



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105583408 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201510976766. 8

(22) 申请日 2015. 12. 22

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发区  
白杨街道 2 号大街 928 号

(72) 发明人 刘爱萍 陆标 钱巍 吴化平  
王夏华 洪聪聪

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公  
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

B22F 9/24(2006. 01)

G01B 7/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

### (54) 发明名称

Cu 纳米线 - 还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的  
制备方法及应用

### (57) 摘要

本发明提供了一种 Cu 纳米线 - 还原氧化石墨烯 - PDMS 复合材料应变传感器的制备方法, 属还原氧化石墨烯复合材料传感器领域, 通过将铜纳米线加入含有抗坏血酸的氧化石墨烯中, 还原后得到 Cu 纳米线 - 还原氧化石墨烯水凝胶, 再经过洗涤、搅碎和抽滤成膜, 获得具有三维多孔形貌的 Cu 纳米线 - 还原氧化石墨烯薄膜。然后再浇注液态 PDMS 并真空抽滤除气泡, 70℃ 使液态 PDMS 交联固化, 最后获得 Cu 纳米线 - 还原氧化石墨烯 - PDMS 复合材料应变传感器。该复合薄膜具有比表面积大, 优良的导电性和机械性能, 并且该 Cu 纳米线 - 还原氧化石墨烯 - PDMS 复合材料制备方法条件温和, 简单易行, 工艺参数可控, 成本低廉, 可重复性高。

1. 一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的制备方法,其特征在于,步骤如下:

(1)向乙二醇中加入Cu纳米线、抗坏血酸和氧化石墨烯,使得Cu纳米线的浓度为0.1mg/mL-0.4mg/mL,抗坏血酸的浓度为2.0mg/mL,氧化石墨烯的浓度为1.0mg/mL;混合均匀后移至水热反应釜中,将其置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,再冷却至室温,得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶;

(2)将步骤1制备得到的Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶置于0.5wt%水合肼溶液中透析16h,再取出倒入去离子水中搅拌分散均匀,得到悬浮液,最后用砂芯过滤装置抽滤并干燥,得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中氧化石墨烯与抗坏血酸的质量比为1:2。

3. 一种权利要求1所述的方法制备的Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的应用,其特征在于,该应用为:将Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜用于制备应变传感器。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于,该应用具体为:将Cu纳米线-还原氧化石墨烯薄膜剪成2cm×0.5cm的长条,两端分别通过银胶与铜线连接作为电极,再用液态PDMS对薄膜进行浇注,真空抽滤除气泡,并置于70℃鼓风干燥箱中2h,使其交联固化,得到应变传感器。

## Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于还原氧化石墨烯复合材料传感器领域,尤其涉及一种使用Cu纳米线、还原氧化石墨烯和PDMS复合材料制备方法,以及用其制备应变传感器的方法。属于先进石墨烯复合材料传感器制备的技术领域。

### 背景技术

[0002] Cu作为人类最先发现并利用的金属元素之一,自然界储藏量大,价格低廉,其价格约为金的百分之一、银的十分之一。Cu纳米线作为一维纳米材料,不仅保留其它纳米材料的共性,还具有较大的长径比和比表面积,良好的导电、催化和机械性能。因此,Cu纳米线广泛应用于电子电路、化学催化和柔性导电器件等领域。

[0003] 石墨烯是一种由碳原子以 $sp^2$ 杂化轨道组成六角形呈蜂巢晶格的二维单层片状结构,具有透光率高、载流子迁移率高、良好的化学稳定性及其卓越的机械性能等优点。因此,石墨烯广泛用于电池、超级电容器和催化剂载体等领域并且也可以作为化学、生物传感器,用于可穿戴设备。但石墨烯一般通过繁琐、复杂且高成本的化学气相沉积法制备,不利于大规模推广应用。于是,大部分研究人员采用简单、高效的氧化还原法制备还原氧化石墨烯替代石墨烯,在保证其基本特性的基础上,降低生产成本和技术难度。

[0004] PDMS由于具有极好的弹性和生物相容性,广泛作为柔性电子器件的柔性衬体。此外,PDMS还具备高透光性,高灵敏度,以及极短的弛豫时间等优点,将其作为石墨烯或者还原氧化石墨烯的柔性衬体,做成应变传感器或者化学传感器,不仅能够充分发挥石墨烯与还原氧化石墨烯的优良性能还能提高器件的柔韧性,使传感器更符合实际应用。

