



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101788520 A

(43) 申请公布日 2010.07.28

(21) 申请号 201010125466.6

(22) 申请日 2010.03.16

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72) 发明人 李扬 李朋 杨慕杰

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 韩介梅

(51) Int. Cl.

G01N 27/26(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件,是在以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件表面沉积有湿敏薄膜,该湿敏薄膜为 3- 氨基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐聚电解质薄膜。采用静电喷涂的方法沉积 3- 氨基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐,随后加热使之缩合聚合形成具有交联结构的含硅聚电解质湿度敏感膜。本发明制备工艺简单,成本低。通过静电喷涂方法可实现敏感膜的均一、可控沉积,而加热缩聚显著提高湿敏元件的稳定性,所制备的湿敏元件在宽的湿度范围(11 ~ 95% RH)内,具有感湿灵敏度高(400Hz/% RH),响应快,回复性佳,稳定性好等特点,可广泛应用于工农业生产过程,仓储,大气环境监测对于环境湿度精确测量与控制。

1. 含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件,其特征在于:它是在以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件表面沉积有湿敏薄膜,该湿敏薄膜为 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐聚电解质薄膜。

2. 制备权利要求 1 所述的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件的方法,包括以下步骤:

1) 挑选以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件备用;

2) 将 3- 氨丙基三乙氧基硅烷、溴代正己烷和无水乙醇按体积比 3 ~ 4 : 2 ~ 3 : 1 ~ 2 混合,混合液在 40 ~ 50°C 氩气保护下反应 24 小时,然后升温至 60 ~ 70°C,滴加体积为无水乙醇 0.6 ~ 0.8 倍的 PH 值为 1 的盐酸水溶液,继续反应 1 ~ 2 小时,然后用乙醚沉淀、过滤,在常温下干燥,得到 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐;

3) 将 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐加入到无水乙醇中,在常温下搅拌,配置成浓度为 5 ~ 50 毫克 / 毫升的静电喷涂溶液;

4) 将静电喷涂溶液装在带针头的注射器里,注射针头和电源的阳极相连,电源的阴极与铜板相连,铜板上放置步骤 1) 的声表面波谐振器件;在注射器针头和铜板之间施加 5 ~ 25kV 电压,针头和声表面波谐振型器件表面的距离为 5 ~ 20cm,电喷时间为 10 ~ 60 分钟,溶液的流速为 0.1 ~ 0.2 毫升 / 小时,环境温度为 20 ~ 35°C,环境湿度为 25 ~ 45% RH,静电喷涂在声表面波谐振型器件表面沉积,形成 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐薄膜;

5) 将步骤 4) 制得的带有 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐薄膜的声表面波谐振型器件在 80 ~ 110°C 加热 8 ~ 16 小时,使得 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐发生热缩合聚合反应,得到具有交联结构的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件。

含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件及其制备方法。

背景技术

[0002] 精确测量湿度在工农业生产和环境监测中具有重要作用, 这为湿度传感器的发展提供了广阔的空间。高分子材料湿度传感器近年来发展十分迅速, 相比传统的陶瓷材料湿度传感器, 它具有响应特性好, 测量范围宽, 稳定性好, 可室温检测, 易于集成化, 小型化批量生产, 价格低廉等特点。目前聚合物湿敏元件大多以电阻电容型为主, 它们能与目前集成电路技术很好相容, 易于集成系统中实现湿度测量和控制, 现在已经成为湿度传感器发展的重要方向之一, 但其也存在着在低湿下阻抗过高难以测定, 高湿环境下稳定性不够理想等不足。声表面波型湿敏元件, 具有响应灵敏度高, 湿度检测范围宽, 尤其适于检测低湿环境、尺寸小易于集成化、响应信号数字化易于实现远距离无线传输等优点, 有着广阔的应用领域和良好的发展前景。但目前以高分子为敏感材料的声表面波湿敏元件研究仍很少见, 这方面大有可为。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种感湿灵敏度高, 响应快, 回复性佳的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件及其制备方法。

[0004] 本发明的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件, 是在以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件备用石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件表面沉积有湿敏薄膜, 该湿敏薄膜为 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐聚电解质薄膜。

[0005] 制备含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件的方法, 包括以下步骤:

[0006] 1) 挑选以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件备用;

