



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115808446 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 17

(21) 申请号 202211465460.2

(22) 申请日 2022.11.22

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72) 发明人 刘爱萍 郭平 吴化平 程琳  
季善鹏

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所  
(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int.Cl.

G01N 27/12 (2006.01)

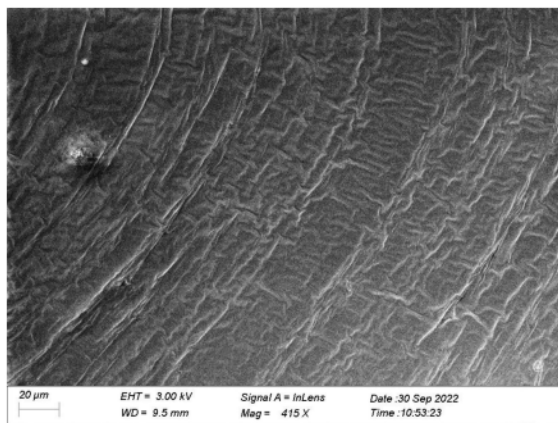
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

### (54) 发明名称

一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,包括如下步骤,将单宁酸固体和柠檬酸固体加入20ml水中溶解,并加入5ml硝酸银溶液搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA/Ag前驱液;在100℃下,将聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,随后将溶液温度降低到30-50℃后,加入制得的TA@CA/Ag前驱液,继续搅拌反应60-120min,得到PVA/CA@TA/Ag溶液;将制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在设定的温度与湿度下,使其蒸发成膜,最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜,以聚乙烯醇(PVA)为基底,单宁酸(TA)和柠檬酸(CA)为还原剂,还原银纳米颗粒(AgNPs)为导电组分,开发了一种具有湿度传感功能的柔性、可重塑传感器。



1. 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一,将单宁酸固体和柠檬酸固体加入20ml水中溶解,并加入5ml硝酸银溶液搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA/Ag前驱液;

步骤二,在100℃下,将聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,随后将溶液温度降低到30-50℃后,加入步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液,继续搅拌反应60-120min,得到PVA/CA@TA/Ag溶液;

步骤三,将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在设定的温度与湿度下,使其蒸发成膜,最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

2. 根据权利要求1所述的一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述单宁酸固体的质量为0.1-0.4g。

3. 根据权利要求1所述的一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述柠檬酸固体的质量为2-3g。

4. 根据权利要求1所述的一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的所述硝酸银溶液的浓度为2~5%。

5. 根据权利要求1所述的一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的所述聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解:溶解后的聚乙烯醇溶液的质量浓度为5~15%。

6. 根据权利要求1所述的一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的所述设定的温度与湿度:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

## 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水凝胶传感器领域,具体涉及到一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法。

### 背景技术

[0002] 导电水凝胶具有机械可拉伸性和导电性的有效结合,是目前柔性和可拉伸电子领域研究最广泛的材料之一,在可穿戴/便携式电子、能量存储设备、人工智能、生物医学和其他领域显示出相当大的应用潜力。特别是,水凝胶可以用来制备各种传感器,通过这些外部刺激转化为可检测的电信号(电阻或电容变化)来检测应变/压力、温度、湿度和气体。尽管在制造可磨损电子器件方面具有耐人寻味的拉伸性、灵活性和透明性,但水凝胶基器件的机械性能、小型化和稳定性仍需要改进用于实际应用。为此,付出了相当大的努力致力于改善和优化水凝胶的机电性能和功能,如引入多重网络、添加纳米填料和修饰官能团。同样重要的是水凝胶的小型化,这是未来发展微型智能电子产品所必需的。因此,必须制备具有最小厚度的稳定和可拉伸水凝胶薄膜,以开发高性能和小型化器件。然而,一些挑战严重阻碍了水凝胶膜的发展。首先,水凝胶界面处的交联通常较差,表面上产生的微米级缺陷导致随着水凝胶厚度的减小,水凝胶膜的机械性能急剧恶化。