[0005] 近年来,柔性可穿戴电容型和电阻型应变传感器受到研究人员的广泛关注。如碳纳米管薄膜/PDMS微阵列电容型应变传感器、三维石墨烯/PDMS电阻型应变传感器和银纳米线/PDMS电阻型应变传感器等。但电容型应变传感器不能承受较大应变,电阻型应变传感器灵敏度较低且应变检测范围较窄,制约其广泛应用于可穿戴设备。而我们充分利用Cu纳米线、三维还原氧化石墨烯和PDMS的优点,制备Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料并将其应用于电阻型应变传感器,具有灵敏度高和应变检测范围广等优点。此外,该材料和器件制备方法条件温和,简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高。因此,该Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料应变传感器作为可穿戴设备具有巨大的应用前景。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的制备方法及应用。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的制备方法,步骤如下:

[0008] (1)向乙二醇中加入Cu纳米线、抗坏血酸和氧化石墨烯,使得Cu纳米线的浓度为 $0.1\text{mg/mL}$ - $0.4\text{mg/mL}$ ,抗坏血酸的浓度为 $2.0\text{mg/mL}$ ,氧化石墨烯的浓度为 $1.0\text{mg/mL}$ ;混合均

匀后移至水热反应釜中,将其置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,再冷却至室温,得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶;

[0009] (2)将步骤1制备得到的Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶置于0.5wt%水合肼溶液中透析16h,再取出倒入去离子水中搅拌分散均匀,得到悬浮液,再用砂芯过滤装置抽滤并干燥,得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜。

[0010] 进一步地,步骤1中氧化石墨烯与抗坏血酸的质量比为1:2。

[0011] 一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的应用,该应用为:将Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜用于制备应变传感器。

[0012] 进一步地,该应用具体为:将Cu纳米线-还原氧化石墨烯薄膜剪成2cm×0.5cm的长条,两端分别通过银胶与铜线连接作为电极,再用液态PDMS对薄膜进行浇注,真空抽滤除气泡,并置于70℃鼓风干燥箱中2h,使其交联固化,得到应变传感器。

[0013] 本发明具有以下优点:Cu纳米线的加入使三维多孔还原氧化石墨烯具有更大的比表面积,更优的导电性和机械性能;以PDMS作为柔性衬体,使其在各种变形中性能保持稳定。该Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料制备方法条件温和,简单易行,工艺参数可控,成本低廉,可重复性高。该Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料应变传感器具有灵敏度高和应变检测范围广等优点,且可用于可穿戴设备。

## 附图说明

[0014] 图1为还原氧化石墨烯三维多孔薄膜和Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜示意图;

[0015] 图2为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的XRD图;

[0016] 图3为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的SEM图;

[0017] 图4为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料传感器的弯曲示意图。

[0018] 图5为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料传感器测屈肘运动示意图。

[0019] 图6为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料传感器测脉搏振动示意图。

## 具体实施方式

[0020] 本发明提供一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料应变传感器的制备方法,包括以下内容:

[0021] 氧化石墨烯的制备方法为:在冰水浴中缓慢将270mL浓硫酸/磷酸混酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_3\text{PO}_3=9:1$ ,V/V)滴加至装有2g天然石墨粉烧杯中并保持搅拌,随后缓慢加入12g高锰酸钾,混合均匀后,将烧杯转移至50℃水浴锅中反应12h。反应完毕后,将300mL冰水加入烧杯中,冷却至室温后,再滴加5mL 30%双氧水,得到亮黄色产物。最后将产物分别用盐酸、去离子水离心洗涤,直至pH=6,转速为8000rpm/min,最后冷冻干燥得到氧化石墨烯。

[0022] 铜纳米线的制备方法为:制备方法按照Y.Chang等人在Langmuir上公开的方法进行的(Y.Chang;M.L.Lye;H.C.Zeng;Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong

