



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113249876 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(21) 申请号 202110647100.3

(22) 申请日 2021.06.10

(71) 申请人 上海科技大学

地址 201210 上海市浦东新区华夏中路393号

(72) 发明人 凌盛杰 曹雷涛 任婧 刘强

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所(普通合伙) 31219

代理人 高燕 许亦琳

(51) Int. Cl.

D04H 1/728 (2012.01)

D01D 5/00 (2006.01)

D01F 4/00 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种离子导体材料及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明提供一种离子导体材料及其制备方法和用途,所述制备方法包括:以含有金属离子和丝蛋白的溶液为纺丝液,通过静电纺丝形成纳米纤维膜,所述静电纺丝过程中还采用气流以辅助喷丝。本发明提供一种的纳米纤维离子导体的制备方法中,使用气流对静电纺丝的射流进行辅助牵伸及纠正,从而实现直径均匀的离子导体材料的稳定连续制备。此外,通过本发明技术手段制备的离子导体材料内纳米纤维中的金属离子分布均匀,有利于提高离子导体材料的性能稳定性。

1. 一种离子导体材料的制备方法,其特征在于,包括:以含有金属离子和丝蛋白的溶液为纺丝液,通过静电纺丝形成纳米纤维膜,所述静电纺丝过程中还采用气流以辅助喷丝。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述金属离子为选自 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 的一种或者几种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述纺丝液中还添加有外加剂,所述外加剂选自石墨烯、氧化石墨烯、氮化硼、金属有机框架材料、共价有机骨架材料、纳米银颗粒、纳米铜颗粒中的一种或者几种。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述外加剂与丝蛋白的质量比为(0.1~100):100。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述溶液中的溶剂为选自水、乙醇、甲酸、乙酸和六氟异丙醇中的一种或者几种。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,用于提供金属离子的金属盐与丝蛋白的质量比为(0.1~100):100。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,静电纺丝时的工艺条件包括:电源电压为10~60kV,纺丝环境的温度为15~40℃,纺丝环境的相对湿度为20~80%,接收距离为10~70cm。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,气流压力为5psi~50psi,气流的运动方向为沿着纺丝喷头至纳米纤维接收面方向。

9. 一种如权利要求1~8任一项所述的制备方法形成的离子导体材料。

10. 一种如权利要求9所述的离子导体材料作为电子皮肤的用途。

一种离子导体材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种离子导体领域,特别是涉及一种离子导体及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 随着5G时代的来临以及柔性可穿戴技术的兴起,柔性电子器件作为可穿戴技术的核心材料而受到广泛的关注。

[0003] 可拉伸柔性电子器件在满足常规刚性电子器件所应具有的功能外,其还可适应电子设备在使用过程中的机械变形,使其在柔性电子皮肤领域表现出良好的应用潜力。基于纳米纤维的离子导体材料因具有柔性好、透气性优、贴附性好等特点,在人机交互以及舒适性人工皮肤方面具有良好的应用前景。

[0004] 当前制备离子导体纳米纤维/纳米纤维膜的方法大体有两种,第一种为通常为将已制备好的纳米纤维/纳米纤维膜浸渍在盐溶液中,这种方法存在离子渗透过程中分布不均匀的问题且后处理容易导致纤维形貌产生变化,从而致使材料的可用性变差。另一种方法为使用溶液纺丝方法,将盐离子与聚合物混合溶解,再经静电纺丝方法纺丝得到离子导体纳米纤维,然而这种方法存在很大的问题为:静电纺丝方法受到纺丝溶液导电性的影响很严重,当纺丝液中掺入导电离子后,其可纺性严重变差,具体表现为纺丝过程中射流抖动严重,从而致使纺丝液飞溅造成纤维膜疵点,目前采取的方法多为降低纺丝速度,因此含有导电离子的溶液使用静电纺丝方法制备时,其所得到的纤维均匀性差且纺丝效率低下,使得纳米纤维离子导体的实际应用受到很大的局限。

发明内容

[0005] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种离子导体材料及其制备方法和用途,用于解决现有技术中的问题。

[0006] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明是通过以下技术方案获得的。

[0007] 本发明提供一种离子导体材料的制备方法,包括:以含有金属离子和丝蛋白的溶液为纺丝液,通过静电纺丝形成纳米纤维膜,所述静电纺丝过程中还采用气流以辅助喷丝。

[0008] 优选地,所述金属离子为选自 Ca^{2+} 、 Li^{+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 中的一种或者几种。

[0009] 优选地,所述丝蛋白为蚕丝和/或蜘蛛丝。

[0010] 优选地,所述纺丝液中还添加有外加剂,所述外加剂选自石墨烯、氧化石墨烯、氮化硼、金属有机框架材料(简称为MOF)、共价有机骨架材料(简称为COF)、纳米银颗粒、纳米铜颗粒中的一种或者几种。

