



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110357088 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(21)申请号 201910768221.6

(22)申请日 2019.08.20

(71)申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街5625号

(72)发明人 由爱梅 张强

(74)专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理有限公司 22214

代理人 王莹

(51)Int.Cl.

C01B 32/198(2017.01)

G01H 11/08(2006.01)

A61B 5/02(2006.01)

A61B 5/00(2006.01)

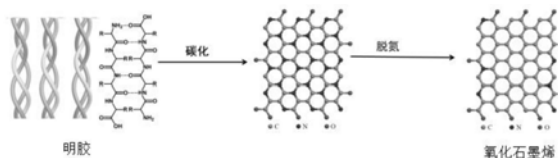
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法与应用

(57)摘要

本发明涉及一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法与应用,属于氧化石墨烯技术领域。解决了现有技术中制备氧化石墨烯的方法存在不安全因素、工艺流程复杂、成本高等技术问题。本发明的制备方法,先将明胶用溶剂溶解,过滤除去杂质,得到明胶溶液;然后将明胶溶液内的溶剂挥发,得到固定形态的明胶基质;再将固定形态的明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理,冷却至室温,得到氧化石墨烯。该制备方法以生物质为前驱体制备氧化石墨烯,原材料资源丰富、廉价易得、无污染且可再生,同时,该方法工艺安全可控、流程简单、易于操作。



1. 基于明胶制备氧化石墨烯的方法, 其特征在于, 步骤如下:

步骤一、将明胶用溶剂溶解, 过滤除去杂质, 得到明胶溶液, 将明胶溶液内的溶剂挥发, 得到固定形态的明胶基质;

步骤二、将步骤一得到的固定形态的明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理, 冷却至室温, 得到氧化石墨烯;

所述高温碳化处理的最高处理温度为200-1000℃。

2. 根据权利要求1所述的基于明胶制备氧化石墨烯的方法, 其特征在于, 所述步骤一中, 将明胶溶液内的溶剂挥发, 得到固定形态的明胶基质的方法为喷涂、棒涂、旋涂、静电纺丝、模具定型或丝网印刷。

3. 根据权利要求1所述的基于明胶制备氧化石墨烯的方法, 其特征在于, 所述步骤一中, 固定形态为薄膜状、立方体块状或圆柱体状。

4. 根据权利要求1所述的基于明胶制备氧化石墨烯的方法, 其特征在于, 所述步骤一中, 明胶为食用明胶、药用明胶、照相明胶、工业明胶中的一种或几种的混合; 溶剂为水、丙三醇、甲酸或乙酸中的一种或几种的混合; 溶剂溶解的条件为加热、搅拌、超声中的一种或几种的混合。

5. 根据权利要求1所述的基于明胶制备氧化石墨烯的方法, 其特征在于, 所述步骤二中, 惰性气氛为高纯氮气、高纯氩气中的一种或几种的混合; 高温碳化处理的过程中逐级升温, 且分阶段加热恒温; 高温碳化处理的升温速率为1-10℃/min; 高温碳化处理的处理时间为2-8h。

6. 权利要求1-5任何一项所述的基于明胶制备氧化石墨烯的方法制备的氧化石墨烯。

7. 权利要求6所述的氧化石墨烯在制备柔性可穿戴压力传感器中的应用, 其特征在于, 步骤如下:

步骤一、将明胶用溶剂溶解, 过滤除去杂质, 得到明胶溶液, 采用静电纺丝将明胶溶液沉积到铜箔表面, 挥发溶剂, 得到薄膜状明胶基质;

步骤二、将步骤一得到的薄膜状明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理, 冷却至室温, 得到氧化石墨烯-铜箔复合薄膜;

步骤三、将聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷固化剂混合均匀, 得到的混合溶液涂覆到步骤二得到的氧化石墨烯-铜箔复合薄膜的氧化石墨烯的表面, 然后在恒温箱中进行加热固化处理, 得到聚二甲基硅氧烷-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜;

步骤四、将步骤三得到的聚二甲基硅氧烷-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜置于过硫酸盐溶液中浸泡除去铜箔, 取出后用去离子水清洗, 得到氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜;

步骤五、将两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面相对贴合, 将两根铜导线的一端分别与两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面固定连接, 得到柔性可穿戴压力传感器。

8. 权利要求7所述的氧化石墨烯在制备柔性可穿戴压力传感器中的应用, 其特征在于, 所述步骤一中, 静电纺丝的电压为10-50KV, 明胶纺丝液在铜箔表面随机排布, 所得薄膜状明胶基质的厚度为100-1000nm。

9. 权利要求7所述的氧化石墨烯在制备柔性可穿戴压力传感器中的应用, 其特征在于, 所述步骤三中, 聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷固化剂的体积比为(1-10):1; 涂覆的混

合溶液的厚度为1-10mm;加热固化处理的温度为60-150℃,处理时间为1-4h。

10. 权利要求7所述的氧化石墨烯在制备柔性可穿戴压力传感器中的应用,其特征在于,所述步骤四中,过硫酸盐为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或几种的混合,过硫酸盐溶液的浓度为40-80wt%,浸泡时间为4-10h。

