

证书号第 5338297 号



# 发明专利证书

发明名称：一种各向异性导热的柔性压电传感器及其制备方法

发明人：陈小明;王春江;宋启航;徐超凡;邵金友;米翔宇;田洪淼  
侯国珍

专利号：ZL 2021 1 0562500.4

专利申请日：2021 年 05 月 24 日

专利权人：西安交通大学

地址：710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路 28 号

授权公告日：2022 年 07 月 26 日

授权公告号：CN 113337000 B

国家知识产权局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发发明专利证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。专利权期限为二十年，自申请日起算。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长  
申长雨

申长雨



证书号 第 5338297 号

专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 05 月 24 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

申请日时本专利记载的申请人、发明人信息如下：

申请人：

西安交通大学

发明人：

米翔宇；陈小明；王春江；宋启航；邵金友；徐超凡；田洪淼；侯国珍



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113337000 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 26

(21) 申请号 202110562500.4

(22) 申请日 2021.05.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113337000 A

(43) 申请公布日 2021.09.03

(73) 专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72) 发明人 陈小明 王春江 宋启航 徐超凡  
邵金友 米翔宇 田洪淼 侯国珍

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务所 61215

专利代理师 弋才富

(51) Int. Cl.

C08J 9/36 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/20 (2006.01)

G01D 5/12 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106009029 A, 2016.10.12

CN 110132459 A, 2019.08.16

CN 111551290 A, 2020.08.18

CN 108562219 A, 2018.09.21

CN 110306354 A, 2019.10.08

Jingkai Han等. An Anisotropically High Thermal Conductive Boron Nitride/Epoxy Composite Based on Nacre-Mimetic 3D Network.《Adv. Funct. Mater.》.2019, Huanxin Su等. Enhanced energy harvesting ability of polydimethylsiloxane-BaTiO<sub>3</sub>-based flexible piezoelectric nanogenerator for tactile imitation application.《Nano Energy》.2021,

审查员 程星光

权利要求书2页 说明书7页 附图4页

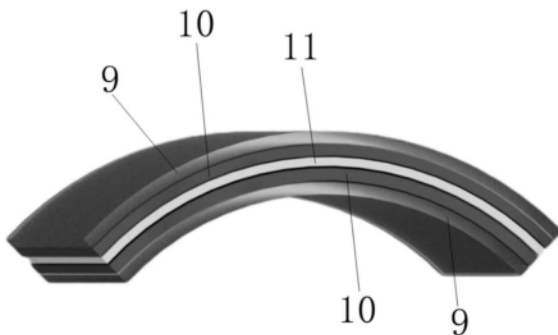
(54) 发明名称

一种各向异性导热的柔性压电传感器及其制备方法

(57) 摘要

一种各向异性导热的柔性压电传感器及其制备方法, 传感器整体为三明治结构, 从上至下分别是定向导热封装层、电极层, 导热压电骨架层、电极层和定向导热封装层, 具备沿设计方向自生长的特点, 其内部包含的二维压电材料BNNS或MoS<sub>2</sub>纳米片在聚合物基体聚氨酯、聚乙烯醇或聚二甲基硅氧烷中沿相同方向排列, 排列方向与定向导热方向垂直; 制备方法包括: (1) 二维压电材料的剥离与制备; (2) 导热压电骨架层温度梯度排列成型; (3) 空间结构化排列压电器件的制备; (4) 各向异性导热的柔性压电传感器制作; 本

发明优点在于: 具有更高的力学性能、热学性能以及电学性能, 相较于传统方法制备的柔性压电传感器, 更适合应用于智能可穿戴电子设备。





1. 一种各向异性导热的柔性压电传感器,其特征在于,整体为三明治结构,从上至下分别是定向导热封装层(9)、电极层(10),导热压电骨架层(11)、电极层(10)和定向导热封装层(9),所述的导热压电骨架层(11)是二维压电材料和聚合物基体及有机溶剂按照比例配制,基于真空冷冻干燥机的温度梯度定向排列成型技术制作,具备沿设计方向自生长的特点,其内部包含的二维压电材料BNNS或 $\text{MoS}_2$ 纳米片在聚合物基体聚氨酯、聚乙烯醇或聚二甲基硅氧烷中沿相同方向排列,排列方向与定向导热方向垂直;

所述的温度梯度排列工艺具体为:先将含有二维压电材料和聚合物基体及有机溶剂的均匀混合物放入楔形模具中在 $-20^\circ\text{C}$ — $-30^\circ\text{C}$ 预冷冻12h以上成型,再将预冷冻之后的产物放入真空冷冻干燥机中,以 $-50^\circ\text{C}$ — $-75^\circ\text{C}$ 的温度冷冻72h以上去除有机溶剂,由于楔形块会自动产生沿斜面向上的温度梯度,均匀混合物会按照楔形块斜面方向生长形成聚合物-二维压电材料泡沫。

2. 根据权利要求1所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器,其特征在于,所述定向导热封装层(9)通过封装材料旋涂工艺制得,封装材料包括聚氨酯TPU、环氧树脂Epoxy、聚二甲基硅氧烷PDMS、硅橡胶有机高分子材料。

3. 根据权利要求1所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器,其特征在于,所述电极层(10)由铜或镍通过金属溅射或蒸镀工艺制得。

4. 根据权利要求1所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器,其特征在于,  
所述的二维压电材料、聚合物基体和有机溶剂的比例按重量份数比值:(1-2):(8-10):(100-150);