[0011] 优选地,所述外加剂与丝蛋白的质量比为(0.1~100):100。

[0012] 优选地,所述溶液中的溶剂为选自水、乙醇、甲酸、乙酸和六氟异丙醇中的一种或者几种。优选地,用于提供金属离子的金属盐与丝蛋白的质量比为(0.1~100):100。

[0013] 优选地,静电纺丝时的工艺条件包括:电源电压为10~60kV,纺丝环境的温度为15~40℃,纺丝环境的相对湿度为20~80%,接收距离为10~70cm。

[0014] 优选地,气流压力为5psi~50psi,气流的运动方向为沿着喷头至接收面方向。

[0015] 本发明还公开了如上述所述的制备方法形成的离子导体材料。

[0016] 本发明还公开了如上述所述的离子导体材料作为电子皮肤的用途。

[0017] 本发明提供一种的纳米纤维离子导体的制备方法中,使用气流对静电纺丝的射流进行辅助牵伸及纠正,从而实现直径均匀的离子导体材料的稳定连续制备。此外,通过本发明技术手段制备的离子导体材料内纳米纤维中的金属离子分布均匀,有利于提高离子导体材料的性能稳定性。

附图说明

[0018] 图1显示为本发明实施例中喷丝头中采用的喷气口和喷丝口同轴设的的结构示意图。

[0019] 图2显示为本发明实施例中喷丝头中若干个喷气口环绕设置在所述喷丝口的周边的结构示意图。

[0020] 图3显示为本发明实施例1中形成的离子导体材料的SEM图。

[0021] 图4显示为本发明实施例4中形成的离子导体材料的SEM图。

[0022] 图5显示为本发明实施例4中形成的电子皮肤的效果图。

[0023] 图6显示为本发明实施例4中形成的电子皮肤的阻燃效果图。

[0024] 图7显示为本发明实施例4中形成的电子皮肤接触火焰后其电阻的变化趋势图。

[0025] 图8显示为实施例5中纳米纤维离子导体在不同温度下的电导率示意图

[0026] 图1和图2中附图标记说明如下:1为喷丝口,2为喷气口。

具体实施方式

[0027] 以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式,熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

[0028] 在进一步描述本发明具体实施方式之前,应理解,本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案;还应当理解,本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案,而不是为了限制本发明的保护范围。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或者按照各制造商所建议的条件。

[0029] 当实施例给出数值范围时,应理解,除非本发明另有说明,每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义,本发明中使用的所有技术和科学术语与本技术领域技术人员通常理解的意义相同。除实施例中使用的具体方法、设备、材料外,根据本技术领域的技术人员对现有技术的掌握及本发明的记载,还可以使用与本发明实施例中所述的方法、设备、材料相似或等同的现有技术的任何方法、设备和材料来实现本发明。

[0030] 本申请提供一种离子导体材料及其制备方法和用途。其中,这种离子导体材料的制备方法包括:以含有金属离子和丝蛋白的溶液为纺丝液,通过静电纺丝形成纳米纤维膜,所述静电纺丝过程中还采用气流以辅助喷丝。

[0031] 本发明通过使用气流辅助静电纺丝技术,对纺丝射流进行辅助牵伸与矫正,可有效降低纺丝溶液受到的电场干扰,可克服高离子含量纺丝液使用传统的静电纺丝法时面临

的射流紊乱无法正常纺丝的问题,可解决单纯使用溶液气喷纺丝法时射流紊乱收集控制难的问题,有利于纺丝射流的稳定及纺丝过程的顺畅进行。有利于纳米纤维离子导体的高效制备。本发明通过采用气流辅助静电纺丝方法,制备得到丝蛋白纳米纤维离子导体薄膜,可用于制备电子皮肤。

[0032] 在一个优选的实施方式中,所述金属离子为选自 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 中的一种或者几种。所述金属离子的原料来源可以是含有这些金属离子所对应的金属盐。所述金属盐能够溶解于纺丝液中。

[0033] 在一个优选的实施方式中,所述丝蛋白为蚕丝和/或蜘蛛丝。

[0034] 在一个优选的实施方式中,所述纺丝液中还添加有石墨烯、氧化石墨烯、氮化硼、金属有机框架材料(简称为MOF)、共价有机骨架材料(简称为COF)、纳米银颗粒、纳米铜颗粒中的一种或者几种。

[0035] 在一个优选的实施方式中,所述外加剂与丝蛋白的质量比为(0.1~100):100。如可以为0.1:100、0.5:100、1:100、5:100、10:100、15:100、20:100、25:100、30:100、35:100、40:100、45:100、50:100、55:100、60:100、65:100、70:100、75:100、80:100、85:100、90:100、95:100或100:100。