一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于氧化石墨烯技术领域,具体涉及一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法与应用。

背景技术

[0002] 石墨烯是一种二维碳纳米材料,具有优异的力学性能、电学性能、热学性能和光学性能,在透明导电薄膜、场发射晶体管、柔性电子器件、传感器和超级电容器等方面具有广阔的应用前景。氧化石墨烯作为石墨烯的衍生物与其有着相似的结构,由于其结构中存在含氧基团,使得氧化石墨烯具有较强的反应活性、良好的亲水性,在改善材料的力学、电学以及热学性能上有着较为突出的效果。现有技术中,制备氧化石墨烯的方法主要有Hummers法、改进的Hummers法、Brodie法、Staudenmaier法等。这些方法通常是以石墨或石墨烯作为制备原料,其中Brodie和Staudenmaier两种方法虽然氧化程度高,但反应过程中使用的氧化剂 $KClO_3$ 、发烟 HNO_3 存在不安全因素,同时会产生 ClO_2 、 NO_2 、 N_2O_4 等有害气体;Hummers法和改进的Hummers法存在工艺流程复杂,试剂用量大而导致成本高的问题。因此,开发一种反应条件温和、工艺流程简单的氧化石墨烯的制备方法非常具有实际价值。

[0003] 明胶是由动物皮肤、骨、肌腱等结缔组织中的胶原部分降解的产物,是一种无脂肪的高蛋白。明胶具有良好的生物降解性、生物相容性与组织相容性,资源丰富,价格低廉。以生物质为前驱体制备碳材料因其资源丰富、廉价易得、无污染且可再生等优点引起人们的广泛关注。迄今为止,已有将明胶作为前驱体在惰性气氛中碳化、活化来制备活性炭的报道(J.Mater.Chem.,2012年,22卷,19088页)。

发明内容

[0004] 有鉴于此,为解决现有技术中制备氧化石墨烯的方法存在不安全因素、工艺流程复杂、成本高等技术问题,本发明提供一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法与应用。

[0005] 本发明解决上述技术问题采取的技术方案如下。

[0006] 本发明提供一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法,步骤如下:

[0007] 步骤一、将明胶用溶剂溶解,过滤除去杂质,得到明胶溶液,将明胶溶液内的溶剂挥发,得到固定形态的明胶基质;

[0008] 步骤二、将步骤一得到的固定形态的明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理,冷却至室温,得到氧化石墨烯;

[0009] 所述高温碳化处理的最高处理温度为200-1000℃。

[0010] 优选的,所述步骤一中,将明胶溶液内的溶剂挥发,得到固定形态的明胶基质的方法为喷涂、棒涂、旋涂、静电纺丝、模具定型或丝网印刷。

[0011] 优选的,所述步骤一中,固定形态为薄膜状、立方体块状或圆柱体状。

[0012] 优选的,所述步骤一中,明胶为食用明胶、药用明胶、照相明胶、工业明胶中的一种或几种的混合。

- [0013] 优选的,所述步骤一中,溶剂为水、丙三醇、甲酸或乙酸中的一种或几种的混合。
- [0014] 优选的,所述步骤一中,溶剂溶解的条件为加热、搅拌、超声中的一种或几种的混合。
- [0015] 优选的,所述步骤二中,惰性气氛为高纯氮气、高纯氩气中的一种或几种的混合。
- [0016] 优选的,所述步骤二中,高温碳化处理逐级升温,分阶段加热恒温。
- [0017] 优选的,所述步骤二中,高温碳化处理的升温速率为1-10°C/min。
- [0018] 优选的,所述步骤二中,高温碳化处理的处理时间为2-8h。
- [0019] 本发明还提供上述基于明胶制备氧化石墨烯的方法制备的氧化石墨烯。
- [0020] 本发明还提供上述氧化石墨烯在制备柔性可穿戴压力传感器中的应用,步骤如下:
- [0021] 步骤一、将明胶用溶剂溶解,过滤除去杂质,得到明胶溶液,采用静电纺丝将明胶溶液沉积到铜箔表面,挥发溶剂,得到薄膜状明胶基质;
- [0022] 步骤二、将步骤一得到的薄膜状明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理,冷却至室温,得到氧化石墨烯-铜箔复合薄膜;
- [0023] 步骤三、将聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚二甲基硅氧烷固化剂混合均匀,得到的混合溶液涂覆到步骤二得到的氧化石墨烯-铜箔复合薄膜的氧化石墨烯的表面,然后在恒温箱中进行加热固化处理,得到聚二甲基硅氧烷-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜;
- [0024] 步骤四、将步骤三得到的聚二甲基硅氧烷-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜置于过硫酸盐溶液中浸泡除去铜箔,取出后用去离子水清洗,得到氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜;
- [0025] 步骤五、将两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面相对贴合,将两根铜导线的一端分别与两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面固定连接,得到柔性可穿戴压力传感器。
- [0026] 优选的,所述步骤一中,静电纺丝的电压为10-50KV,明胶纺丝液在铜箔表面随机排布,所得薄膜状明胶基质的厚度为100-1000nm。
- [0027] 优选的,所述步骤三中,聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷固化剂的体积比为(1-10):1。
- [0028] 优选的,所述步骤三中,涂覆的混合溶液的厚度为1-10mm。
- [0029] 优选的,所述步骤三中,加热固化处理的温度为60-150°C,处理时间为1-4h。
- [0030] 优选的,所述步骤四中,过硫酸盐为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或几种的混合,过硫酸盐溶液的浓度为40-80wt%,浸泡时间为4-10h。
- [0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0032] 1、本发明提供的基于明胶制备氧化石墨烯的方法,将明胶基质直接进行高温碳化处理即可得到氧化石墨烯,与现有制备氧化石墨烯的方法相比,本发明的方法以生物质为前驱体制备氧化石墨烯,原材料资源丰富、廉价易得、无污染且可再生,同时,该方法工艺安全可控、流程简单、易于操作。
- [0033] 2、本发明利用明胶的可纺性,采用静电纺丝技术得到的薄膜状明胶基质,薄膜状明胶基质经过高温碳化处理可以得到氧化石墨烯薄膜,该方法成本低,绿色环保,对环境友好且来源广泛,可以实现大规模生产制备,制备的薄膜状明胶基质厚度均匀可控,具有较高