[0003] 湿度检测在我们的生活中具有实际意义。例如,人体皮肤是典型的湿度源;因此,对其周围湿度场的高精度检测有望实现非接触式人机控制系统,这有助于解决传统接触传感带来的不可避免的磨损、污染和病毒传播问题。此外,呼出空气的湿度与人体健康密切相关;因此,高精度湿度传感器的发展可以在实时监测人体健康方面发挥重要作用。目前,基于石墨烯及其衍生物、金属氧化物或硫化物和导电聚合物的各种湿度传感器已经根据电气特性的变化而开发出来。尽管实现了检测的功能,但缺乏伸展性的这些传感材料限制了它们在可拉伸和可穿戴的电子应用,因此研制可拉伸的湿度传感器材料是当下亟待解决的问题。

### 发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术中的缺陷,本发明提供了一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,通过简单的原位还原和溶剂浇注技术,以聚乙烯醇(PVA)为基底,柠檬酸(CA)和单宁酸(TA)为还原剂,还原银纳米颗粒(AgNPs)为导电组分,开发了一种具有湿度传感功能的柔性、透明、可回收的传感器。

#### [0005] 技术方案

[0006] 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0007] 步骤一,将单宁酸固体和柠檬酸固体加入20ml水中溶解,并加入5ml硝酸银溶液搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA/Ag前驱液;

[0008] 步骤二,在100℃下,将聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,随后将溶液温度降低到30-50℃后,加入步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液,继续搅拌反应60-120min,得到PVA/CA@

TA/Ag 溶液;

[0009] 步骤三,将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在设定的温度与湿度下,使其蒸发成膜,最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

[0010] 进一步的,步骤(1)中所述单宁酸固体的质量为0.1-0.4g,步骤(1)中所述柠檬酸固体的质量为2-3g,硝酸银溶液的浓度为2~5%。

[0011] 进一步的,步骤(2)中的所述聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解:溶解后的聚乙烯醇溶液的质量浓度为5~15%。

[0012] 进一步的,步骤(3)中的所述设定的温度与湿度:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

[0013] 本发明的有益效果:

[0014] 导电水凝胶薄膜厚度可控、可拉伸、透明,它具有很好的环境稳定性以及对湿度极高的响应灵敏度;由于可再生的PVA和CA,通过溶解整形处理回收的PVA/CA@TA/AgNPs复合材料制成的重塑传感器即使在多次回收后也表现出出色的机械和传感性能;由于PVA,TA和CA的吸湿性,所制备的传感器具有很高的湿度灵敏度和稳定性,因此可以用作皮肤水分检测器;PVA/CA/AgNPs复合薄膜具有极强的生物相容性,能够回收利用,使其对人体皮肤和环境友好;

[0015] 通过简单的原位还原和溶剂浇注技术,以聚乙烯醇(PVA)为基底,柠檬酸(CA)和单宁酸(TA)为还原剂,还原银纳米颗粒(AgNPs)为导电组分,开发了一种具有湿度传感功能的柔性、透明、可回收的传感器。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明一种水凝胶薄膜湿度传感器的SEM图;

[0017] 图2为本发明的湿度传感性能图;

[0018] 图3为本发明的重塑前后应力应变曲线图;

[0019] 图4为本发明重塑后传感性能对比图;

[0020] 图5为本发明检测人体的水分时的电阻变化率。

## 具体实施方式

[0021] 为更好地说明阐述本发明内容,下面结合附图和实施实例进行展开说明:

[0022] 有图1-图5所示,本发明公开了一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0023] 步骤一,将单宁酸固体和柠檬酸固体加入20ml水中溶解,并加入5ml硝酸银溶液搅拌均匀,在20~40℃条件下水热反应30~60min,得到TA@CA/Ag前驱液;

[0024] 步骤二,在100℃下,将聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解,随后将溶液温度降低到30-50℃后,加入步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液,继续搅拌反应60-120min,得到PVA/CA@TA/Ag 溶液;

[0025] 步骤三,将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在设定的温度与湿度下,使其蒸发成膜,最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