[0036] 在一个优选的实施方式中,所述溶液中的溶剂为选自水、乙醇、甲酸、乙酸和六氟异丙醇中的一种或者几种。

[0037] 为了使得纺丝液均匀稳定,纺丝液制备过程中可以通过搅拌或者超声分散实现。形成纺丝液的环境温度可以是室温,也可以根据溶质和其他原料的情况进行合理选择。

[0038] 在一个优选的实施方式中,以溶剂和丝蛋白的质量为基准计,所述丝蛋白的质量百分含量为5~30wt%。

[0039] 在一个优选的实施方式中,用于提供金属离子的金属盐与丝蛋白的质量比为(0.1~100):100。如可以为0.1:100、0.5:100、1:100、5:100、10:100、15:100、20:100、25:100、30:100、35:100、40:100、45:100、50:100、55:100、60:100、65:100、70:100、75:100、80:100、85:100、90:100、95:100或100:100。

[0040] 一般现有技术中制备方法对于进入金属离子的量及外加剂的量是要有比较严格的要求的,如一般为0.01wt%~1wt%,否则会影响纺丝液的可纺性,不利于连续大规模生产。而本申请中方法由于采用气流以辅助喷丝,所述纺丝也中金属离子的含量会大大提高,金属盐的加入量能够与丝蛋白的使用量相同,并且在如此高的金属盐的含量下,形成的纺丝液仍然具有良好的可纺性,由此形成的纳米纤维膜的导电性能得到了进一步保证。气流能够辅助纳米纤维的成型,并且能够控制纳米纤维射流的运动路程中的空气流动从而控避免其抖动,由此形成无瑕疵的纳米纤维膜,由此在不影响纳米纤维膜生产速度的情况下,还提高了生产含有金属离子的纳米纤维的稳定性,便于大规模制备离子导体材料。

[0041] 上述制备方法中,静电纺丝时的工艺条件为:电源电压10~60kV,纺丝环境的温度15~40℃,纺丝环境的相对湿度20~80%,气流压力为5psi~50psi,气流的运动方向为沿着喷头至接收面方向,接收距离为10~70cm。纺丝液推进速度为1~10mL/h。

[0042] 在一个具体的实施方式中,申请人还提供了一种气流辅助静电纺丝设备,包括静电纺丝装置和气流供应装置;所述静电纺丝装置包括供液部件、纺丝喷头、高压电源和纳米纤维接收部件;所述气流供应装置包括气流源和气流通道。在工作时,所述电源供应的高压

与气流同时施加于纺丝喷头处,并且通过电压和气流与大小来调控纳米纤维的连续形成过程。

[0043] 所述纳米纤维接收部件可为平板式、滚筒式、网兜式,纳米纤维接收部件的材质可为金属或者非金属。

[0044] 在一个更具体的实施方式中,所述纺丝喷头中设有喷丝口与喷气口。所述喷丝口和所述喷气口可以同轴设置,如图1所示。或,在另一个更具体的实施方式中,所述若干个喷气口环绕设置在所述喷丝口的周边,且若干个喷气口对称设置,具体如图2所示,在图2中,所述喷气口为四个,且四个所述喷气口对称的设置设置在所述喷丝口的周边。

[0045] 以本发明中所列举的纺丝溶质,通过添加可溶性导电离子或者其他添加物,可获得具有良好力学性能、导电性能和穿戴舒适性的纳米纤维离子导体电子皮肤。在本申请上述技术方案中,不同的外加剂添加对于离子导体材料的性能和功能也会不同的影响。如:石墨烯和氧化石墨烯的添加有助于增强离子导体材料在用于电子皮肤时的导电性、阻燃性和报警响应性,具体如实施例4。又如:氮化硼的添加有助于增强离子导体材料在用于电子皮肤时的阻燃性、导热性和散热性,具体如实施例5。而且,申请人通过实施例4和5的实际试验及效果证明了这些外加剂如石墨烯的添加并不是影响纳米纤维膜的纺丝成型过程,采用上述气流辅助静电纺丝技术,含有外加剂的纺丝液仍然具有良好的可纺性,并且连续纺丝稳定性好,纺丝速度快并不会影响纺丝过程和质量。

[0046] 实施例1

[0047] 根据已有方法制备脱胶桑蚕丝:将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片,在0.5wt%NaHCO₃水溶液中(浴比1:200g/mL),100℃下脱胶30min,更换相同条件的NaHCO₃水溶液继续脱胶30min,脱胶后用热水浸洗再用去离子水冲洗后烘干,获得脱胶蚕丝纤维。

