

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/119617 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 9/40 (2006.01) *C23C 18/32* (2006.01)
C08J 9/36 (2006.01) *C23C 18/42* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/123941

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 9 日 (09.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811520547.9 2018 年 12 月 12 日 (12.12.2018) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 张国平 (ZHANG, Guoping); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 韩飞 (HAN, Fei); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 苏星宇 (SU, Xingyu); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 张愿 (ZHANG, Yuan); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 孙蓉 (SUN, Rong); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京市诚辉律师事务所 (BEIJING CHENGHUI LAW FIRM); 中国北京市朝阳区朝阳北路 99 号 2 号楼 905, Beijing 100123 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL HAVING THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种三维结构复合材料及其制备方法和用途

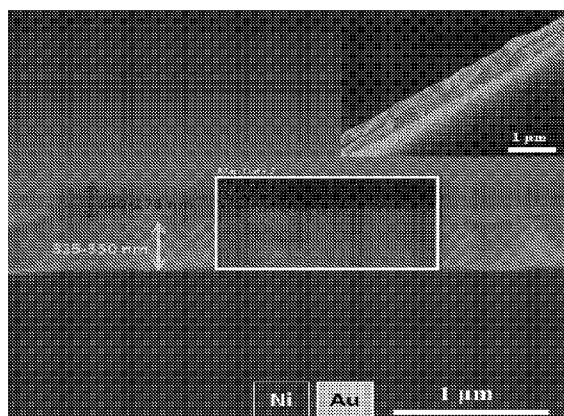


图 5

(57) Abstract: A three-dimensional composite material, a preparation method therefor and a use thereof. Specifically disclosed is a three-dimensional structure composite material: a polyurethane sponge is used as a matrix, a surface and the interior of the polyurethane sponge are coated in graphene, the graphene is sequentially coated in a nickel layer and gold layer by means of electroless plating, and finally, the composite material is formed by encapsulating same by means of polydimethylsiloxane.

(57) 摘要: 一种三维复合材料及其制备方法和用途。具体公开一种三维结构复合材料, 以聚氨酯海绵为基质、在聚氨酯海绵表面和内部包覆石墨烯, 并在石墨烯上通过化学镀方法依次包覆镍层和金层, 最后通过聚二甲基硅氧烷封装而成。

[见续页]



WO 2020/119617 A1

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种三维结构复合材料及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及三维结构复合材料领域，尤其涉及一种三维结构复合材料柔性导体及其制备方法。

背景技术

近年来，随着柔性智能可穿戴电子器件的迅速发展，柔性导电材料作为其重要的支撑材料也成为研究的热点。具有良好导电性和大应变下稳定性的可拉伸柔性导体在近年来的研究中被广泛应用于可拉伸天线、可拉伸晶体管、柔性超级电容器、电子皮肤和触摸屏，且柔性导体在未来智能器件的发展中也将会起到非常重要的作用。

因此，为了制备出高性能的可拉伸柔性导体，人们对于它的制备方法进行了广泛的研究，从近期报道的研究来看，其中一种简单直接而有效的方法是利用高导电的纳米材料（如石墨烯，碳纳米管，碳纳米纤维，金属纳米线等）和具有良好柔性的聚合物材料（如聚二甲基硅氧烷（PDMS），聚氨酯（PU）等），将纳米材料通过设计在聚合物材料的顶部或嵌入其中，就可以得到这种复合材料的柔性导体。但是，这种方法存在一定的缺陷，例如，为了在得到的柔性导体的机械性能和导电性能之间保持一个平衡，加入的导电填料的量和聚合物的量要严格控制，这也就使得制备过程中要求更加严苛的条件。另外，由于这种方法制备出来的柔性导体中的导电填料会在施加外部应力的过程中发生滑移，因此会在反复使用的过程中造成柔性导体导电率下降的问题以及一系列性能不稳定的问题。

为了解决上述问题，人们在研究中也引入了一些其他的制备方法来克服上述缺陷，例如，George M. Whitesides 最早提出了在弹性体上通过预拉伸-释放

的过程引入周期性“波纹状”微结构可以赋予这种柔性导体良好的导电稳定性和较宽的可应变范围。但是在这种微结构制备在转移的过程相对较为复杂，不适合大规模的工业生产。

虽然上述技术都表明在可拉伸柔性导体方面的研究和应用中取得了一定的进展。但是面对如何制备具有较高可拉伸性，同时在大应变的形变下保持导电稳定性的高性能可拉伸柔性导体，仍然具有很大的挑战。