Copper Nanowires. Langmuir, 2005, 21, 3746-3748. )。具体为:配置15M的NaOH溶液,取20mL加入至单口烧瓶中并水浴加热至60℃,滴加1mL 0.1M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 至NaOH溶液中并剧烈搅拌,再依次加入0.17mL无水乙二胺、29μL质量分数为35%的 $\text{N}_2\text{H}_4$ 水溶液,搅45s后,静置反应90min。反应完毕后,将烧瓶放置在冰水浴中,冷却至10℃后,在溶液上方悬浮一层红棕色的产物,用滴管吸掉溶液,保留上层的红棕色产物,最后用水和乙醇混合溶液离心洗涤红棕色产物,离心转速6000rpm/min,离心时间10min,重复洗涤5次,真空干燥后得到Cu纳米线粉末。

#### [0023] 实施例1

[0024] 取一只50mL烧杯,量22mL乙二醇溶液,将5mg红棕色Cu纳米线倒入,搅拌、超声,反复多次,得到红棕色溶液,加入50mg抗坏血酸和3.1mL 8mg/mL氧化石墨烯,再进行搅拌、超声,直至氧化石墨烯分散均匀,然后将其移至水热反应釜中,将反应釜置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,最后将温度降至室温,就得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶。

[0025] 用去离子水将水热反应釜中的Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶冲洗4-5次,再将其倒入100mL烧杯中冲洗3-4次,目的是去除该凝胶表面的有机溶剂。然后将其置于500mL 0.5wt%水合肼溶液中透析16h,目的是去除该凝胶中的有机溶剂。最后再将其倒入150mL烧杯中,冲洗3次后用去离子水将其冲散,放到磁力搅拌器上搅拌均匀,并超声,直至获得小颗粒的、粒径均匀的黑色悬浮液,用砂芯过滤装置进行抽滤,得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯薄膜,进行冷冻干燥处理。

#### [0026] 实施例2

[0027] 取一只50mL烧杯,量22mL乙二醇溶液,将10mg红棕色Cu纳米线倒入,搅拌、超声,反复多次,得到红棕色溶液,加入50mg抗坏血酸和3.1mL 8mg/mL氧化石墨烯,再进行搅拌、超声,直至氧化石墨烯分散均匀,然后将其移至水热反应釜中,将反应釜置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,最后将温度降至室温,就得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶。

[0028] 用去离子水将水热反应釜中的Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶冲洗4-5次,再将其倒入100mL烧杯中冲洗3-4次。然后将其置于500mL 0.5wt%水合肼溶液中透析16h,最后再将其倒入150mL烧杯中,冲洗3次后用去离子水将其冲散,放到磁力搅拌器上搅拌均匀,并超声,直至获得小颗粒的、粒径均匀的黑色悬浮液,用砂芯过滤装置进行抽滤,得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯薄膜,进行冷冻干燥处理。

#### [0029] 实施例3

[0030] 取一只50mL烧杯,量22mL乙二醇溶液,将2.5mg红棕色Cu纳米线倒入,搅拌、超声,反复多次,得到红棕色溶液,加入50mg抗坏血酸和3.1mL 8mg/mL氧化石墨烯,再进行搅拌、超声,直至氧化石墨烯分散均匀,然后将其移至水热反应釜中,将反应釜置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,最后将温度降至室温,就得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶。

[0031] 用去离子水将水热反应釜中的Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶冲洗4-5次,再将其倒入100mL烧杯中冲洗3-4次。然后将其置于500mL 0.5wt%水合肼溶液中透析16h,最后再将其倒入150mL烧杯中,冲洗3次后用去离子水将其冲散,放到磁力搅拌器上搅拌均匀,并超声,直至获得小颗粒的、粒径均匀的黑色悬浮液,用砂芯过滤装置进行抽滤,得到Cu纳米线-还原氧化石墨烯薄膜,进行冷冻干燥处理。

#### [0032] 实施例4

[0033] 取一只50mL烧杯,量22mL乙二醇溶液,将3.1mL 8mg/mL氧化石墨烯和50mg抗坏血酸加入烧杯中,再进行搅拌、超声,反复多次,直至氧化石墨烯分散均匀,然后将其移至水热反应釜中,将反应釜置于120℃鼓风干燥箱中反应4h,最后将温度降至室温,就得到还原氧化石墨烯水凝胶。

