



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109856200 A

(43)申请公布日 2019.06.07

(21)申请号 201910146994.0

(22)申请日 2019.02.27

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150000 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 李玲 刘世杰 庄萃萃 王国帅
刘晓为

(74)专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公司 23206

代理人 高媛

(51)Int.Cl.

G01N 27/12(2006.01)

G01N 27/30(2006.01)

A61B 5/08(2006.01)

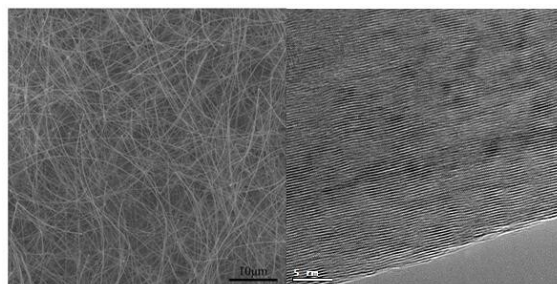
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54)发明名称

一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的
制备方法

(57)摘要

本发明提出了氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,属于纳米传感器技术领域。所述方法步骤如下:将硼粉、硝酸铁、硅、二氧化硅粉末和铁球放到球磨罐中进行球磨;将球磨好的硼粉等粉末分散到无水乙醇中超声处理;制备基于不锈钢板上的氮化硼纳米线,然后将其从不锈钢板上剥离下来;将PEDOT:PSS和氮化硼纳米线混合进行超声振荡,形成均匀的导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液;使用滴涂计吸取混合液滴涂在叉指电极上,放入真空干燥箱中真空干燥,即得到湿度传感器。本发明制备的传感器可有效检测外界湿度的变化,具有较高的灵敏度,且由于较快的响应及良好的检测精度,可用于监测呼吸频率。



1. 一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:所述方法步骤如下:

步骤一:将硼粉、硝酸铁、硅、二氧化硅粉末和铁球放到球磨罐中,对球磨罐进行抽真空,然后注入高纯氮气,反复进行三次抽真空然后注入高纯氮气的操作,将充满氮气的球磨罐放在球磨机上球磨;

步骤二:将球磨好的前驱体粉末分散到无水乙醇中,将混合液放置在超声波清洗机中超声,形成均匀墨状前驱物;

步骤三:向管式炉中通入氮氢混合气,管式炉自室温升温至1150℃,将步骤二得到的墨状前驱物均匀的涂在不锈钢板衬底上,放置到管式炉中,恒温烧结处理,然后自然冷却到室温,即得到基于不锈钢板上的高纯氮化硼纳米线;

步骤四:使用铲刀将氮化硼纳米线剥离下来,放到无水乙醇中,进行超声处理,取上层溶液抽滤成膜,将抽滤的膜放到干燥箱中干燥处理,即得到脱离不锈钢板的氮化硼纳米线;

步骤五:使用超纯水将固含量为1.0%的PEDOT:PSS溶液按体积比稀释到20%,按照0.1:1或0.2:1的质量比称取PEDOT:PSS和氮化硼纳米线,将两者溶于无水乙醇中,进行超声振荡,形成均匀的导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液;

步骤六:在印制电路板上印制叉指电极,电极间距为100μm,然后分别在甲苯、丙酮、无水乙醇中超声清洗;

步骤七:将清洗好的叉指电极固定在恒温台上,使用滴涂计吸取导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液滴涂在叉指电极上,将滴涂好的叉指电极放入真空干燥箱中真空干燥,即得到氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器。

2. 根据权利要求1所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤二中,前驱体粉末与无水乙醇的料液比为0.1g:0.2mL。

3. 根据权利要求1所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤三中,所述的氮氢混合气体流速为100sccm~400sccm。

4. 根据权利要求1所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤三中,所述的氮氢混合气按照体积比由85%N₂和15%H₂组成。

5. 根据权利要求1所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤七中,所述的恒温台的温度为65℃~75℃。

一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料及传感器制作技术领域,具体涉及一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法。

背景技术

[0002] 随着纳米科技的发展,越来越多的科研人员研究新型湿度敏感材料,氮化硼纳米线(BNNW)作为一种新型的纳米材料,由于其独特的纳米结构、高的表面体积比,使其电学性质对表面吸附非常敏感,加之其出色的化学稳定性、高温稳定性及良好的生物兼容性,使其在传感器领域具有令人瞩目的应用前景。但BNNW较大的禁带宽度限制了其在电子领域的应用,造成了准确度和精度低、响应时间长的问題,为了打破该限制,引入高分子导电聚合物聚3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸钠(PEDOT:PSS),该聚合物不仅具有高的电导率且绿色环保,在提高敏感膜导电性的同时,增加了敏感膜与电极之间的粘合性。呼吸频率是动物生命体征的一项重要生理参数,可以利用获取呼吸频率和呼吸方式等信息,用于医疗诊断以及人体健康评估。呼吸频率的检测可以通过检测人体呼吸过程中的湿度变化来完成。纳米湿度传感器具有结构简单、响应快及环境影响较小等优点使其可以应用于呼吸频率的检测。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决传统湿度传感器准确度和精度低、响应时间长、成本高等问题,提供一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法。

