度传感器的实际应用和进一步发展,因此探索新的高精度、高可靠性、长寿命的优良改性高分子湿敏材料,改进元件结构及其制备工艺,改善和提高传感器响应特性、稳定性和可靠性,成为该领域研究的核心课题。

[0004] 另外,近年来随着柔性电子器件的蓬勃发展,如何通过对传感器件材料、结构和封装等进行设计,解决柔性化过程中轻薄化等关键问题,并制得具有结构独特、灵敏度高、稳定性好的新型柔性可穿戴/贴敷式柔性传感器件,同样倍受关注并逐渐成为重要的研究领域之一。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器、其制备方法及应用,以克服现有技术中的不足。

[0006] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0007] 本发明实施例提供了一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其包括:

[0008] 柔性衬底,其具有相背对的第一表面和第二表面,

[0009] 设置于所述柔性衬底的第一表面的敏感层,

[0010] 以及,间隔设置的至少两个电极,且该至少两个电极与所述敏感层电性结合;

[0011] 所述敏感层包括离子型改性聚合物电解质敏感薄膜,所述薄膜具有均匀分布的三维孔状结构,所述三维孔状结构中所含孔的孔径为 $0.1\sim 50\mu\text{m}$,且孔与孔之间的距离大于 0 而小于或等于 $50\mu\text{m}$,从而在所述传感器工作时能于所述薄膜中形成气-固两相共存的状态。

- [0012] 较为优选的,所述可贴敷式离子型柔性湿度传感器的整体厚度为10~100 μm 。
- [0013] 本发明实施例还提供了一种非接触式湿度开关系统,其包括:
- [0014] 所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,
- [0015] 用以与所述传感器连接而形成一工作回路的电源,
- [0016] 以及,串联于所述工作回路中的至少一指示装置。
- [0017] 本发明实施例还提供了一种制备所述可贴敷式离子型柔性湿度传感器的方法,其包括:
- [0018] 提供具有相背对的第一表面和第二表面的柔性衬底,
- [0019] 将聚合物、无机盐及改性填料均匀混合形成凝胶状改性聚合物电解质溶液,
- [0020] 将所述凝胶状改性聚合物电解质溶液涂覆于所述柔性衬底的第一表面,并除去其中的溶剂而形成敏感层,
- [0021] 将至少两个电极与所述敏感层电性结合,并使该至少两个电极间隔设置。
- [0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果包括:
- [0023] (1)提供的可贴敷式离子型柔性湿度传感器具有轻薄、柔软等特点,可以被加工成多种形状,具有可穿戴、可贴附的优点,特别是其敏感层因采用了气-固两相存在的三维孔状结构,可实现对湿度具有较高灵敏度的单一性响应,同时还具有高精度、高可靠性、长寿命等优点;
- [0024] (2)提供的可贴敷式离子型柔性湿度传感器制备工艺简单可控,原料廉价易得,适合大规模工业化生产。

附图说明

- [0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它附图。
- [0026] 图1是本发明一典型实施方案中一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器的结构示意图;
- [0027] 图2是本发明一典型实施方案中一种改性聚合物电解质凝胶及其去除水分形成的敏感层形貌图;
- [0028] 图3是本发明一典型实施方案中一种敏感层的电镜图;
- [0029] 图4是本发明一典型实施方案中一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器对不同湿度的响应-恢复曲线图;
- [0030] 图5是本发明一典型实施方案中一种对手指靠近响应可视显示的非接触式湿度开关系统的结构图。

具体实施方式

- [0031] 本发明实施例的一个方面提供了一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器,其包括:
- [0032] 柔性衬底,其具有相背对的第一表面和第二表面,
- [0033] 设置于所述柔性衬底的第一表面的敏感层,