发明内容

有鉴于此，具有三维导电网络结构的柔性导体由于其低成本的制备过程、机械耐久性、导电稳定性和可大规模生产等优点而成为近年来柔性导体制备的研究热点。其中，三维石墨烯网络结构因为其大比表面积、优秀的导电性和良好的机械性能而成为柔性导体制备的首要考虑材料。

本发明的目的在于克服现有技术存在的缺点和不足，本发明提供一种基于三维导电网络结构的可拉伸柔性导体，该可拉伸柔性导体解决了大应变下导电稳定性（可拉伸至 **30%**应变），不同形变下导电稳定性（如拉伸、弯曲和扭曲转态）以及反复使用稳定性（可承受不同形变下 **1000** 次循环实验）和大规模生产的问题。

本发明采用以下技术方案实现：

第一方面，本发明提供了一种三维结构复合材料，其以聚氨酯海绵为基质、并在聚氨酯海绵表面和内部包覆有石墨烯，并在石墨烯上通过化学镀依次包覆镍层和金层，最后通过聚二甲基硅氧烷（**PDMS**）封装而成。

在本案发明的技术方案中，聚氨酯海绵孔径大小为100~300 μ m，且聚氨酯海绵厚度为0.5mm~2mm，优选0.8mm~1mm。

在本案发明的技术方案中，镍层厚度为250~275nm，例如250nm、260nm、265 nm、270nm、275nm等，优选260nm。

在本案发明的技术方案中，金层的厚度为315~350nm，例如315nm、320nm、325nm、330nm、340nm、345nm、350nm等，优选350nm。

在本发明的技术方案中，所述三维结构复合材料还包括电极。

作为本发明所述复合材料的优选技术方案，所述聚氨酯海绵（也称为聚氨酯海绵层）的厚度为0.5mm~2mm，优选0.8mm~1mm。

优选地，所述聚氨酯海绵的长度为15mm~30mm，优选20mm~25mm。

优选地，所述聚氨酯海绵的宽度为5mm~15mm，优选8mm~10mm。

第二方面，本发明提供如第一方面所述的三维结构复合材料的制备方法，所述方法包括以下步骤：

（1）将聚氨酯海绵层置于氧化石墨烯的溶液中浸泡，然后用热氢碘酸将浸有氧化石墨烯的聚氨酯海绵进行还原，反复浸泡至反应完全，将其烘干，得到石墨烯海绵；

（2）将所述石墨烯海绵经过活化溶液浸泡后，放入化学镀镍溶液中，使石墨烯海绵被一层镍包覆，然后将被镍包覆的石墨烯海绵放入置换金槽，通过置换反应使镍层厚度减小，使样品被金层包覆；

（3）将上述样品冲洗后放入还原金槽，通过化学镀的方法使金层变厚；

（4）将步骤（3）所样品冲洗干燥后，添加电极，并通过真空灌注PDMS，然后固化，制得三维结构复合材料柔性导体。

本发明步骤（1）制备石墨烯包覆的聚氨酯海绵，使得一个绝缘体聚氨酯海绵成为导电的三维结构，得到具有良好导电性的石墨烯海绵，从而为后续化学镀提供了良好的材料。

本发明的方法以聚氨酯海绵为基底材料，通过数次浸泡吸附并还原得到被石墨烯包覆的石墨烯海绵，然后通过化学镀方法，在石墨烯海绵表面沉积金-镍复合材料层，最后通过真空灌注 PDMS 对其进行封装，得到性能良好的三维结构复合材料柔性导体，该方法解决了柔性导体制备工艺复杂的问题，同时得到的可拉伸柔性导体具有较大的可拉伸性、良好的循环稳定性和可规模化生产等特点。

作为本发明所述方法的优选技术方案，所述方法还包括在步骤（1）之前进行步骤（1）'：将聚氨酯海绵用去离子水和无水乙醇进行清洗，然后烘干。

作为本发明所述方法的优选技术方案，步骤（1）所述制备石墨烯包覆的聚氨酯海绵的方法包括以下步骤：

- （A）浸泡：将聚氨酯海绵置于氧化石墨烯的溶液中浸泡；
- （B）还原：用热的氢碘酸对浸有氧化石墨烯的聚氨酯海绵进行还原；
- （C）干燥，得到石墨烯包覆的聚氨酯海绵。