所述的有机溶剂为二恶烷或N,N-二甲基甲酰胺DMF;

所述的二维压电材料为六方氮化硼h-BN或二硫化钼 $\text{MoS}_2$ ;

所述的聚合物基体为聚氨酯TPU、聚乙烯醇PVA或聚二甲基硅氧烷PDMS。

5. 基于权利要求1至4任一权利要求所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器的制备方法,其特征在于,具体制备步骤为:

(1) 二维压电材料的剥离与制备:利用基于有机溶剂液相辅助超声剥离工艺,制备具有压电特性的二维压电材料,即将六方氮化硼(h-BN)或二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、叔丁醇或异丙醇中液相超声辅助均匀分散,得到剥离后的单层的二维压电材料;

(2) 导热压电骨架层(11)温度梯度排列成型:将制备得到的二维压电材料用有机溶剂分散均匀,向其中加入聚合物基体,在磁力搅拌水浴锅中充分加热搅拌,配制得到均匀压电复合材料混合溶液,利用基于真空冷冻干燥机的温度梯度排列成型工艺,形成聚合物-压电材料泡沫,取出泡沫后放入烘箱烘干,得到具有三维结构化设计的导热压电骨架层(11);

(3) 空间结构化排列压电器件的制备:将金属电极蒸镀或溅射至导热压电骨架层(11)两端,得到电极层(10),在高压放电针下以20kV-25kV的电压进行电晕极化,使电偶极矩方向垂直于定向导热方向;

(4) 各向异性导热的柔性压电传感器制作:用导线将电极层(10)两端的电极分别引出,旋涂、固化后形成定向导热封装层(9),并得到最终产物。

6. 根据权利要求5所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器的制备方法,其特征在于,

所述的步骤(2)其具体为:按重量计,二维压电材料BNNS或 $\text{MoS}_2$  1-2份、有机溶剂二恶烷

或N,N-二甲基甲酰胺DMF100-150份、聚合物基体聚氨酯TPU、聚乙烯醇PVA或聚二甲基硅氧烷PDMS8-10份在磁力水浴加热搅拌锅中以50-80℃的温度充分混合均匀。

7. 根据权利要求5所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器的制备方法,其特征在于,所述电极层(10)由铜或镍通过金属溅射或蒸镀工艺制得。

8. 根据权利要求5所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器的制备方法,其特征在于,所述定向导热封装层(9)通过封装材料旋涂工艺制得,封装材料包括但不限于聚氨酯TPU、环氧树脂Epoxy、聚二甲基硅氧烷PDMS、硅橡胶有机高分子材料。

9. 根据权利要求5所述的一种各向异性导热的柔性压电传感器的制备方法,其特征在于,所述的温度梯度排列工艺具体为:先将均匀压电复合材料混合溶液放入楔形模具中在-20℃—-30℃预冷冻12h以上成型,再将预冷冻之后的产物放入真空冷冻干燥机中,以-50℃—-75℃的温度冷冻72h以上去除有机溶剂,由于楔形块会自动产生沿斜面向上的温度梯度,均匀混合物会按照楔形块斜面方向生长形成聚合物-二维压电材料泡沫。

## 一种各向异性导热的柔性压电传感器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明适用于微纳米复合材料制备及压电传感器制备技术领域,特别涉及一种各向异性导热的柔性压电传感器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着电子技术的不断发展,传统硅基电子器件(硅基芯片、硅基传感器等)已发展到摩尔定律所描述的物理极限,短时间内很难再有大的技术突破。同时,由于其韧性低、易脆断等本征属性的限制,使得传统硅基传感器远不能满足日益兴起的可穿戴电子设备对可拉伸性、覆形能力等要求。因此,柔性传感器逐渐成为近年来传感器研究热点领域之一。市面上常见的柔性传感器有应变片压阻式、摩擦电式、压电式等多种形式。应变片压阻式柔性传感器结构简单,但受环境影响较大,且需要外接电源才能进行传感工作,不易携带;摩擦电式传感器灵敏度高,但信噪比较低,且精度不能满足可穿戴电子设备的要求。而压电式传感器以其无源、自发电、能量回收方式简单等优势,可以制作出传感-俘能-储能一体化的功能集成式传感器,成为构建交互式人机系统、物联网远端传感节点、智能可穿戴电子设备反馈前端的最佳选择。

[0003] 柔性可穿戴式压电传感器为满足环境友好性、人体肌肤相容性等要求,常采用环氧树脂(Epoxy)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯(TPU)、硅橡胶等有机高分子材料进行封装。但由于穿戴式设备多发生拉伸、弯曲形变,在传感器内部会产生大量热量,再加上上述封装材料导热性能较差,不同压电材料的导热性能也参差不齐,热量的累积不仅会使得传感器的精度、灵敏度降低,使用寿命缩短,更会灼伤人体皮肤,危害极大。

[0004] 因此,如何解决传感器的热积累效应,使其能在大量形变的同时保持一个相对稳定的温度,成为了柔性传感器能否被大量应用于实际生产生活的关键性科学问题。从导热原理上入手,有如下两种优化方法:

[0005] 其一,提高聚合物基功能复合材料本身导热率(本征形导热优化)。如上所述,不同压电功能材料本身的导热性质各不相同。钛酸钡、锆钛酸铅等压电陶瓷虽然压电性能优异但导热率较低。而近来研究发现的新兴二维压电材料氮化硼纳米片(BNNS),又被称为“白色石墨”,导热性能良好,被广泛用于传感器的导热性能优化。例如,青岛大学副教授孙彬等人公开了一种基于TPU、TPU-BNNS薄膜、TPU纤维膜三种薄膜紧密贴合的应变片压阻式柔性传感器的制备方法,使传感器的热导率提升到 $2.9 \times 10^4 \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 。封装材料通过适当的添加高导热率材料或者改变其聚合物的链结构、提高结晶度、减少材料内部缺陷等方式也能改善导热性能。例如,香港理工大学蔡忠龙等通过超拉伸聚乙烯,改变了分子链结构形成针状晶体-晶桥结构,导热系数提高到 $29.1 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

[0006] 其二,结构化设计导热通路(填充形状导热优化)。通过在传感器中设计制备出散热肋等高比表面积结构,提高热流在传感器中的传递速度,从而达到加速传感器散热,提升导热率的目的。例如,浙江大学的韩敬恺与其团队利用双向冻结技术构造了一种具有纳米模拟三维导电网络的BNNS/环氧树脂复合材料,在相对较低的BNNS含量下(15%wt)产生了

更高的导热率 ( $6.07\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。浙江大学柏浩及其团队采用改进的双向冻结方法,制备了一种具有微纳米散热肋片结构的rGO/PVA复合薄膜,在极大提升材料导热率的同时,还具备高度可拉伸性和良好的韧性。

[0007] 然而以上方法并未综合考虑材料的导热性与压电能力,只单方面对导热率进行了优化,对传感器性能的改善作用未知。同时,导热方向并未做出限定,不能控制热量向不会产生危害的方向流出。可以看出,现有导热率提升方法多数存在未考虑导热特性与压电能力耦合关系的问题,且少有针对柔性可穿戴压电传感器的优化方案,使得原本在柔性传感领域应用前景广阔的压电式传感器使用范围受限。为此,开发一种既能保证复合材料高压电响应又能满足可穿戴传感器各向异性导热率要求的柔性压电传感器制备方法成为该领域的全新挑战,亟待解决。

## 发明内容

[0008] 为了克服上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种各向异性导热的柔性压电传感器及其制备方法,以解决柔性压电传感器在压电性能提升与导热能力提升之间的矛盾,在保证传感器功能参数和质量参数达到要求的同时,使传感器热量向着不会影响人体或精密设备的方向散出,使其能够更广泛的应用于智能可穿戴式设备、远端物联网传感节点等多种未来高科技领域。

[0009] 为了达到上述目的,本发明采取如下技术方案:

[0010] 一种各向异性导热的柔性压电传感器,整体为三明治结构,从上至下分别是定向导热封装层9、电极层10,导热压电骨架层11、电极层10和定向导热封装层9,所述的导热压电骨架层11是二维压电材料和聚合物基体及有机溶剂按照比例配制,基于真空冷冻干燥机的温度梯度定向排列成型技术制作,具备沿设计方向自生长的特点,其内部包含的二维压电材料BNNS或 $\text{MoS}_2$ 纳米片在聚合物基体聚氨酯(TPU)、聚乙烯醇(PVA)或聚二甲基硅氧烷(PDMS)中沿相同方向排列。

[0011] 所述定向导热封装层9通过封装材料旋涂工艺制得,封装材料包括但不限于聚氨酯(TPU)、环氧树脂(Epoxy)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、硅橡胶有机高分子材料。

[0012] 所述电极层10由铜或镍通过金属溅射或蒸镀工艺制得。

[0013] 所述的二维压电材料、聚合物基体和有机溶剂的比例按重量份数比值:(1-2):(8-10):(100-150)。

[0014] 所述的有机溶剂为二恶烷或N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

[0015] 所述的二维压电材料为六方氮化硼(h-BN)或二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )。

[0016] 所述的聚合物基体为聚氨酯(TPU)、聚乙烯醇(PVA)或聚二甲基硅氧烷(PDMS)。

[0017] 所述的温度梯度排列工艺具体为:先将含有二维压电材料、聚合物基体及有机溶剂的混合物放入楔形模具中在 $-20^\circ\text{C}$ — $-30^\circ\text{C}$ 预冷冻12h以上成型,再将预冷冻之后的产物放入真空冷冻干燥机中,以 $-50^\circ\text{C}$ — $-75^\circ\text{C}$ 的温度冷冻72h以上去除有机溶剂,由于楔形块会自动产生沿斜面向上的温度梯度,均匀混合物会按照楔形块斜面方向生长形成聚合物-二维压电材料泡沫。

[0018] 一种各向异性导热的柔性压电传感器的制备方法,具体制备步骤为:

[0019] (1) 二维压电材料的剥离与制备:利用基于有机溶剂液相辅助超声剥离工艺,制备

具有压电特性的二维压电材料,即将六方氮化硼(h-BN)或二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、叔丁醇或异丙醇中液相超声辅助均匀分散,得到剥离后的单层的二维压电材料;

[0020] (2) 导热压电骨架层11温度梯度排列成型:将制备得到的二维压电材料用有机溶剂分散均匀,向其中加入聚合物基体,在磁力搅拌水浴锅中充分加热搅拌,配制得到均匀压电复合材料混合溶液,利用基于真空冷冻干燥机的温度梯度排列成型工艺,形成聚合物-压电材料泡沫,取出泡沫后放入烘箱烘干,得到具有三维结构化设计的导热压电骨架11。