的机械强度和抗拉伸性能,拉伸断裂应力可以达到35MPa,进而制备的氧化石墨烯薄膜比表面积高、厚度均匀可控,具有优异的柔性、导电性和生物相容性,导电率可以达到5.4S/m。

[0034] 3、本发明制备所得的氧化石墨烯薄膜可用于构筑柔性可穿戴器件,如同时兼具柔性、高导电性及高灵敏性的压阻式触觉传感器,柔性可穿戴压力传感器可以用于发声的识别、脉搏的监测以及心尖搏动图的测量,结构设计简单、成本低、灵敏度高、性能稳定,有望实现商品化。

附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本发明的技术方案,下面将对具体实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,对于本领域技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0036] 图1为本发明的氧化石墨烯的制备原理示意图。

[0037] 图2为本发明的柔性可穿戴压力传感器的制备流程示意图。

[0038] 图3中,(A)为实施例5的薄膜状明胶基质的SEM图,(B)为实施例5的薄膜状明胶基质(3cm×2.5cm×1mm)提拉600mL瓶装水的照片。

[0039] 图4中,(A)为实施例5的氧化石墨烯薄膜的拉曼光谱图,(B)为实施例5的氧化石墨烯薄膜的TEM图。

[0040] 图5中,(A)为实施例5的氧化石墨烯-PDMS复合薄膜的SEM截面图,(B)为实施例5的氧化石墨烯薄膜的电导率与碳化温度的关系图。

[0041] 图6为实施例5的柔性可穿戴压力传感器分别用于监测(A)喉咙发声(B)心脏的心尖搏动的人体生理信号的变化。

具体实施方式

[0042] 为了进一步理解本发明,下面结合具体实施方式对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0043] 本发明的基于明胶制备氧化石墨烯的方法,包括以下步骤:

[0044] 步骤一、明胶基质的准备

[0045] 将明胶用溶剂溶解,过滤除去杂质,得到明胶溶液,将明胶溶液的溶剂挥发掉,得到固定形态的明胶基质;

[0046] 步骤二、氧化石墨烯的制备

[0047] 将步骤一得到的固定形态的明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理,冷却至室温,得到氧化石墨烯(如图1所示,此过程经历明胶的碳化、脱氢和脱氮过程,最终得到氧化石墨烯)。

[0048] 上述技术方案,步骤一中,明胶为现有技术,可通过商购获得,没有特殊限制,优选为食用明胶、药用明胶、照相明胶、工业明胶中的一种或几种的混合;溶剂主要起溶解作用,在不改变明胶成分的基础上,只要能够实现溶解明胶作用的溶剂皆可实现,优选为水、丙三醇、甲酸或乙酸中的一种或几种的混合;溶解条件优选为加热、搅拌、超声中的一种或几种方法的混合;固定形态没有特殊限制,可以根据需要选择,优选为薄膜状、立方体块状或圆

柱体状；采用明胶溶液制备固定形态的明胶基质的方法可以为：喷涂、棒涂、旋涂、静电纺丝、模具定型、丝网印刷等，且固定形态的明胶基质可负载在基底上。

[0049] 上述技术方案，步骤二中，惰性气氛没有特殊限制，优选为高纯氮气、高纯氩气中的一种或几种的混合；高温碳化处理是处理过程是：将温度从室温升温，升至一定温度，恒温一段时间，本发明中高温碳化处理的最高处理温度为200-1000℃，处理时间为2-8h，优选最高处理温度为400-800℃，处理时间为3-6h，且优选高温碳化处理的过程中为逐级升温，分阶段加热恒温，优选高温碳化处理的升温速率为1-10℃/min。