- [0034] 以及,间隔设置的至少两个电极,且该至少两个电极与所述敏感层电性结合;
- [0035] 所述敏感层包括离子型改性聚合物电解质敏感薄膜,所述薄膜具有均匀分布的三维孔状结构,所述三维孔状结构中所含孔的孔径为 $0.1\sim 50\mu\text{m}$,且孔与孔之间的距离大于0而小于或等于 $50\mu\text{m}$,从而在所述传感器工作时能于所述薄膜中形成气-固两相共存的状态。
- [0036] 较为优选的,所述可贴敷式离子型柔性湿度传感器的整体厚度为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。
- [0037] 在一些较佳实施方案中,所述敏感层直接形成于所述柔性衬底的第一表面。
- [0038] 在一些实施方案中,所述电极的第一部分与所述敏感层结合,第二部分从所述敏感层表面引出。
- [0039] 在一些较佳实施方案中,所述敏感层上还覆设有柔性保护层。
- [0040] 进一步的,所述柔性保护层直接形成于所述敏感层表面及所述电极第一部分表面。
- [0041] 优选的,所述柔性保护层、电极、敏感层及柔性衬底形成一体结构。
- [0042] 在一些较佳实施方案中,所述柔性衬底上分布有连续贯穿所述第一表面和第二表面的复数个透气孔,所述透气孔孔径大于0而小于或等于 $50\mu\text{m}$ 。
- [0043] 较为优选的,所述柔性衬底的厚度为 $20\sim 300\mu\text{m}$ 。
- [0044] 进一步的,所述柔性衬底的材质包括乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇、聚二甲基硅氧烷、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺和聚乙烯的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。
- [0045] 在一些较佳实施方案中,所述柔性保护层上分布有复数个透气孔,所述透气孔沿从所述第一表面指向第二表面的方向连续贯穿所述柔性保护层,并且所述透气孔孔径大于0而小于或等于 $50\mu\text{m}$ 。
- [0046] 较为优选的,所述柔性保护层的厚度为 $2\sim 100\mu\text{m}$ 。
- [0047] 进一步的,所述柔性保护层的材质包括聚二甲基硅氧烷薄膜或聚乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物薄膜,但不限于此。
- [0048] 进一步的,所述电极包括导电无纺布、铜箔、漆包线或带有压敏胶粘剂的扁平铜箔胶带中的任意一种,但不限于此。
- [0049] 在一些实施方案中,所述电极的第二部分是通过粘贴、印刷、物理切割中的至少一种方式从所述敏感层表面引出。
- [0050] 进一步的,所述离子型改性聚合物电解质敏感薄膜的材质包括至少由聚乙烯醇与无机盐,优选由聚乙烯醇、无机盐及改性填料反应形成的离子型改性聚合物,所述无机盐包括硫酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、硫酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾中的任意一种或者两种以上的组合,但不限于此。
- [0051] 本发明实施例的一个方面还提供了一种制备所述可贴敷式离子型柔性湿度传感器的方法,其包括:
- [0052] 提供具有相背对的第一表面和第二表面的柔性衬底,
- [0053] 将聚合物、无机盐及改性填料均匀混合形成凝胶状改性聚合物电解质溶液,
- [0054] 将所述凝胶状改性聚合物电解质溶液涂覆于所述柔性衬底的第一表面,并除去其中的溶剂而形成敏感层,
- [0055] 将至少两个电极与所述敏感层电性结合,并使该至少两个电极间隔设置。

[0056] 在一些较佳实施方案中,所述的制备方法还包括:至少在所述柔性衬底的第一表面和所述电极的局部表面涂覆生物相容性材料而形成柔性保护层,并使所述柔性保护层、电极、敏感层及柔性衬底形成一体结构。

[0057] 进一步的,所述聚合物包括聚乙烯醇,但不限于此。

[0058] 进一步的,所述无机盐包括硫酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、硫酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾中的任意一种或者两种以上的组合,但不限于此。

[0059] 进一步的,所述改性填料包括蒙脱土、高岭土、聚丙烯、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺中的任意一种或者两种以上的组合,但不限于此。

[0060] 在一些实施方案中,所述的制备方法还可包括:将无机盐和改性填料与聚乙烯醇水溶液混合,并在温度为25-100℃的条件下持续搅拌1-5h,形成凝胶状改性聚合物电解质溶液;

[0061] 其中,所述聚乙烯醇水溶液的浓度为1wt%-50wt%,无机盐与聚乙烯醇的质量比为1:1-1:10,改性填料与无机盐的质量比为1:1-1:100。

[0062] 本发明实施例的一个方面还提供了一种非接触式湿度开关系统,其包括:

[0063] 所述的可贴敷式离子型柔性湿度传感器,

[0064] 用以与所述传感器连接而形成一工作回路的电源,

[0065] 以及,串联于所述工作回路中的至少一指示装置。

[0066] 其中,所述指示装置包括发光装置,例如LED灯。

[0067] 在本发明的一较为具体的实施方案中涉及的一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器的结构可如图1所示,而其制备工艺可以包括:可以将聚乙烯醇(PVA)加热溶解到去离子水中,然后在溶液中加入一些无机盐及改性填料,继续搅拌至完全混合均匀,得到凝胶状改性聚合物电解质改性溶液;将所得改性电解质涂覆在柔性衬底表面上,去除水分后形成具有三维孔状结构的薄膜敏感层;然后在薄膜层表面引出至少两条电极,并在电极层和敏感层表面涂覆保护层,使各部分融为一体,得到柔性湿度传感器,可实现湿度的高灵敏响应;将此柔性传感器与LED显示灯、滑动变阻器、后端处理电路板、高精度源表相联接,得到非接触式湿度开关系统,可实现手指靠近可视显示。

[0068] 具体的讲,本发明的该具体实施方案包括如下步骤:

[0069] S1、对具有通孔结构的柔性衬底4进行清洗和干燥;

[0070] S2、将聚乙烯醇(PVA)加入到去离子水中,加热搅拌至溶解后得到PVA水溶液,然后在其中加入一些无机盐及改性填料,在一定温度下继续搅拌一段时间至完全混合均匀,得到凝胶状改性聚合物电解质改性溶液,去除水分后得到改性薄膜,例如可参阅图2所示;

[0071] S3、将步骤S2中制得的凝胶状改性电解质涂覆在柔性衬底4表面,然后通过烘干、自然晾干等方式去除水分,进而形成具有三维孔状结构的敏感层,且所述改性电解质薄膜敏感材料孔的大小为0.1-50 μm ,且孔与孔之间的间隙为0-50 μm ,例如可参阅图3所示;

[0072] S4、在步骤S3中的敏感层表面引出至少两条电极2;

[0073] S5、在电极2和敏感层3表面涂覆具有良好的生物相容性的材料,形成保护层1,使各部分融为一体,形成可贴敷式离子型柔性湿度传感器(简称柔性湿度传感器)。

[0074] S6、将柔性湿度传感器与LED显示灯、滑动变阻器、后端处理电路板、高精度源表相联接,构筑非接触式湿度开关系统,例如可参阅图5所示。

[0075] 前述步骤S2中,PVA水溶液的质量分数为1%-50%,无机盐与PVA质量比为1:1-1:10,改性填料与无机盐的质量比为1:1-1:100,搅拌时间为1-5h,反应温度为25-100℃。

[0076] 前述步骤S2中无机盐、改性填料的材质可如前文所述,此处不再予以详细说明。

[0077] 前述步骤S3、S5中柔性衬底4和柔性保护层1均具有良好的透气、透水及生物相容性.同样的,其结构、材质等亦可如前文所述。

[0078] 前述步骤S3、S5中电极2的材质也可如前文所述。

[0079] 前述步骤S5、S6中柔性湿度传感器可以贴敷在皮肤上,用于检测人体皮肤湿度,进而得到皮肤水分含量等,而所述非接触式湿度开关系统可以实现人体手指靠近响应性可视显示。

[0080] 本发明的该具体实施方案中,敏感层具有三维孔状结构,实现材料中气-固两相的存在,能实现更大面积的湿度传感接触面积,所以具有较高的湿度响应性能,而所述敏感层结合柔性衬底和保护层后能具有很好的稳定性,很容易形成稳定的整体而加工制作成具有最佳性能的轻薄可贴敷柔性湿度传感器。

[0081] 本发明的该具体实施方案中,所采用的制备方法具有原料廉价、工艺简单、操作方便和适合大规模工业化生产的优点,特别是可以通过调节PVA、无机盐、改性填料三者的比例来调控三维孔状结构的孔的疏密和大小、以及敏感薄膜中含水量等,进而调控敏感层的灵敏度,获得高精度、高可靠性、长寿命的湿度传感器,克服了现有湿度传感器柔性化难、稳定性和可靠性不好、灵敏度低、最低检测限高等缺陷。