[0004] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,所述方法步骤如下:

步骤一:将硼粉、硝酸铁、硅、二氧化硅粉末和铁球放到球磨罐中,对球磨罐进行抽真空,然后注入高纯氮气,反复进行三次抽真空然后注入高纯氮气的操作,将充满氮气的球磨罐放在球磨机上球磨

步骤二:将球磨好的前驱体粉末分散到无水乙醇中,将混合液放置在超声波清洗机中超声,形成均匀墨状前驱物;

步骤三:向管式炉中通入氮氢混合气,管式炉自室温升温至1150℃,将步骤二得到的墨状前驱物均匀的涂在不锈钢板衬底上,放置到管式炉中,恒温烧结处理,然后自然冷却到室温,即得到基于不锈钢板上的高纯氮化硼纳米线;

步骤四:使用铲刀将氮化硼纳米线剥离下来,放到无水乙醇中,进行超声处理,取上层溶液抽滤成膜,将抽滤的膜放到干燥箱中干燥处理,即得到脱离不锈钢板的氮化硼纳米线;

步骤五:使用超纯水将固含量为1.0%的PEDOT:PSS溶液按体积比稀释到20%,按照0.1:1或0.2:1的质量比称取PEDOT:PSS和氮化硼纳米线,将两者溶于无水乙醇中,进行超声振荡,形成均匀的导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液;

步骤六:在印制电路板上印制叉指电极,电极间距为100μm,然后分别在甲苯、丙酮、无

水乙醇中超声清洗；

步骤七：将清洗好的叉指电极固定在恒温台上，使用滴涂计吸取导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液滴涂在叉指电极上，将滴涂好的叉指电极放入真空干燥箱中真空干燥，即得到氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器。

[0005] 本发明相对于现有技术的有益效果是：由于氮化硼纳米线基复合薄膜具有柔韧性，且具有较高的耐高温和化学稳定性，制备工艺简单，柔韧性好，可满足较恶劣环境情况下的需求。

附图说明

[0006] 图1为本发明制备过程中所得氮化硼纳米线的扫描电子和透射电子显微镜图片；

图2为本发明制备过程中使用的导电聚合物PEDOT:PSS的数码照片；

图3为本发明所述的氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器示意图；

图4为本发明所述的氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器实物图；

图5为本发明所述的氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的湿敏检测装置模块图；

图6为本发明所述的氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的湿敏检测装置的数码照片；

图7为导电聚合物PEDOT:PSS和氮化硼纳米线质量比为0.1:1时制备的复合膜湿度传感器在不同湿度环境中的实时电阻响应曲线图；

图8为导电聚合物PEDOT:PSS和氮化硼纳米线质量比为0.2:1时制备的复合膜湿度传感器在不同湿度环境中的实时电阻响应曲线图；

图9为导电聚合物PEDOT:PSS和氮化硼纳米线质量比为0.2:1时制备的复合膜湿度传感器在不同湿度环境中的实时电阻响应图；

图10为本发明所述的氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的呼吸频率监测装置模块图；

图11为本发明所述的氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器进行呼吸监测的典型响应曲线图。

具体实施方式

[0007] 下面结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的说明，但并不局限于此，凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的精神和范围，均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0008] 具体实施方式一：本实施方式记载的是一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法，所述方法步骤如下：

步骤一：将硼粉、硝酸铁、硅、二氧化硅粉末和铁球（直径为7mm）按照1:0.08:0.2:0.11:28~30的质量比放到球磨罐中，对球磨罐进行抽真空，抽至压强为-0.1MPa ~ -0.09MPa，然后注入高纯氮气，至球磨罐内压强为0MPa~0.14MPa，反复进行三次抽真空然后注入高纯氮气的操作，将充满氮气的球磨罐放在转速为200rpm的球磨机上，球磨14个小时，使球磨后粒径为600nm ~ 1200nm；

步骤二：将球磨好的前驱体粉末分散到无水乙醇（分析纯）中，将混合液放置在超声波清洗机中超声（功率100W）30min，形成均匀墨状前驱物；

步骤三：向管式炉中通入氮氢混合气（流速为0.2L/min），管式炉以10℃/min ~ 15℃/

min的升温速率自室温升温至1150℃,将步骤二得到的墨状前驱物均匀的涂在不锈钢板衬底上,放置在刚玉舟上推到管式炉中,恒温烧结处理1h,然后自然冷却到室温,即得到基于不锈钢板上的高纯氮化硼纳米线,如图1所示;

步骤四:使用铲刀从不锈钢板的一侧轻轻的向另一侧移动将氮化硼纳米线剥离下来,将剥离的氮化硼纳米线放到无水乙醇(分析纯)中,进行超声(功率100W)处理2 ~ 4h,取上层溶液抽滤成膜,将抽滤的膜放到干燥箱中,于75℃ ~ 85℃温度下干燥处理3h,即得到脱离不锈钢板的高纯氮化硼纳米线;

