



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109137105 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201811050691.0

D06M 101/38(2006.01)

(22)申请日 2018.09.10

A61B 5/00(2006.01)

(71)申请人 中原工学院

地址 451191 河南省郑州市新郑双湖经济  
技术开发区淮河路1号

(72)发明人 何建新 齐琨 周玉嫚 邵伟力  
崔世忠 刘凡 胡宝继 佑晓露  
南楠 孙显强

(74)专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限  
公司 41125

代理人 郑园 李宣宣

(51)Int.Cl.

D01D 5/30(2006.01)

D01D 5/00(2006.01)

D06M 13/228(2006.01)

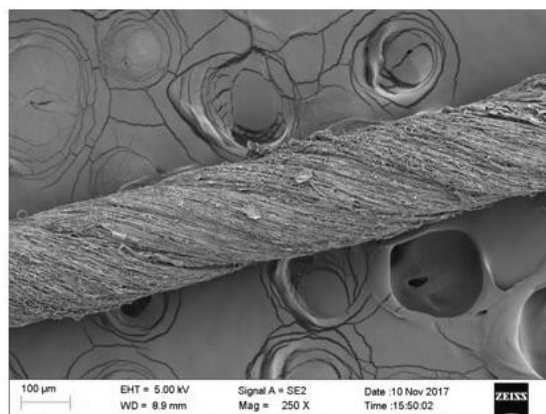
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

### (54)发明名称

一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸  
多功能传感器及其制备方法

### (57)摘要

本发明公开了一种基于石墨烯纳米纤维纱的高灵敏柔性可拉伸的多功能传感器,解决的技术问题是随着柔性传感器向微型化、智能化、网络化和多功能化的方向发展,制备同时测量多个参数的多功能传感器仍然是个挑战,本发明包括传感元素、柔性基体和导线,所述的传感元素为单层氧化石墨烯,所述的柔性基体为弹性聚氨酯纳米纤维,弹性聚氨酯纳米纤维通过共轭静电纺丝包裹在石墨烯上得到纳米纤维纱,纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中还原得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱,柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端与导线连接。本发明利用共轭静电纺纳米纤维纺纱技术制备基于石墨烯纳米纤维纱的具有多力传感和温敏性能于一体的可拉伸的多功能传感器。



1. 一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,其特征在于:包括传感元素、柔性基体和导线,所述的传感元素为石墨烯,所述的柔性基体为弹性聚氨酯纳米纤维,弹性聚氨酯纳米纤维和石墨烯通过共轭静电纺丝得到复合的纳米纤维纱,复合的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中还原得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱,柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端与导线连接。

2. 根据权利要求1所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,其特征在于:所述的弹性聚氨酯纳米纤维的直径100-500nm,所述聚氨酯的分子量大于等于90000。

3. 根据权利要求1所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,其特征在于:所述的石墨烯采用单层氧化石墨烯片,单层氧化石墨烯片的直径为20-50 $\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,其特征在于:所述的抗坏血酸溶液为抗坏血酸氢氧化钠水溶液,抗坏血酸的质量浓度为1-10 mg/mL,氢氧化钠的质量浓度为0.2-0.8 mg/mL。

5. 根据权利要求1所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,其特征在于:所述的导线为铜导线,铜导线的直径为0.1-5 mm。

6. 根据权利要求1所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,其特征在于:所述的性可拉伸多功能传感器的长度大于等于5 mm,纳米纤维纱的直径为100-240 $\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,其特征在于包括以下步骤:(1)制备纺丝溶液:将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:(1-0.1)配置混合溶剂,将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中,常温下磁力搅拌5-12 h得到质量分数为5-20%聚氨酯纺丝溶液;

(2)将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中,常温下超声分散5-24 h得到均匀的质量浓度为0.04-0.2 mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液;

(3)搭建共轭静电纺纱装置,将步骤(1)所得的聚氨酯纺丝溶液通过注射泵分别通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2,将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1,制备连续复合的纳米纤维纱;

(4)将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中,超声分散0.5-4 h得到均匀的抗坏血酸溶液,抗坏血酸的质量浓度为1-10 mg/mL,氢氧化钠的质量浓度为0.2-0.8 mg/mL;将步骤(3)中所得的复合的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中,在40-80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行18-36 h的还原反应,取出放在20-80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥3-10 min,得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱;

(5)将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极,然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在柔性导电石墨烯纳米纤维纱的表面,涂布完成后置于真空干燥箱1-60 min,在30-90 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中固化0.5-8 h,得到基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器。

8. 根据权利要求7所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的聚氨酯的分子量为90000-200000。

9. 根据权利要求7所述的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述的静电纺丝电压为15-24 kV,聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流量比为1:15-3,金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为40-60 cm,喷丝针头与金属喇叭

喇叭的垂直距离为4-8 cm,喷丝针头与金属喇叭的水平距离为3-5 cm,正负针头间的距离13-17.5 cm,卷绕速度30-60 mm/min。

## 一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及柔性传感器制备的可穿戴电子皮肤领域,具体涉及一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器及其制备方法,应用于人体健康和全范围运动的实时监测。