[0048] 制备离子导体纺丝溶液:首先将0.33g CaCl₂溶解于甲酸中,充分搅拌使之完全溶解得到溶解了CaCl₂的甲酸溶液。随后将1g脱胶蚕丝加入上述溶解了CaCl₂的甲酸溶液中,搅拌30分钟后得到离子导体纺丝溶液。

[0049] 制备纳米纤维离子导体:使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝,工艺条件为:电源电压25kV,纺丝环境温度25℃,相对湿度25%,纺丝液灌注速度为5mL/h,气流压力为20psi,使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收,接收距离30cm,纺丝得到纳米纤维离子导体,如图3所示。

[0050] 实施例2

[0051] 根据已有方法制备脱胶桑蚕丝:将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片,在0.5wt%NaHCO₃水溶液中(浴比1:200g/mL),100℃下脱胶30min,更换相同条件的NaHCO₃水溶液继续脱胶30min,脱胶后用热水浸洗再用去离子水冲洗后烘干,获得脱胶蚕丝纤维。

[0052] 制备离子导体纺丝溶液:首先将0.3g LiCl溶解于甲酸中,充分搅拌使之完全溶解得到溶解了LiCl₂的甲酸溶液。随后将1g脱胶蚕丝加入上述溶解了LiCl₂的甲酸溶液中,搅拌30分钟后得到离子导体纺丝溶液。

[0053] 制备纳米纤维离子导体:使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝,工艺条件为:电源电压30kV,纺丝环境温度26℃,相对湿度20%,纺丝液灌注速度为1mL/h,气流压力为10psi,使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收,接收距离10cm,纺丝得到纳米纤维离子导体。

[0054] 实施例3

[0055] 根据已有方法制备脱胶桑蚕丝:将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片,在0.5wt%NaHCO₃水溶液中(浴比1:200g/mL),100℃下脱胶30min,更换相同条件的NaHCO₃水溶液继续脱胶30min,脱胶后用热水浸洗再用去离子水冲洗后烘干,获得脱胶蚕丝纤维。

[0056] 制备离子导体纺丝溶液:首先将0.3g LiCl溶解于甲酸中,充分搅拌使之完全溶解得到溶解了LiCl的甲酸溶液。随后将1g脱胶蚕丝加入上述溶解了LiCl的甲酸溶液中,搅拌30分钟后得到离子导体纺丝溶液。

[0057] 制备纳米纤维离子导体:使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝,工艺条件为:电源电压60kV,纺丝环境温度26℃,相对湿度20%,纺丝液灌注速度为10mL/h,气流压力为50psi,使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收,接收距离70cm,纺丝得到纳米纤维离子导体。

[0058] 实施例4

[0059] 根据已有方法制备脱胶桑蚕丝:将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片,在0.5wt%NaHCO₃水溶液中(浴比1:200g/mL),100℃下脱胶30min,更换相同条件的NaHCO₃水溶液继续脱胶30min,脱胶后用热水浸洗再用去离子水冲洗后烘干,获得脱胶蚕丝纤维。

[0060] 制备离子导体纺丝溶液:首先将0.33g CaCl₂溶解于甲酸中,充分搅拌使之完全溶解得到溶解了CaCl₂的甲酸溶液。随后向溶解了CaCl₂的甲酸溶液中加入0.1g石墨烯,超声30分钟后得到均匀分散的CaCl₂/石墨烯/甲酸分散液,随后将1g脱胶蚕丝加入上述CaCl₂/石墨烯/甲酸分散液中,搅拌30分钟后得到离子导体纺丝溶液。

[0061] 制备纳米纤维离子导体:使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝,工艺条件为:电源电压23kV,纺丝环境温度26℃,相对湿度30%,纺丝液灌注速度为3mL/h,气流压力为15psi,使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收,接收距离为35cm,纺丝得到纳米纤维离子导体,如图4所示。

[0062] 所制备的纳米纤维离子导体具有湿度响应的自收缩性能,可自适应性地包覆于不规则的物体表面,如图5,可作为电子皮肤对动作进行捕捉。此外,所制备的电子皮肤还具有阻燃性能,可以作为保护皮肤起到防火阻燃的作用,其在遇到火焰时不发生燃烧,在火焰离开时不续燃,如图6所示。所制备的电子皮肤还具有温度敏感性,可与电信号监测系统联用,实现火灾的防护和预警功能,在接触火焰后的4秒钟内电阻降低幅度迅速大于初始值的80%从而出现预警的特征信号峰,20秒后触发持续报警信号,如图7所示。

[0063] 实施例5

[0064] 根据已有方法制备脱胶桑蚕丝:将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片,在0.5wt%NaHCO₃水溶液中(浴比1:200g/mL),100℃下脱胶30min,更换相同条件的NaHCO₃水溶液继续脱胶30min,脱胶后用热水浸洗再用去离子水冲洗后烘干,获得脱胶蚕丝纤维。

