

基于夹心结构的碳纳米管/石墨烯复合柔性导电纤维的制备及其应用

谢晓旭, 王彦*, 诸静, 于俊荣, 胡祖明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:具有较大检测区域的纤维状柔性导电材料是可穿戴电子产品和电子纺织品等多种柔性器件的重要组成部分。通过在氨纶复丝表面涂覆碳纳米管(CNT)/RGO导电层,继而在导电层外部涂覆弹性聚氨酯(TPU)保护层来制备夹心结构的高度可拉伸和高灵敏度的柔性导电纤维。1D CNT和2D RGO组成的多维导电网络使纤维在具有较大可拉伸性的同时又拥有较大的相对电阻变化($\Delta R/R_0$),将其用作传感器可用工作范围达465%(GF为215.0)。在与皮肤连接的可穿戴设备领域中具有广阔的应用前景。

关键词:碳纳米管/石墨烯复合材料;柔性导电纤维纱线;应变传感器

中图分类号:TB332;TP212

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0188-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.039

Preparation and application of carbon nanotube/graphene composite flexible conductive fiber based on sandwich structure

XIE Xiao-xu, WANG Yan*, ZHU Jing, YU Jun-rong, HU Zu-ming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A fibrous flexible conductive material with a large detection area is an important part of various flexible devices such as wearable electronic products and electronic textiles. Herein, a highly stretchable and sensitive flexible conductive fiber with a sandwich structure is prepared through coating a carbon nanotube (CNT)/RGO conductive layer on the surface of spandex multifilament, and then coating an elastic polyurethane (TPU) protective layer on the outside of the conductive layer. The multi-dimensional conductive network composed of 1D CNT and 2D RGO makes the fiber have a large tensile property and a large relative resistance change ($\Delta R/R_0$), it can be used as a sensor with a usable working range of 465% (GF is 215.0). It has broad application prospects in the field of wearable devices connected to the skin.

Key words: carbon nanotube/graphene composite; flexible conductive fiber yarn; strain sensor

为了满足柔性电子设备不断增加的需求,需要开发小型、轻便且具有较高灵活性、匹配度高的设备。因此,柔性电池、超级电容器、传感器等具有较高灵活性可折叠成任意形状和编织或缝制到衣物上的可穿戴电子设备受到越来越多的关注^[1-7]。其中柔软可拉伸的应变传感器被广泛研究,特别是易于采集信号,简单的架构的由应力/应变转化为电阻变化的电阻式应变传感器。最初传感器中的导电成分主要是金属,但是金属材料的机械柔韧性较差、检测范围窄、可恢复性差,所以碳纳米材料逐渐取代了金属材料成为应变传感器的导电组分。常用的传感器主要是由导电填料(包括碳纳米管(CNT)^[8]、石墨烯^[9-10]、纳米线^[11]和纳米颗粒^[12])和弹性基体复合构建。

目前传感器多是平面层压结构,这对于其实际应用会出现一定的限制^[13-18]。而纤维状应变传感器在高性能柔性传感领域有广阔的应用前景。有学者在纺织品内部掺杂或表面涂覆导电材料来制备柔性器件^[19-21]。如将还原的氧化石墨烯涂覆在弹性纱线上制备应变传感器^[22-24]。通过将碳纳米管掺杂入传统的纱线制造工艺中,制备了一种CNT/棉/氨纶复合纱线(CCSCY)传感器,CCSCY中CNT的存在为CCSCY带来了导电性,同时保留了机械性能和可拉伸性。同时发现CCSCY可用作可穿戴式应变传感器,具有超高应变感应范围^[25]。然而,在纤维上掺杂或者涂覆导电材料得到的柔性传感织物在经过重复洗涤使用之后,其内部的导电组分非常容易脱落,所以柔性应变织物的耐久性是目前有待解

收稿日期:2019-12-08;修回日期:2020-08-08

作者简介:谢晓旭(1994-),女,硕士研究生,研究方向为碳纳米复合导电材料,1229.66236@qq.com;王彦(1985-),男,博士,副研究员,研究方向为高性能聚合物、功能性聚合物、聚合物纳米复合材料,通讯联系人,wy@dhu.edu.cn。