步骤五:使用超纯水将固含量为1.0%的PEDOT:PSS溶液(如图2所示)按体积比稀释到20%(指PEDOT:PSS在溶液中所占体积比为20%),按照0.1:1或0.2:1的质量比称取PEDOT:PSS和氮化硼纳米线,将两者溶于无水乙醇(分析纯)中,进行超声(功率100W)振荡1 ~ 2h,形成均匀的导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液;PEDOT为聚3,4-乙烯二氧噻吩的缩写,PSS为聚苯乙烯磺酸钠,PEDOT:PSS的电导率为450~600S/cm;

步骤六:在印制电路板上印制长度为14mm、宽度为10mm的叉指电极,电极之间的间距为100μm,然后分别在甲苯、丙酮、无水乙醇中超声(功率100W)清洗30 ~ 60min,以清除叉指电极表面的杂质;

步骤七:将清洗好的叉指电极固定在恒温台上,使用滴涂计吸取10μL导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液滴涂在叉指电极上,将滴涂好的叉指电极放入真空干燥箱中,温度调至80℃,抽真空,进行1.5h的真空干燥,即得到氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器,图3给出该传感器的结构示意图,图4给出了传感器实物图。

[0009] 具体实施方式二:具体实施方式一所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,步骤二中,前驱体粉末与无水乙醇(分析纯)的料液比为0.1g:0.2mL。

[0010] 具体实施方式三:具体实施方式一所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,步骤三中,所述的氮氢混合气体流速为100sccm~400sccm。

[0011] 具体实施方式四:具体实施方式一所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,步骤三中,所述的氮氢混合气按照体积比由85%N₂和15%H₂组成。

[0012] 具体实施方式五:具体实施方式一所述的一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法,步骤七中,所述的恒温台的温度为65℃~75℃。

[0013] 实施例1:

本实施例中氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制作方法如下:

一、将硼粉、硝酸铁、硅、二氧化硅粉末和铁球(直径为7mm)按照1:0.08:0.2:0.11:28~30的质量比放到球磨罐中,对球磨罐进行抽真空,抽至压强为-0.1MPa ~ -0.09MPa,然后在充满氮气保护的手套箱中进行装配操作,将充满氮气的球磨罐放在转速为200rpm的球磨机,球磨14个小时,球磨后粒径约为600nm~1200nm;

二、将球磨好的前驱体粉末分散到无水乙醇(分析纯)中(前驱体粉末与无水乙醇(分析纯)的料液比为0.1g:0.2mL),将混合液放置在超声波清洗机中进行超声10 ~ 20分钟形成均匀墨状前驱物;

三、向烧结炉中通入氮氢混合气体(气体流速为200sccm),管式炉的温度以10℃/min ~ 15℃/min速率升温达到1150℃,将处理好的墨状前驱物均匀的涂在不锈钢板上,放置在刚玉舟上推到管式炉中进行烧结,恒温处理1.5h,自然冷却到室温,即得高纯氮化硼纳米线;

四、使用铲刀从衬底的一侧轻轻的向另一侧移动将氮化硼纳米线剥离下来,将剥离的纳米线放入无水乙醇(分析纯)中,进行超声处理2 ~ 4h,取上层溶液抽滤成膜,将抽滤的膜放入干燥箱中,75℃ ~ 85℃温度下处理3h;

五、使用超纯水将PEDOT:PSS溶液按体积比稀释到20%,将PEDOT:PSS和氮化硼纳米线按质量比0.2:1进行配置,将称好的氮化硼纳米线和PEDOT:PSS溶于无水乙醇(分析纯)中,进行超声振荡1 ~ 2h,形成均匀的混合;

六、在印制电路板上印制长度为14mm、宽度是10mm的叉指电极,叉指电极的宽度和电极之间的间距均为100 μ m,然后分别在甲苯、丙酮、无水乙醇中超声清洗30 ~ 60min,清除叉指电极表面的杂质;

七、将清洗好的叉指电极固定在恒温台(65 ~ 75℃)上,使用滴涂计吸取100 μ L纳米管和导电聚合物的混合液滴涂在叉指电极上,将滴涂好的电极放入真空干燥箱,温度调至80℃,抽真空,进行1.5h的真空干燥,即得氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器。

[0014] 实施例2:本实施例与实施例1的区别为:步骤五中,PEDOT:PSS和氮化硼纳米线的质量比为0.1:1,其他步骤相同。

[0015] 本发明制作的氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的湿敏性能测试步骤如下:

一、配置下列9种饱和盐溶液:LiCl、CH₃COOK、MgCl₂、K₂CO₃、Mg(NO₃)₂、CuCl₂、NaCl、KCl、K₂SO₄,将饱和盐溶液分别导入开口小、密闭性好的小瓶中,形成9个密闭的湿度环境(如图6所示);

二、将上述装有饱和盐溶液的9个小瓶放置在室温环境下,放置4天后,上述饱和盐溶液达到水汽平衡状态,使用标准湿度传感器对9种饱和盐溶液进行相对湿度标定,得到9个湿度环境:11%RH、23%RH、33%RH、43%RH、52%RH、67%RH、75%RH、85%RH;