[0065] 制备离子导体纺丝溶液:首先将0.5g CaCl₂溶解于甲酸中,充分搅拌使之完全溶解得到溶解了CaCl₂的甲酸溶液。随后向溶解了CaCl₂的甲酸溶液中加入0.5g氮化硼,超声30分钟后得到均匀分散的CaCl₂/氮化硼/甲酸分散液,随后将1.5g脱胶蚕丝加入上述CaCl₂/氮化硼/甲酸分散液中,搅拌40分钟后得到离子导体纺丝溶液。

[0066] 制备纳米纤维离子导体:使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝,工艺条件为:电源电压60kV,纺丝环境温度20℃,相对湿度80%,纺丝液灌注速度为3mL/

h, 气流压力为50psi, 使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收, 接收距离70cm, 纺丝得到纳米纤维离子导体。

[0067] 所制备的纳米纤维离子导体可贴敷于物体表面做为散热型电子皮肤, 其具有良好的应力传感及阻燃性能, 且其在在遇到火焰时不发生燃烧, 在火焰离开时不续燃。所制备的电子皮肤还具有温度敏感性, 可与电信号监测系统联用, 实现温度监测和预警功能, 如图8所示, 将材料进行密封封装, 在不同的温度下具有不同的电导率, 当温度大于100℃时由于水分与材料分离导致电阻变大, 出现报警特征峰。

[0068] 实施例6

[0069] 根据已有方法制备桑蚕丝水溶液: 将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片, 加入9.3mol/L的LiBr溶液中, 60℃加热1小时溶解。将得到的丝溶液于去离子水中透析去除LiBr, 再通过浓缩得到浓度为30wt%的丝蛋白溶液。

[0070] 制备盐离子与添加物的分散溶液: 金属盐选取 $MgCl_2$, 其他添加物为氧化石墨烯, 选水为溶剂。其中, $MgCl_2$ 与丝蛋白的质量比为15:100, 氧化石墨烯与丝蛋白的质量比为5:100, 盐和添加物以及水的总质量与蚕丝水溶液相同。将金属盐溶解于水中, 充分搅拌使之完全溶解得到溶解了含有金属盐的水溶液。随后向含有金属盐的溶液中加入氧化石墨烯, 超声30分钟后得到均匀分散液。

[0071] 制备纺丝液: 将蚕丝水溶液与盐离子与添加物的分散液混合, 搅拌均匀得到纺丝液。

[0072] 制备纳米纤维离子导体: 使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝, 工艺条件为: 电源电压40kV, 纺丝环境温度40℃, 相对湿度50%, 纺丝液灌注速度为5mL/h, 气流压力为50psi, 使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收, 接收距离70cm, 纺丝得到纳米纤维离子导体。

[0073] 实施例7

[0074] 根据已有方法制备桑蚕丝水溶液: 将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片, 加入9.3mol/L的LiBr溶液中, 60℃加热1小时溶解。将得到的丝溶液于去离子水中透析去除LiBr, 再通过浓缩得到浓度为30wt%的丝蛋白溶液。

[0075] 制备盐离子与添加物的分散溶液: 金属盐选取NaCl, 其他添加物为氧化石墨烯, 选水为溶剂。其中, NaCl与丝蛋白的质量比为100:100, 氧化石墨烯与丝蛋白的质量比为1:100, 盐和添加物以及水的总质量与蚕丝水溶液相同。将金属盐溶解于水中, 充分搅拌使之完全溶解得到溶解了含有金属盐的水溶液。随后向含有金属盐的溶液中加入氧化石墨烯, 超声30分钟后得到均匀分散液。

[0076] 制备纺丝液: 将蚕丝水溶液与盐离子与添加物的分散液混合, 搅拌均匀得到纺丝液。

[0077] 制备纳米纤维离子导体: 使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝, 工艺条件为: 电源电压10kV, 纺丝环境温度15℃, 相对湿度60%, 纺丝液灌注速度为2mL/h, 气流压力为30psi, 使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收, 接收距离50cm, 纺丝得到纳米纤维离子导体。

[0078] 实施例8

[0079] 根据已有方法制备脱胶桑蚕丝: 将桑蚕茧去除蚕蛹后剪碎为长1-2cm的小片, 在

0.5wt%NaHCO₃水溶液中(浴比1:200g/mL),100℃下脱胶30min,更换相同条件的NaHCO₃水溶液继续脱胶30min,脱胶后用热水浸洗再用去离子水冲洗后烘干,获得脱胶蚕丝纤维。