[0021] 其具体为:按重量计,二维压电材料BNNS或MoS<sub>2</sub> 1-2份、有机溶剂二恶烷或N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 100-150份、聚合物基体聚氨酯(TPU)、聚乙烯醇(PVA)或聚二甲基硅氧烷(PDMS) 8-10份在磁力水浴加热搅拌锅中以50-80℃的温度充分混合均匀。

[0022] (3) 空间结构化排列压电器件的制备:将金属电极蒸镀或溅射至导热压电骨架层11两端,得到电极层10,在高压放电针下以20kV-25kV的电压进行电晕极化,使电偶极矩方向垂直于定向导热方向;

[0023] (4) 各向异性导热的柔性压电传感器制作:用导线将电极层10两端的电极分别引出,旋涂、固化后形成定向导热封装层9,并得到最终产物。

[0024] 所述的温度梯度排列工艺具体为:先将均匀压电复合材料混合溶液放入楔形模具中在-20℃--30℃预冷冻12h以上成型,再将预冷冻之后的产物放入真空冷冻干燥机中,以-50℃--75℃的温度冷冻72h以上去除有机溶剂,由于楔形块会自动产生沿斜面向上的温度梯度,均匀混合物会按照楔形块斜面方向生长形成聚合物-二维压电材料泡沫。

[0025] 所述电极层10由铜或镍通过金属溅射或蒸镀工艺制得。

[0026] 所述定向导热封装层9通过封装材料旋涂工艺制得,封装材料包括但不限于聚氨酯(TPU)、环氧树脂(Epoxy)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、硅橡胶有机高分子材料。

[0027] 本发明的优点:

[0028] (1) 本发明利用温度梯度排列成型工艺使二维压电材料在沿温度梯度方向生长的聚合物基体中定向排列,使传感器具有优异的各向异性导热性能。

[0029] (2) 本发明采用三明治结构封装柔性压电传感器,使传感器柔性、可拉伸性得到提升,为制作可穿戴传感设备提供了技术基础。

[0030] (3) 本发明所制备的各向异性的柔性压电传感器不含有害物质,具有生物友好性、环境友好性。

[0031] (4) 本发明制作工艺方法流程简单,方案合理,容易实现。

## 附图说明

[0032] 图1是本发明所提供的一种各向异性导热的柔性压电传感器制备的技术路线图。

[0033] 图2是本发明提出的二维材料的剥离方法示意图(液相辅助超声剥离方法)。

[0034] 图3是本发明所述传感器制作方法中,温度梯度排列原理图。

[0035] 图4是本发明所述压电器件骨架层中二维压电材料和三维骨架之间的相互关系示意图。

[0036] 图5是本发明制作的一种各向异性导热的柔性压电传感器设计的结构示意图。

[0037] 图6(a)是本发明所述方法制备得到的BNNS的SEM表征图(b)使本发明所述方法制



备得到的BNNS的AFM表征图。可以看出,BNNS平均厚度为3nm,平均宽度为400nm。

[0038] 图7是本发明所述PVA压电器件骨架层的排列效果SEM图。

[0039] 图8是本发明所述PVA压电器件骨架层实物图。

## 具体实施方式

[0040] 下面结合本发明优选的实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0041] 应当补充的是,此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明所涉及的各项异性导热的柔性压电传感器及其制备方法,并不用于限定本发明及其实施方式。

[0042] 下面实施例所述一种各项异性导热的柔性压电传感器,整体为三明治结构,具体结构参照图5。从上至下分别是定向导热封装层9、电极层10,导热压电骨架层11、电极层10和定向导热封装层9,所述的导热压电骨架层11是二维压电材料和聚合物基体按照比例配制,基于真空冷冻干燥机的温度梯度定向排列成型技术制作,具备沿设计方向自生长的特点,其内部包含的二维压电材料BNNS或 $\text{MoS}_2$ 纳米片在聚合物基体聚氨酯(TPU)、聚乙烯醇(PVA)或聚二甲基硅氧烷(PDMS)中沿相同方向排列,排列方向与定向导热方向垂直。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施案例在于实现用环氧树脂封装以BNNS为压电材料、PVA为聚合物基体的各项异性导热的柔性压电传感器的成型,具体制备工艺,参照图1,包括以下步骤:

[0045] 第一步,剥离制备二维BNNS压电纳米片

[0046] 剥离方法原理参照图2。取粒径 $13\mu\text{m}$ 的h-BN原料4g,放入1000mL烧杯中,向烧杯中加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF)800mL,用玻璃棒充分搅拌均匀后得到质量浓度为5mg/mL的分散体系。将其置于细胞破碎仪中,用直径为20mm变幅杆,在输出功率密度80%的参数下,超声破碎4小时。随后将超声破碎后的胶体置于离心机中以2500rpm转速离心25分钟,取上清液。将上清液倒入使用半透膜的真空抽滤装置抽滤,将得到的固体粉末放入 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥1小时,得到纯净的氮化硼纳米片(BNNS),其微观形貌参照图6。

[0047] 本实施例将六方氮化硼(h-BN)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、中均匀分散,使得DMF有机高分子2与六方氮化硼的两片层间产生电荷相互作用,使片层产生翘曲3,削弱层间范德华力作用,促进单层材料剥离。