三、饱和盐溶液标定完成后,将本发明中实施例1和2所制作的湿度传感器分别一次放入所需湿度环境的小瓶中(如图5所示),使用PM6306自动测试仪记录对应湿度环境的电阻值,具体步骤如下:先将本发明所制作的湿度传感器放入11%RH湿度环境的小瓶中,放置一定时间(120s),然后将湿度传感器迅速转移(间隔不超过0.5s)到23%RH的小瓶中,放置一定时间(120s),再将湿度传感器迅速转移到下一个湿度环境的小瓶中,总体顺序为依次放入以下湿度的小瓶中:11%RH、23%RH、33%RH、43%RH、52%RH、67%RH、75%RH、85%RH,即完成了湿度传感器的湿敏性能测试。

[0016] 测得实施例1制备的复合膜湿度传感器在不同湿度环境中的实时电阻响应曲线图(图7);测得实施例2制备的复合膜湿度传感器在不同湿度环境中的实时电阻响应曲线(图8和图9);

将本发明中实施例2所制作的湿度传感器放在距离人面部的位置,用于实时监测呼吸(如图10所示),并利用PM6306自动测试仪记录对应湿度环境的电阻值。得到复合膜湿度传感器进行呼吸监测的典型响应曲线图(图11),从图11可以看出:使用本发明实施例2所述的湿度传感器可以有效的检测呼吸频率,这说明本发明实施例2所述的湿度传感器可有效的实时动态监控人体呼吸,且该传感器具有体积小、方面随身携带等优点。