优选地，步骤（A）所述氧化石墨烯的溶液的浓度为 1g/L~8g/L，例如 1g/L、1.5g/L、2g/L、2.5g/L、3g/L、3.5g/L、4g/L、4.5g/L、5g/L、5.5g/L、6g/L、6.5g/L、7g/L、7.5g/L 或 8g/L 等，优选 3g/L ~5g/L。

优选地，步骤（A）所述浸泡的时间为 2h~6h，优选 3h~5 h。

优选地，步骤（B）所述还原的时间为 10min~20min，优选 10min~15min。

优选地，步骤（B）所述氢碘酸的浓度标定为：使氢碘酸与氧化石墨烯的溶

液中的去离子水的体积比为 1:1~5，优选 1:1~2。

优选地，步骤（B）所述氢碘酸的温度为 50℃~100℃，例如 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃或 100℃等，优选 80℃。

优选地，步骤（B）所述还原在水浴条件下进行，水浴温度为 80℃~90℃，优选 85℃~90℃。

作为本发明所述方法的优选技术方案，步骤（1）制备石墨烯包覆的聚氨酯海绵的过程中，还包括在步骤（B）还原之后步骤（C）干燥之前进行洗涤的步骤。

优选地，步骤（1）制备石墨烯包覆的聚氨酯海绵的过程中，还包括在步骤（C）干燥之后，依次重复步骤（A）-(C)的步骤，重复的次数优选为 1 次~7 次，例如优选 1 次、2 次、3 次、4 次、5 次、6 次或 7 次，优选 3 次~5 次，进一步优选 4 次或 5 次。

优选地，步骤（1）制备石墨烯包覆的聚氨酯海绵的过程中，还包括在重复最后一次的还原步骤之后干燥步骤之前进行去离子水清洗至少一次的操作。

作为本发明所述方法的优选技术方案，步骤（2）所述活化溶液组成为 PdSO_4 和 H_2SO_4 的混合溶液。

优选地，所述活化溶液中 PdSO_4 浓度为 5~30ppm，例如 5ppm、10ppm、15ppm、20ppm、25ppm、30ppm 等，优选 20ppm。

优选地，所述活化溶液中 H_2SO_4 浓度为 5~20mol/L，例如 5mol/L、12mol/L、15mol/L、18mol/L、20mol/L 等，优选 13mol/L。

作为本发明所述方法的优选技术方案，步骤（2）所述化学镀镍溶液组成为

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_2 （次磷酸钠）和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （二水柠檬酸钠）的混合溶液。

优选地，所述化学镀镍溶液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 5~30g/L，例如 5g/L、10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L 等，优选 25g/L。

优选地，所述化学镀镍溶液中 NaH_2PO_2 浓度为 10~50g/L，例如 10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L、35g/L、40g/L、45g/L、50g/L 等，优选 30g/L。

优选地，所述化学镀镍溶液中 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 1~15g/L，例如 1g/L、3g/L、5g/L、7g/L、9g/L、12g/L、15g/L 等，优选 10g/L。

优选地，所述化学镀镍溶液 pH 为 1~7，例如 1、2、3、4、5、6、7 等，优选 4.5。

优选地，所述化学镀镍溶液温度为 50~100℃，例如 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃ 等，优选 85℃。

优选地，所述化学镀镍时间为 1-10 min，例如 1min、2min、3min、4min、5min、6min、7min、8min、9min、10min 等，优选 5min。

优选地，所述化学镀镍中镍层厚度为 250~275nm，例如 250nm、260nm、265 nm、270nm、275nm 等，优选 260nm。

作为本发明所述方法的优选技术方案，步骤（2）所述置换金槽溶液中，溶液组成为 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ （亚硫酸金钠）、 Na_2SO_3 （亚硫酸钠）和 $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ （氨基三甲基膦酸）的混合溶液。

优选地，所述置换金槽溶液中 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 浓度为 1~10g/L，例如 1g/L、2g/L、3g/L、4g/L、5g/L、6g/L、7g/L、8g/L、9g/L、10g/L 等，优选 3g/L。