[0026] 进一步的,步骤(1)中所述单宁酸固体的质量为0.1-0.4g。

[0027] 进一步的,步骤(1)中所述柠檬酸固体的质量为2-3g,硝酸银溶液的浓度为2~5%。

[0028] 进一步的,步骤(2)中的所述聚乙烯醇固体加入20ml水中溶解:溶解后的聚乙烯醇溶液的质量浓度为5~15%。

[0029] 进一步的,步骤(3)中的所述设定的温度与湿度:温度为30~40℃,湿度为40%~70%,交联时间为12~24h。

[0030] 实施例1

[0031] 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0032] 步骤一,将0.1g单宁酸和2g柠檬酸加入20ml水中溶解,并加入5ml浓度为2%硝酸银搅拌均匀,在20℃条件下水热反应30min,得到TA@CA/Ag前驱液;

[0033] 步骤二,在100℃下,将1g聚乙烯醇加入20ml水中溶解,随后将聚乙烯醇溶液温度降低到30℃后,添加步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液,继续搅拌反应120min,得到PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0034] 步骤三,将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在设定的条件下:温度为30℃,湿度为40%,交联12h,使其蒸发成膜,最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

[0035] 从图1中可以看出,水凝胶截面有大量褶皱的存在,TA与聚合物之间的强相互作用通常导致在聚合物表面形成缩合层。这种结构可以有效的释放界面应力,扩大比表面积来改善柔性和可拉伸传感器的力学性能和机械变形能力。

[0036] 实施例2

[0037] 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0038] 步骤一,将0.16g单宁酸和2.6g柠檬酸加入20ml水中溶解,并加入5ml浓度为3%硝酸银搅拌均匀,在20℃条件下水热反应30min,得到TA@CA/Ag前驱液;

[0039] 步骤二,在100℃下,将2.5g聚乙烯醇加入20ml水中溶解,随后将溶液温度降低到35℃后,添加步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液,继续搅拌反应120min,得到PVA/CA@TA/Ag溶液;

[0040] 步骤三,将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液,倒入蒸发皿中,在设定的条件下:温度为30℃,湿度为40%,交联16h,使其蒸发成膜,最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

[0041] 由于CA和PVA的吸湿性,PVA/CA/AgNPs复合薄膜的耐湿性对湿度变化也很敏感,使其成为湿度传感器的潜力,PVA/CA/AgNPs湿度传感器的机理可以解释为CA和PVA由于其丰富的亲水基团而容易吸收水分并保持水分,图2(左)中用标准的饱和盐溶液对传感器的精度进行标定,显示出对环境湿度精准的测量,图2(右)显示检查了相对湿度范围为11-30%的电信号测试,以评估湿度传感器的检测范围,观察到相对湿度11%依然可以引起电阻的响应;这表明传感器具有超高的湿度传感检测范围。

[0042] 实施例3

[0043] 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0044] 步骤一,将0.2g单宁酸和2g柠檬酸加入20ml水中溶解,并加入5ml浓度为4%硝酸银搅拌均匀,在40℃条件下水热反应30min,得到TA@CA/Ag前驱液;

[0045] 步骤二,在100℃下,将2g聚乙烯醇加入20ml水中溶解,随后将溶液温度降低到30℃后,添加步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液,继续搅拌反应100min,得到PVA/CA@TA/Ag溶

液；

[0046] 步骤三，将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液，导入蒸发皿中，在设定的条件下：温度为30℃，湿度为50%，交联12h，使其蒸发成膜，最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

[0047] 由于所制备的PVA/CA/AgNPs水凝胶薄膜是由全物理交联构成的，因此具有可重复性，将受到损伤的水凝胶薄膜，放置在40℃的水中其可以重新溶解，再次经过上述制备过程，可以将有损伤的水凝胶薄膜重新制备成新的传感器，并且重塑先后薄膜的机械性能保持不变，PVA/CA@TA/AgNPs传感器可以被认为是绿色电子器件，这为减少废弃电子产品提供了很大的可能性。