决的问题。另外,由于这种柔性应变织物的制备过程非常复杂,需要较大的人工和时间,批量化生产和应用是需要解决的另一问题。因此,有必要开发一种实用的、成本较低的、可批量生产的方法来制造高度可拉伸、耐用和可清洗的纤维形应变传感器。

笔者选用 PU 复丝为弹性支架、SWCNT/RGO 复合材料为导电层、TPU 为保护层,将 SWCNT/RGO 导电网络封装在橡胶层之间,制备了一种夹心结构的高灵敏度和可拉伸的复合纤维柔性导电材料,并对该复合纤维的性能以及在传感领域的应用进行研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

浓硫酸、硝酸钠、过氧化氢、水合肼,国药集团化学试剂有限公司生产;氨水、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、高锰酸钾,上海凌峰化学试剂有限公司生产;石墨粉,青岛晨阳石墨有限公司生产;氨纶,连云港社钟新奥神氨纶有限公司生产;热塑性聚氨酯(TPU),巴斯夫有限公司生产;单壁碳纳米管(SWCNTs),中国科学院成都有机化学有限公司生产;聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT-PSS),贺利氏股份有限公司生产。

1.2 分析测试仪器

利用日本 Olympus 有限公司生产的热台偏光显微镜、日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)对样品进行表征。通过瑞士生产的 Autolab PGSTAT204 电化学工作站与万能拉伸试验机实时记录传感器的机电行为,测试步长为 10 ms,试验速度为 45 mm/min。采用估算公式 $GF = \Delta R / \varepsilon R_0$ 衡量传感器的灵敏度,称之为应变系数。其中 ΔR 是相对电阻变化; ε 是施加的应变。将传感器附在人体的不同部位来监测人体的活动。

1.3 RGO/SWCNT 导电悬浮液的制备

按照改良的 Hummer 方法制备氧化石墨烯^[26]。取 30 mg GO 加入同质量的导电聚合物(PEDOT-PSS),再加入 120 mL 的超纯水配成 0.25 mg/mL 的分散液,超声 10 min 后,加入 30 μ L 的氨水,搅拌混合均匀后加入一定量的水合肼(质量分数为 85%),随后在 95 $^{\circ}$ C 下反应 3 h 得到还原石墨烯,冷却后抽滤并用水洗除去杂质,最终得到还原氧化石墨烯(RGO)。

取 30 mg 的 SWCNT 和等量的 PEDOT-PSS,加

入到 30 mL 的水中,超声 1 h,用细胞破碎仪破碎 20 min,得到分散均匀的 SWCNT 分散液(1 mg/mL);取一定体积的单壁碳管和 RGO 分散液混合配成复合溶液(RGO 质量分数为 70%),待用。

1.4 TPU/SWCNT-RGO/PU 复合纤维纱线和传感器的制备

取一定量的热塑性聚氨酯(TPU)加入到 DMF 中,加热搅拌溶解,得到 TPU 溶液(质量分数为 30%)。将 PU 纱线浸入到导电溶液中,保持 2~3 s 取出,随后 60 $^{\circ}$ C 烘干。重复浸渍烘干 15 个循环后,将带有 SWCNT/RGO 导电层的 PU 纱线浸渍到 TPU 溶液中,立即取出,干燥,得到 TPU/SWCNT-RGO/PU 复合纤维纱线。在纤维的两端连接上铜线,并用标签纸固定,得到 TPU/SWCNT-RGO/PU 复合纤维纱线应变传感器。

2 结果与讨论

2.1 RGO/SWCNT 导电悬浮液的制备

通过氧化还原得到的 RGO 的典型透射电子显微镜(TEM)图如图 1(a)所示。从图 1(a)中可以看出,RGO 上有很多皱纹,这是 RGO 在 TEM 表征中的典型形态,RGO 这种几乎透明的外观也表明了其超薄的特性。SWCNT/RGO 的 TEM 图如图 1(b)所示,由图 1(b)中可以看出,SWCNT 和 RGO 均匀分散在杂化分散体中,没有明显的聚集,这是由于石墨烯具有大的表面积以及空间阻碍作用,当将其添加到 CNT 网络中,可以充当 CNT 间的“挡板”,减小 CNT 间的彼此缠结,使得 CNT 得到均匀分散。