优选地,所述置换金槽溶液中 Na_2SO_3 浓度为 10~50g/L,例如 10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L、35g/L、40g/L、45g/L、50g/L 等,优选 35g/L。

优选地,所述置换金槽溶液中 $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ 浓度为 10~50g/L,例如 10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L、35g/L、40g/L、45g/L、50g/L 等,优选 20g/L。

优选地,所述置换金槽溶液 pH 为 1~7,例如 1、2、3、4、5、6、7 等,优选 7。

优选地,所述置换金溶液温度为 50~100℃,例如 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃等,优选 80℃。

优选地,所述置换金反应时间为 1-30min,例如 1min、5min、10min、15min、20min、25min、30min 等,优选 20min。

作为本发明所述方法的优选技术方案,步骤(3)所述还原金槽溶液中,溶液组成为 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ (亚硫酸金钠), Na_2SO_3 (亚硫酸钠), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水合柠檬酸钠) 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (硫脲) 的混合溶液。

优选地,所述还原金槽溶液中 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 浓度为 1~10g/L,例如 1g/L、2g/L、3g/L、4g/L、5g/L、6g/L、7g/L、8g/L、9g/L、10g/L 等,优选 2g/L。

优选地,所述还原金槽溶液中 Na_2SO_3 浓度为 10~50g/L,例如 10g/L、15g/L、20g/L、25g/L、30g/L、35g/L、40g/L、45g/L、50g/L 等,优选 20g/L。

优选地,所述还原金槽溶液中 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 1~20g/L,例如 1g/L、5g/L、10g/L、15g/L、20g/L 等,优选 10g/L。

优选地,所述还原金槽溶液中 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 浓度为 0.1~2g/L,例如 0.1g/L、0.3g/L、0.5g/L、0.8g/L、1.0g/L、1.2g/L、1.5g/L、1.8g/L、2.0g/L 等,优选 1g/L。

优选地,所述还原金槽溶液 pH 为 1~7,例如 1、2、3、4、5、6、7 等,

优选 7。

优选地，所述还原金溶液温度为 20~80℃，例如 20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃等，优选 50℃。

优选地，所述还原金反应时间为 5-50min，例如 5min、10min、15min、20min、25min、30min、35min、40min、45min、50min 等，优选 30min。

优选地，所述还原金反应之后，复合材料中金层的厚度为315~350nm，例如 315nm、320nm、325nm、330nm、340nm、345nm、350nm等，优选350nm。且镍层的厚度为250~275nm，例如250nm、260nm、265 nm、270nm、275nm 等，优选260nm。

作为本发明所述方法的优选技术方案，步骤（4）所述真空灌注 PDMS 并固化封装的过程为，将得到的复合材料两端用导电银浆黏贴好电极之后，置于带有凹槽的聚四氟乙烯模具中，通过将配置好的 PDMS（二甲基硅氧烷和固化剂的比例为 10:1）浇筑在复合材料上，并将其置于烘箱中抽真空，放置 30 min 后取出，最后在高温烘箱中固化，即得到可拉伸柔性导体。

此优选技术方案中，先采用真空下灌注 PDMS 的方式对材料进行封装，然后再进行固化，使柔性导体不仅具有良好的封装性，还具有很好的可拉伸性和循环稳定性，可拉伸应变达 30%。

优选地，步骤（4）所述二甲基硅烷和固化剂的质量比为 20~5:1，例如 20:1、18:1、15:1、12:1、10:1、8:1 或 5:1 等，优选 10:1。

优选地，步骤（4）所述真空烘箱中放置时间为 5~40min，例如 5min、10min、15min、20min、25min、30min、35min、40min 等，优选 30min。

优选地，步骤(4)所述固化温度为 60℃~90℃，例如 60℃、65℃、70℃、

75℃、80℃、85℃、90℃等，优选 70℃。

优选地，步骤(4)所述固化时间为 1~5h，例如 1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h 等，优选 3h。