[0050] 本发明还提供上述基于明胶制备氧化石墨烯的方法制备的氧化石墨烯。

[0051] 本发明还提供上述基于明胶制备氧化石墨烯的方法制备的氧化石墨烯。该氧化石墨烯的形态依据明胶基质的固定形态的不同而不同，如当明胶基质为薄膜状时，制备的为氧化石墨烯薄膜。且薄膜状明胶基质和氧化石墨烯薄膜具备突出的技术效果，薄膜状明胶基质厚度均匀可控，具有较高的机械强度和抗拉伸性能，拉伸断裂应力可以达到35MPa，进而制备的薄膜状氧化石墨烯比表面积高、厚度均匀可控，具有优异的柔性、导电性和生物相容性，导电率可以达到5.4S/m。

[0052] 本发明还提供上述氧化石墨烯在制备柔性可穿戴压力传感器中的应用，如图2所示，步骤如下：

[0053] 步骤一、将明胶用溶剂溶解，过滤除去杂质，得到明胶溶液，采用静电纺丝将明胶溶液纺丝并沉积到铜箔表面，挥发溶剂，得到薄膜状明胶基质；

[0054] 步骤二、将步骤一得到的薄膜状明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理，冷却至室温，得到氧化石墨烯-铜箔复合薄膜；

[0055] 步骤三、将聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚二甲基硅氧烷固化剂混合均匀，得到的混合溶液涂覆到步骤二得到的氧化石墨烯-铜箔复合薄膜的氧化石墨烯的表面，然后在恒温箱中进行加热固化处理，得到聚二甲基硅氧烷-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜；

[0056] 步骤四、将步骤三得到的聚二甲基硅氧烷-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜置于过硫酸盐溶液中浸泡除去铜箔，取出后用去离子水反复浸泡清洗，得到氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜；

[0057] 步骤五、将两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面相对贴合（只要有贴合位置即可，可以错位也可以对齐），将两根铜导线的一端分别与两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面固定连接，优选固定连接方式为导电胶粘接，得到柔性可穿戴压力传感器。

[0058] 上述技术方案中，步骤一和步骤二实质为氧化石墨烯薄膜的制备，其限制条件与上述氧化石墨烯制备的要求一致。步骤一中，静电纺丝的电压为10-50KV，明胶纺丝液在铜箔表面随机排布，所得薄膜状明胶基质的厚度为100-1000nm。步骤三中，聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷固化剂皆为现有技术，能够通过商购获得，一般购买时也是成套销售，优选聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷固化剂的体积比为(1-10):1。步骤三中，涂覆的混合溶液的厚度为1-10mm。步骤三中，加热固化处理的温度为60-150℃，处理时间为1-4h。步骤四中，过硫酸盐为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠中的一种或几种的混合，过硫酸盐溶液的浓度为40-80wt%，浸泡时间为4-10h。

[0059] 下面结合实施例对本发明作进一步详细描述。

[0060] 实施例1

[0061] 步骤一、称取2g明胶加入到5mL水中,加热并磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤处理后得明胶溶液,将明胶溶液转移到内腔为5mL的立方体的玻璃模具中,在烘箱中挥发掉溶剂,直接脱模得到立方体块状明胶基质;

[0062] 步骤二、将步骤一得到的立方体块状明胶基质置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以5°C/min的速率从室温逐渐升温到200°C,恒温1h,然后,以5°C/min的速率升温到400°C,恒温1h,最后,以5°C/min的速率升温到600°C,恒温1h,冷却至室温,即得到氧化石墨烯。

[0063] 实施例2

[0064] 步骤一、称取3g明胶加入到5mL甲酸中,磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤处理后得明胶溶液,将明胶溶液转移到内腔为圆柱体玻璃模具中,在烘箱中挥发掉溶剂,直接脱模得到圆柱体状明胶基质;

[0065] 步骤二、将步骤一得到的圆柱体状明胶基质置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以2°C/min的速率从室温逐渐升温到100°C,恒温1h,然后,以5°C/min的速率升温到500°C,恒温1h,最后,以10°C/min的速率升温到1000°C,恒温1h,冷却至室温,即得到氧化石墨烯。

[0066] 实施例3

[0067] 步骤一、称取1g明胶加入到5mL醋酸中,磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤后得到明胶溶液,将明胶溶液旋涂到铜箔表面,通风厨中挥发掉溶剂,即得到负载在铜箔表面的薄膜状明胶。

[0068] 步骤二、将步骤一得到的负载在铜箔表面的薄膜状明胶置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以5°C/min的速率从室温逐渐升温到100°C,恒温1h,然后,以2°C/min的速率升温到400°C,恒温1h,最后,以5°C/min的速率升温到800°C,恒温1h,冷却至室温,即得到负载在铜箔表面的氧化石墨烯薄膜。