[0034] 用去离子水将水热反应釜中的还原氧化石墨烯水凝胶冲洗4-5次,再将其倒入100mL烧杯中冲洗3-4次。然后将其置于500mL 0.5wt%水合肼溶液中透析16h,最后再将其倒入150mL烧杯中,冲洗3次后用去离子水将其冲散,放到磁力搅拌器上搅拌均匀,并超声,直至获得小颗粒的、粒径均匀的黑色悬浮液,用砂芯过滤装置进行抽滤,得到还原氧化石墨烯薄膜,进行冷冻干燥处理。

[0035] 经大量试验研究表明:(1)不加Cu纳米线时,抽滤出的还原氧化石墨烯薄膜表面有大量裂纹(如图1);加入Cu纳米线的量超过0.4mg/mL时,虽然应变传感器的导电性能提高,但Cu纳米线会在复合水凝胶中发生团聚,分布不均匀,导致应变传感器的机械性能和灵敏度降低。(2)氧化石墨烯与抗坏血酸的质量比小于0.5时,在水热反应中难以形成Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶;而氧化石墨烯与抗坏血酸的质量比大于0.5时,在水热反应中氧化石墨烯的还原程度过高,还原氧化石墨烯片与片之间 $\pi$ - $\pi$ 键作用剧烈,Cu纳米线-还原氧化石墨烯复合水凝胶孔隙率降低,致使难以抽滤成高质量薄膜,且薄膜表面出现大量裂纹。

[0036] 附图1为还原氧化石墨烯三维多孔薄膜和Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜示意图。其中,还原氧化石墨烯三维多孔薄膜表面有大量裂纹,而Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜表面平整。

[0037] 将实施例1中经冷冻干燥处理的Cu纳米线-还原氧化石墨烯薄膜从滤膜上剥离,剪出一个2cm×0.5cm的长条,分别在两端用银胶粘上铜线作为电极,再将其嵌入旋涂好的PDMS中,并在上层覆盖一层PDMS,静置10min,再将其抽真空,目的是去除气泡且使PDMS渗入Cu纳米线-还原氧化石墨烯的多孔结构中以提高应变传感器的机械性能。将去除气泡的Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料放到70℃的鼓风干燥箱中保温2h,就得到简易的应变传感器。

[0038] 附图2-图6为实施例1制备的应变传感器。

[0039] 图2为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的XRD图。Cu的峰与PDF卡片吻合,且未出现其他杂峰;24.5°处的峰为还原氧化石墨烯的衍射峰,说明氧化石墨烯被还原了。

[0040] 图3为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯三维多孔薄膜的SEM图。由于一维Cu纳米线的存在,使得三维多孔还原氧化石墨烯具有更大的比表面积,更优的导电和机械性能。

[0041] 图4为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料传感器的弯曲示意图。利用该应变传感器测量了不同弯曲角度下的电阻变化情况。

[0042] 图5和6为本发明制备一种Cu纳米线-还原氧化石墨烯-PDMS复合材料传感器测量人体运动的示意图。图5为屈肘运动时电阻的变化情况,图6为人体脉搏振动时电阻的变化情况,一次脉搏振动分为三个阶段,分别对应着P1、P2和P3,且从图中可以看出男性的P3阶段比女性的P3阶段明显。该应变传感器可用于可穿戴设备领域检测人体健康。

[0043] 上述实例用来解释说明本发明,然而并非限定本发明。在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