### 背景技术

[0002] 近年来,通过模仿人体皮肤在温度、湿度、压力等方面优异的传感功能来制备可穿戴电子皮肤,可穿戴电子皮肤在软体机器人和人工智能等领域受到越来越多的关注。传感器作为核心部件之一,将影响可穿戴电子皮肤的功能设计与未来发展。柔性可穿戴传感器具有轻薄便携、电学性能优异和集成度高等特点,使其成为最受关注的电学传感器之一。随着科技的发展,对被测量信息的范围、灵敏度和稳定情况等各性能参数的期望值和理想化要求逐步提高。而传统的基于金属和半导体的传感器,由于材料本身性能所限,难以进行弯曲或延展,一旦有较大变形将导致传感器受到严重破坏,相比之下,柔性可拉伸的传感器可以完全粘附在复杂和凹凸不平的表面上,可根据测量条件的要求任意布置,能够非常方便地对特殊环境与特殊信号进行精确快捷测量。目前,通常是在弹性基底上直接键合低杨氏模量的薄导电材料或者使用本身可拉伸的导体组装器件即由导电物质混合到弹性基体中来实现可穿戴传感器的拉伸性,柔性可穿戴电子传感器常用的导电材料有金纳米线、导电聚合物、碳纳米管和石墨烯等。石墨烯具有轻薄透明,优异的导电导热性和力学性能等特点。在传感技术、移动通讯、信息技术车等方面具有极其重要和广阔的应用前景。近年来柔性传感器相关的研究主要集中在将单一的物理变量(压力,剪切或应变)转换成电子信号的触觉传感器。随着柔性传感器向微型化、智能化、网络化和多功能化的方向发展,制备同时测量多个参数的多功能传感器仍然是个挑战。

[0003] 随着科学技术的发展,特别是纳米材料和纳米技术的研究不断深入,可穿戴传感器也展现出更为广阔的应用前景。静电纺是一种简单高效、最具有吸引力的纳米技术,微纳尺度的结构可以提升传感器的灵敏度。此外,纳米纤维纱中纤维沿轴取向可赋予材料独特的光学、电学、力学性能,因而有更高附加值的运用。近年来文献报道也证明,取向纳米纤维纱线作为一种新兴的纳米纤维材料,具有结晶度高、取向度好、抗拉强度大、易于编织等诸多优良特性,在航天、微电子、光电传输以及医学等特殊领域比传统的纳米纤维毡有更好的应用前景。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是随着柔性传感器向微型化、智能化、网络化和多功能化的方向发展,制备同时测量多个参数的多功能传感器仍然是个挑战,提供一种集多力传感和温敏性能于一体的柔性可拉伸的多功能纳米纤维纱传感器及其制备方法。本发明基于聚氨酯纳米纤维的弹性多孔结构和石墨烯优异的电学和力学性能,制备一种基于石墨烯纳

米纤维纱的高灵敏柔性可拉伸的多功能传感器。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用下述技术方案:一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,包括传感元素、柔性基体和导线,所述的传感元素为单层氧化石墨烯,所述的柔性基体为弹性聚氨酯纳米纤维,弹性聚氨酯纳米纤维通过共轭静电纺丝包裹在石墨烯上得到纳米纤维纱,纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中还原得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱,柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端与导线连接。通过在柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端连接铜导线得到集多力传感功能和温敏性能于一体的可拉伸的多功能纳米纤维传感器。三维多孔的纳米纤维支架的弹性结构和连续高效的石墨烯导电网络可以为应力应变传感提供更多的接触点和优异的电导率,并具有一定的变形空间和高效的载流子迁移网络,从而具备灵敏度高、响应速度快、可承受应变范围广、稳定性好的多力传感性能和温敏性能。

[0006] 所述的弹性聚氨酯纳米纤维的直径100-500nm,所述聚氨酯(PU)的分子量大于等于90000。

[0007] 所述的石墨烯为单层氧化石墨烯,单层氧化石墨烯片的直径为20-50 $\mu\text{m}$ 。

[0008] 所述的抗坏血酸溶液为抗坏血酸氢氧化钠水溶液,抗坏血酸的质量浓度为1-10 mg/mL,氢氧化钠的质量浓度为0.2-0.8 mg/mL。

[0009] 所述的导线为铜导线,铜导线的直径为0.1-5 mm。

[0010] 所述的性可拉伸多功能传感器的长度大于等于5 mm,纳米纤维纱的直径为100-240 $\mu\text{m}$ 。

[0011] 一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:(1)将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:(1-0.1)配置混合溶剂,将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中,常温下磁力搅拌5-12 h得到质量浓度为5-20%聚氨酯溶液;

(2)将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中,常温下超声分散5-24 h得到均匀的质量浓度为0.04-0.2 mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液;

(3)搭建共轭静电纺纱装置,将步骤(1)所得的聚氨酯溶液通过注射泵分别通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2,将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1,制备连续的纳米纤维纱线;共轭静电纺纱装置包括喷丝针头2、金属喇叭4、卷绕装置1、注射泵3和高压发生器5,两个正极喷丝针头P1、喷丝针头P2,和两个负极喷丝针头N1、喷丝针头N2位于金属喇叭4下方两侧,卷绕收集装置1位于金属喇叭4正下方。

[0012] (4)将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中,超声分散0.5-4 h得到均匀的抗坏血酸溶液,抗坏血酸的浓度为1-10 mg/mL,氢氧化钠的浓度为0.2-0.8 mg/mL;将步骤(3)中所得的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中,在40-80℃条件下进行18-36 h的还原反应,取出放在20-80℃烘箱中干燥3-10 min,得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱。

[0013] (5)将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极,然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在柔性导电石墨烯纳米纤维纱的表面,涂布完成后置于真空干燥箱1-60 min,在30-90℃烘箱中固化0.5-8 h,得到基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器。

[0014] 步骤(1)所述的聚氨酯的分子量为90000-200000。

[0015] 步骤(3)所述的静电纺丝电压为15-24 kV,聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流

量比为1:15-3,金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为40-60 cm,喷丝针头与金属喇叭的垂直距离为4-8 cm,喷丝针头与金属喇叭的水平距离为3-5 cm,正负针头间的距离13-17.5 cm,卷绕速度30-60 mm/min。