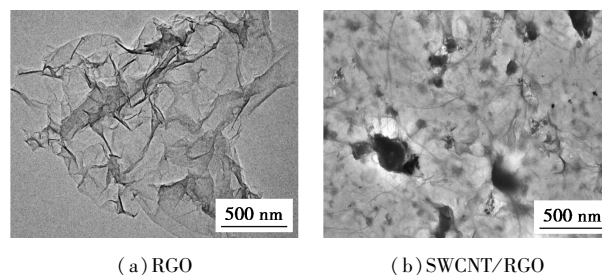


图 1 RGO 及 SWCNT/RGO 的 TEM 图

2.2 TPU/SWCNT-RGO/PU 复合纤维表面形貌分析

不同复合纤维的表面以及横截面 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,纯 PU 是一种多微丝结构的纤维,同时具有均匀的直径(约为 150 μ m)和光滑的表面。由图 2(b)中可以看出,在通过 SWCNT-RGO 悬浮液之后,在 PU 复丝的表面观察到一层明显薄纱状 SWCNT-RGO 导电层,经过

多次浸渍涂覆, PU 表面形成稳定且较粗糙的导电层, 从而使得复合纤维拥有非常稳定的导电网络。由图 2(c) 可以看出, 在通过 TPU 溶液之后, SWCNT-RGO/PU 纤维表面包裹了一层光滑的 TPU 保护层, 为了更直观地观察复合纤维的结构, 将纤维用环氧树脂包裹浸渍到液氮中脆断以观察其断裂表面。由图 2(d) 可以看出, 复合纤维呈明显的夹心结构(最外层为环氧树脂), 即 TPU 保护层-SWCNT/RGO 导电层-PU 复丝层。由于 TPU 作保护层确保了拉伸过程中 PU 纱线和 SWCNT/RGO 导电层的同步变形, 使得复合纤维用作传感器可以具有出色的稳定性和耐久性。

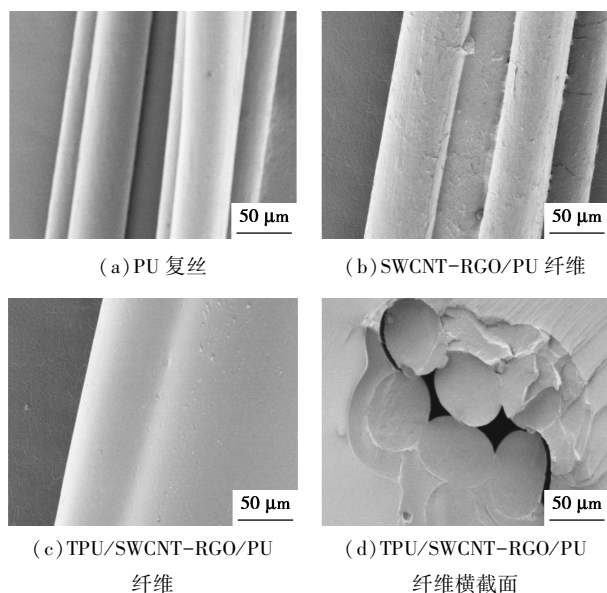
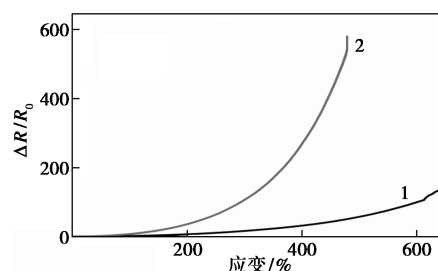