[0048] 实施例4

[0049] 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法，具体包括以下步骤：

[0050] 步骤一，将0.3g单宁酸和3g柠檬酸加入20ml水中溶解，并加入5ml浓度为4%硝酸银搅拌均匀，在20℃条件下水热反应30min，得到TA@CA/Ag前驱液；

[0051] 步骤二，在100℃下，将1.5g聚乙烯醇加入20ml水中溶解，随后将溶液温度降低到30℃后，添加步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液，继续搅拌反应180min，得到PVA/CA@TA/Ag溶液；

[0052] 步骤三，将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液，倒入蒸发皿中，在设定的条件下：温度为30℃，湿度为60%，交联18h，使其蒸发成膜，最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

[0053] 由于PVA,TA和CA具有良好的水溶性，PVA/CA@TA/AgNPs传感器具有优异的可回收性，断裂的复合薄膜被重新溶解以形成均匀的悬浮液，然后用与制备原始复合薄膜类似的程序进行重塑，回收的复合薄膜组装成传感器，对外部刺激仍具有出色的传感能力，如图4所示，回收传感器的湿度传感性能与原始传感器相当。

[0054] 实施例5

[0055] 一种水凝胶薄膜湿度传感器的制备方法，具体包括以下步骤：

[0056] 步骤一，将0.4g单宁酸和3g柠檬酸加入20ml水中溶解，并加入5ml浓度为5%硝酸银搅拌均匀，在20℃条件下水热反应30min，得到TA@CA/Ag前驱液；

[0057] 步骤二，在100℃下，将3g聚乙烯醇加入20ml水中溶解，随后将溶液温度降低到60℃后，添加步骤一中制得的TA@CA/Ag前驱液，继续搅拌反应120min，得到PVA/CA@TA/Ag溶液；

[0058] 步骤三，将步骤二中制得的PVA/CA@TA/Ag溶液，倒入蒸发皿中，在设定的条件下：设定温度为30℃，湿度为60%，交联20h，使其蒸发成膜，最后得到PVA/CA@TA/AgNPs薄膜。

[0059] 如图5所示凭借PVA/CA@TA/AgNPs复合薄膜的导电性、柔韧性、拉伸性、湿度传感性能和长期稳定性等优点，该传感器用于模拟皮肤中水分含量的功能，薄膜的高灵敏度和低应变检测极限使其可用作湿度传感器，以精确识别实时人体水分含量的变化，图5记录了传感器在不同刺激下集成到皮肤的电阻响应，当皮肤经过清水清洗后皮肤的水含量明显增多，水凝胶薄膜的电阻变化率也随之增大，并且使用化妆品对皮肤进行保湿处理后，水凝胶薄膜传感器依然可以精确的反映出皮肤中水分含量的变化。

[0060] 最后应说明的是：以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述实施例对本发明技术方案进行了详细的说明，本领域的技术人员应当理解，其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行同等替