[0048] 第二步,导热压电骨架层11温度梯度排列成型

[0049] 压电复合材料配制。将0.5g剥离得到的BNNS加入到盛有100g二恶烷的烧杯中,利用细胞破碎仪超声4h以分散BNNS,形成BNNS-二恶烷胶体。用电子天平称取4g聚乙烯醇(PVA)颗粒,将其加入到分散后形成的BNNS-二恶烷胶体中。将烧杯放置在磁力搅拌水浴锅中,水浴温度设置为 $50^\circ\text{C}$ ,放入磁子,搅拌4h以充分溶解PVA颗粒,形成均匀的混合溶液。

[0050] 温度梯度结晶排列成型。将长4cm、宽3cm、高1cm的PDMS楔形块模具放入直径为6.5cm、高3cm的玻璃培养皿中,将适量二恶烷-PVA-BNNS混合溶液倒入培养皿。随后将玻璃培养皿放入到冰箱中,在 $-20^\circ\text{C}$ 的温度下冷冻12h进行预冻,以充分分散混合溶液,并形成沿径向的温度梯度结晶排列结构。将预冻后的成型容器放入真空冷冻干燥机中,在 $-50^\circ\text{C}$ 的温度下冷冻干燥72h以充分去除二恶烷溶剂,形成PVA-BNNS泡沫。该PVA-BNNS泡沫即为沿温度梯度排列的导热压电骨架层11,其微观空间构型参照图7,实物形貌外观参照图8,BNNS在PVA基体中的排列方式参照图4。

[0051] 所述温度梯度结晶排列原理参照图3:冷台装置5为唯一冷源,PDMS楔形块4使温度场沿斜面呈梯度排列,所需结晶材料冰晶6受温度梯度力影响,沿温度梯度方向不断向上生长。

[0052] 第三步,制备空间结构化排列的压电传感器件

[0053] 铜电极溅射。将导热压电骨架11固定于铜金属溅射靶台上,将其送入溅射室样品台,打开真空系统,抽真空至 $8 \times 10^{-4}$  Pa后充入氩气使气压维持在0.6Pa,进行预溅射。5分钟后,设置样品台加热温度200℃,打开样品台加热开关,待温度稳定后进行铜金属溅射,30分钟后停止溅射,待温度冷却至室温后,取出样品,得到一端包覆有铜膜电极10的导热压电骨架11。将另一端向上放置,重复上述工艺流程。

[0054] 样品极化增强压电响应。将溅射完电极的导热压电骨架置于高压放电针下电极平台上,用绝缘油覆盖样品,在20kV的电压下极化8小时后取出,将绝缘油洗净后放入真空干燥箱在80℃下干燥30分钟,得到空间结构化温度梯度排列的压电传感器件。

[0055] 第四步,各向异性导热的柔性压电传感器制作。

[0056] 将已极化完成的压电传感器件用铜电线引出两个电极,在压电器件两端以4000rpm的转速旋涂10μm厚的环氧树脂膜9,待其固化后得到封装完成的各向异性导热的柔性压电传感器,具体结构参照图5。

[0057] 实施例2

[0058] 本实施案例在于实现用PDMS封装以二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )纳米片为压电材料、TPU为聚合物基体的各向异性导热的柔性压电传感器的成型,具体制备工艺,参照图1,包括以下步骤:

[0059] 第一步,剥离制备二维 $\text{MoS}_2$ 压电纳米片

[0060] 取粒径2μm的 $\text{MoS}_2$ 原料4g,放入1000mL烧杯中,向烧杯中加入400mL去离子水和400mL叔丁醇,用玻璃棒充分搅拌均匀后得到质量浓度为5mg/mL的分散体系。将其置于细胞破碎仪中,用直径为20mm变幅杆,在输出功率密度60%的参数下,超声破碎4小时。随后将超声破碎后的胶体置于离心机中以2000rpm转速离心25分钟,取上清液。将上清液倒入使用半透膜的真空抽滤装置抽滤,将得到的固体粉末放入80℃真空干燥箱中干燥1小时,得到纯净的 $\text{MoS}_2$ 纳米片。

[0061] 第二步,导热压电骨架层温度梯度排列成型

[0062] 压电复合材料配制。将1g剥离得到的 $\text{MoS}_2$ 加入到盛有100g N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的烧杯中,利用细胞破碎仪超声4h以分散 $\text{MoS}_2$ ,形成BNNS-DMF胶体。用电子天平称取4g聚氨酯(TPU)颗粒,将其加入到分散后形成的BNNS-DMF胶体中。将烧杯放置在磁力搅拌水浴锅中,水浴温度设置为50℃,放入磁子,搅拌4h以充分溶解TPU颗粒,形成均匀的混合溶液。

[0063] 温度梯度排列成型。将长4cm、宽3cm、高1cm的PDMS楔形快模具放入直径为6.5cm、高3cm的玻璃培养皿中,将适量DMF-TPU- $\text{MoS}_2$ 混合溶液倒入培养皿。随后将玻璃培养皿放入到冰箱中,在-30℃的温度下冷冻14h进行预冻,以充分分散混合溶液,并形成沿径向的温度梯度结晶排列结构。将预冻后的成型容器放入真空冷冻干燥机中,在-70℃的温度下冷冻干燥80h以充分去除DMF溶剂,形成TPU- $\text{MoS}_2$ 泡沫。该TPU- $\text{MoS}_2$ 泡沫即为沿温度梯度排列的导热压电骨架。