[0080] 制备离子导体纺丝溶液:首先准备脱胶蚕丝、金属盐、其他添加物,金属盐选取LiCl,其他添加物为MOF,选甲酸为溶剂。其中,LiCl与丝蛋白的质量比为30:100,MOF与丝蛋白的质量比为10:100,丝蛋白占有所有溶质和溶剂的质量百分比为5wt%。将金属盐溶解于溶剂中,充分搅拌使之完全溶解得到溶解了含有金属盐的溶液。随后向含有金属盐的溶液中加入其他添加物,超声30分钟后得到均匀分散液,随后将脱胶蚕丝加入上述分散液中,搅拌30分钟后得到离子导体纺丝溶液。

[0081] 制备纳米纤维离子导体:使用本专利中所陈述的气流辅助静电纺丝方法进行纺丝,工艺条件为:电源电压20kV,纺丝环境温度20℃,相对湿度20%,纺丝液灌注速度为1mL/h,气流压力为15psi,使用表面覆盖无纺布的金属滚筒进行接收,接收距离40cm,纺丝得到纳米纤维离子导体。

[0082] 实施例9-15制备步骤同实施例8,其中溶液参数、工艺参数如表1所示。

[0083] 表1

实施例	9	10	11	12	13	14	15
丝蛋白	脱胶丝	脱胶丝	脱胶丝	脱胶丝	脱胶丝	脱胶丝	脱胶丝
溶剂	六氟异丙醇	六氟异丙醇	乙酸	乙酸	乙酸	水/乙醇 (摩尔比 8/2)	水
金属盐	NaCl	KCl	CaCl ₂	ZnCl ₂	CaCl ₂	CaCl ₂	LiBr
金属盐与丝蛋白 质量比	0.1:100	1: 100	40:100	40:100	100:100	100:100	100:100
其他添加物	石墨烯	COF	纳米铜 颗粒	纳米银 颗粒	无	无	无
外加剂与丝蛋白 质量比	100: 100	20: 100	1:100	2: 100	无	无	无
丝蛋白的质量百 分含量、搅拌温 度、搅拌时间	5wt% 20℃ 12h	10wt% 20℃ 12h	10wt% 20℃ 0.5h	10wt% 20℃ 0.5h	15wt% 20℃ 1h	10wt% 70℃ 2h	10wt% 60℃ 1h
纺丝工艺参数 (电压、气流压 力、接收距离、 纺丝液灌注速 度、温度、湿度)	15KV 25Psi 30cm 4mL/h 25℃ 25%	5KV 5Psi 10cm 1mL/h 15℃ 35%	15KV 25Psi 30cm 2mL/h 35℃ 30%	15KV 25Psi 30cm 4mL/h 25℃ 25%	15KV 25Psi 30cm 4mL/h 25℃ 25%	10KV 15Psi 30cm 1mL/h 20℃ 35%	10KV 30Psi 30cm 1.5mL/h 25℃ 30%