[0007] 2) 将 3- 氨丙基三乙氧基硅烷、溴代正己烷和无水乙醇按体积比 3 ~ 4 : 2 ~ 3 : 1 ~ 2 混合, 混合液在 40 ~ 50°C 氩气保护下反应 24 小时, 然后升温至 60 ~ 70°C, 滴加体积为无水乙醇 0.6 ~ 0.8 倍的 PH 值为 1 的盐酸水溶液, 继续反应 1 ~ 2 小时, 然后用乙醚沉淀、过滤, 在常温下干燥, 得到 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐;

[0008] 3) 将 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐加入到无水乙醇中, 在常温下搅拌, 配置成浓度为 5 ~ 50 毫克 / 毫升的静电喷涂溶液;

[0009] 4) 将静电喷涂溶液装在带针头的注射器里, 注射针头和电源的阳极相连, 电源的阴极与铜板相连, 铜板上放置步骤 1) 的声表面波谐振器件; 在注射器针头和铜板之间施加 5 ~ 25kV 电压, 针头和声表面波谐振型器件表面的距离为 5 ~ 20cm, 电喷时间为 10 ~ 60 分钟, 溶液的流速为 0.1 ~ 0.2 毫升 / 小时, 环境温度为 20 ~ 35°C, 环境湿度为 25 ~ 45% RH, 静电喷涂在声表面波谐振型器件表面沉积, 形成 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐薄膜;

[0010] 5) 将步骤 4) 制得的带有 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐薄膜的声表面

波谐振型器件在 80 ~ 110°C 加热 8 ~ 16 小时,使得 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐发生热缩合聚合反应,得到具有交联结构的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件。

[0011] 本发明的优点是:

[0012] 1) 所用的电极为声表面波谐振型湿敏元件,与传统的电阻型、电容型湿敏元件相比,元件具有很高的响应灵敏度、很宽的湿度检测范围、尤其适于测定低湿环境,且尺寸小,易于实现无线和远距离传输等优点;

[0013] 2) 所制备的声表面波谐振型湿敏元件以 ST 切石英晶体为基底材料,其具有零温度系数,可以有效地减少温度变化对于元件湿敏响应的影响;

[0014] 3) 含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件采用静电喷涂的方法制备,操作简单,而且有效解决了在小尺寸、不规则电极表面实现可控成膜的问题;

[0015] 4) 所制备的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件以由 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐缩合聚合而得的含硅聚电解质作为湿敏材料,其与水分作用较强,在较宽的湿度范围内具有高的感湿灵敏度;

[0016] 5) 本发明利用静电喷涂法制备含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件过程简单,可以灵活地通过改变工艺参数(静电喷涂机的偏移电压、注射器针头与接受板的距离、溶液的流速以及喷涂时间),制备具有不同厚度的均一湿敏薄膜,实现高灵敏度快速响应;

[0017] 6) 含硅聚电解质薄膜具有交联结构,且与基底结合紧密,可以有效提高湿敏元件的稳定性和耐水性;

[0018] 7) 本发明的湿敏元件具有体积小,低成本,使用方便等优点。该湿敏元件可广泛应用于工农业生产过程,仓储,大气环境监测时对于环境湿度精确测量与控制。

附图说明

[0019] 图 1 是声表面波谐振型湿敏元件的敏感薄膜的扫描电镜图片;

[0020] 图 2 是含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件的湿敏响应特性曲线;

[0021] 图 3 是含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件的响应时间曲线;

具体实施方式

[0022] 以下结合附图和实施例进一步说明本发明。

[0023] 本发明的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件,是在以石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件表面沉积有湿敏薄膜,该湿敏薄膜为 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐聚电解质薄膜。

[0024] 实施例 1:

[0025] 1) 挑选以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件备用;

[0026] 2) 在 50 毫升三口烧瓶中依次加入 17.64 毫升 3- 氨丙基三乙氧基硅烷,10.52 毫升溴代正己烷和 5 毫升无水乙醇。混合液在 45°C 氩气保护下反应 24 小时,然后升温至 60°C,滴加 4.05 毫升 PH 值为 1 的盐酸水溶液,继续反应 1 小时终止。反应液用 15 毫升无水乙醇稀释,在 500 毫升乙醚中沉淀,然后过滤,在常温下真空干燥 24 小时,最后得到淡黄色的 3- 氨丙基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐 (APTS-BH);

[0027] 3) 将 APTS-BH 加入到无水乙醇中,常温下搅拌 5 小时,配置成浓度为 25 毫克 / 毫

升的静电喷涂溶液；

[0028] 4) 将静电喷涂溶液装在带针头的注射器里,注射针头和电源的阳极相连,电源的阴极与铜板相连,铜板上放置步骤 1) 的声表面波谐振型器件;在注射器针头和铜板之间施加 10kV 电压,针头和声表面波谐振型器件上表面之间的距离 5cm,电喷时间 20 分钟,溶液的流速为 0.1 毫升/小时,环境温度为 20 ~ 35℃,环境湿度为 25 ~ 45% RH,静电喷涂在声表面波谐振型器件表面沉积,形成 APTS-BH 薄膜;