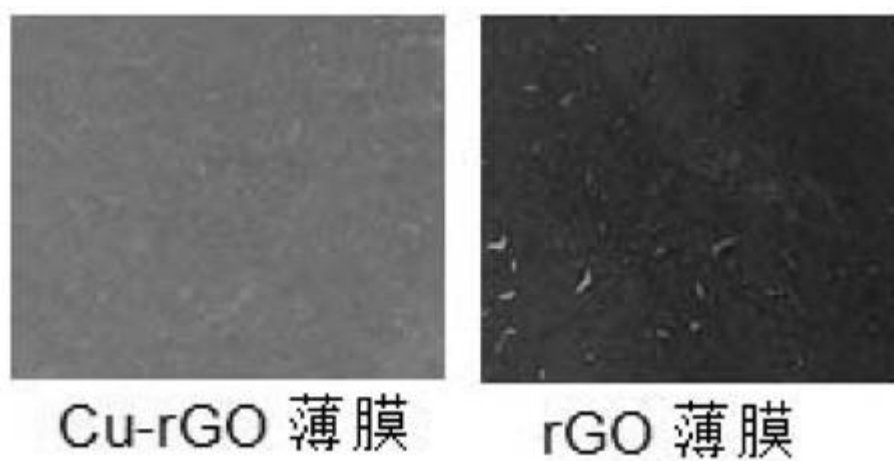


图1

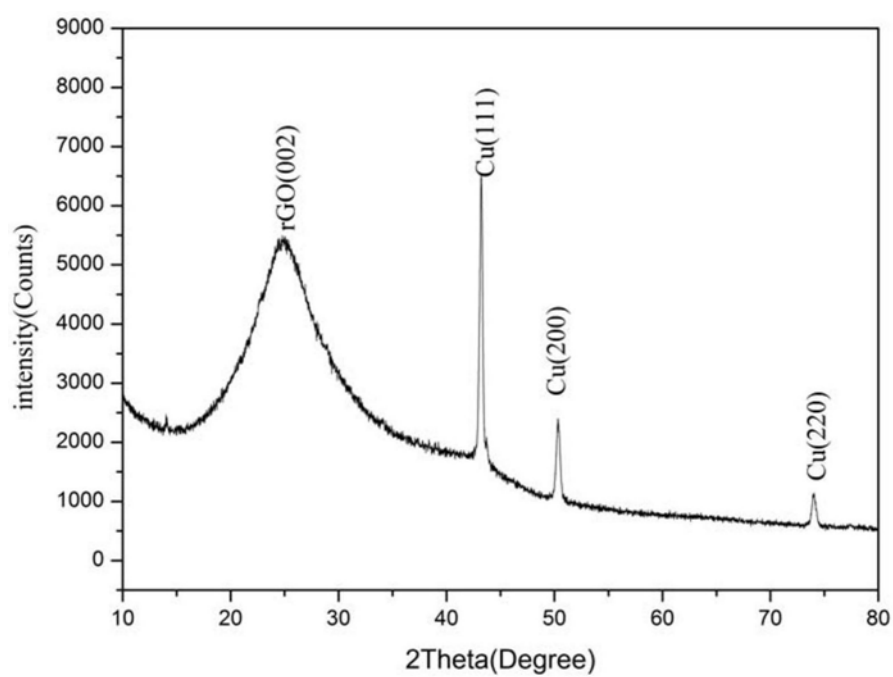


图2



