



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110184855 B

(45) 授权公告日 2020.11.10

(21) 申请号 201910406702.2

D21H 11/12 (2006.01)

(22) 申请日 2019.05.15

审查员 宋舒苹

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110184855 A

(43) 申请公布日 2019.08.30

(73) 专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 徐峰 张慧卿 张兄文

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 范巍

(51) Int. Cl.

D21H 27/00 (2006.01)

D21H 17/00 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

一种可透气和水洗的复合柔性导电纸及其
制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种可透气和水洗的复合柔性导电纸及其制备方法和应用。本发明在造纸过程中添加氧化石墨烯,与纤维素纤维直接混合,然后通过低温还原制得石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸。该导电纸具有良好的透气性和柔韧性,可承受多次水洗和在水中长期浸泡,并可通过水洗恢复初始性能和结构。该导电纸作为可穿戴式传感器的基底材料,具有纤维素纸易于贴敷皮肤表面的优势,可实现对人体健康的长期监测以及用于人体运动实时监测和康复监测,在可穿戴监测设备中具有广泛的应用前景。

1. 一种复合柔性导电纸的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 在纤维素纸造纸过程中添加氧化石墨烯,使氧化石墨烯均匀分散在纤维素纸的纤维中,得到氧化石墨烯-纤维素复合纸,造纸原料为添加有氧化石墨烯的纤维素纤维水分散液,造纸原料中氧化石墨烯的质量分数1%~3%;

2) 将步骤1)得到的氧化石墨烯-纤维素复合纸进行低温热还原,得到复合柔性导电纸;所述步骤1)具体包括以下步骤:

1.1) 将棉浆在疏解机中分散后与氧化石墨烯混合均匀,得到添加有氧化石墨烯的纤维素纤维水分散液;所述氧化石墨烯的剥离层间距为0.9~1nm,C:O的原子数比为5:3~6;

1.2) 将所述水分散液在造纸机中依次进行气泡匀浆、脱水、干燥;

所述步骤2)具体包括以下步骤:

2.1) 将氧化石墨烯-纤维素复合纸剪裁为1~2cm×2~3cm的长方形后按照0.5~1.5cm间距依次铺展并装夹于两个玻璃片间;

2.2) 将装夹有氧化石墨烯-纤维素复合纸的两个玻璃片置于管式炉中,然后在隔绝氧气环境下以4~8℃/min升温至200~400℃并保温1.5~2.5h,然后冷却。

2. 根据权利要求1所述的复合柔性导电纸的制备方法,其特征在于:所述步骤1.1)中,棉浆的打浆度为60~65°SR;分散棉浆采用的转速为2500~3500rpm,棉浆与氧化石墨烯混合采用的转速为4500~5500rpm;步骤1.2)中,干燥的条件为于0.08~0.6MP a压力和100~105℃温度下热压干燥2~4分钟。

3. 一种复合柔性导电纸,其特征在于:该导电纸是采用如权利要求1所述的制备方法对纤维中均匀分散有氧化石墨烯的纤维素纸进行低温热还原而制成的,所述导电纸通过以还原氧化石墨烯作为导电填充物,在纤维素纸张中形成导电网络。

4. 根据权利要求3所述的复合柔性导电纸,其特征在于:所述导电纸的重量为28~32g/m²,厚度为0.05~1mm,电阻值为5~350kΩ/cm。

一种可透气和水洗的复合柔性导电纸及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种柔性导电纸,特别涉及一种可透气和水洗的石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸、制备方法及在可穿戴式人体健康监测、运动实时监测和康复监测中的应用。

背景技术

[0002] 可穿戴电子设备由于具有广泛的生理和生化信号监测能力,在人体运动和个人健康监测方面具有广阔的应用前景。对于这些应用,良好的透气性是确保使用者舒适度的一个关键因素,因为在长期监测中可能会引起穿戴部位皮肤诸如瘙痒或发红等不良反应。此外,可穿戴电子设备在实际应用中应具有较强的适应性,能够抵抗出汗、下雨等情况,具有较好的耐水洗性能。因此,具有这些性能的可穿戴电子基底材料近年来得到了越来越多的关注。