[0069] 实施例4

[0070] 步骤一、称取1g明胶加入到8mL丙三醇中,磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤后得到明胶溶液,将明胶溶液喷涂到铜箔表面,通风厨中挥发掉溶剂,即得到负载在铜箔表面的薄膜状明胶。

[0071] 步骤二、将步骤一得到的负载在铜箔表面的薄膜状明胶置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以1°C/min的速率从室温逐渐升温到50°C,恒温1h,然后,以2°C/min的速率升温到100°C,恒温1h,最后,以5°C/min的速率升温到400°C,恒温2h,冷却至室温,即得到负载在铜箔表面的氧化石墨烯薄膜。

[0072] 实施例5

[0073] 步骤一、称取1g明胶加入到5mL醋酸中,磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤后得到明胶溶液,将明胶溶液转移到10mL注射器中,在15kV电压下通过静电纺丝在铜箔表面沉积厚度为200-300nm的薄膜状明胶基质;

[0074] 步骤二、将步骤一得到的薄膜状明胶基质置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以5°C/min的速率从室温逐渐升温到100°C,恒温1h,然后,以2°C/min的速率升温到400°C,恒温1h,最后,以5°C/min的速率升温到800°C,恒温1h,冷却至室温,即得到氧化石墨

烯-铜箔复合薄膜。

[0075] 步骤三、将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的主体和固化剂以体积比5:1混合均匀,得到的混合溶液涂覆到步骤二得到的氧化石墨烯-铜箔复合薄膜的氧化石墨烯的表面,控制PDMS薄膜的厚度在1-2mm,然后在60℃的恒温箱中进行PDMS的加热固化处理,时间是2h,得到PDMS-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜。将PDMS-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜置于浓度为40wt%的过硫酸钾溶液中浸泡4h除去铜箔,取出后用去离子水进行反复浸泡清洗处理,得到氧化石墨烯-PDMS复合薄膜。最后,取两组复合薄膜,将氧化石墨烯面相对贴合到一起,将两根铜导线的一端分别与两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面固定连接,得到最终的柔性可穿戴压力传感器。

[0076] 对实施例5的薄膜状明胶基质进行扫描电镜和抗拉伸性能表征,结果参见图3,图3中,(A)是薄膜状明胶基质的SEM图,从图(A)可以看出,该薄膜状明胶基质由多根明胶纤维组成;(B)是薄膜状明胶基质(3cm×2.5cm×1mm)提拉600mL瓶装水照片,从图(B)中可以看到,薄膜状明胶基质具有较高的机械强度和优异的抗拉伸性能,拉伸断裂应力可以达到35MPa。

[0077] 对实施例5的氧化石墨烯薄膜进行拉曼光谱和投射电镜表征,结果参见图4。图4中,(A)是氧化石墨烯薄膜的拉曼光谱图,从图中可以看出 1370cm^{-1} 和 1593cm^{-1} 位移的峰应归属于氧化石墨烯的D峰和G峰。煅烧温度为300℃样品的拉曼光谱图中没有观察到D峰和G峰,但随着煅烧温度的升高,D峰和G峰的波形越来越明显,说明高温煅烧有利于氧化石墨烯的形成。(B)是氧化石墨烯薄膜的TEM图,从图(B)可以看到,层间距为0.37nm,与文献报道的氧化石墨烯膜的层间距数值一致,证明薄膜状明胶基质经过高温煅烧后确实生成了氧化石墨烯薄膜。

[0078] 对实施例5的氧化石墨烯-PDMS薄膜进行扫描电镜和导电性能表征,结果参见图5。图5中,(A)是氧化石墨烯-PDMS复合薄膜的SEM截面图,从图中可以看到氧化石墨烯薄膜厚度均匀,(B)是氧化石墨烯薄膜的电导率与碳化温度的关系图,从图中可以看到碳化温度对氧化石墨烯薄膜的导电性能具有重要的影响,随着煅烧温度从400℃升高到800℃,电导率从0S/m逐渐增加到5.4S/m。

[0079] 对实施例5的柔性可穿戴传感器进行应用研究,分别用于发声的识别、脉搏的监测等人体生理信号的监测,结果参见图6。

[0080] 实施例6

[0081] 步骤一、称取2g明胶加入到5mL醋酸中,磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤后得到明胶溶液,将明胶溶液转移到10mL注射器中,在20kV电压下通过静电纺丝在铜箔表面沉积厚度为200-300nm的薄膜状明胶基质;

[0082] 步骤二、将步骤一得到的薄膜状明胶基质置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以5℃/min的速率从室温逐渐升温到150℃,恒温1h,然后,以5℃/min的速率升温到400℃,恒温1h,最后,以10℃/min的速率升温到800℃,恒温1h,冷却至室温,即得到氧化石墨烯-铜箔复合薄膜。