[0084] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

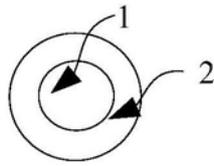


图1

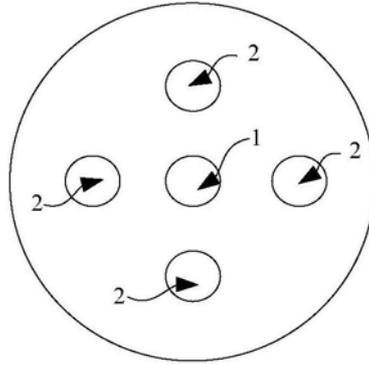


图2

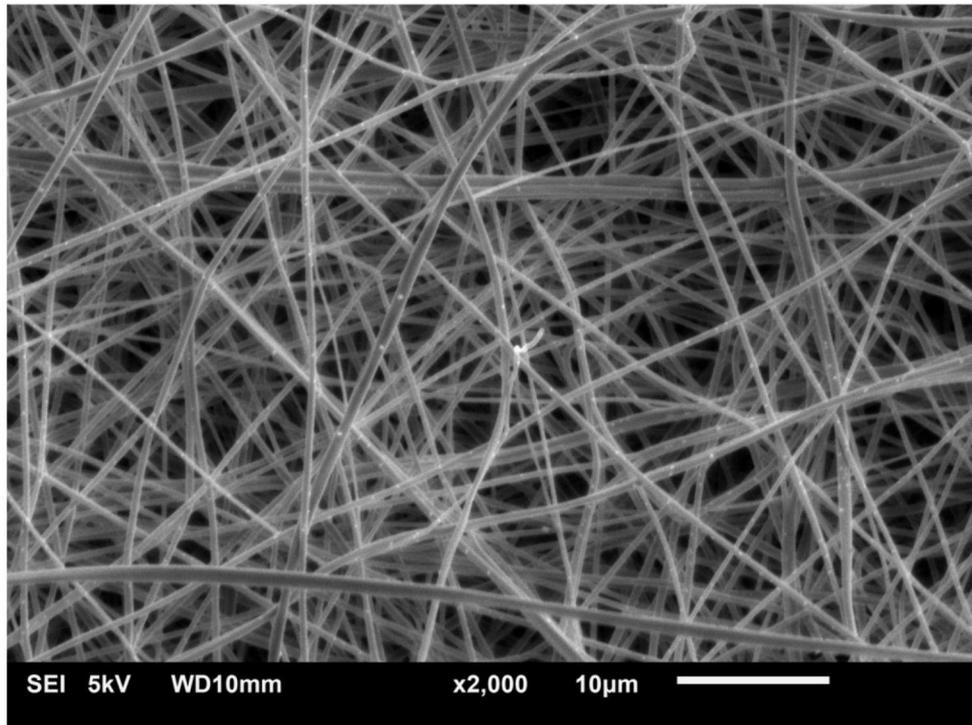


图3