换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神与范围。

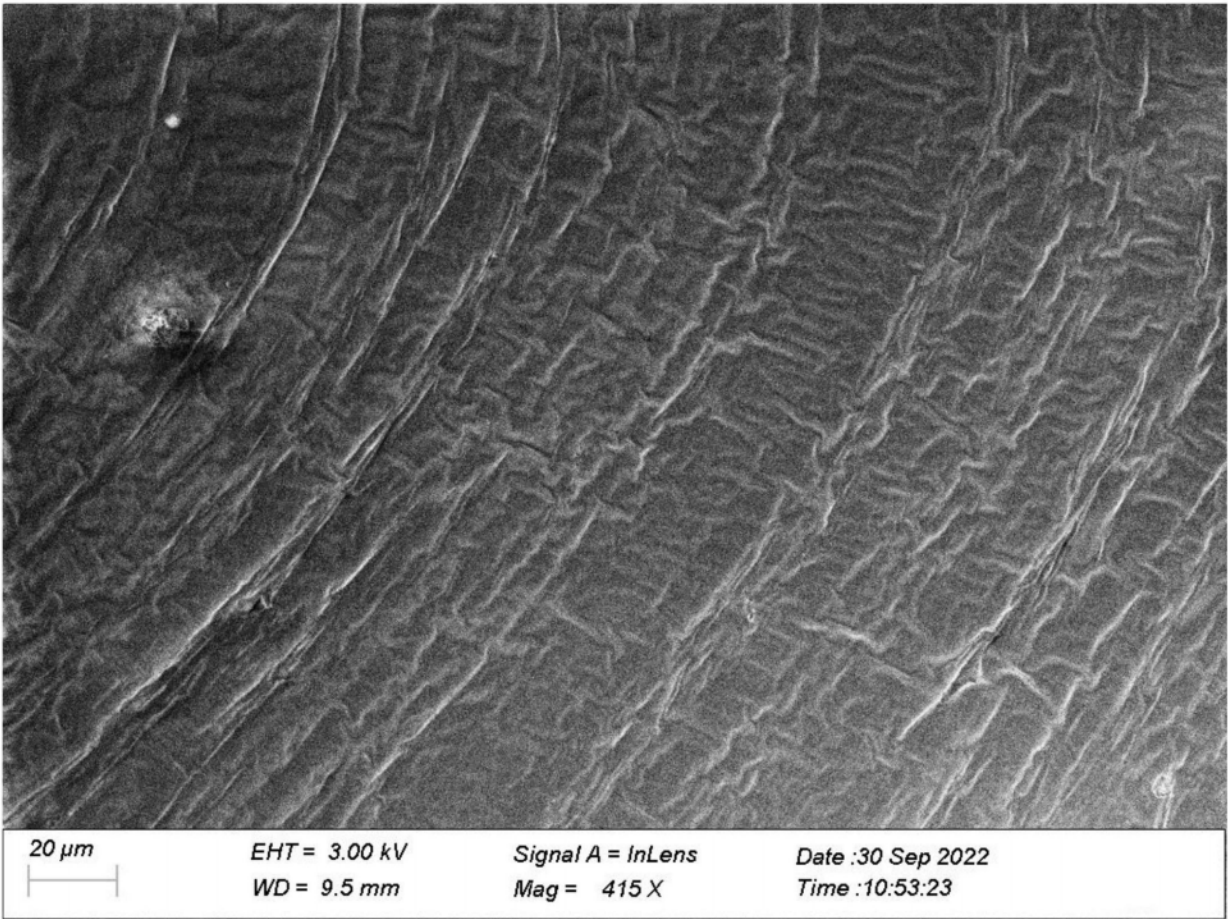


图1

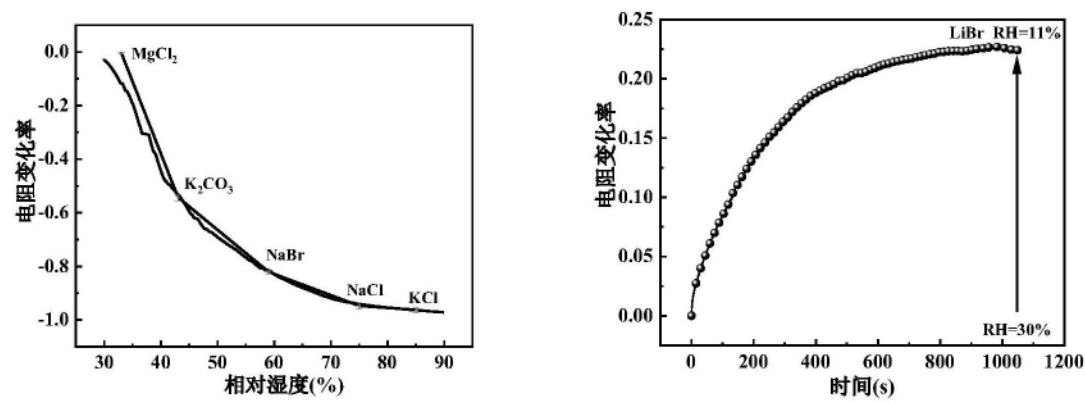