[0029] 5) 将步骤 4) 制备的带有 APTS-BH 薄膜的声表面波谐振型器件在 100℃加热 10 小时,使得 APTS-BH 发生热缩合聚合反应,得到具有交联结构的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件。

[0030] 实施例 2:

[0031] 1) 挑选以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件备用;

[0032] 2) 在 50 毫升三口烧瓶中依次加入 19 毫升 3- 氨基三乙氧基硅烷,12 毫升溴代正己烷和 6 毫升无水乙醇。混合液在 50℃氩气保护下反应 24 小时,然后升温至 70℃,滴加 5 毫升 PH 值为 1 的盐酸水溶液,继续反应 1 小时终止。反应液用 15 毫升无水乙醇稀释,在 500 毫升乙醚中沉淀,然后过滤,在常温下真空干燥 24 小时,最后得到淡黄色的 3- 氨基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐 (APTS-BH);

[0033] 3) 将 APTS-BH 加入到无水乙醇中,常温下搅拌 5 小时,配置成浓度为 35 毫克/毫升的静电喷涂溶液;

[0034] 4) 将静电喷涂溶液装在带针头的注射器里,注射针头和电源的阳极相连,电源的阴极与铜板相连,铜板上放置步骤 1) 的声表面波谐振型器件;在注射器针头和铜板之间施加 10kV 电压,针头和声表面波谐振型器件上表面之间的距离 5cm,电喷时间 15 分钟,溶液的流速为 0.1 毫升/小时,环境温度为 20 ~ 35℃,环境湿度为 25 ~ 45% RH,静电喷涂在声表面波谐振型器件表面沉积,形成 APTS-BH 薄膜;

[0035] 5) 将步骤 4) 制备的带有 APTS-BH 薄膜的声表面波谐振型器件在 100℃加热 10 小时,使得 APTS-BH 发生热缩合聚合反应,得到具有交联结构的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件。

[0036] 实施例 3:

[0037] 1) 挑选以 ST 切石英晶体为基底材料的声表面波谐振器件备用;

[0038] 2) 在 50 毫升三口烧瓶中依次加入 35 毫升 3- 氨基三乙氧基硅烷,21 毫升溴代正己烷和 10 毫升无水乙醇。混合液在 45℃氩气保护下反应 24 小时,然后升温至 65℃,滴加 8 毫升 PH 值为 1 的盐酸水溶液,继续反应 1 小时终止。反应液用 30 毫升无水乙醇稀释,在 1000 毫升乙醚中沉淀,然后过滤,在常温下真空干燥 24 小时,最后得到淡黄色的 3- 氨基三乙氧基硅单溴代正己烷季铵盐 (APTS-BH);

[0039] 3) 将 APTS-BH 加入到无水乙醇中,常温下搅拌 5 小时,配置成浓度为 25 毫克/毫升的静电喷涂溶液;

[0040] 4) 将静电喷涂溶液装在带针头的注射器里,注射针头和电源的阳极相连,电源的阴极与铜板相连,铜板上放置步骤 1) 的声表面波谐振型器件;在注射器针头和铜板之间施加 15kV 电压,针头和声表面波谐振型器件上表面之间的距离 5cm,电喷时间 30 分钟,溶液的流速为 0.1 毫升/小时,环境温度为 20 ~ 35℃,环境湿度为 25 ~ 45% RH,静电喷涂在声表

面波谐振型器件表面沉积,形成 APTS-BH 薄膜;

[0041] 5) 将步骤 4) 制备的带有 APTS-BH 薄膜的声表面波谐振型器件在 100℃加热 10 小时,使得 APTS-BH 发生热缩合聚合反应,得到具有交联结构的含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件。

[0042] 图 1 所示为声表面波谐振型湿敏元件表面敏感材料薄膜的扫描电镜图片,由图可见,电喷涂制得的薄膜表面比较光滑平整;

[0043] 由图 2 可见,声表面波谐振型湿敏元件在几乎全湿度范围内均有湿敏响应,特别在低湿区域也有较明显的响应,较传统湿敏传感器的检测范围有所提高。同时,该传感器具有较高的灵敏度,输出信号变化量约 400Hz/% RH;