[0003] 纸基材料是生物可降解和生物可相容的生态环保材料。纸基材料具有三维分级多孔结构,透气性良好,可确保与人体组织的长期良好接触。此外,将导电材料(如石墨烯,碳纳米管等)掺入纸基中的纤维素微纤维的三维分级网络后,纸被官能化并转化为导电纸。由于石墨烯材料,如石墨烯、氧化石墨烯(GO)、还原的石墨烯氧化物(RGO),特有的物理、化学和电学特性,使得基于石墨烯材料的导电纸引起了强烈的关注。石墨烯可通过在纸表面涂覆或在造纸期间与纤维素微纤维混合制成石墨烯-纤维素复合纸。尽管两种方法都具有较短的制备时间和低的成本效益,但是由于在造纸期间添加石墨烯显著增强了石墨烯的固定,因此,可以赋予导电纸更好的电学和机械性能。然而,石墨烯中几乎没有氢键,需要额外的粘合剂来连接石墨烯和纸基中的纤维素微纤维,而粘合剂的使用势必会影响复合纸的透气性和导电性,而且疏水的石墨烯在亲水性纤维素微纤维网络中难以均匀分布,影响了导电纸的性能。

[0004] 目前尚未见到直接将氧化石墨烯与纤维素纤维混合制备可透气和水洗的柔性导电纸,从而满足可穿戴电子设备应用需求。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种可透气和水洗的复合柔性导电纸及其制备方法和应用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0007] 一种复合柔性导电纸,该导电纸是对纤维中均匀分散有氧化石墨烯的纤维素纸(即氧化石墨烯-纤维素复合纸)进行热还原而制成的。

[0008] 优选的,所述纤维素纸采用的造纸原料为添加有氧化石墨烯的纤维素纤维水分散液,造纸原料中氧化石墨烯的质量分数 $\leq 3\%$ 。

[0009] 优选的,所述氧化石墨烯的剥离层间距为 $0.9\sim 1\text{nm}$,C:O的原子数比为 $5:3\sim 6$ 。

[0010] 优选的,所述热还原的条件包括于隔绝氧气环境及 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 下保温 $1.5\sim 2.5\text{h}$

(故又称为低温还原)。

[0011] 优选的,所述导电纸的重量为 $28\sim 32\text{g}/\text{m}^2$,厚度为 $0.05\sim 1\text{mm}$,电阻值为 $5\sim 350\text{k}\Omega/\text{cm}$ 。

[0012] 上述复合柔性导电纸的制备方法,包括以下步骤:

[0013] 1) 在纤维素纸造纸过程中添加氧化石墨烯,使氧化石墨烯均匀分散在纤维素纸的纤维中,得到氧化石墨烯-纤维素复合纸;

[0014] 2) 将步骤1)得到的氧化石墨烯-纤维素复合纸进行热还原,得到复合柔性导电纸(即石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸)。

[0015] 优选的,所述步骤1)具体包括以下步骤:

[0016] 1.1) 将棉浆在疏解机中分散(使纤维素纤维分散均匀)后与氧化石墨烯混合均匀,得到添加有氧化石墨烯的纤维素纤维水分散液,该水分散液中氧化石墨烯的质量分数 $\leq 3\%$;

[0017] 1.2) 将所述水分散液在造纸机中依次进行气泡匀浆、脱水、干燥。

[0018] 优选的,所述步骤1.1)中,棉浆的绝干重量为 $1.8\sim 2\text{g}$,打浆度为 $60\sim 65^\circ\text{SR}$;疏解机分散棉浆采用低转速,具体为 $2500\sim 3500\text{rpm}$,氧化石墨烯(预先超声处理, $1\sim 15\text{mL}$)与经过分散的棉浆在所述疏解机中混合时采用高转速,具体为 $4500\sim 5500\text{rpm}$;步骤1.2)中,干燥的条件为于 $0.08\sim 0.6\text{Mpa}$ 压力和 $100\sim 105^\circ\text{C}$ 温度下热压干燥 $2\sim 4$ 分钟。

[0019] 优选的,所述步骤2)具体包括以下步骤:

[0020] 2.1) 将氧化石墨烯-纤维素复合纸剪裁为 $1\sim 2\text{cm}\times 2\sim 3\text{cm}$ 的长方形后按照 $0.5\sim 1.5\text{cm}$ 间距依次铺展并装夹于两个玻璃片间;

[0021] 2.2) 将装夹有氧化石墨烯-纤维素复合纸(剪裁后的)的两个玻璃片置于管式炉中,然后在隔绝氧气环境下以 $4\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 并保温 $1.5\sim 2.5\text{h}$,然后随炉冷却到室温。

[0022] 上述的复合柔性导电纸作为可穿戴电子基底材料及在制备可穿戴电子设备(例如可穿戴式传感器等监测设备)中的应用。

[0023] 本发明的有益效果体现在:

[0024] 本发明通过对纤维中均匀分散有氧化石墨烯的纤维素纸进行热还原(例如,加热至一定温度下保温),获得了一种石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸。所述复合柔性导电纸可弯曲和折叠成任意形状,具有良好的柔韧性和导电性,其良好的透气性在动物(例如,兔子)皮肤贴敷实验中也得到验证;本发明所述复合柔性导电纸可承受多次水洗和长时间水中浸泡,多次水洗或长时间浸泡后仍具有良好导电性、柔韧性及透气性(例如,在水中浸泡数十天,干燥后不会发生结构和性能的改变),并可通过水洗恢复初始性能和结构(例如,褶皱的导电纸可在水中快速伸展恢复为初始的平整表面,但在酒精中褶皱的导电纸无任何变化)。可穿戴实验(例如,贴敷在关节处的实验)表明,以所述复合柔性导电纸作为可穿戴电子基底材料而形成的可穿戴设备,完全具备人体健康监测、运动实时监测或康复监测功能。且所述复合柔性导电纸的构成成分,例如纤维素(属于植物纤维)具有良好的生物相容性,易于贴敷皮肤表面,使得可穿戴设备适于贴敷于皮肤进行长期监测。

[0025] 进一步的,本发明采用的氧化石墨烯亲水性更强,可以通过氢键与纤维素微纤维连接,因此可以很好地与纤维素微纤维混合(分散性及在混合体系中的稳定性显著提高),

造纸中不需要添加额外的粘合剂和其他造纸助剂,既不损害纤维素纸的多孔结构,又使得导电纸透气性更强,并改善导电纸的电学和机械性能。

[0026] 进一步的,本发明所述复合柔性导电纸采用棉浆和氧化石墨烯通过疏解机、造纸机和管式炉制备得到,制备工艺简单、容易控制导电纸性能。

[0027] 进一步的,本发明在制备复合柔性导电纸的过程中,利用疏解机低转速分散纤维素纤维,高转速充分混合纤维素纤维和氧化石墨烯,从而得到混合更均匀、稳定的混合分散液。

[0028] 进一步的,本发明在制备复合柔性导电纸的过程中,通过控制造纸过程中添加的氧化石墨烯质量浓度(例如,1wt%、2wt%、3wt%),将氧化石墨烯-纤维素复合纸经过隔绝氧气环境下(例如,氮气氛围下)的200~400℃的低温还原,从而可以制备得到导电性良好且均一的复合导电纸,并满足不同实验、应用场景的使用需求。

附图说明

[0029] 图1为本发明复合导电纸集成的可穿戴式传感器俯视图,图中:1为绝缘衬底,2为石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,3为铜线,4为导电胶带。

[0030] 图2为管式炉还原中纸样放置示意图,图中:5为玻璃片,6为氧化石墨烯-纤维素复合纸。

[0031] 图3为管式炉还原中玻璃片夹持纸样的侧视图(a)及主视图(b),图中:5为玻璃片,6为氧化石墨烯-纤维素复合纸。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0033] (一) 石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸制备

[0034] 实施例1:

[0035] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0036] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加1mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为0.5wt%;

[0037] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0038] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0039] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0040] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至200℃,于200℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素柔性复合纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,仪器检测不到电阻值,认为该复合纸不导电。

[0041] 实施例2:

[0042] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0043] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加1mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为0.5wt%;

[0044] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0045] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0046] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0047] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至300℃,于300℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素柔性复合纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,仪器检测不到电阻值,认为该复合纸不导电。

[0048] 实施例3:

[0049] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0050] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加1mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为0.5wt%;

[0051] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0052] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0053] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0054] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至350℃,于350℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素柔性复合纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,仪器检测不到电阻值,认为该复合纸不导电。

[0055] 实施例4:

[0056] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0057] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加1mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为0.5wt%;

[0058] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0059] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素

干膜；

[0060] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0061] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至400℃,于400℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素柔性复合纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,仪器检测不到电阻值,认为该复合纸不导电。

[0062] 实施例5:

[0063] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0064] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加5mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为1wt%;

[0065] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0066] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0067] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0068] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至200℃,于200℃还原2h,自然冷却到室温,得到石墨烯材料-纤维素柔性复合纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,仪器检测不到电阻值,认为该复合纸不导电。

[0069] 实施例6:

[0070] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0071] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加5mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为1wt%;

[0072] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0073] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0074] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0075] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至300℃,于300℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素柔性复合纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,仪器检测不到电阻值,认为该复合纸不导电。

[0076] 实施例7:

[0077] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0078] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加5mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为1wt%;

[0079] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0080] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0081] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0082] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至350℃,于350℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~120kΩ/cm。

[0083] 实施例8:

[0084] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0085] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加5mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为1wt%;

[0086] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0087] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0088] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0089] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至400℃,于400℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~95kΩ/cm。

[0090] 实施例9:

[0091] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0092] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加10mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为2wt%;

[0093] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0094] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0095] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0096] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至200℃,于200℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~280k Ω/cm。

[0097] 实施例10:

[0098] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0099] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加10mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为2wt%;

[0100] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0101] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0102] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0103] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至300℃,于300℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~50k Ω/cm。

[0104] 实施例11:

[0105] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0106] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加10mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为2wt%;

[0107] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0108] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0109] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0110] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至350℃,于350℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~20k Ω/cm。

[0111] 实施例12:

[0112] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0113] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加10mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为2wt%;

[0114] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0115] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0116] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0117] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至400℃,于400℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~18kΩ/cm。

[0118] 实施例13:

[0119] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0120] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加15mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为3wt%;

[0121] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0122] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0123] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0124] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至200℃,于200℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~350kΩ/cm。

[0125] 实施例14:

[0126] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0127] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加15mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为3wt%;

[0128] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0129] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0130] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0131] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃

片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至300℃,于300℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~15kΩ/cm。

[0132] 实施例15:

[0133] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0134] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加15mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为3wt%;

[0135] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0136] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0137] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0138] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至350℃,于350℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~10kΩ/cm。

[0139] 实施例16:

[0140] (a) 将商业购买的浆板打浆后得到棉浆,取绝干重量为1.9g、打浆度为63°SR的棉浆于标准纤维疏解器中以3000rpm进行疏解,使得棉浆中的纤维素纤维分散均匀;

[0141] (b) 在经过(a)处理后的棉浆中添加15mL G0原液,然后以5000rpm进行疏解,使G0原液和纤维素纤维混合均匀,得混合悬浮液,其中G0质量分数为3wt%;

[0142] (c) 将(b)中疏解好的混合悬浮液倒入纸样抄取器的成形桶中,气泡匀浆,压力抽吸脱水,形成G0-纤维素湿膜;

[0143] (d) 采用干布(白布)和毛毯卷裹G0-纤维素湿膜,使其进一步脱水,形成G0-纤维素干膜;

[0144] (e) 将G0-纤维素干膜进行铁板干燥,干燥具体条件为:在105℃和0.08MPa的条件下热压干燥3分钟,得到成纸,即G0-纤维素复合纸,重量为65.01g/m²,厚度为0.14mm;

[0145] (f) 将G0-纤维素复合纸剪成1cm×2cm的长方形,等间距(间隔1cm)置于两片玻璃片间,用两片玻璃片夹紧后置于管式炉中进行低温还原,管式炉还原的具体条件为:氮气氛围下,5℃/min升温至400℃,于400℃保温2h,自然冷却到室温,经还原得到石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸,重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,电阻值~5kΩ/cm。

[0146] 以上实施例中,G0原液是将参考Hummers工艺制备的G0水洗至中性的分散液(G0的剥离层间距为~1nm,C:O为~5:4,经超声0.5~1h后方可用于制备复合柔性导电纸。