[0016] 步骤(5)液态聚二甲基硅氧烷的前聚物与固化剂的质量比为10:1,所述的固化剂为有机硅弹性体固化剂。

[0017] 本发明以单层氧化石墨烯作为传感元素,弹性聚氨酯纳米纤维作为柔性基体,利用共轭静电纺纳米纤维纺纱技术制备基于石墨烯纳米纤维纱的具有多力传感和温敏性能于一体的可拉伸的多功能传感器,并有望作为一种新型的可穿戴电子皮肤服务于未来机器人、义肢使用者和可穿戴设备。

[0018] 本发明制备的柔性可拉伸的多功能传感器具有以下优点:

(1)本发明利用简单的共轭静电纺纳米纤维纺纱技术和绿色还原剂还原氧化石墨烯,整个制作过程简便易操作,原理可靠,工艺简单,成本低廉,产率高,能耗低,对环境友好。

[0019] (2)本发明所制备的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器具有多力传感和温敏性能,同时具备超高的灵敏度、响应速度快、电导率高、可承受应变范围广、稳定性好等特点。

[0020] (3)本发明所制备的柔性可拉伸的多功能传感器可用于人体实时健康监测以及人体全范围运动的探测。

## 附图说明

[0021] 图1为共轭静电纺纱装置示意图;图中标号为:1卷绕装置、2喷头、3注射泵、4金属喇叭、5 高压发生器、51正极、52负极;

图2 石墨烯纳米纤维纱及石墨烯纳米纤维的SEM图片;

图3纱中取向纤维的SEM图片;

图4实施例1中不同拉伸应变下多功能传感器的灵敏度曲线图;

图5实施例1中多功能传感器的温敏性能-在不同温度条件下多功能传感器的电流响应曲线图;

图6实施例1中多功能传感器的表情识别性能曲线图。

## 具体实施方式

[0022] 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付出创造性劳动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。

[0023] 实施例1

一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:

(1)将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:0.3配置混合溶剂,将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中,常温下磁力搅拌6 h得到质量浓度为9%聚氨酯溶液;步骤(1)所述的聚氨酯的分子量为200000;

(2)将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中,常温下超声分散5h得到均匀的质量浓度为

0.04mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液；

(3) 按图1所示搭建共轭静电纺纱装置,将步骤(1)所得的聚氨酯溶液通过注射泵分别通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2,将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1,制备连续的纳米纤维纱线;共轭静电纺纱装置包括喷丝针头2、金属喇叭4、卷绕装置1、注射泵3和高压发生器5,两个正极喷丝针头P1、喷丝针头P2,和两个负极喷丝针头N1、喷丝针头N2位于金属喇叭4下方两侧,卷绕收集装置1位于金属喇叭4正下方;步骤(3)所述的静电纺丝电压为16 kV,聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流量比为1:15,金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为40 cm,喷丝针头与金属喇叭的垂直距离为4 cm,喷丝针头与金属喇叭的水平距离为3 cm,正负针头间的距离13 cm,卷绕速度30 mm/min。

[0024] (4) 将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中,超声分散0.5 h得到均匀的抗坏血酸溶液,抗坏血酸的浓度为1 mg/mL,氢氧化钠的浓度为0.2mg/mL;将步骤(3)中所得的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中,在40℃条件下进行36 h的还原反应,取出放在20℃烘箱中干燥10 min,得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱。

[0025] (5) 将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极,然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在纳米纤维膜的上下表面,涂布完成后置于真空干燥箱2 min,在30℃烘箱中固化8 h,得到基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器;液态聚二甲基硅氧烷的前聚物与固化剂的质量比为10:1。

[0026] 图2和图3所示石墨烯纳米纤维纱及石墨烯纳米纤维纱中取向纤维的SEM图片。可以看到纳米纤维纱中纤维取向性较好,纤维外面包覆有薄的柔性石墨烯片,纤维与纤维之间也有石墨烯片。图4实施例1中不同拉伸应变下多功能传感器的灵敏度。基于聚氨酯纳米纤维较高的弹性(>550%),我们制备的传感器可以拉伸至350%,由图可以看到,传感器同时具有在微小应变下的高灵敏度和宽的传感范围(0.1%-350%),这很大程度上扩展了传感器在日常生活中的应用,尤其是作为一个全范围人体运动的传感器。图5所示为实施例1中传感器在热水40度和冰水条件下的电流响应曲线,可以看到传感器对温度变化具有快响应速度且电流响应很稳定。图6所示为实施例1中多功能传感器的表情识别性能。制备的多功能传感器由于具有柔软可拉伸的特性和对于拉伸、弯曲以及温度的高灵敏稳定的响应使其具有现实和潜在应用的多种功能,因此我们将这个石墨烯纳米纤维纱做成可穿戴传感器并成功的探测全范围的人类运动,从微小的语音识别,表情识别,脉搏监测到剧烈的人体运动如手指弯曲等。

[0027] 实施例2

一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:0.5配置混合溶剂,将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中,常温下磁力搅拌8 h得到质量浓度为12%聚氨酯溶液;步骤(1)所述的聚氨酯的分子量为180000;

(2) 将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中,常温下超声分散10h得到均匀的质量浓度为0.1mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液;

(3) 按图1所示搭建共轭静电纺纱装置,将步骤(1)所得的聚氨酯溶液通过注射泵分别

通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2,将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1,制备连续的纳米纤维纱线;共轭静电纺纱装置包括喷丝针头2、金属喇叭4、卷绕装置1、注射泵3和高压发生器5,两个正极喷丝针头P1、喷丝针头P2,和两个负极喷丝针头N1、喷丝针头N2位于金属喇叭4下方两侧,卷绕收集装置1位于金属喇叭4正下方;步骤(3)所述的静电纺丝电压为18kV,聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流量比为1:85,金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为45 cm,喷丝针头与金属喇叭的垂直距离为4.5 cm,喷丝针头与金属喇叭的水平距离为3.5 cm,正负针头间的距离14 cm,卷绕速度35 mm/min。