图2



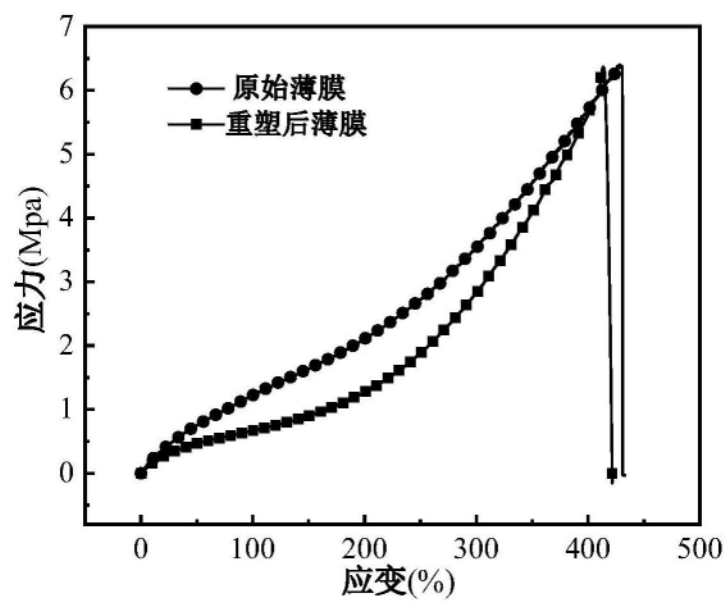


图3

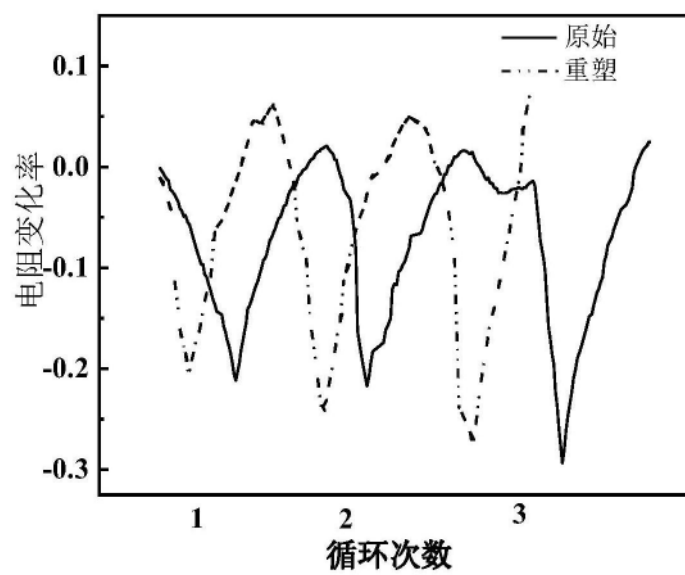


图4

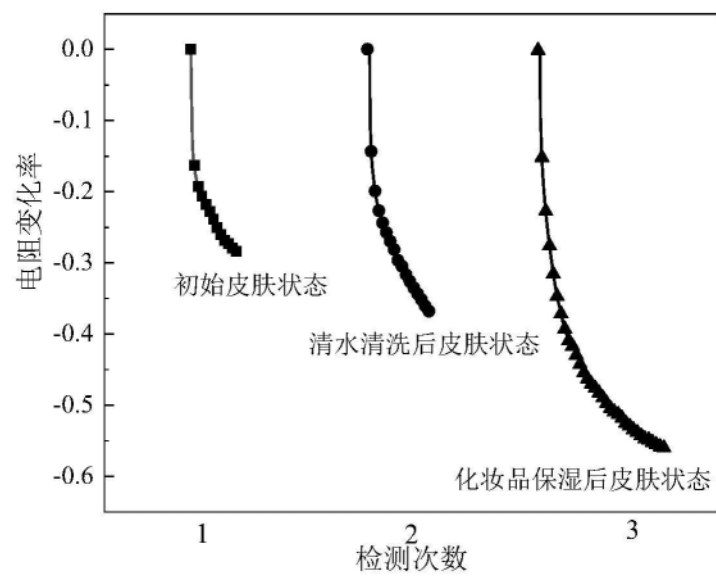


图5