[0147] 以上实施例中,采用如图2、图3所示的方法对管式炉还原工艺进行控制,即采用玻璃片5的装夹控制面积一定的纸样的间隔距离,使得经氧化石墨烯-纤维素复合纸6还原后形成的石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸2具有较高的均一性,成品率高,可以满足实际生产的需要。

[0148] (二) 石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸性能验证

[0149] 1、石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的导电性

[0150] GO的添加量和还原温度是影响导电性的两个决定性因素。其一,当GO添加量大于等于1wt%时,GO添加量越多导电性越好。而当GO添加量小于1wt%时,由于不足量的导电填充物导致整个纸张中的导电网络是不连通的,故电阻值无法用仪器检测到,可认为不导电;而当GO添加量大于3wt%时,过量的GO会堆叠在整个复合纸的表面,在使用过程中会发生脱落现象,导电纸的均一性较差,故GO添加量控制在1~3wt%范围内。其二,当还原温度大于等于200℃时,还原温度越高导电性越好。而当还原温度小于200℃时,由于还原不充分使得复合纸中导电的rGO(还原氧化石墨烯)不足,导致整个纸张中的导电网络是不连通的,故电阻值无法用仪器检测到,可认为不导电;而当还原温度大于400℃时,复合纸完全碳化后变得脆弱不堪,丧失了柔韧性,故还原温度控制在200~400℃范围内。以上实施例制备的石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的电阻值范围为5kΩ/cm~350kΩ/cm。

[0151] 2、石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的定量(重量、厚度)结果

[0152] GO-纤维素复合纸的重量为65.01g/m²、厚度为0.14mm,经低温还原后,制得的石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的重量为30.83g/m²,厚度为0.07mm,在还原过程中水分子散失掉了,故厚度和重量均减半。制得的复合柔性导电纸的重量和厚度符合造纸标准。

[0153] 3、透气性、力学性能检测

[0154] 3.1 石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的透气性验证

[0155] (a) 将石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸和PDMS、布料,分别封在装水的瓶子口,置于电加热板上~50℃加热3~9h,每隔一段时间称取瓶子质量,计算蒸发水的量,以评价透气性。结果表明,石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的透气性和布料一样,具有良好的透气性。

[0156] (b) 兔子皮肤贴敷实验

[0157] 将PDMS、布料和石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸贴于兔子背部脱毛处,24h后取此处皮肤做HE染色观察皮肤炎症情况,以评价透气性。结果表明只有PDMS贴敷处的皮肤由于不透气出现了皮肤炎症反应,而石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸贴敷处的皮肤和健康皮肤一样,没有任何炎症反应,说明石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸具有良好的透气性,适合于长期贴敷于皮肤上进行柔性可穿戴监测应用。

[0158] (c) 石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸中的两种成分,石墨烯材料和纤维素均是生物相容性材料,在整个制备过程中也不添加任何多余物质,故制得的复合柔性导电纸的生物相容性较高,长期接触皮肤不会有不适感,具有非常好的舒适度体验。另一方面,复合纸的三维多孔结构为气体的出入提供顺畅的通道。故从原材料和结构两方面可以很好的解释复合导电纸的良好透气性原因。

[0159] 3.2 石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的力学性能验证

[0160] 肉眼可见的随意弯折成型可验证石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸的柔韧性。影响柔韧性的决定性因素是还原温度,随着还原温度的升高,柔韧性下降,故控制还原温度为200~400℃,此温度范围内制得的复合导电纸完全符合应用需求。采用Bose机做的力学拉伸实验证明,石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸可承受5~80MPa的机械强度,采用Bose机做的压缩试验证明石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸可承受~8kPa的最大压力。

[0161] 4、耐水洗特性

[0162] (a) 将石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸置于水中,机械搅拌桨高速搅拌水洗2~8min,取出水洗后的导电纸置于50℃干燥箱中干燥2min,如此往复循环水洗、干燥20次后测试水洗前后的质量、导电性和力学性能,以此评价导电纸的耐水洗特性;结果表明20次水洗、干燥后,质量、杨氏模量和电阻只有轻微变化,完全不影响其可穿戴应用。多次水洗后仍具有良好的透气性。