[0064] 第三步,制备空间结构化排列的压电传感器件

[0065] 镍电极溅射。将导热压电骨架固定于镍金属溅射靶台上,将其送入溅射室样品台,打开真空系统,抽真空至 $8 \times 10^{-4}$ Pa后充入氩气使气压维持在0.6Pa,进行预溅射。5分钟后,设置样品台加热温度200℃,打开样品台加热开关,待温度稳定后进行铜金属溅射,30分钟后停止溅射,待温度冷却至室温后,取出样品,得到一端包覆有铜膜电极的导热压电骨架。将另一端向上放置,重复上述工艺流程。

[0066] 样品极化增强压电响应。将溅射完电极的导热压电骨架置于高压放电针下电极平台上,用绝缘油覆盖样品,在20kV的电压下极化6小时后取出,将绝缘油洗净后放入真空干燥箱在80℃下干燥30分钟,得到空间结构化温度梯度排列的压电传感器件。

[0067] 第四步,各向异性导热的柔性压电传感器制作

[0068] 将已极化完成的压电传感器件用铜电线引出两个电极,在压电器件两端以4000rpm的转速旋涂10μm厚的PDMS膜,待其固化后得到封装完成的各向异性导热的柔性压电传感器。

[0069] 实施例3

[0070] 本实施案例在于实现用PDMS封装以BNNS为压电材料、TPU-PVA复合材料为聚合物基体的各向异性导热的柔性压电传感器的成型,具体制备工艺,参照图1,包括以下步骤:

[0071] 第一步,剥离制备二维BNNS压电纳米片

[0072] 取粒径13μm的h-BN原料4g,放入1000mL烧杯中,向烧杯中加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 800mL,用玻璃棒充分搅拌均匀后得到质量浓度为5mg/mL的分散体系。将其置于细胞破碎仪中,用直径为20mm变幅杆,在输出功率密度80%的参数下,超声破碎4小时。随后将超声破碎后的胶体置于离心机中以2500rpm转速离心25分钟,取上清液。将上清液倒入使用半透膜的真空抽滤装置抽滤,将得到的固体粉末放入80℃真空干燥箱中干燥1小时,得到纯净的氮化硼纳米片(BNNS)。

[0073] 第二步,导热压电骨架层温度梯度排列成型

[0074] 压电复合材料配制。将0.5g剥离得到的BNNS加入到盛有100g二恶烷的烧杯中,利用细胞破碎仪超声4h以分散BNNS,形成BNNS-二恶烷胶体。用电子天平称取2g聚氨酯(TPU)颗粒和2g聚乙烯醇(PVA)颗粒,将其加入到分散后形成的BNNS-二恶烷胶体中。将烧杯放置在磁力搅拌水浴锅中,水浴温度设置为50℃,放入磁子,搅拌4h以充分溶解TPU、PVA颗粒,形成均匀的混合溶液。

[0075] 温度梯度排列成型。将长4cm、宽3cm、高1cm的PDMS楔形快模具放入直径为6.5cm、高3cm的玻璃培养皿中,将适量二恶烷-TPU-PVA-BNNS混合溶液倒入培养皿。随后将玻璃培养皿放入到冰箱中,在-25℃的温度下冷冻14h进行预冻,以充分分散混合溶液,并形成沿径向的温度梯度结晶排列结构。将预冻后的成型容器放入真空冷冻干燥机中,在-60℃的温度下冷冻干燥74h以充分去除二恶烷溶剂,形成TPU-PVA-BNNS泡沫。该TPU-PVA-BNNS泡沫即为沿温度梯度排列的导热压电骨架。

[0076] 第三步,制备空间结构化排列的压电传感器件

[0077] 铜电极蒸镀。将导热压电骨架放入铜膜蒸镀仪器中,1分钟后得到表面包覆一层10μm的铜膜,之后将另一端向上放置,重复上述工艺流程。得到一端包覆有铜膜电极的导热压电骨架。

[0078] 样品极化增强压电响应。将溅射完电极的导热压电骨架置于高压放电针下电极平台上,用绝缘油覆盖样品,在20kV的电压下极化8小时后取出,将绝缘油洗净后放入真空干燥箱在80℃下干燥30分钟,得到空间结构化温度梯度排列的压电传感器件。

[0079] 第四步,各向异性导热的柔性压电传感器制作

[0080] 将已极化完成的压电传感器件用铜电线引出两个电极,在压电器件两端以4000rpm的转速旋涂10μm厚的PDMS膜,待其固化后得到封装完成的各向异性导热的柔性压电传感器。