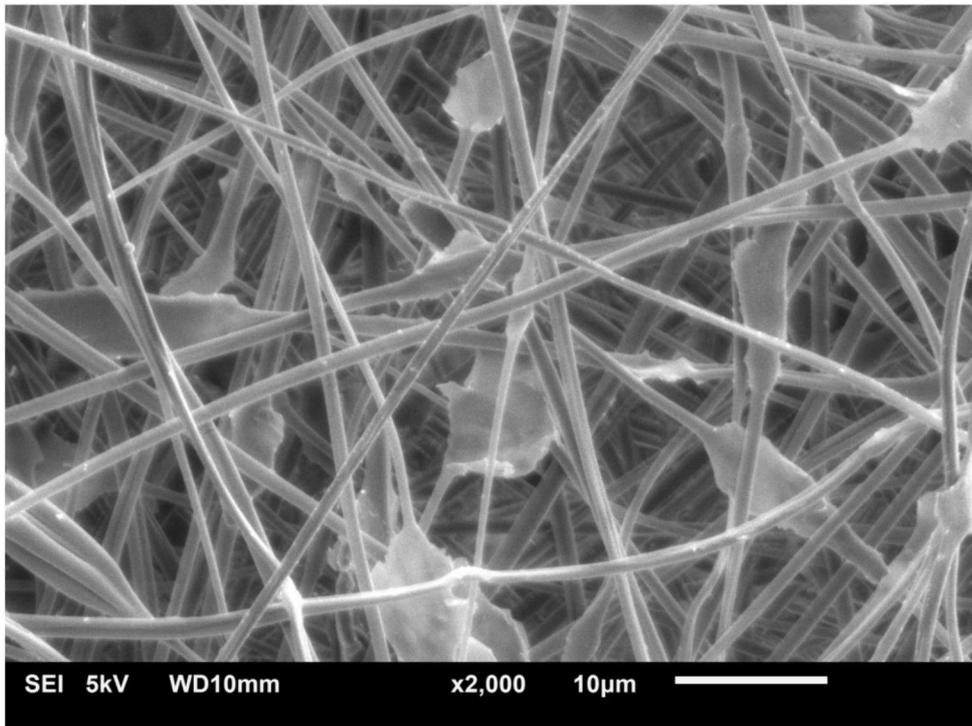


图4

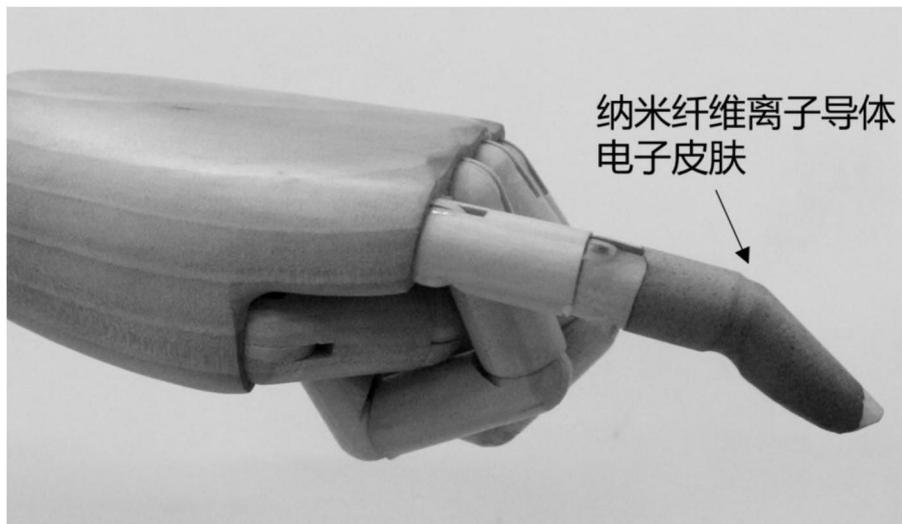


图5

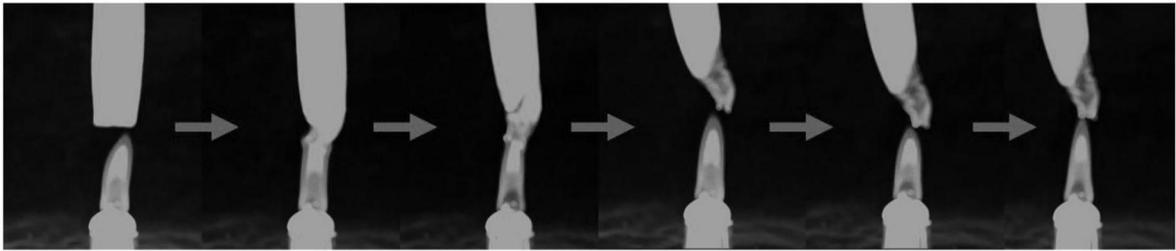


图6

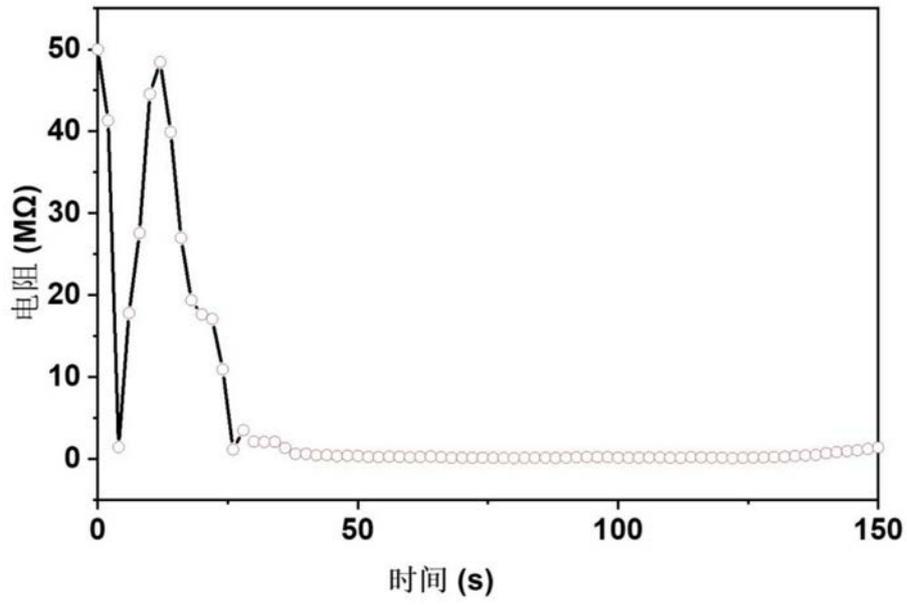


图7

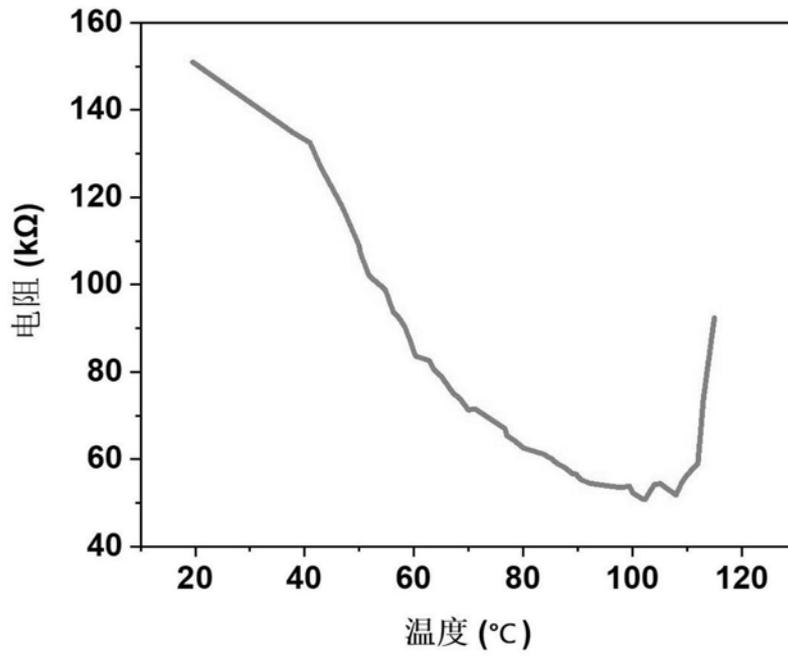


图8