[0163] (b) 将同样大小的A4纸和石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸分别揉成两团,同时置于水中,发现石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸比A4纸更快速的在水中伸展开恢复原始平整表面(但在酒精中褶皱的导电纸无任何变化),而A4纸需要借助外力如镊子才可完全伸展开;

[0164] (c) 为了进一步验证水洗前后导电性,将水洗前后的石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸分别连接LED小灯,观察到水洗前后的石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸均可点亮LED小灯,且亮度一样。

[0165] (三) 石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸在可穿戴监测设备中的应用

[0166] 参见图1,以石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸2作为传感器的核心部件,将其用导电胶带4固定在绝缘衬底1上,同时,将铜线3自石墨烯材料-纤维素复合柔性导电纸2两侧的导电胶带4引出。

[0167] 将制成的传感器绑定在手指关节处,用导线连接示波器,观察手指弯曲时示波器的波形变化情况,以此评价复合导电纸的可穿戴应用价值。检测结果表明集成的纸基柔性传感器置于人体关节处监测人体运动,具有较高的灵敏度和较宽的测试范围。

[0168] 总之,本发明在造纸过程中添加GO,直接与亲水性纤维素纤维混合,不需要额外的粘合剂,以确保氧化石墨烯纳米片均匀地分布在三维纸基上,从而在低温热还原后提供优异的电学性能,耐水洗。此外,此制备方法不影响导电纸的三维多孔结构的形成,使其具有良好的透气性,且与普通纤维素纸相比,机械强度和力电性能更适合在人体可穿戴监测设备领域应用。