[0081] 本发明包括但不限于以上所述实施例,凡在本发明精神原则保护之下所进行的任何等同替换或局部改进,都被视为在本发明所保护的范围之内。

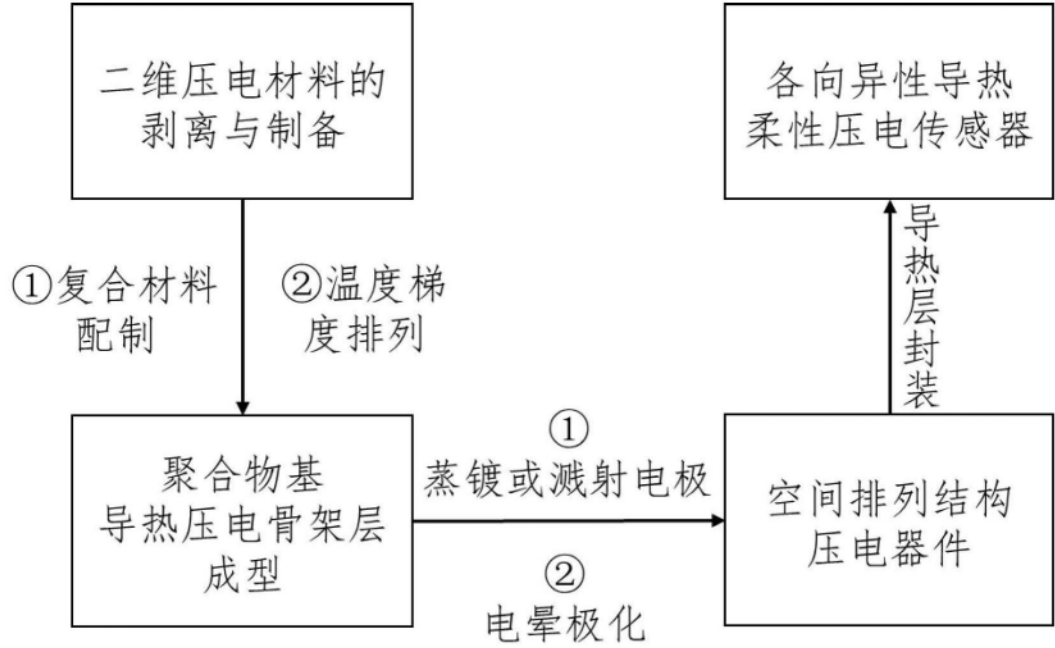


图1

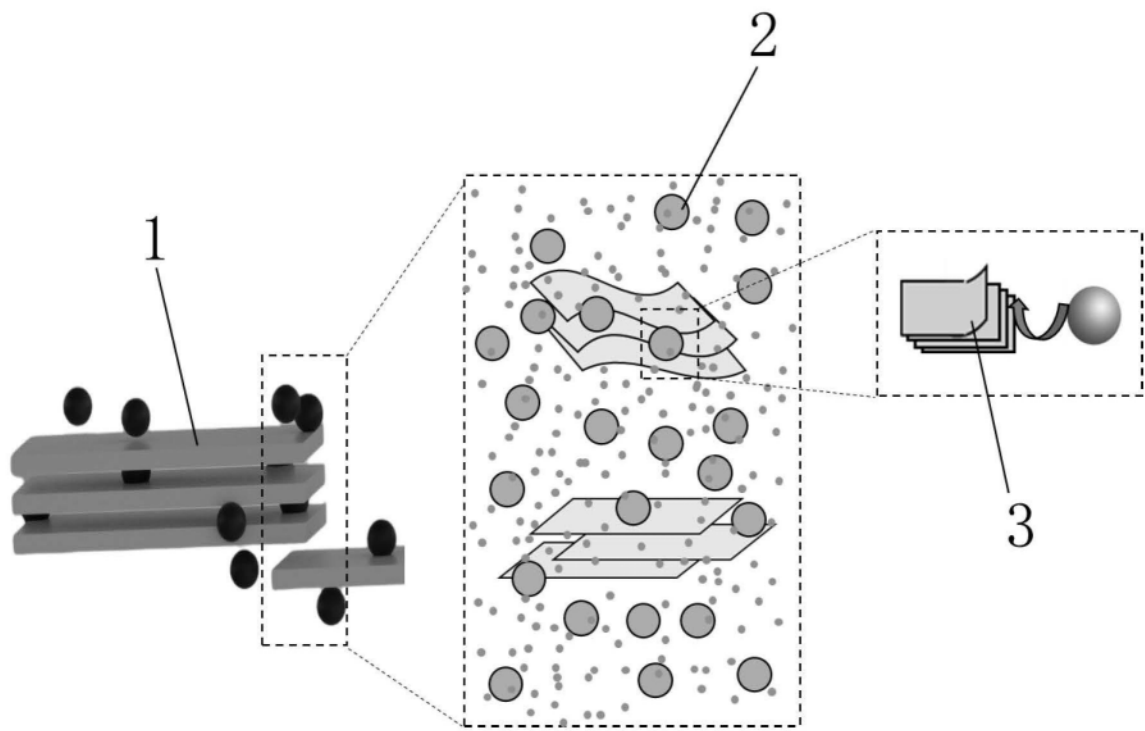


图2



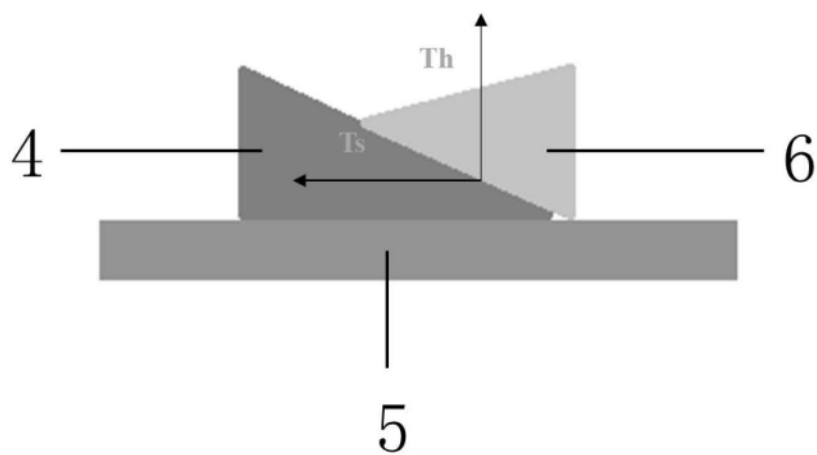