[0028] (4)将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中,超声分散1h得到均匀的抗坏血酸溶液,抗坏血酸的浓度为3 mg/mL,氢氧化钠的浓度为0.4mg/mL;将步骤(3)中所得的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中,在60℃条件下进行30h的还原反应,取出放在30℃烘箱中干燥10 min,得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱。

[0029] (5)将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极,然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在纳米纤维膜的上下表面,涂布完成后置于真空干燥箱5 min,在40℃烘箱中固化6h,得到基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器;液态聚二甲基硅氧烷的前聚物与固化剂的质量比为10:1。

### [0030] 实施例3

一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:

(1)将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:0.8配置混合溶剂,将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中,常温下磁力搅拌10 h得到质量浓度为15%聚氨酯溶液;步骤(1)所述的聚氨酯的分子量为150000;

(2)将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中,常温下超声分散12h得到均匀的质量浓度为0.15mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液;

(3)按图1所示搭建共轭静电纺纱装置,将步骤(1)所得的聚氨酯溶液通过注射泵分别通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2,将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1,制备连续的纳米纤维纱线;共轭静电纺纱装置包括喷丝针头2、金属喇叭4、卷绕装置1、注射泵3和高压发生器5,两个正极喷丝针头P1、喷丝针头P2,和两个负极喷丝针头N1、喷丝针头N2位于金属喇叭4下方两侧,卷绕收集装置1位于金属喇叭4正下方;步骤(3)所述的静电纺丝电压为20kV,聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流量比为1:5,金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为48 cm,喷丝针头与金属喇叭的垂直距离为5 cm,喷丝针头与金属喇叭的水平距离为4 cm,正负针头间的距离14.5 cm,卷绕速度40 mm/min。

[0031] (4)将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中,超声分散1.5 h得到均匀的抗坏血酸溶液,抗坏血酸的浓度为5 mg/mL,氢氧化钠的浓度为0.5mg/mL;将步骤(3)中所得的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中,在80℃条件下进行24 h的还原反应,取出放在60℃烘箱中干燥5 min,得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱。

[0032] (5)将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极,然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在柔性导电石墨烯纳米纤维纱表面,涂布完成后置于真空干燥箱8 min,在60℃烘箱中固化4 h,得到基



于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器;液态聚二甲基硅氧烷的前聚物与固化剂的质量比为10:1。

#### [0033] 实施例4

一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:

(1)将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:1配置混合溶剂,将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中,常温下磁力搅拌12 h得到质量浓度为18%聚氨酯溶液;步骤(1)所述的聚氨酯的分子量为90000;

(2)将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中,常温下超声分散24h得到均匀的质量浓度为0.2mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液;

(3)按图1所示搭建共轭静电纺纱装置,将步骤(1)所得的聚氨酯溶液通过注射泵分别通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2,将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1,制备连续的纳米纤维纱线;共轭静电纺纱装置包括喷丝针头2、金属喇叭4、卷绕装置1、注射泵3和高压发生器5,两个正极喷丝针头P1、喷丝针头P2,和两个负极喷丝针头N1、喷丝针头N2位于金属喇叭4下方两侧,卷绕收集装置1位于金属喇叭4正下方;步骤(3)所述的静电纺丝电压为24 kV,聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流量比为1:3,金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为60 cm,喷丝针头与金属喇叭的垂直距离为6 cm,喷丝针头与金属喇叭的水平距离为5 cm,正负针头间的距离17.5 cm,卷绕速度60 mm/min。

[0034] (4)将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中,超声分散4h得到均匀的抗坏血酸溶液,抗坏血酸的浓度为10 mg/mL,氢氧化钠的浓度为0.8mg/mL;将步骤(3)中所得的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中,在80℃条件下进行18h的还原反应,取出放在80℃烘箱中干燥3 min,得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱。

[0035] (5)将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极,然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在柔性导电石墨烯纳米纤维纱的表面,涂布完成后置于真空干燥箱60 min,在90℃烘箱中固化0.5h,得到基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器;液态聚二甲基硅氧烷的前聚物与固化剂的质量比为10:1。

#### [0036] 实施例5

一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,包括传感元素、柔性基体和导线,所述的传感元素为单层氧化石墨烯,所述的柔性基体为弹性聚氨酯纳米纤维,弹性聚氨酯纳米纤维通过共轭静电纺丝包裹在石墨烯上得到纳米纤维纱,纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中还原得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱,柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端与导线连接。通过在柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端连接铜导线得到集多力传感功能和温敏性能于一体的可拉伸的多功能纳米纤维传感器。三维多孔的纳米纤维支架的弹性结构和连续高效的石墨烯导电网络可以为应力应变传感提供更多的接触点和优异的电导率,并具有较大的变形空间和高效的载流子迁移网络,从而具备灵敏度高、响应速度快、可承受应变范围广、稳定性好的多力传感性能和温敏性能。所述的弹性聚氨酯纳米纤维的直径100-500nm,所述聚氨酯(PU)的分子量大于等于90000。所述的石墨烯为单层氧化石墨烯,单层氧化石墨烯片的直径为20-50μm。

[0037] 所述的导线为铜导线,铜导线的直径为5 mm。所述的性可拉伸多功能传感器的长

度大于等于5 mm,纳米纤维纱的直径为240 $\mu\text{m}$ 。

[0038] 一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,包括以下步骤:(1)将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:1配置混合溶剂,将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中,常温下磁力搅拌12 h得到质量浓度为20%聚氨酯溶液;所述的聚氨酯的分子量为90000-200000;

(2)将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中,常温下超声分散24 h得到均匀的质量浓度为0.2 mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液;