本发明第三个方面提供了本发明所述的三维结构复合材料作为柔性导体的用途。

与已有技术相比，本发明具有如下有益效果：

(1) 本发明先在具有三维骨架材料的聚氨酯海绵上通过反复吸附还原方法制备出导电性良好的石墨烯海绵，然后通过化学镀的方法在石墨烯海绵上沉积金-镍，得到由金-镍-石墨烯包覆聚氨酯海绵形成的复合材料，再经过真空环境下灌注 PDMS 对其进行封装并进一步固化后得到三维结构复合材料柔性导体。这种三维结构复合材料柔性导体具有良好的可拉伸性（可拉伸最大应变达 30%），能够在不同形变下保持导电稳定性（拉伸、弯曲和扭曲三种形变），本发明的三维结构复合材料柔性导体解决了柔性导体在拉伸应变不高、不同形变下稳定性不高、长时间使用稳定性不好的问题，大大提高了导电性能。

(2) 本发明的制备方法简单，从原料上降低了成本，该制备方法解决了柔性导体工艺复杂，成本高，以及制备出的柔性导体导电性低和循环使用性较差的问题，这种制备方法可适用于大规模生产。

(3) 本发明采用化学镀的方法，相比于电镀方法，得到的金属层更均匀，能够使得在形变的情况下也保持良好的导电性能。

附图说明

图 1 为三维结构复合材料柔性导体的表面金层 SEM 图；

图 2 为三维结构复合材料柔性导体的骨架 SEM 图；

图 3 为三维结构复合材料柔性导体，以及制备过程中镍包覆的复合材料的 XRD 图。

图 4 为三维结构复合材料柔性导体，以及制备过程中镍包覆的复合材料经过同样封装方式得到的材料分别的拉伸测试过程中相对电阻变化图。

图 5 三维结构复合材料柔性导体界面 mapping 图，展示了金层和镍层的厚度。

图 6 三维结构复合材料柔性导体经过多次弯曲和扭转测试过程中相对电阻变化图。

具体实施方式

申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构和工艺，但本发明并不局限于上述详细结构和工艺，即不意味着本发明必须依赖上述详细结构和工艺才能实施。所属技术领域的技术人员应该明白，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。实施例 1 制备三维结构 Au-Ni 复合材料柔性导体

(1) 将聚氨酯海绵层用去离子水和无水乙醇反复清洗后，放入烘箱烘干，将其置于 3g/L 的氧化石墨烯的溶液中浸泡 3h，然后用 80℃ 氢碘酸将浸有氧化石墨烯的聚氨酯海绵在 85℃ 水浴条件下进行还原 10min，并洗涤，反复浸泡还原 3 次后，去离子水清洗至少一次，然后将石墨烯海绵在烘箱中烘干，得到具有良好导电性的石墨烯海绵；

(2) 将所述导电性良好的石墨烯海绵经过包含 20ppm PdSO_4 和 13mol/L H_2SO_4 溶液的活化溶液浸泡后, 放入包含 25g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30g/L NaH_2PO_2 (次磷酸钠) 和 10g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 pH 值的 4.5 化学镀镍的溶液中, 在 85°C 下, 化学镀镍 5min, 使石墨烯海绵被一层薄薄的 260nm 厚的镍包覆, 然后将被镍包覆的石墨烯海绵放入置换金槽, 置换金槽溶液中, 溶液组成为 3g/L $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ (亚硫酸金钠)、35g/L Na_2SO_3 (亚硫酸钠)、20g/L $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ (氨基三甲基膦酸), 溶液 pH 为 7。置换反应在 80°C 下进行, 反应 20 分钟。通过置换反应使镍层厚度减小, 使样品被金层包覆;

(3) 将上述样品放入经过去离子水冲洗后放入还原金槽, 还原金槽溶液组成为 2g/L $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ (亚硫酸金钠), 20g/L Na_2SO_3 (亚硫酸钠), 10g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水合柠檬酸钠)、1g/L $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (硫脲), 溶液 pH 为 7。还原反应温度为 50°C , 反应 30min, 通过化学镀的方法使金层变厚, 金层厚度为 350nm;

(4) 将样品取出后用去离子水反复冲洗干燥后, 将得到的复合材料两端用导电银浆黏贴好电极之后, 置于带有凹槽的聚四氟乙烯模具中, 通过将配置好的 PDMS (二甲基硅氧烷和固化剂的比例为 10:1) 在真空下浇筑在复合材料上, 并将其置于烘箱中抽真空, 放置 30 min 后取出, 最后在 70°C 高温烘箱中固化 3h, 即得到可拉伸柔性导体。