图 2 不同复合纤维的表面以及横截面 SEM 图

2.3 TPU/SWCNT-RGO/PU 机电性能分析

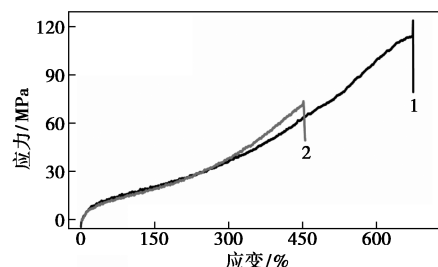
SWCNT, SWCNT-RGO 复合纤维的 $\Delta R/R_0$ 与施加应变的函数如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 添加 RGO 的复合纤维的 $\Delta R/R_0$ 随应变的增加而增加。同时, 与 TPU/SWCNT/PU 复合纤维相比, 该复合纤维的 $\Delta R/R_0$ 随应变的增加变化(增量)更为显著。添加 RGO 的复合纤维用作应变传感器的工作范围可以达到 465%, 而此时的 $\Delta R/R_0$ 为 471.8, 比 TPU/SWCNT/PU 传感器 ($\Delta R/R_0$ 为 46.4) 高 10.2 倍。这种优异的机电性能归因于二维石墨烯片和一维 CNT 的协同效应。PU、TPU/SWCNT-RGO/PU 纤维的典型应力-应变曲线如图 4 所示, 由图 4 中可以更直观地看出, 在 PU 纤维上引入导电层后, 其应变传感器的可用工作范围减小, 这是由于加入石墨烯片后, 导电层的硬度增加, 从而在传感器拉伸应变超过 465% 后, TPU/SWCNT-RGO 层发生断裂。然

而与先前报道的应变传感器相比, 传感器仍然表现出更大工作范围。



1—SWCNT; 2—SWCNT-RGO 复合纤维

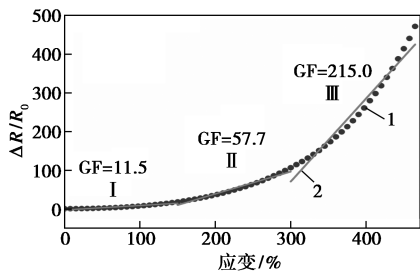
图 3 SWCNT, SWCNT-RGO 复合纤维的 $\Delta R/R_0$ 与施加应变的函数



1—PU 纤维; 2—TPU/SWCNT-RGO/PU 纤维

图 4 PU、TPU/SWCNT-RGO/PU 纤维的典型应力-应变曲线

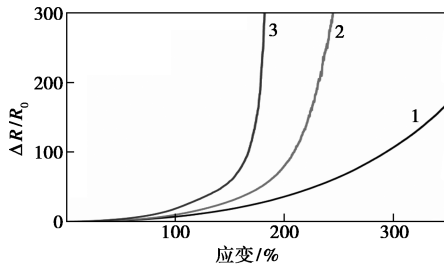
为了进一步评估 TPU/SWCNT-RGO/PU 复合纤维用作传感器的应变传感性能, 同时考虑到传感器的灵敏度、导电性以及可用工作范围, 考察了 TPU/SWCNT-RGO/PU 纤维的 $\Delta R/R_0$ 和 GF 与所施加应变的函数, 结果如图 5 所示, 用 GF 来代表应变传感器的灵敏度。在拉伸过程中主要分为 I、II、III 3 个线性区域, 分别为 1%~150%、150%~300% 和 300%~465%。相应的 GF 分别为 11.5、57.7 和 215.0。由图 5 中可以看出, 传感器在大应变下有较高的灵敏度, 同时由于导电网络附着在 PU 纤维上, 会随着纤维一起发生形变, 这有助于在应用过程中获得稳定的灵敏度。同时, SWCNT/RGO 的总量也会影响到应变传感器的机电性能, 如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 当 SWCNT/RGO 悬浮液的质量浓度减少为 0.5 mg/mL 时, 应变传感器的 $\Delta R/R_0$ 降至 169.5 (350% 的应变), 当悬浮液的质量浓度增加为 3 mg/mL 时, 传感器的 $\Delta R/R_0$ 升至 522.7, 但是相应的工作应变范围减小为 185%。这也说明可以根据实际应用的需要通过调节 SWCNT/RGO 的质量浓度来制备具有不同灵敏度以及工作范围的应变传感器。



1—TPU/SWCNT-RGO/PU 纤维;2—纤维不同阶段的灵敏度

图5 TPU/SWCNT-RGO/PU 纤维的 $\Delta R/R_0$ 和

GF 与所施加应变的函数

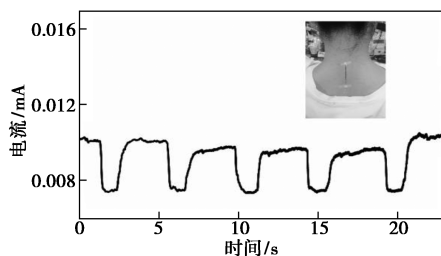


1—1 mg/mL;2—2 mg/mL;3—3 mg/mL

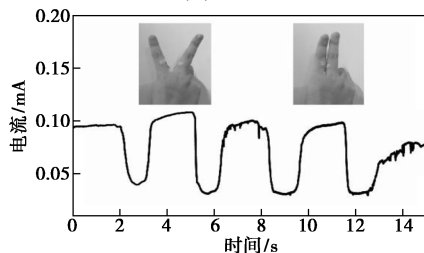
图6 不同质量浓度的 SWCNT/RGO 悬浮液制备的纱线的 $\Delta R/R_0$ 与所施加应变的函数