[0083] 步骤三、将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的主体和固化剂以体积比7:1混合均匀,得到的混合溶液涂覆到步骤二得到的氧化石墨烯-铜箔复合薄膜表面,控制PDMS薄膜的厚度在1-2mm,然后在60℃的恒温箱中进行PDMS的加热固化处理,时间是2h,得到PDMS-氧化石墨烯-

铜箔复合薄膜。将PDMS-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜置于浓度为40wt%的过硫酸铵溶液中浸泡4h除去铜箔,取出后用去离子水进行反复浸泡清洗处理,得到氧化石墨烯-PDMS复合薄膜。最后,取两组复合薄膜,将氧化石墨烯面相对贴合到一起,将两根铜导线的一端分别与两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面固定连接,得到最终的柔性可穿戴压力传感器。

[0084] 实施例7

[0085] 步骤一、称取1g明胶加入到5mL甲酸中,磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤后得到明胶溶液,将明胶溶液转移到10mL注射器中,在12kV电压下通过静电纺丝在铜箔表面沉积厚度为500-600nm的薄膜状明胶基质;

[0086] 步骤二、将步骤一得到的薄膜状明胶基质置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以5°C/min的速率从室温逐渐升温到100°C,恒温1h,然后,以2°C/min的速率升温到400°C,恒温1h,最后,以10°C/min的速率升温到800°C,恒温1h,冷却至室温,即得到氧化石墨烯-铜箔复合薄膜。

[0087] 步骤三、将聚二甲基硅氧烷(PDMS)的主体和固化剂以体积比2:1混合均匀,得到的混合溶液涂覆到步骤二得到的氧化石墨烯-铜箔复合薄膜的氧化石墨烯的表面,控制PDMS薄膜的厚度在4-5mm,然后在60°C的恒温箱中进行PDMS的加热固化处理,时间是4h,得到PDMS-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜。将PDMS-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜置于浓度为60wt%的过硫酸钠溶液中浸泡5h除去铜箔,取出后用去离子水进行反复浸泡清洗处理,得到氧化石墨烯-PDMS复合薄膜。最后,取两组复合薄膜,将氧化石墨烯面相对贴合到一起,将两根铜导线的一端分别与两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面固定连接,得到最终的柔性可穿戴压力传感器。

[0088] 实施例8

[0089] 步骤一、称取1g明胶加入到5mL醋酸中,磁力搅拌直至明胶完全溶解,过滤后得到明胶溶液,将明胶溶液转移到10mL注射器中,在50kV电压下通过静电纺丝在铜箔表面沉积厚度为900-1000nm的薄膜状明胶基质;

[0090] 步骤二、将步骤一得到的薄膜状明胶基质置于管式炉中,在氩气保护下进行煅烧,首先,以5°C/min的速率从室温逐渐升温到150°C,恒温1h,然后,以5°C/min的速率升温到400°C,恒温1.5h,最后,以10°C/min的速率升温到800°C,恒温1.5h,冷却至室温,即得到氧化石墨烯-铜箔复合薄膜。

[0091] 步骤三、将聚二甲基硅氧烷(PDMS)的主体和固化剂以体积比10:1混合均匀,得到的混合溶液涂覆到步骤二得到的氧化石墨烯-铜箔复合薄膜的氧化石墨烯的表面,控制PDMS薄膜的厚度在9-10mm,然后在150°C的恒温箱中进行PDMS的加热固化处理,时间是1h,得到PDMS-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜。将PDMS-氧化石墨烯-铜箔复合薄膜置于浓度为75wt%的过硫酸铵溶液中浸泡10h除去铜箔,取出后用去离子水进行反复浸泡清洗处理,得到氧化石墨烯-PDMS复合薄膜。最后,取两组复合薄膜,将氧化石墨烯面相对贴合到一起,将两根铜导线的一端分别与两片氧化石墨烯-聚二甲基硅氧烷复合薄膜的氧化石墨烯面固定连接,得到最终的柔性可穿戴压力传感器。