[0044] 图 3 所示为含硅聚电解质声表面波谐振型湿敏元件的响应时间曲线,由图所见,元件的吸湿、脱湿均表现出较快的响应速度,达到稳态的时间均小于 10s,而且具有较好的响应可逆性。

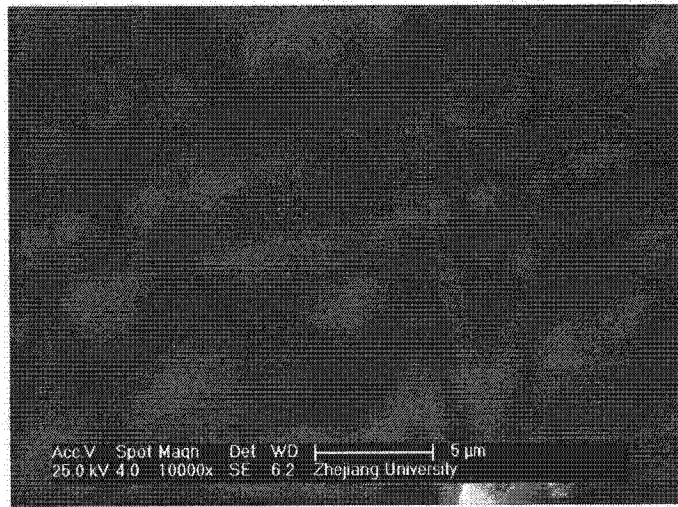


图 1

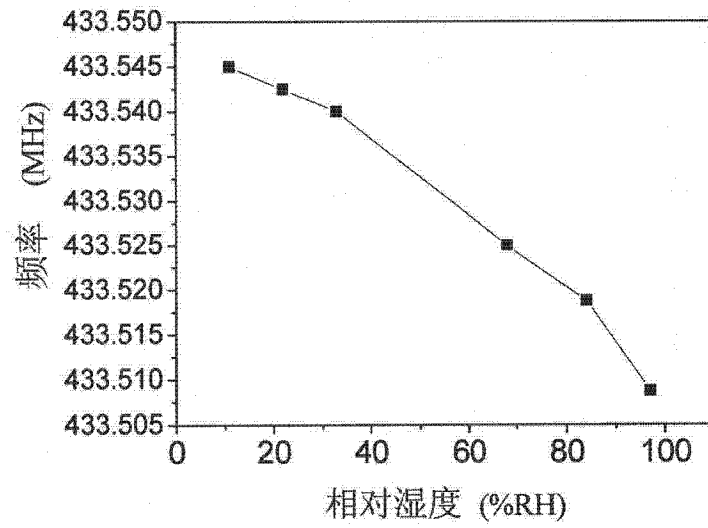


图 2

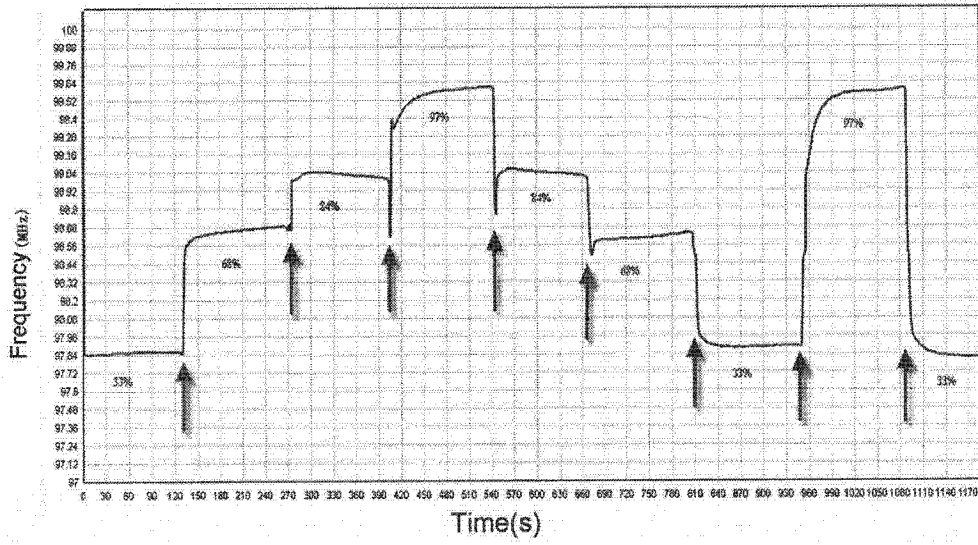


图 3