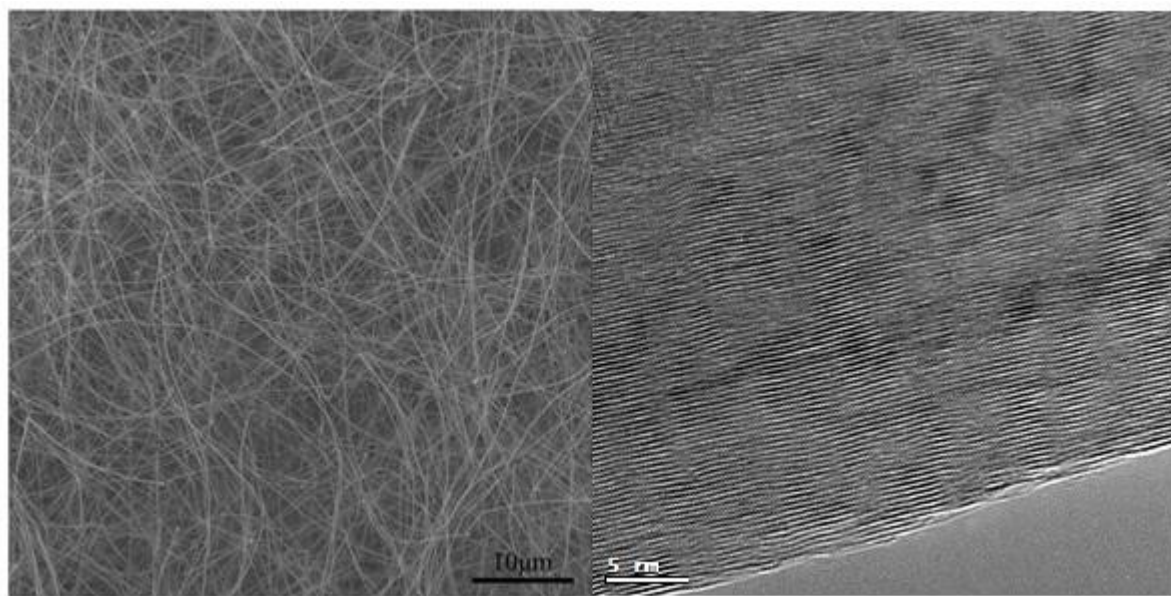


图1



图2

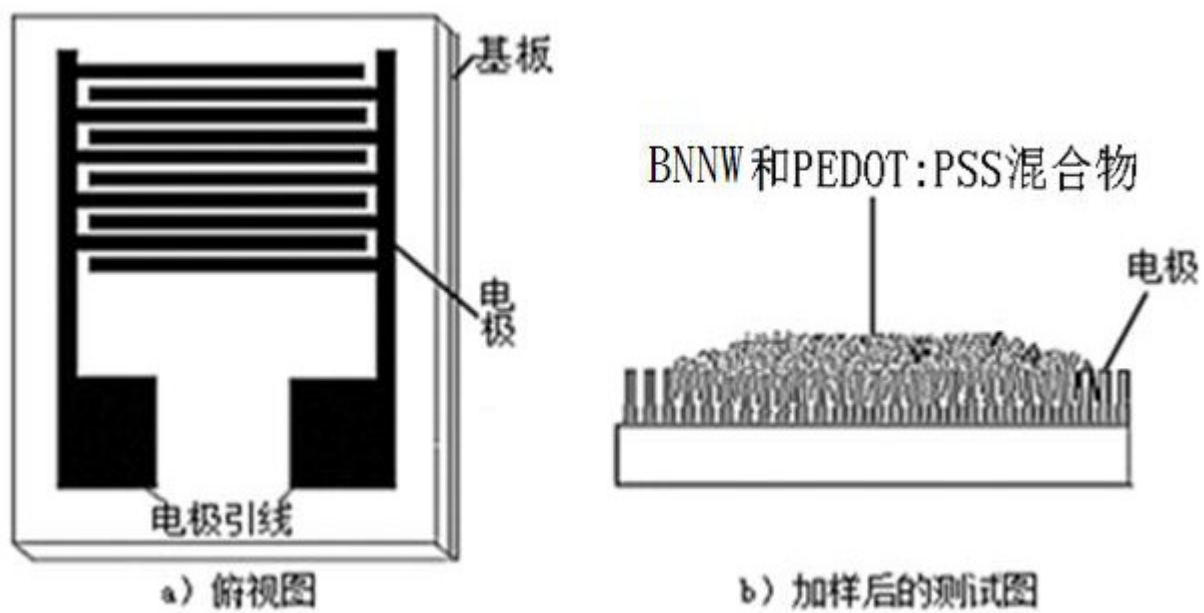


图3

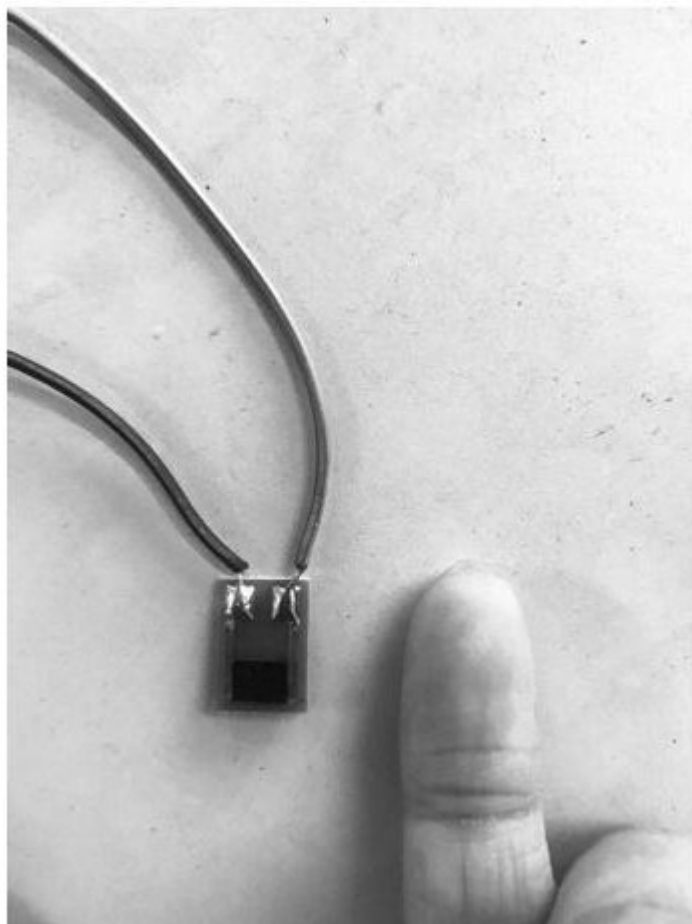


图4

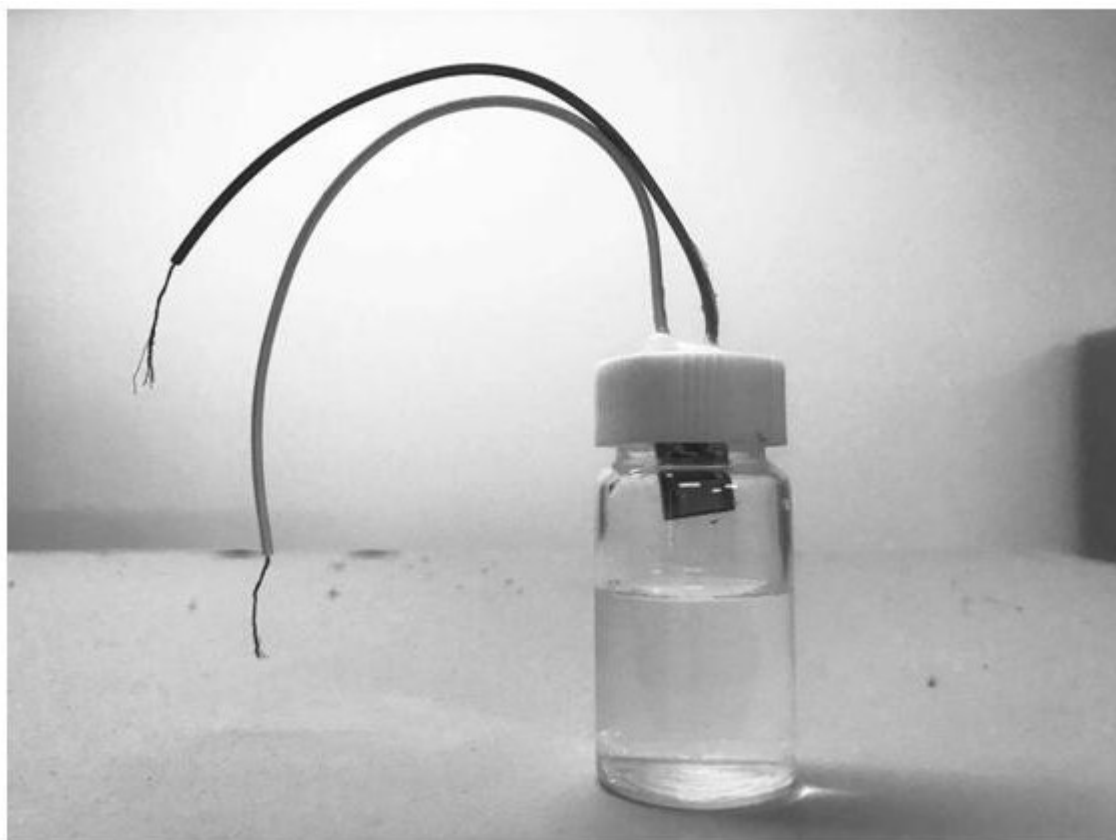


图5

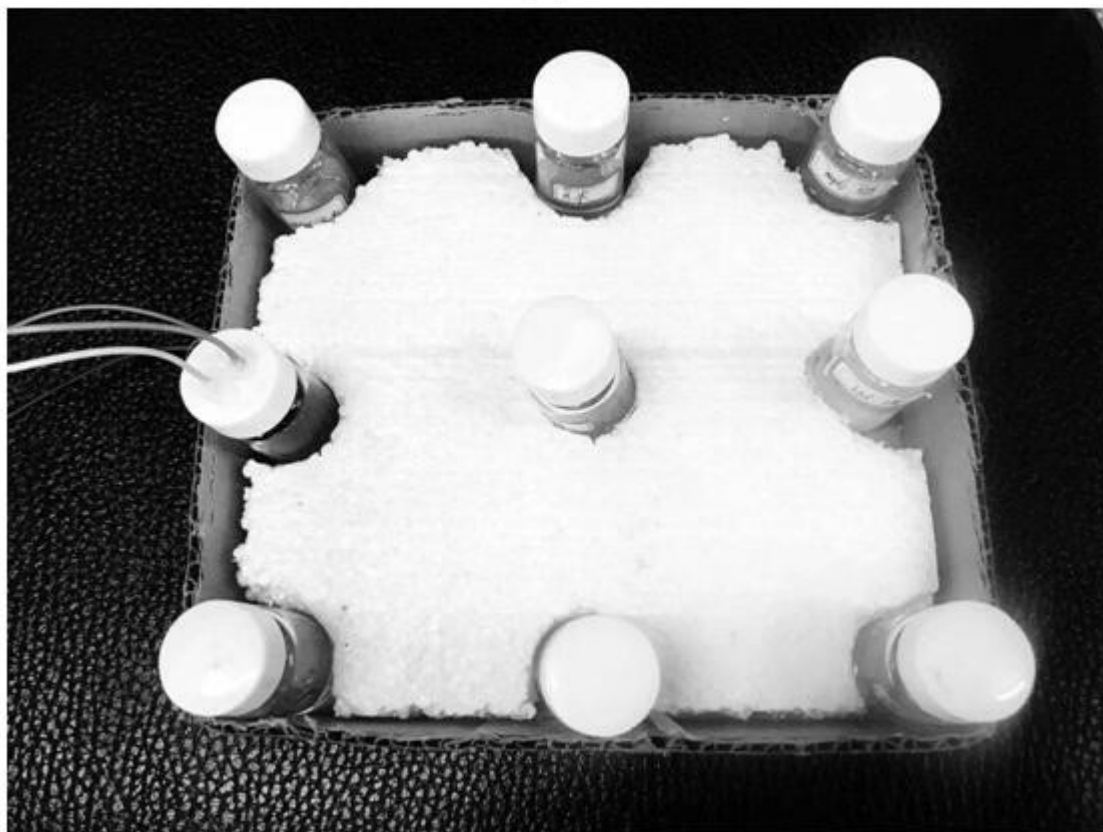


图6

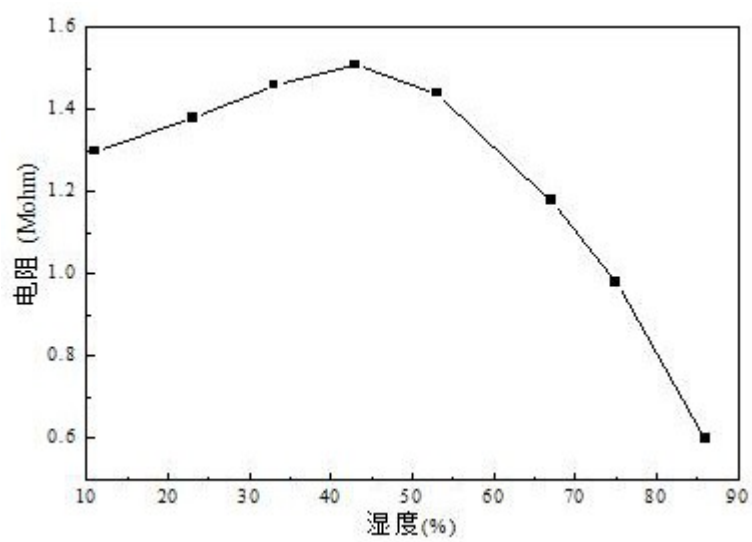