实施例 2 制备三维结构 Au-Ni 复合材料柔性导体

(1) 将聚氨酯海绵层用去离子水和无水乙醇反复清洗后, 放入烘箱烘干, 将其置于 5g/L 的氧化石墨烯的溶液中浸泡 5h, 然后用 80°C 氢碘酸将浸有氧化石墨烯的聚氨酯海绵在 90°C 水浴条件下进行还原 5min, 并洗涤, 反复浸泡还原

5 次后，去离子水清洗至少一次，然后将石墨烯海绵在烘箱中烘干，得到具有良好导电性的石墨烯海绵；

(2) 将所述导电性良好的石墨烯海绵经过包含 20ppm PdSO_4 和 13mol/L H_2SO_4 溶液的活化溶液浸泡后，放入包含 25g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，30g/L NaH_2PO_2 （次磷酸钠）和 10g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 pH 值的 4.5 化学镀镍的溶液中，在 85℃ 下，化学镀镍 5min，使石墨烯海绵被一层薄薄的 260nm 厚的镍包覆，然后将被镍包覆的石墨烯海绵放入置换金槽，置换金槽溶液中，溶液组成为 3g/L $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ （亚硫酸金钠）、35g/L Na_2SO_3 （亚硫酸钠）、20g/L $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ （氨基三甲基膦酸），溶液 pH 为 7。置换反应在 80℃ 下进行，反应 20 分钟。通过置换反应使镍层厚度减小，使样品被金层包覆；

(3) 将上述样品放入经过去离子水冲洗后放入还原金槽，还原金槽溶液组成为 2g/L $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ （亚硫酸金钠），20g/L Na_2SO_3 （亚硫酸钠），10g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （二水合柠檬酸钠）、1g/L $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ （硫脲），溶液 pH 为 7。还原反应温度为 50℃，反应 30min，通过化学镀的方法使金层变厚，金层厚度为 350nm；

(4) 将样品取出后用去离子水反复冲洗干燥后，将得到的复合材料两端用导电银浆黏贴好电极之后，置于带有凹槽的聚四氟乙烯模具中，通过将配置好的 PDMS（二甲基硅氧烷和固化剂的比例为 10:1）在真空下浇筑在复合材料上，并将其置于烘箱中抽真空，放置 30 min 后取出，最后在 70℃ 高温烘箱中固化 3h，即得到可拉伸柔性导体。

实施例 3 制备三维结构 Ni 材料柔性导体

(1) 将聚氨酯海绵层用去离子水和无水乙醇反复清洗后，放入烘箱烘干，

将其置于 5g/L 的氧化石墨烯的溶液中浸泡 5h，然后用 80℃ 氢碘酸将浸有氧化石墨烯的聚氨酯海绵在 90℃ 水浴条件下进行还原 5min，并洗涤，反复浸泡还原 5 次后，去离子水清洗至少一次，然后将石墨烯海绵在烘箱中烘干，得到具有良好导电性的石墨烯海绵；

(2) 将所述导电性良好的石墨烯海绵经过包含 20ppm PdSO_4 和 13mol/L H_2SO_4 溶液的活化溶液浸泡后，放入包含 25g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，30g/L NaH_2PO_2 （次磷酸钠）和 10g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 pH 值的 4.5 化学镀镍的溶液中，在 85℃ 下，化学镀镍 5min，使石墨烯海绵被一层薄薄的 260nm 厚的镍包覆；

(3) 将样品取出后用去离子水反复冲洗干燥后，将得到的复合材料两端用导电银浆黏贴好电极之后，置于带有凹槽的聚四氟乙烯模具中，通过将配置好的 PDMS（二甲基硅氧烷和固化剂的比例为 10:1）在真空下浇筑在复合材料上，并将其置于烘箱中抽真空，放置 30 min 后取出，最后在 70℃ 高温烘箱中固化 3h，即得到可拉伸柔性导体。

实施例 4 通过是 X 射线衍射检测

通过 X 射线衍射法对三维结构复合材料柔性导体，以及制备过程中镍包覆的复合材料进行检测，检测结果见图 3，根据 XRD 结果可以看出通过本发明的方法在镍表面已镀有金层。

实施例 5 拉伸测试过程中相对电阻变化

通过对实施例 1 和实施例 3 的结果进行拉伸测试过程中相对电阻变化，实验方法为对测试样品进行拉伸处理，同时测试电阻变化，检测拉伸应变 0-30 时，不同状态下的电阻性能，实验结果参见图 4，实验结果可知仅具有镍层的样品电阻变化明显，而具有金层的样品电阻稳定。