2.4 TPU/SWCNT-RGO/PU 应变传感器的应用研究

TPU/SWCNT-RGO/PU 复合纤维应变传感器在检测人体不同水平的活动时仍然具有灵敏度高、传感稳定和耐用的优点。由于传感器的高灵敏度,可以准确地监测人体动作如当重复“低头-抬头”动作时,传感器会显示出稳定的重复峰形。这主要是归因于颈部肌肉拉伸引起传感器电流的波动,如图7所示。由图7(a)可以看出,当人在低头时,引



(a) 低头



(b) 手指开合

图7 检测不同的人体活动

起颈部肌肉较大的拉伸,使得传感器的电流出现较大的波动。由图7(b)中可以看出,将传感器连接在手指处也可以观察到传感器对手指不断“开-合”的传感。除此之外,SWCNT-RGO/TPU 复合纤维纱可以制成不同程度的长纤维,并应用于不同的纺织品以制备电子织物,其在可穿戴电子织物领域具有广阔的应用前景。

3 结论

利用一种简单的浸渍涂覆方法制备了夹心结构的 TPU/SWCN-RGO/PU 复合导电纤维。实验表明,在 SWCNT 中引入 RGO 可以显著地改善 SWCNT 的分散性同时提高复合导电材料的灵敏度,用这种复合纤维制成的传感器具有超高的灵敏度和较大的可用应变范围,可以将其拉伸至 465%,GF 为 215.0。同时用于动物和人体运动的监测时表现出良好的传感稳定性,在可穿戴领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Zhang N, Yang M Q, Liu S, *et al.* Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 10307-10377.
- [2] Zhang Y, Bai W, Cheng X, *et al.* Flexible and stretchable lithium-ion batteries and supercapacitors based on electrically conducting carbon nanotube fiber springs [J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2014, 53: 14564-14568.
- [3] Chen P, Xu Y, He S, *et al.* Hierarchically arranged helical fibre actuators driven by solvents and vapours [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10: 1077-1083.
- [4] Cheng Y, Wang R, Sun J, *et al.* Highly conductive and ultrastretchable electric circuits from cover yarns and silver nanowires [J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 3887-3895.
- [5] Wang H, Liu Z, Ding J, *et al.* Downsized sheath-core conducting fibers for weavable superelastic wires, biosensors, supercapacitors, and strain sensors [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 4998-5007.
- [6] Zhang Z, Guo K, Li Y, *et al.* A colour-tunable, weavable fibre-shaped polymer light-emitting electrochemical cell [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 233-238.
- [7] Li Y, Cheng X Y, Leung M Y, *et al.* A flexible strain sensor from polypyrrole-coated fabrics [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 155(1): 89-94.
- [8] Kim T, Park J, Sohn J, *et al.* Bioinspired, highly stretchable, and conductive dry adhesives based on 1D-2D hybrid carbon nanocomposites for all-in-one ECG electrodes [J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 4770-4778.