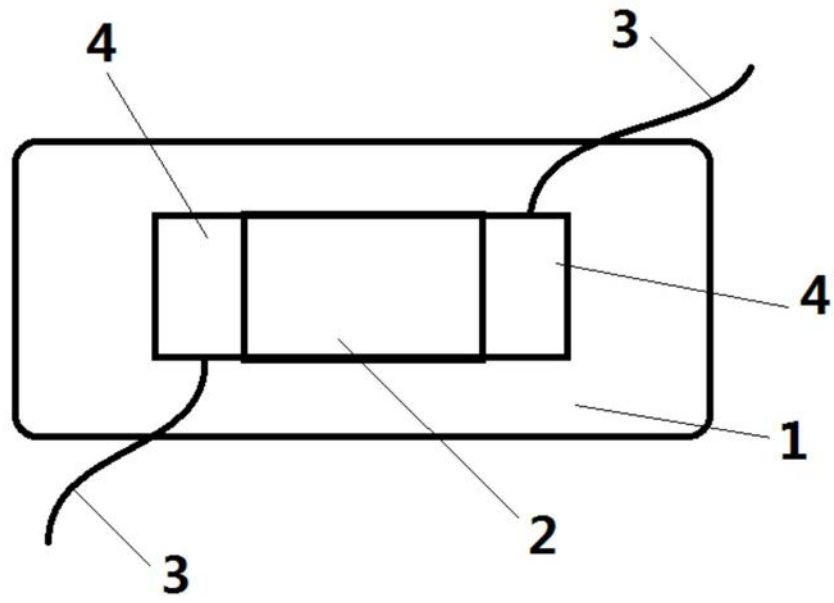


图1

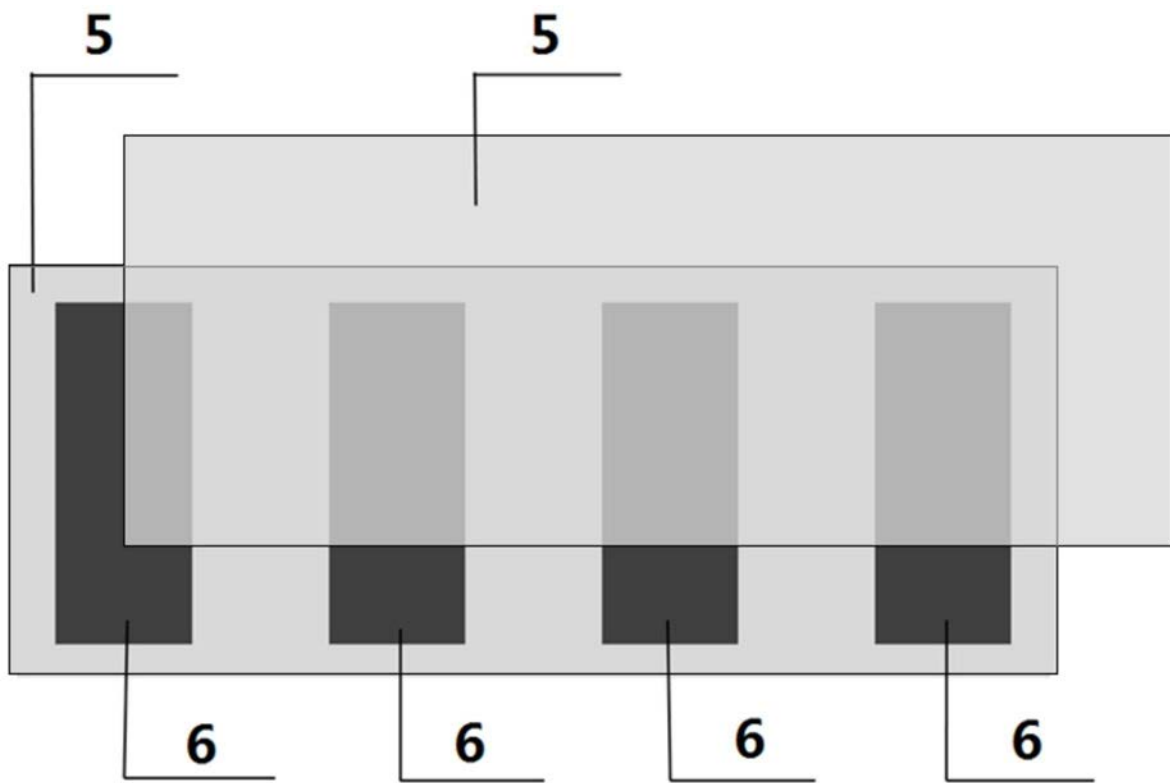


图2

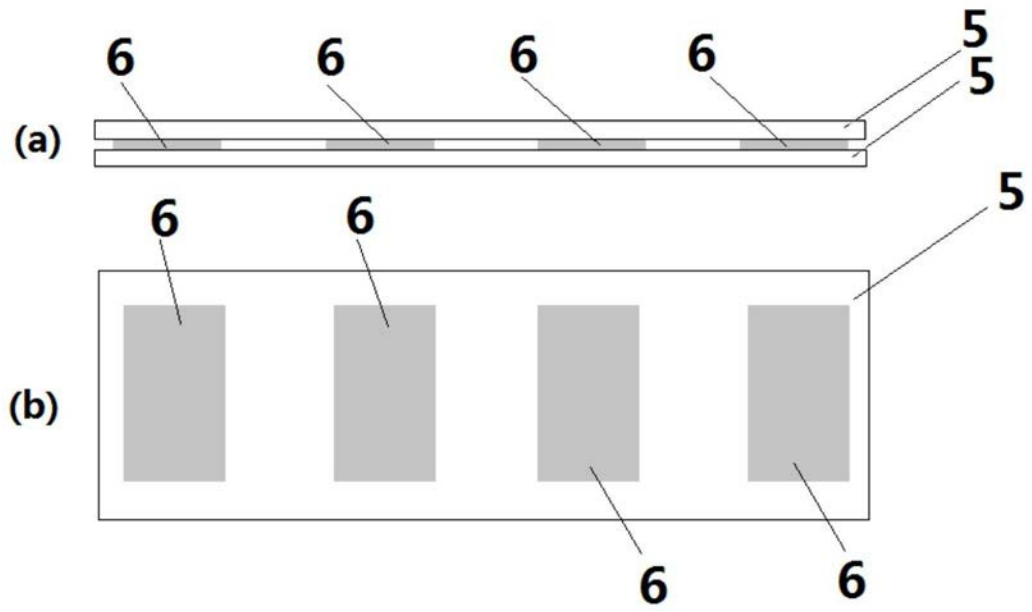


图3