(3)搭建共轭静电纺纱装置,将步骤(1)所得的聚氨酯溶液通过注射泵分别通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2,将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1,制备连续的纳米纤维纱线;共轭静电纺纱装置包括喷丝针头2、金属喇叭4、卷绕装置1、注射泵3和高压发生器5,两个正极喷丝针头P1、喷丝针头P2,和两个负极喷丝针头N1、喷丝针头N2位于金属喇叭4下方两侧,卷绕收集装置1位于金属喇叭4正下方;所述的静电纺丝电压为24 kV,聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流量比为1: 3,金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为60 cm,喷丝针头与金属喇叭的垂直距离为8 cm,喷丝针头与金属喇叭的水平距离为5 cm,正负针头间的距离17.5 cm,卷绕速度60 mm/min。

[0039] (4)将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中,超声分散4 h得到均匀的抗坏血酸溶液,抗坏血酸的浓度为10 mg/mL,氢氧化钠的浓度为0.8 mg/mL;将步骤(3)中所得的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中,在80℃条件下进行36 h的还原反应,取出放在80℃烘箱中干燥10 min,得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱。

[0040] (5)将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极,然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在柔性导电石墨烯纳米纤维纱的表面,涂布完成后置于真空干燥箱60 min,在90℃烘箱中固化8 h,得到基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器。液态聚二甲基硅氧烷的前聚物与固化剂的质量比为10:1。

#### [0041] 实施例6

一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器,包括传感元素、柔性基体和导线,所述的传感元素为单层氧化石墨烯,所述的柔性基体为弹性聚氨酯纳米纤维,弹性聚氨酯纳米纤维通过共轭静电纺丝包裹在石墨烯上得到纳米纤维纱,纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中还原得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱,柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端与导线连接。通过在柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端连接铜导线得到集多力传感功能和温敏性能于一体的可拉伸的多功能纳米纤维传感器。三维多孔的纳米纤维支架的弹性结构和连续高效的石墨烯导电网络可以为应力应变传感提供更多的接触点和优异的电导率,并具有较大的变形空间和高效的载流子迁移网络,从而具备灵敏度高、响应速度快、可承受应变范围广、稳定性好的多力传感性能和温敏性能。所述的弹性聚氨酯纳米纤维的直径500nm,所述聚氨酯(PU)的分子量大于等于90000。所述的石墨烯为单层氧化石墨烯,单层氧化石墨烯片的直径为50 $\mu\text{m}$ 。

[0042] 所述的导线为铜导线,铜导线的直径为0.1 mm。所述的性可拉伸多功能传感器的长度大于等于5 mm,纳米纤维纱的直径为100 $\mu\text{m}$ 。

[0043] 一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器的制备方法,包括以下步

骤：(1)将二甲基甲酰胺和四氢呋喃按照质量比1:1配置混合溶剂，将聚氨酯颗粒加入混合溶剂中，常温下磁力搅拌5 h得到质量浓度为5%聚氨酯溶液；所述的聚氨酯的分子量为90000-200000；

(2)将氧化石墨烯粉末溶于无水乙醇中，常温下超声分散5 h得到均匀的质量浓度为0.04 mg mL<sup>-1</sup>氧化石墨烯分散液；

(3)搭建共轭静电纺纱装置，将步骤(1)所得的聚氨酯溶液通过注射泵分别通入到喷丝针头P1和喷丝针头N2，将步骤(2)所得的氧化石墨烯分散液通过注射泵分别通入到喷丝针头P2和喷丝针头N1，制备连续的纳米纤维纱线；共轭静电纺纱装置包括喷丝针头2、金属喇叭4、卷绕装置1、注射泵3和高压发生器5，两个正极喷丝针头P1、喷丝针头P2，和两个负极喷丝针头N1、喷丝针头N2位于金属喇叭4下方两侧，卷绕收集装置1位于金属喇叭4正下方；所述的静电纺丝电压为15 kV，聚氨酯溶液和氧化石墨烯分散液的流量比为1:15，金属喇叭与卷绕装置的垂直距离为40 cm，喷丝针头与金属喇叭的垂直距离为4 cm，喷丝针头与金属喇叭的水平距离为3 cm，正负针头间的距离13 cm，卷绕速度30 mm/min。

[0044] (4)将抗坏血酸粉末加入到氢氧化钠水溶液中，超声分散0.5 h得到均匀的抗坏血酸溶液，抗坏血酸的浓度为1-10 mg/mL，氢氧化钠的浓度为0.2 mg/mL；将步骤(3)中所得的纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中，在40℃条件下进行18 h的还原反应，取出放在20℃烘箱中干燥3 min，得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱。

[0045] (5)将两根铜导线用导电银膏和铜箔胶带固定在步骤(4)制得的柔性导电石墨烯纳米纤维纱的两端形成传感器的两个电极，然后将液态聚二甲基硅氧烷涂布在柔性导电石墨烯纳米纤维纱的表面，涂布完成后置于真空干燥箱1 min，在30℃烘箱中固化0.5 h，得到基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器。液态聚二甲基硅氧烷的前聚物与固化剂的质量比为10:1。

[0046] 因此，本发明制备的基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器，其以三维弹性多孔的静电纺纳米纤维作为柔性基体和以石墨烯作为传感元素，可用于压力、拉伸和弯曲等多重力学刺激和温度等环境刺激的检测，并具有灵敏度高、响应速度快、可承受应变和温度范围广、稳定性好等特点。在人体监测系统中，不仅能够实时监测脉搏、心跳、肌肉群震动等人体健康生理指标，而且能够探测人体的全范围运动包括面部表情、大小关节的运动。此外，制作工艺简便、原理可靠、成本低廉、操作简便、产率高和环境友好，有利于向大规模商业化方向发展。