- [9] Wu S Y, Ladan R B, Zhang J, *et al.* Strain sensors with adjustable sensitivity by tailoring the microstructure of graphene aerogel/PDMS nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 24853–24861.
- [10] Wang Y, Yang R, Shi Z, *et al.* Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors [J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 3645–3650.
- [11] Gong S, Cheng W. One-dimensional nanomaterials for soft electronics [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(3): 1600314.
- [12] Amjadi M, Pichitpajongkit A, Lee S, *et al.* Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite [J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 5154–5163.
- [13] Roh E, Hwang B U, Kim D, *et al.* Stretchable, transparent, ultrasensitive, and patchable strain sensor for human-machine interfaces comprising a nanohybrid of carbon nanotubes and conductive elastomers [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6252–6261.
- [14] Jin H, Dong Y, Huan L, *et al.* Mn₃O₄/RGO/SWCNT hybrid film for all-solid-state flexible supercapacitor with high energy density [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 174–182.
- [15] Wang Y, Wang L, Yang T, *et al.* Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24: 4666–4670.
- [16] Liu X, Tang C, Du X, *et al.* A highly sensitive graphene woven fabric strain sensor for wearable wireless musical instruments [J]. *Materials Horizons*, 2017, 4: 477–486.
- [17] Kim J Y, Ji S, Jung S, *et al.* 3D printable composite dough for stretchable, ultrasensitive and body-patchable strain sensors [J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 11035–11046.
- [18] Xiao X, Yuan L, Zhong J, *et al.* High-strain sensors based on znO nanowire/polystyrene hybridized flexible films [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 5440–5444.
- [19] Lin Z, Lou C, Pan Y, *et al.* Conductive fabrics made of polypropylene/multi-walled carbon nanotube coated polyester yarns: Mechanical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness [J]. *Composite Science and Technology*, 2017, 141: 74–82.
- [20] Li X, Hu H, Hua T, *et al.* Wearable strain sensing textile based on one-dimensional stretchable and weavable yarn sensors [J]. *Nano Research*, 2018, 11(11): 5799–5811.
- [21] Liu Z, Mo F, Li H, *et al.* Advances in flexible and wearable energy-storage textiles [J]. *Small Methods*, 2018, 2: 1800124.
- [22] Du D, Li P, Ouyang J. Graphene coated nonwoven fabrics as wearable sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 3224–3230.
- [23] Yin B, Wen Y, Hong T, *et al.* Highly stretchable ultrasensitive, and wearable strain sensors based on facilely prepared reduced graphene oxide woven fabrics in an ethanol flame [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 32054–32064.
- [24] Yuan W, Zhou Q Q, Li Y R, *et al.* Small and light strain sensors based on graphene coated human hairs [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 6361–6365.
- [25] Guang M C, Meng Y Y, Jun J P, *et al.* Large-scale production of highly stretchable CNT/cotton/spandex composite yarn for wearable applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 38: 32726–32735.
- [26] Zhao J, Pei S, Ren W, *et al.* Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 5245–5252. ■

(上接第 187 页)

- [10] Zhao K, Tang H, Qiao B, *et al.* High activity of Au/ γ -Fe₂O₃ for CO oxidation; Effect of support crystal phase in catalyst design [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(6): 3528–3539.
- [11] George S M. Atomic layer deposition; An overview [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 111–131.
- [12] Gao Z, Dong M, Wang G, *et al.* Multiply confined nickel nanocatalysts produced by atomic layer deposition for hydrogenation reactions [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(31): 9006–9010.
- [13] Zhang B, Qin Y. Interface tailoring of heterogeneous catalysts by atomic layer deposition [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10064–10081.
- [14] Enterkin J A, Setthapun W, Elam J W, *et al.* Propane oxidation over Pt/SrTiO₃ nanocuboids [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(6): 629–635.
- [15] Lu J, Fu B, Kung M C, *et al.* Coking- and sintering-resistant palladium catalysts achieved through atomic layer deposition [J]. *Science*, 2012, 335(6073): 1205–1208.
- [16] Johansson A C, Larsen J V, Verheijen M A, *et al.* Electrocatalytic activity of atomic layer deposited Pt-Ru catalysts onto N-doped carbon nanotubes [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 481–486.
- [17] Cao L, Liu W, Luo Q, *et al.* Atomically dispersed iron hydroxide anchored on Pt for preferential oxidation of CO in H₂ [J]. *Nature*, 2019, 565(7741): 631–635.
- [18] Ye Xuxu, Wang Hengwei, Lin Yue, *et al.* Insight of the stability and activity of platinum atoms on ceria [J]. *Nano Research*, 2019, 12(6): 1401–1409.
- [19] Nie Lei, Mei Donghai, Xiong Haifeng, *et al.* Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO₂ for low-temperature CO oxidation [J]. *Science*, 2017, 358: 1419–1423.
- [20] Xavier Isidro Pereira-Hernandez, Andrew Delariva, Valery Muravev, *et al.* Tuning Pt-CeO₂ interactions by high-temperature vapor-phases synthesis for improved reducibility of lattice oxygen [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1358–1367. ■