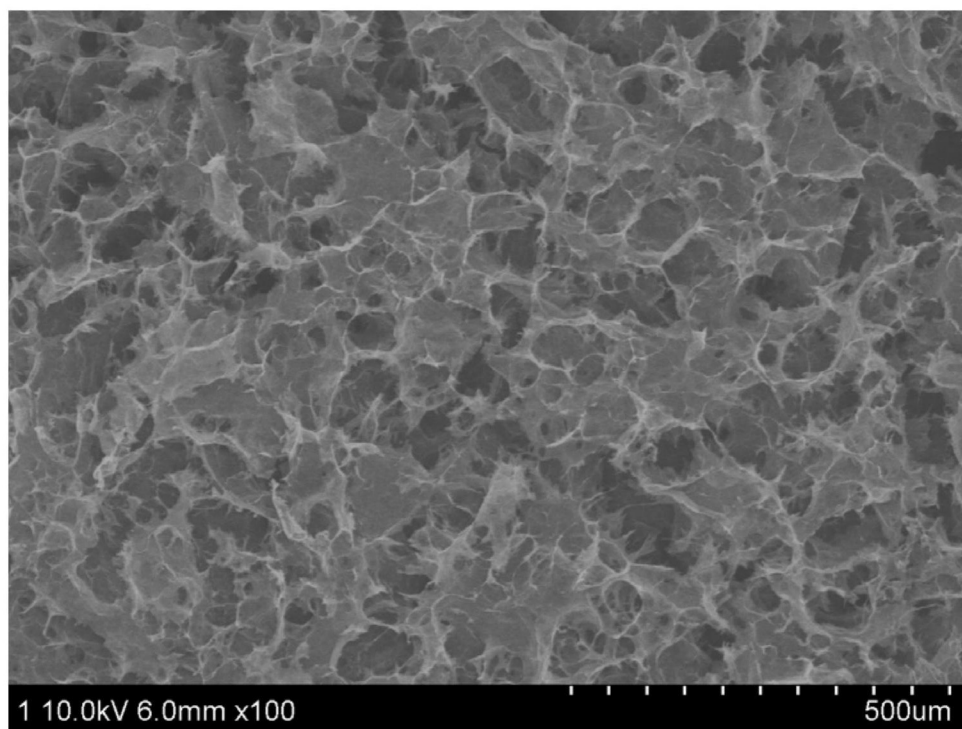


图3

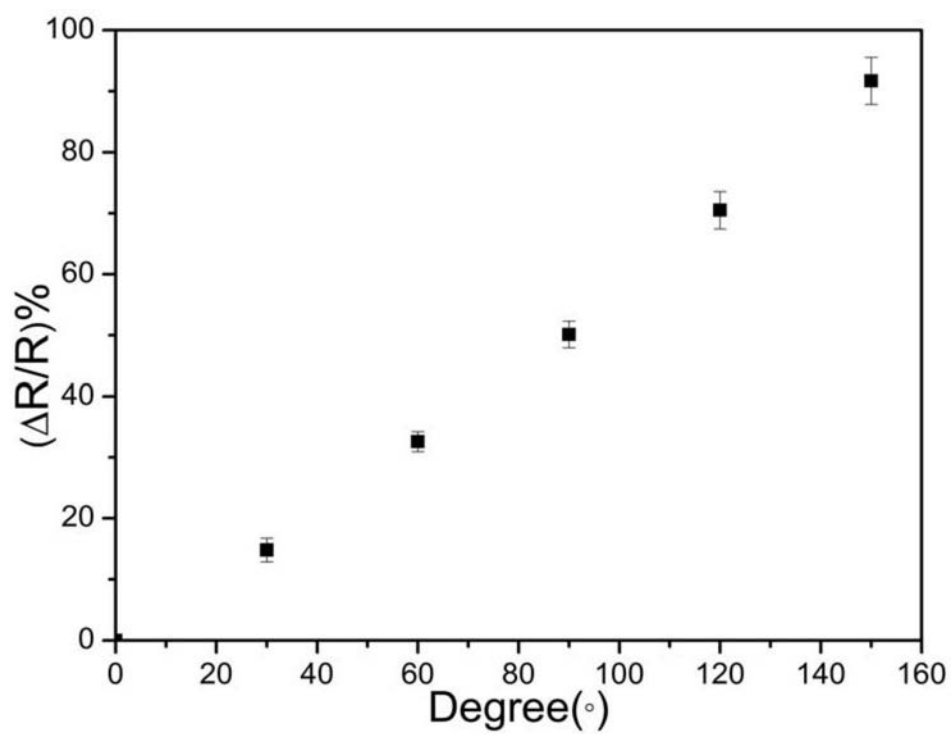