图3

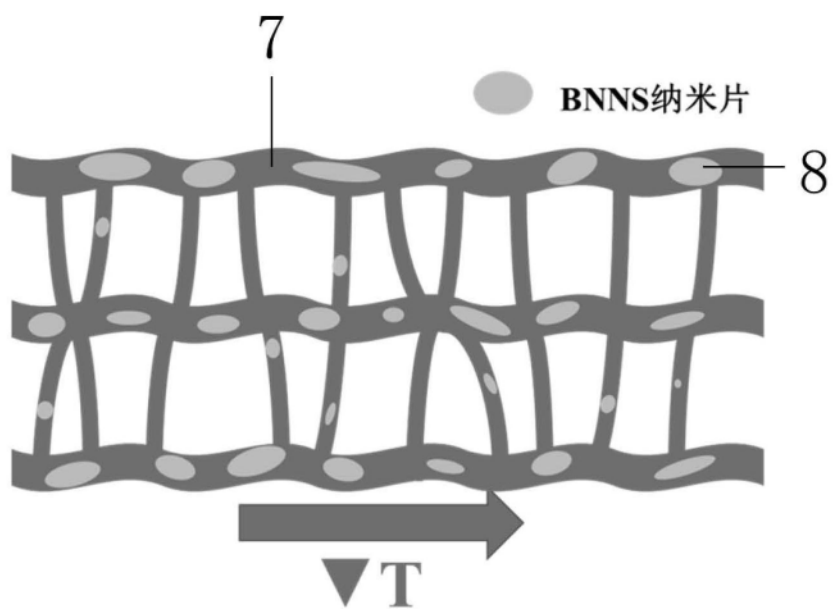


图4

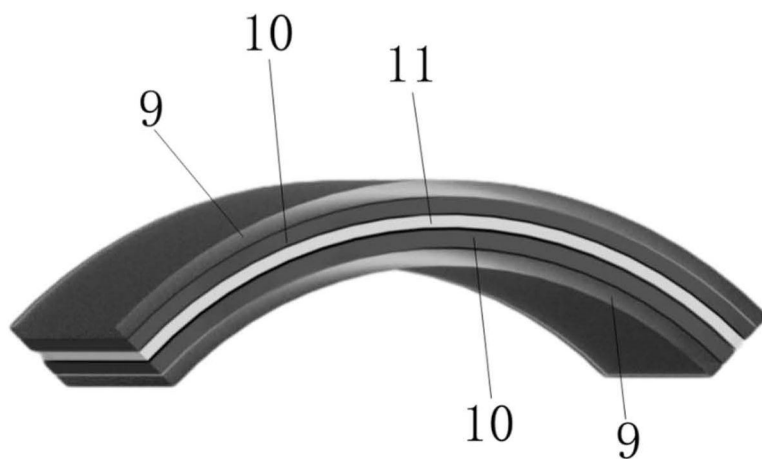


图5

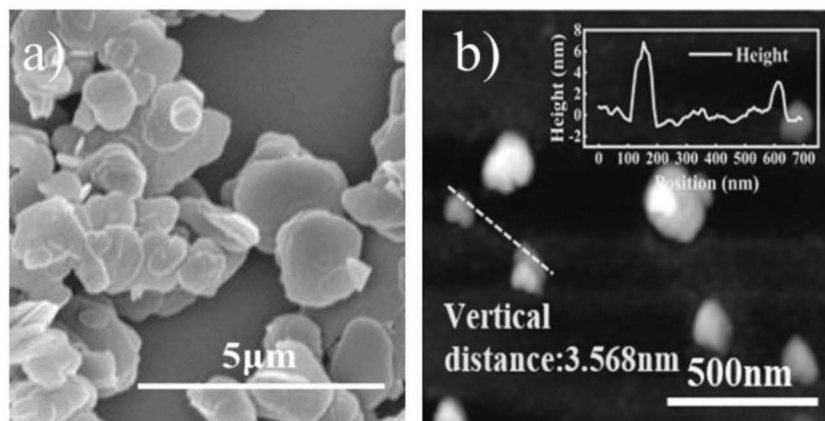


图6

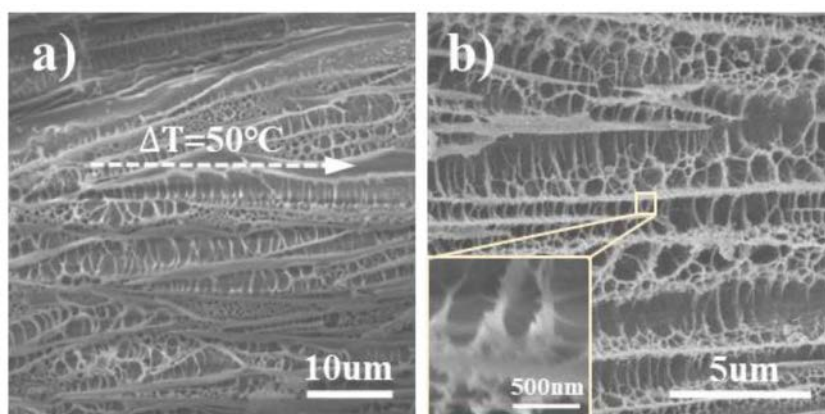


图7



图8