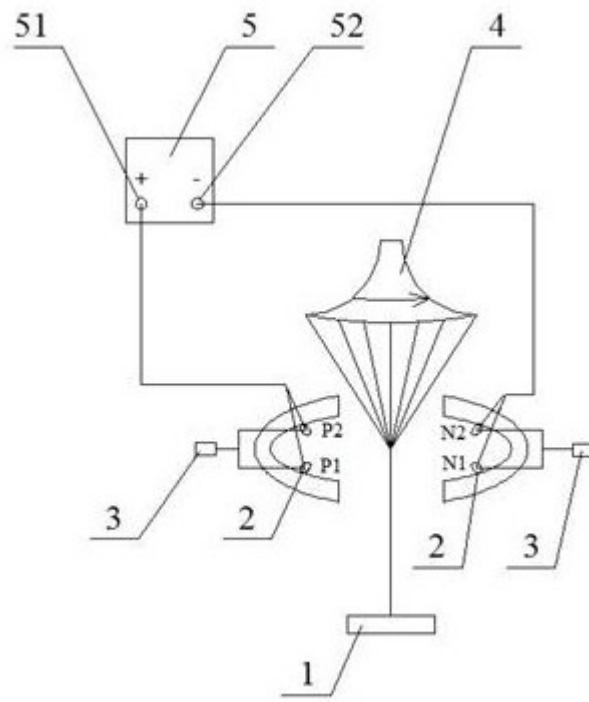


图1

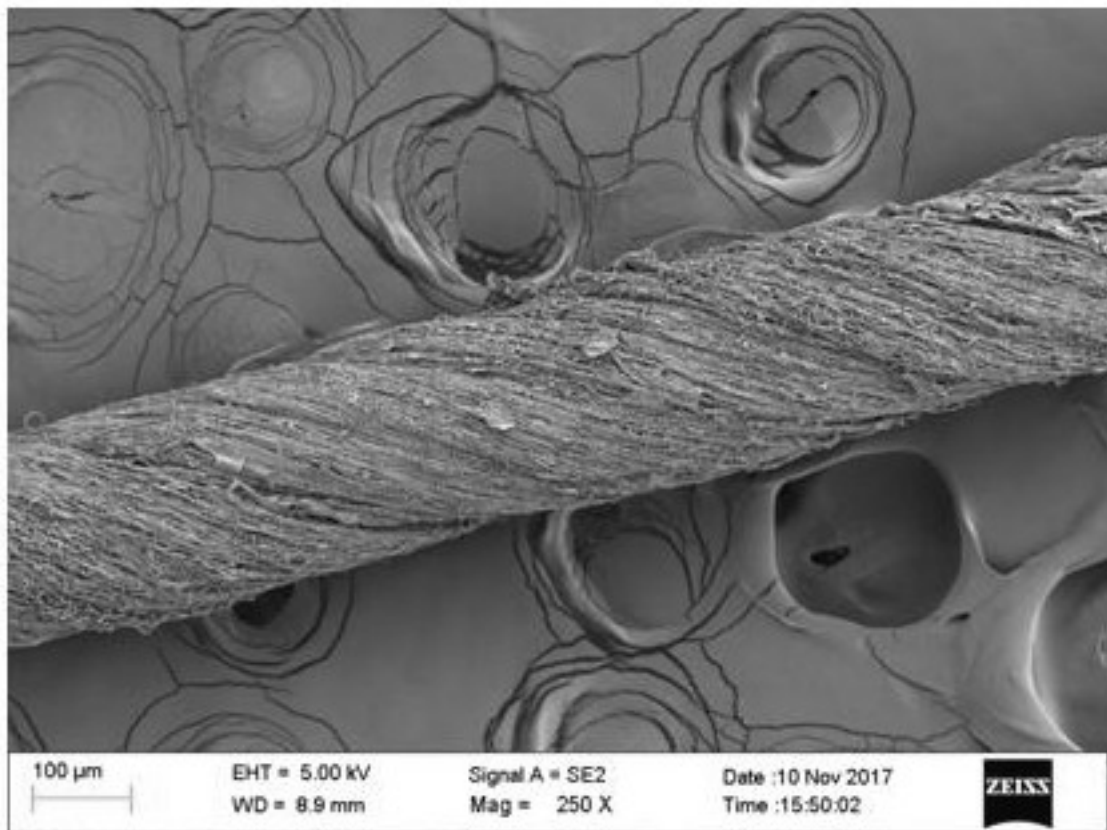


图2

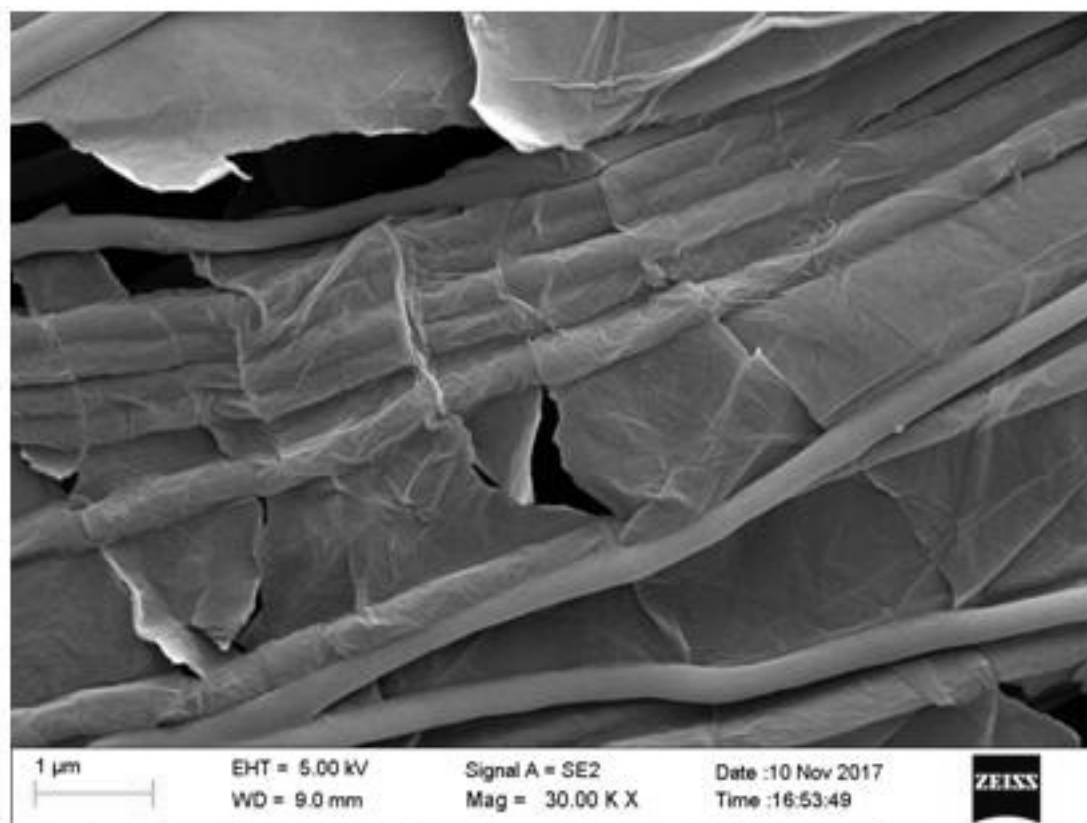


图3

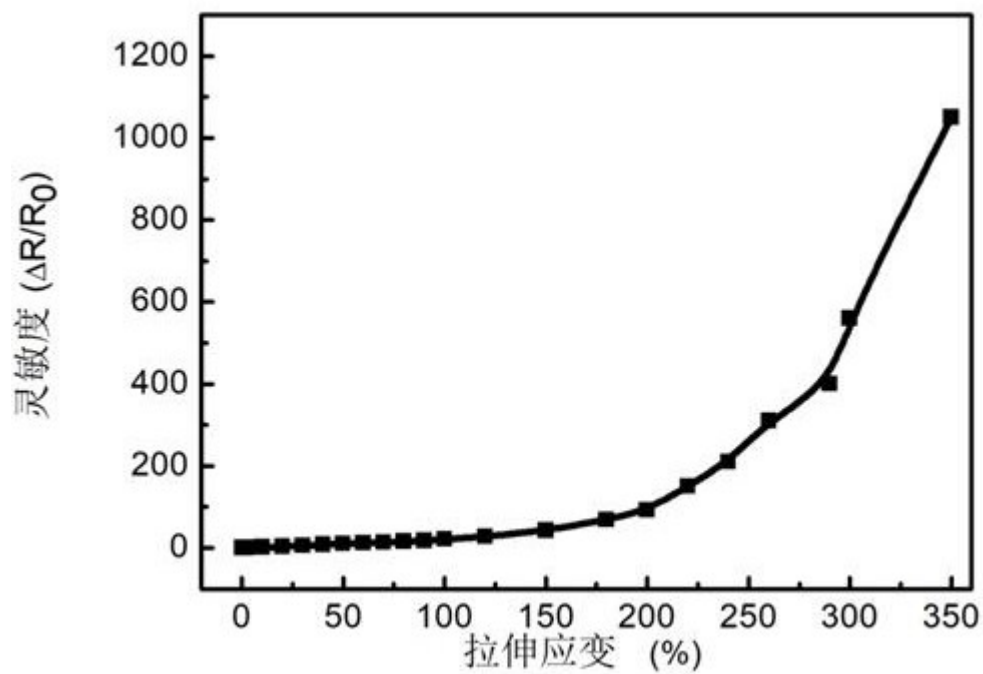


图4

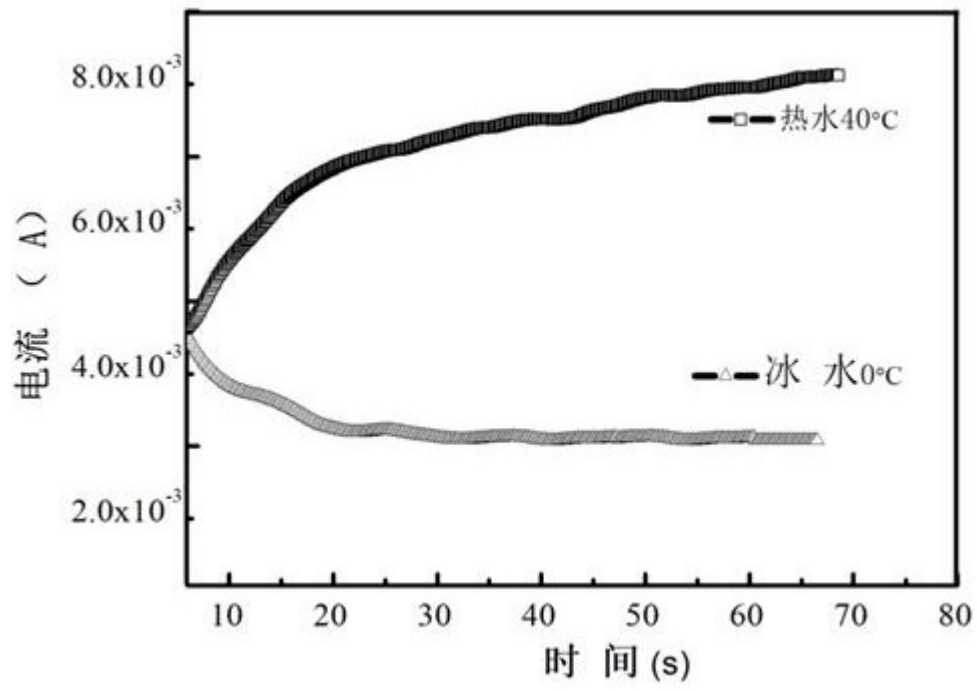


图5

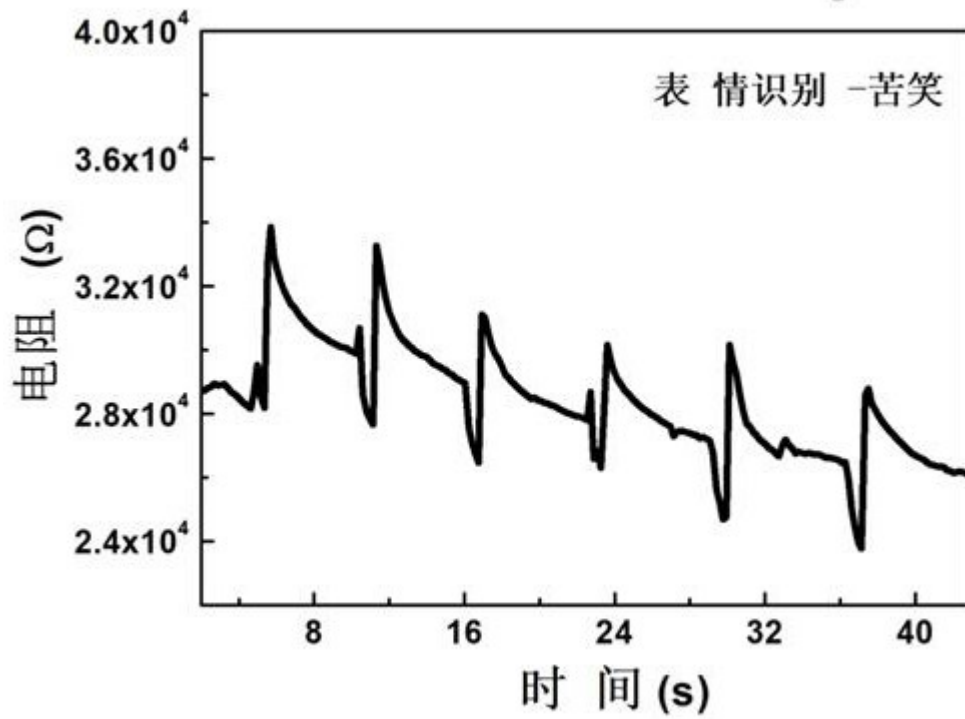
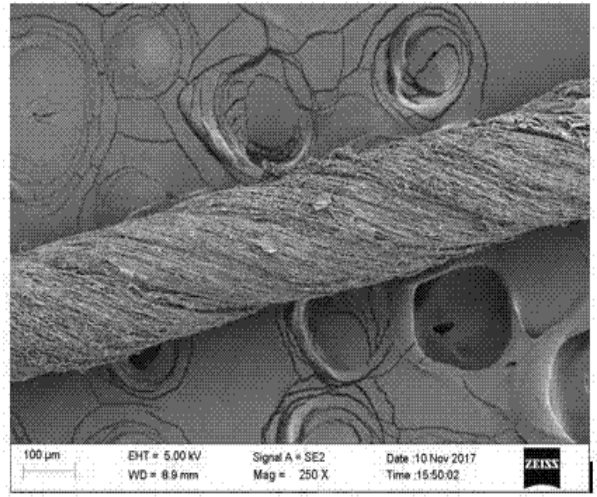


图6

专利名称(译)	一种基于石墨烯纳米纤维纱的柔性可拉伸多功能传感器及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN109137105A</a>	公开(公告)日	2019-01-04