图7

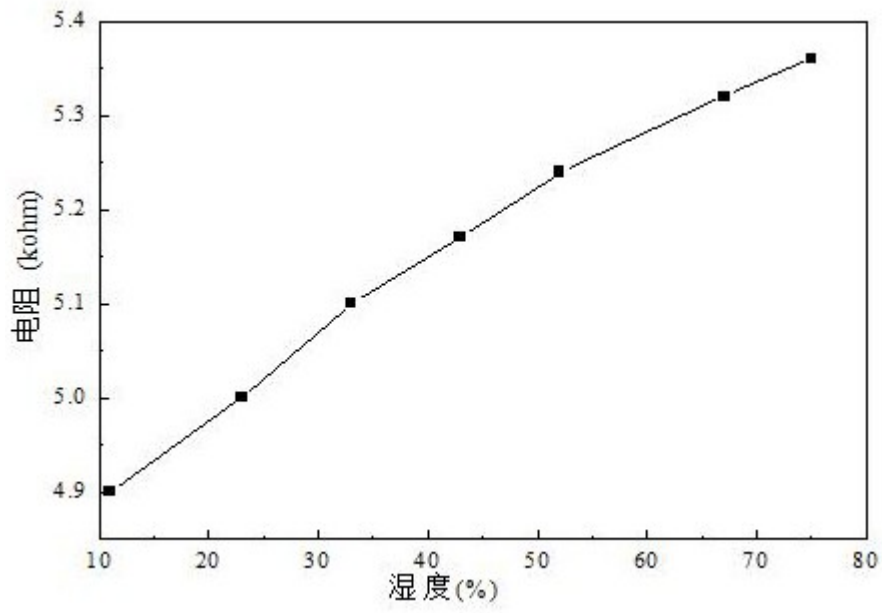


图8

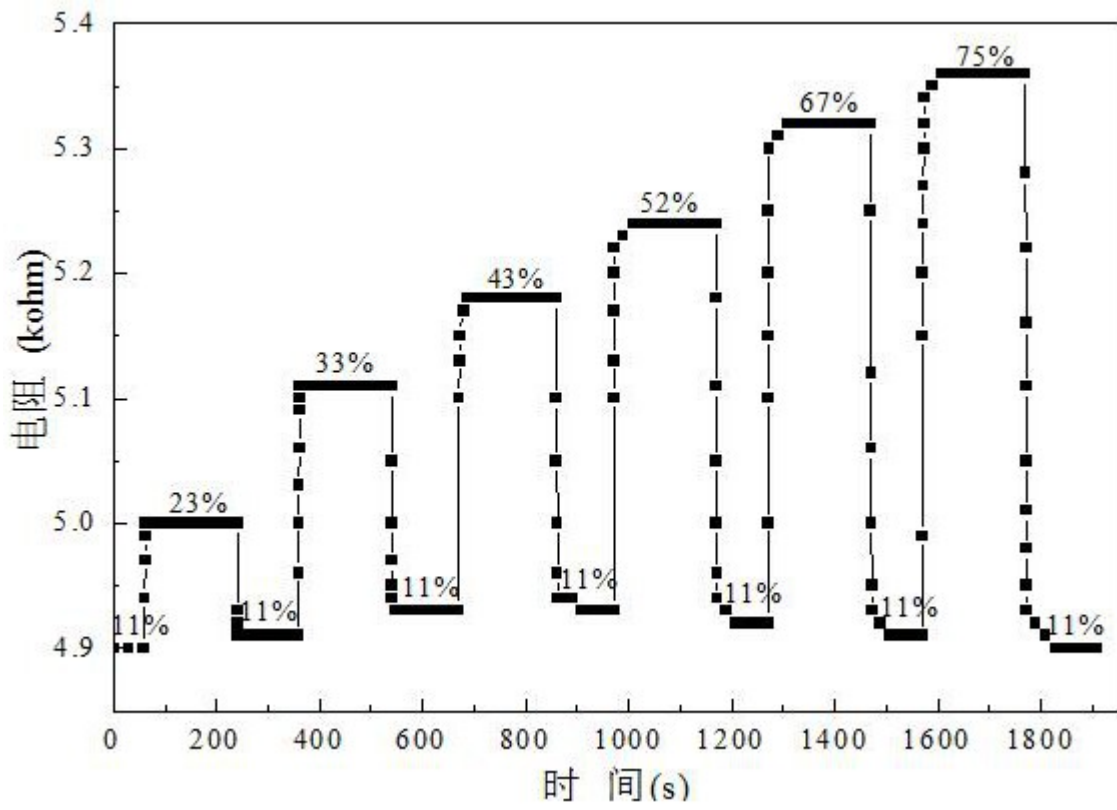


图9



图10

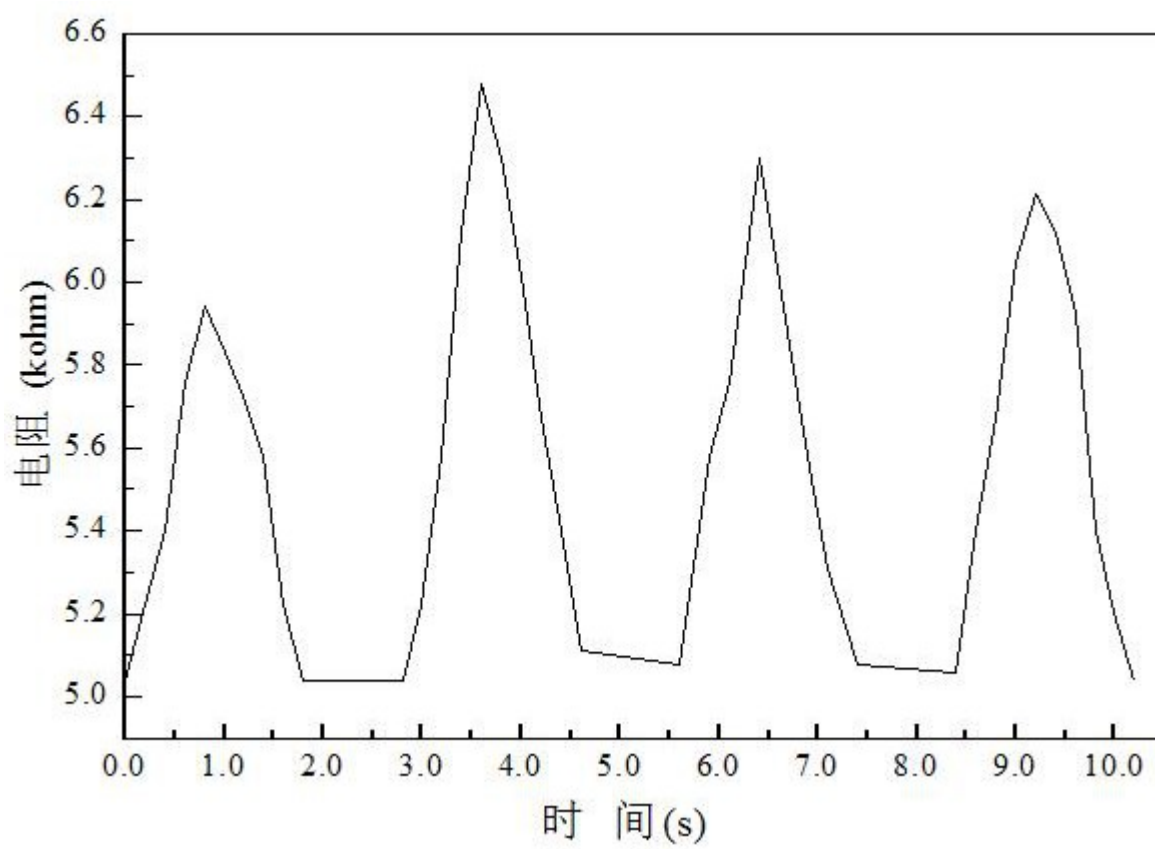


图11

专利名称(译)	一种氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法		
公开(公告)号	CN109856200A	公开(公告)日	2019-06-07
申请号	CN201910146994.0	申请日	2019-02-27
[标]申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	哈尔滨工业大学		
[标]发明人	李玲 刘世杰 庄萃萃 王国帅 刘晓为		
发明人	李玲 刘世杰 庄萃萃 王国帅 刘晓为		
IPC分类号	G01N27/12 G01N27/30 A61B5/08		
代理人(译)	高媛		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提出了氮化硼纳米线基复合膜湿度传感器的制备方法，属于纳米传感器技术领域。所述方法步骤如下：将硼粉、硝酸铁、硅、二氧化硅粉末和铁球放到球磨罐中进行球磨；将球磨好的硼粉等粉末分散到无水乙醇中超声处理；制备基于不锈钢板上的氮化硼纳米线，然后将其从不锈钢板上剥离下来；将PEDOT:PSS和氮化硼纳米线混合进行超声振荡，形成均匀的导电聚合物和氮化硼纳米线的混合液；使用滴涂计吸取混合液滴涂在叉指电极上，放入真空干燥箱中真空干燥，即得到湿度传感器。本发明制备的传感器可有效检测外界湿度的变化，具有较高的灵敏度，且由于较快的响应及良好的检测精度，可用于监测呼吸频率。