[0092] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的

一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

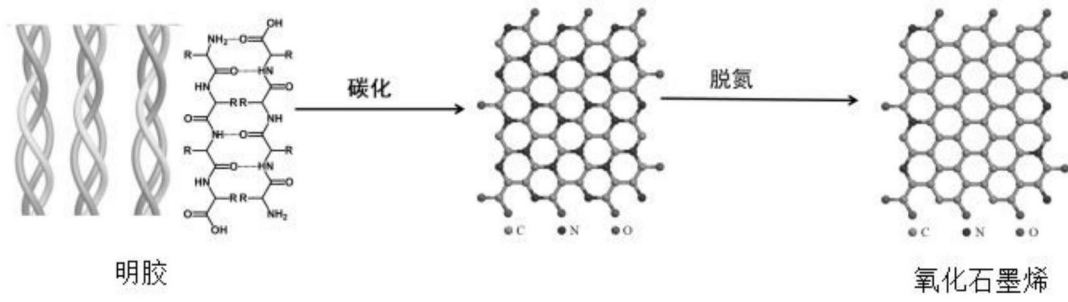


图1

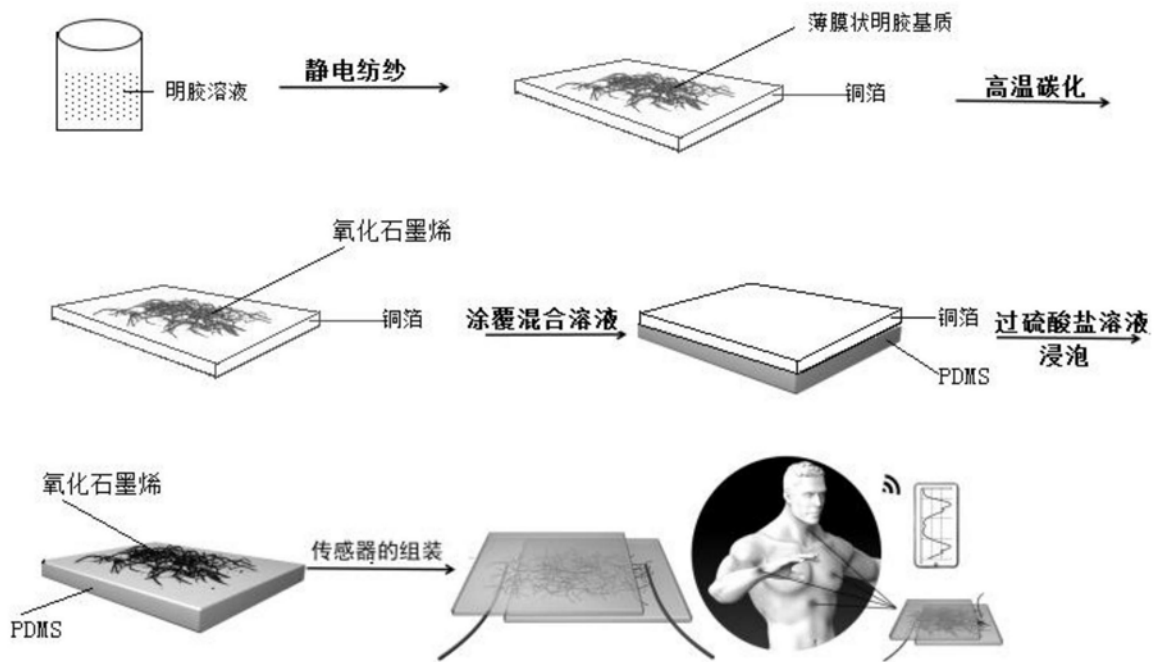


图2

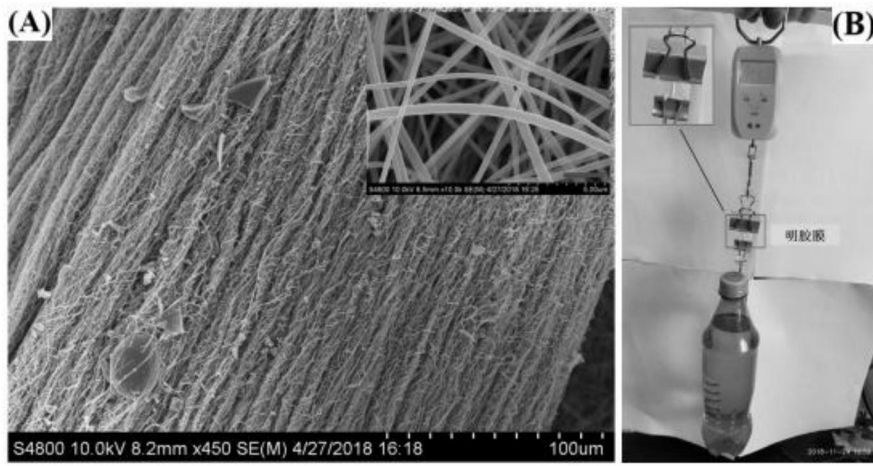


图3

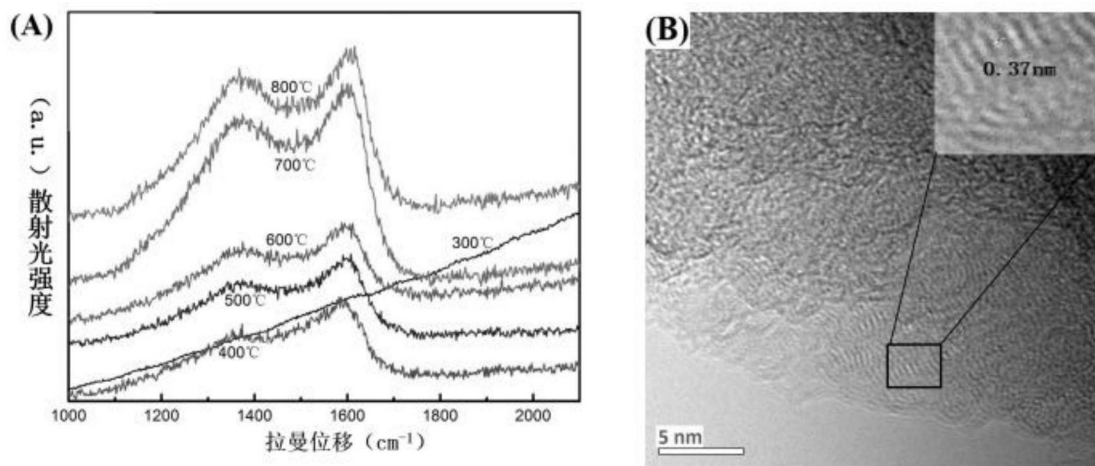


图4

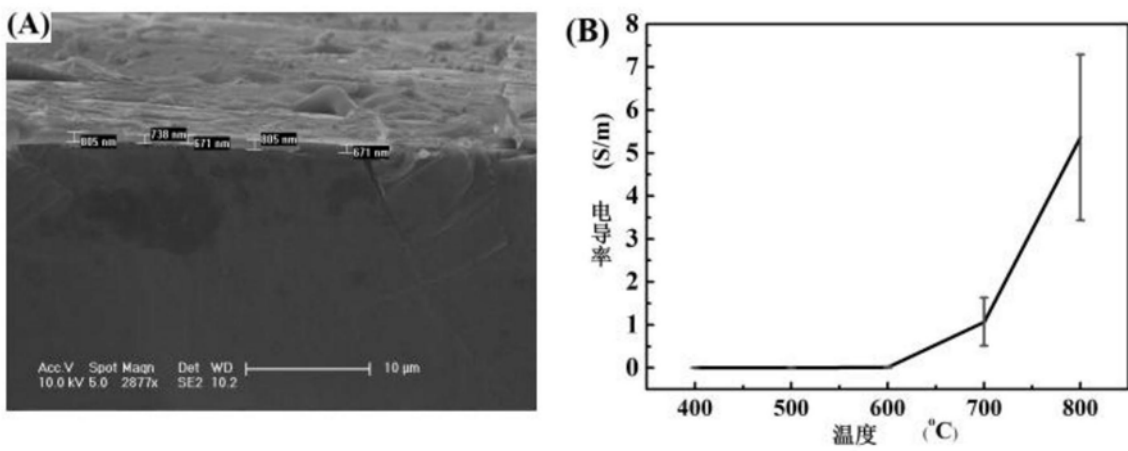


图5

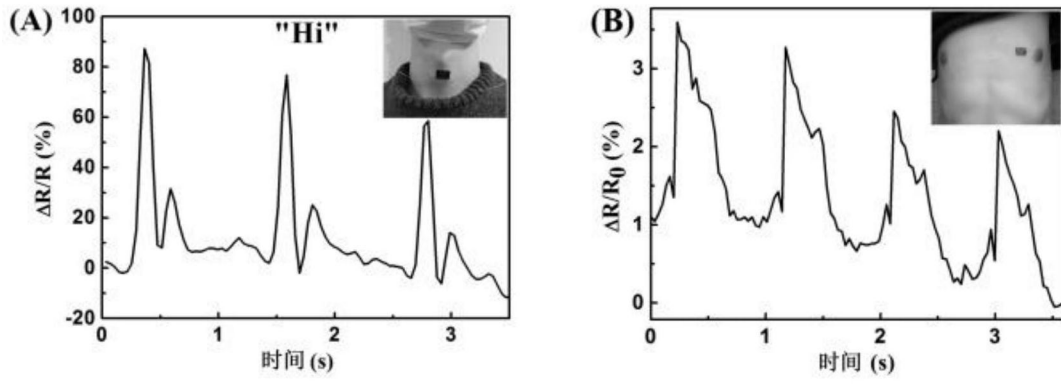


图6

专利名称(译)	一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法与应用		
公开(公告)号	CN110357088A	公开(公告)日	2019-10-22
申请号	CN201910768221.6	申请日	2019-08-20
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	由爱梅 张强		
发明人	由爱梅 张强		
IPC分类号	C01B32/198 G01H11/08 A61B5/02 A61B5/00		
CPC分类号	A61B5/02 A61B5/6802 A61B2562/02 C01B32/198 G01H11/08		
代理人(译)	王莹		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种基于明胶制备氧化石墨烯的方法与应用，属于氧化石墨烯技术领域。解决了现有技术中制备氧化石墨烯的方法存在不安全因素、工艺流程复杂、成本高等技术问题。本发明的制备方法，先将明胶用溶剂溶解，过滤除去杂质，得到明胶溶液；然后将明胶溶液内的溶剂挥发，得到固定形态的明胶基质；再将固定形态的明胶基质在惰性气体氛围保护下进行高温碳化处理，冷却至室温，得到氧化石墨烯。该制备方法以生物质为前驱体制备氧化石墨烯，原材料资源丰富、廉价易得、无污染且可再生，同时，该方法工艺安全可控、流程简单、易于操作。