实施例 6 弯曲和扭曲过程中相对电阻的变化

通过对实施例 1 和实施例 3 的结果进行拉伸测试过程中相对电阻变化，实验方法为对测试样品进行弯曲和扭曲处理，同时测试第一次和第一千次时电阻变化，实验结果参见图 6，实验结果可知电阻变化随弯曲和扭曲测试的增加几乎不产生变化。

1、一种三维结构复合材料，其特征在于，其以聚氨酯海绵为基质、并在聚氨酯海绵表面和内部包覆石墨烯，并在石墨烯上通过化学镀方法依次包覆镍层和金层，最后通过聚二甲基硅氧烷（PDMS）封装而成；

优选地，聚氨酯海绵孔径大小为100~300 μ m，且聚氨酯海绵厚度为0.5mm~2mm，优选0.8mm~1mm；

优选地，镍层厚度为250~275nm；

优选地，金层的厚度为315~350nm。

2、根据权利要求1所述的三维结构复合材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）将聚氨酯海绵层置于氧化石墨烯的溶液中浸泡，然后用热氢碘酸将浸有氧化石墨烯的聚氨酯海绵进行还原，反复浸泡至反应完全，将其烘干，得到石墨烯海绵；

（2）将所述石墨烯海绵经过活化溶液浸泡后，放入化学镀镍溶液中，使石墨烯海绵被一层镍包覆，然后将被镍包覆的石墨烯海绵放入置换金槽，通过置换反应使镍层厚度减小，使样品被金层包覆；

（3）将上述样品冲洗后放入还原金槽，通过化学镀的方法使金层变厚；

（4）将步骤（3）所样品冲洗干燥后，添加电极，并通过真空灌注PDMS，然后固化，制得三维结构复合材料柔性导体。

3、根据权利要求2所述的三维结构复合材料的制备方法，其特征在于，步骤（1）所述制备石墨烯包覆的聚氨酯海绵的方法包括以下步骤：

（A）浸泡：将聚氨酯海绵置于氧化石墨烯的溶液中浸泡；

(B) 还原：用热的氢碘酸对浸有氧化石墨烯的聚氨酯海绵进行还原；

(C) 干燥，得到石墨烯包覆的聚氨酯海绵。

4、一种权利要求 2 所述三维结构复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 所述活化溶液组成为 PdSO_4 和 H_2SO_4 的混合溶液；

优选地，活化溶液中 PdSO_4 浓度为 5~30ppm；

优选地，活化溶液中 H_2SO_4 浓度为 5~20mol/L。

5、一种权利要求 2 所述三维结构复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中化学镀镍溶液组成为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH_2PO_2 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液；

优选地，化学镀镍溶液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 5~30g/L；

优选地，所述化学镀镍溶液中 NaH_2PO_2 浓度为 10~50g/L；

优选地，所述化学镀镍溶液中 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 1~15g/L；

优选地，所述化学镀镍溶液 pH 为 1~7；

优选地，所述化学镀镍溶液温度为 50~100℃。

6、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中所述置换金槽溶液组成为 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 、 Na_2SO_3 和 $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ 的混合溶液；

优选地，所述置换金槽溶液中 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 浓度为 1~10g/L；

优选地，所述置换金槽溶液中 Na_2SO_3 浓度为 10~50g/L；

优选地，所述置换金槽溶液中 $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ 浓度为 10~50g/L；

优选地，所述置换金槽溶液 pH 为 1~7；

优选地，所述置换金溶液温度为 50~100℃。

7、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，步骤（3）所述还原金槽溶液中，溶液组成为 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ ， Na_2SO_3 ， $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 的混合溶液；

优选地，所述还原金槽溶液中 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 浓度为 1~10g/L；

优选地，所述还原金槽溶液中 Na_2SO_3 浓度为 10~50g/L；

优选地，所述还原金槽溶液中 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 1~20g/L；

优选地，所述还原金槽溶液中 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 浓度为 0.1~2g/L；

优选地，所述还原金槽溶液 pH 为 1~7；

优选地，所述还原金溶液温度为 20~80℃。

8、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，步骤（4）所述真空灌注 PDMS 过程为，将得到的复合材料两端贴好电极之后，通过将配置好的 PDMS 进行浇筑，抽真空处理，在高温固化，即得到复合材料；