图4

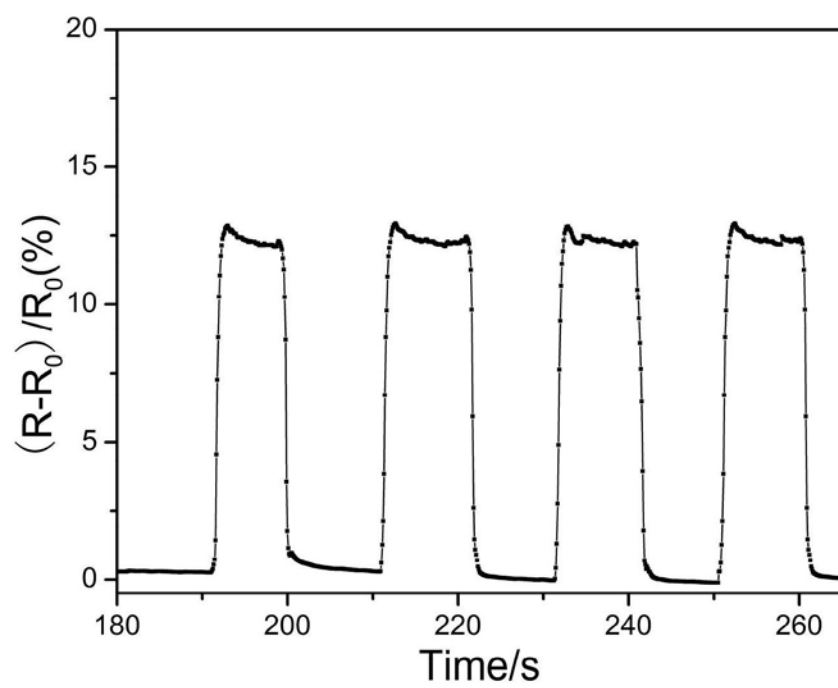


图5

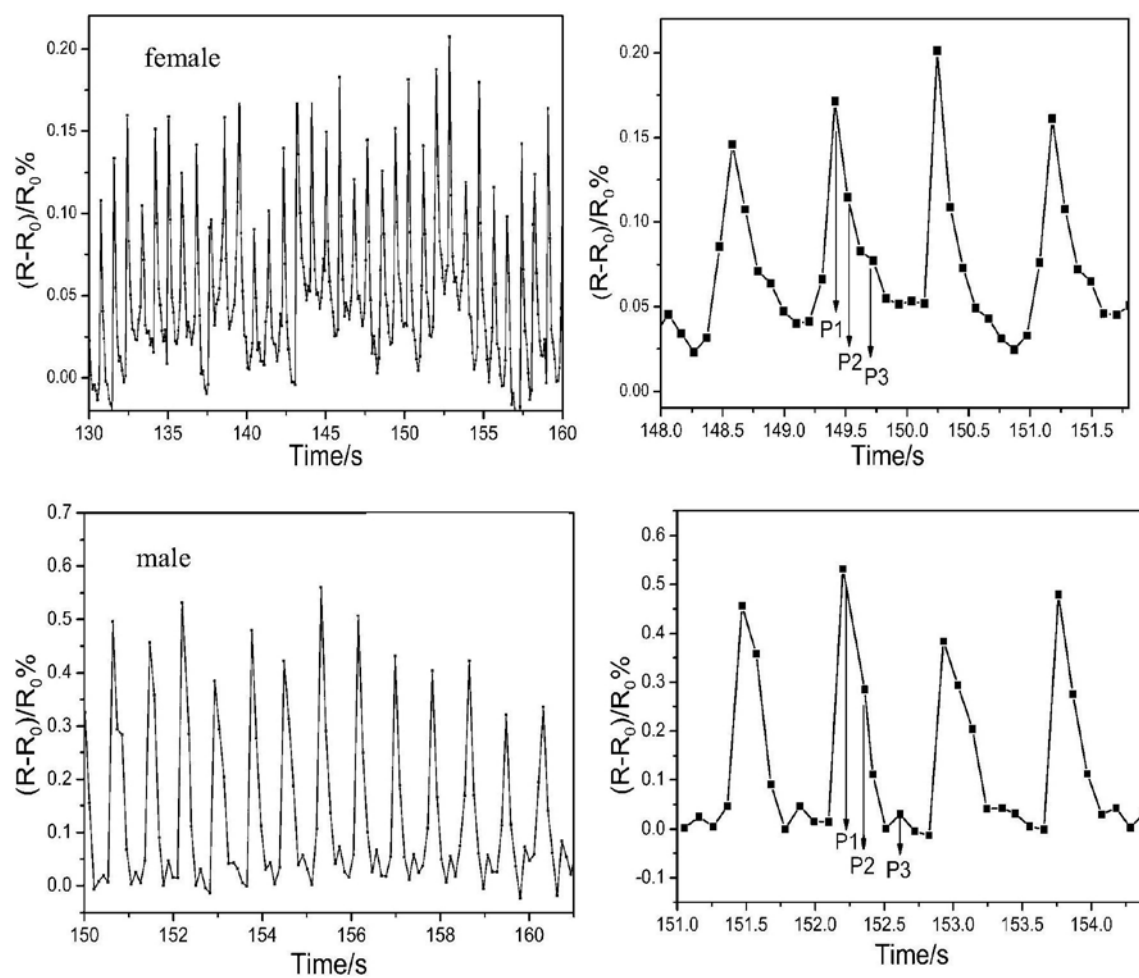


图6