申请号	CN201811050691.0	申请日	2018-09-10
[标]申请(专利权)人(译)	中原工学院		
申请(专利权)人(译)	中原工学院		
当前申请(专利权)人(译)	中原工学院		
[标]发明人	何建新 齐琨 周玉嫚 邵伟力 崔世忠 刘凡 胡宝继 佑晓露 南楠 孙显强		
发明人	何建新 齐琨 周玉嫚 邵伟力 崔世忠 刘凡 胡宝继 佑晓露 南楠 孙显强		
IPC分类号	D01D5/30 D01D5/00 D06M13/228 D06M101/38 A61B5/00		
CPC分类号	A61B5/0004 A61B5/0008 D01D5/003 D01D5/0069 D01D5/30 D06M13/228 D06M2101/38		
代理人(译)	郑园 李宣宣		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了一种基于石墨烯纳米纤维纱的高灵敏柔性可拉伸的多功能传感器，解决的技术问题是随着柔性传感器向微型化、智能化、网络化和多功能化的方向发展，制备同时测量多个参数的多功能传感器仍然是个挑战，本发明包括传感元素、柔性基体和导线，所述的传感元素为单层氧化石墨烯，所述的柔性基体为弹性聚氨酯纳米纤维，弹性聚氨酯纳米纤维通过共轭静电纺丝包裹在石墨烯上得到纳米纤维纱，纳米纤维纱浸渍于抗坏血酸溶液中还原得到柔性导电石墨烯纳米纤维纱，柔性导电石墨烯纳米纤维纱两端与导线连接。本发明利用共轭静电纺纳米纤维纺纱技术制备基于石墨烯纳米纤维纱的具有多力传感和温敏性能于一体的可拉伸的多功能传感器。



100  $\mu$ m EHT = 5.00 kV Signal A = SE2 Date: 10 Nov 2017  
WD = 8.9 mm Mag = 250 X Time: 15:50:02 ZEISS