[0082] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0083] 实施例1:称取6g量PVA及3g量的氢氧化钾倒入装有60mL去离子水的烧瓶中,在85℃条件下搅拌至完全溶解,然后加入0.5g聚丙烯、聚丙烯酰胺混合物继续至混合均匀,得到改性PVA凝胶电解质溶液(参阅图2中的透明溶液),通过烘干、自然晾干等方式去除水分后得到敏感层,参阅图2所示,结果表明薄膜内部有大量孔状结构(参阅图3所示),有利于水分子的吸附、以及离子在电解质内部的快速移动,可提高敏感层响应速率及响应范围。在此基础上,通过在敏感层表面引出两条电极,及在电极层和敏感层表面涂覆具有良好的生物相容性的材料(如硅胶),形成保护层后使各部分融为一体,就组装得到一种可贴敷式离子型柔性湿度传感器(参阅图1所示)。考察所组装柔性湿度传感器对湿度响应性能,结果如图4所示,表明柔性器件对湿度具有较宽范围良好的响应性能。将柔性湿度传感器与LED显示灯、滑动变阻器、后端处理电路板、高精度源表相联接,构筑非接触式湿度开关,如图5所示,当手指靠近湿度开关时,LED通过明暗亮度改变实现非接触响应可视显示。

[0084] 本实施例的传感器轻薄柔软,可以被加工成多种形状,具有可穿戴、可贴附的优点,能实现只对湿度具有较高灵敏度的单一性响应,且其制备方法具有原料廉价、工艺简单、易规模化的优点。

[0085] 需要指出的是,上述实施例仅为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。



图1



图2

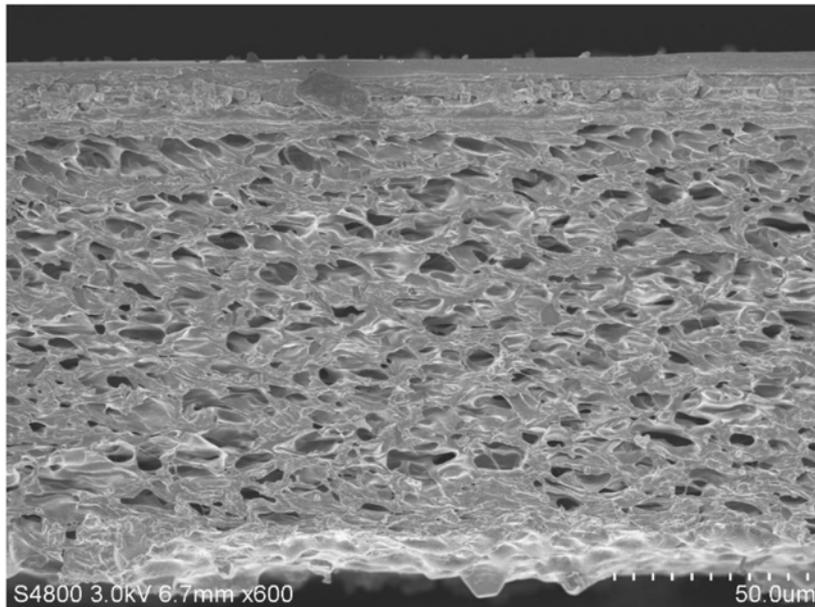


图3

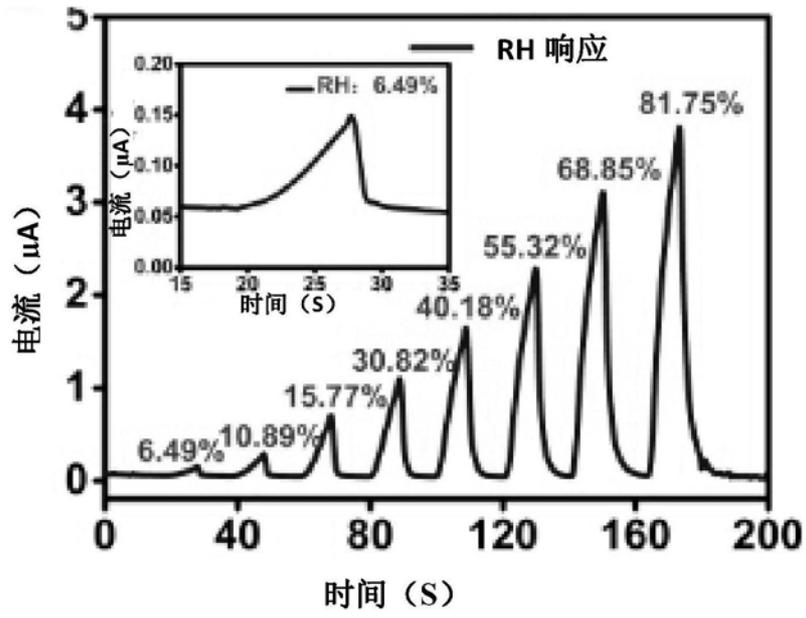


图4



图5