优选地，所述配置好的 PDMS 为二甲基硅氧烷和固化剂的组合物，更优选地的二甲基硅氧烷和固化剂比例为 5-15:1。

9、权利要求1所述的三维结构复合材料作为柔性导体的用途。

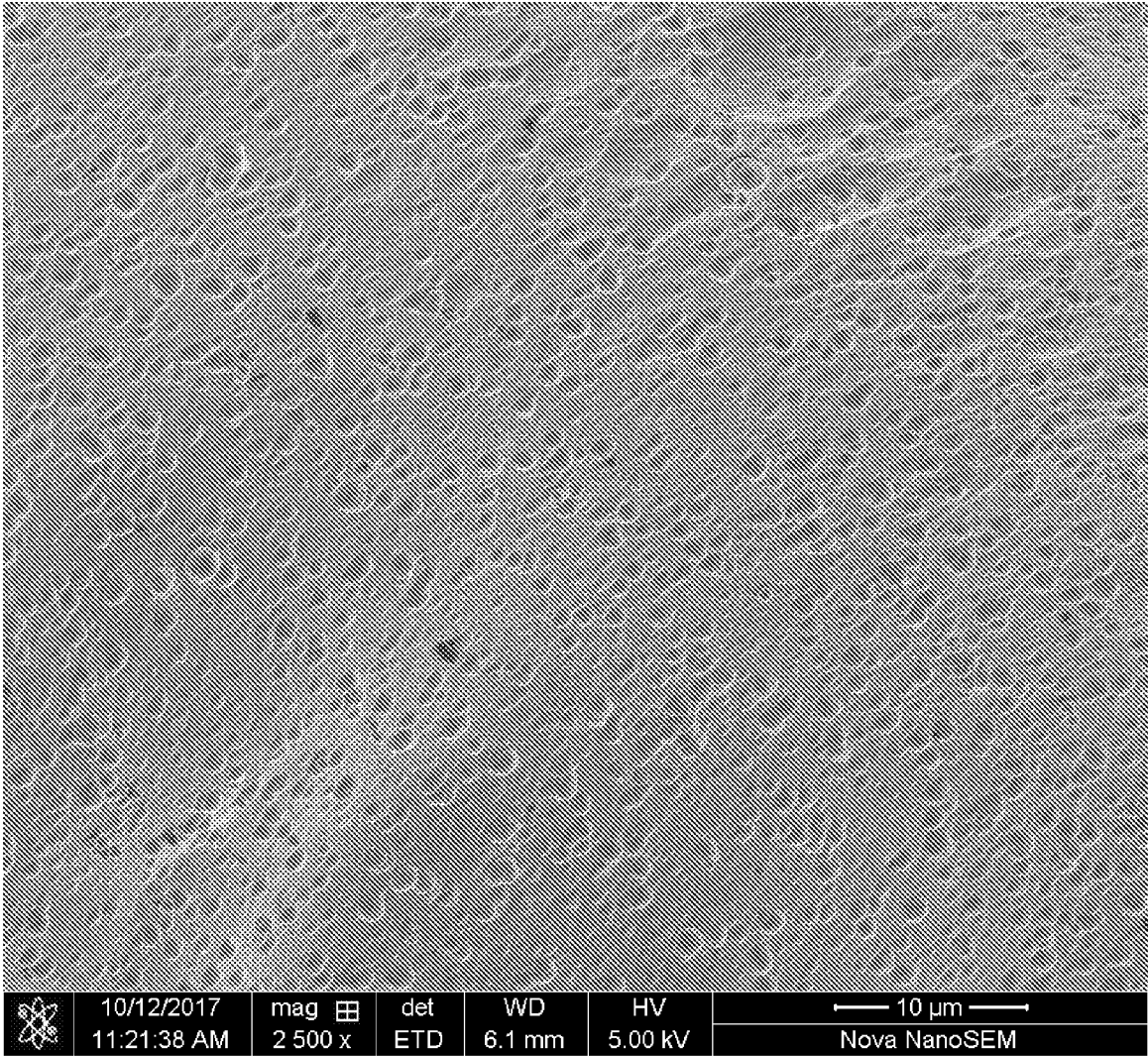


图 1

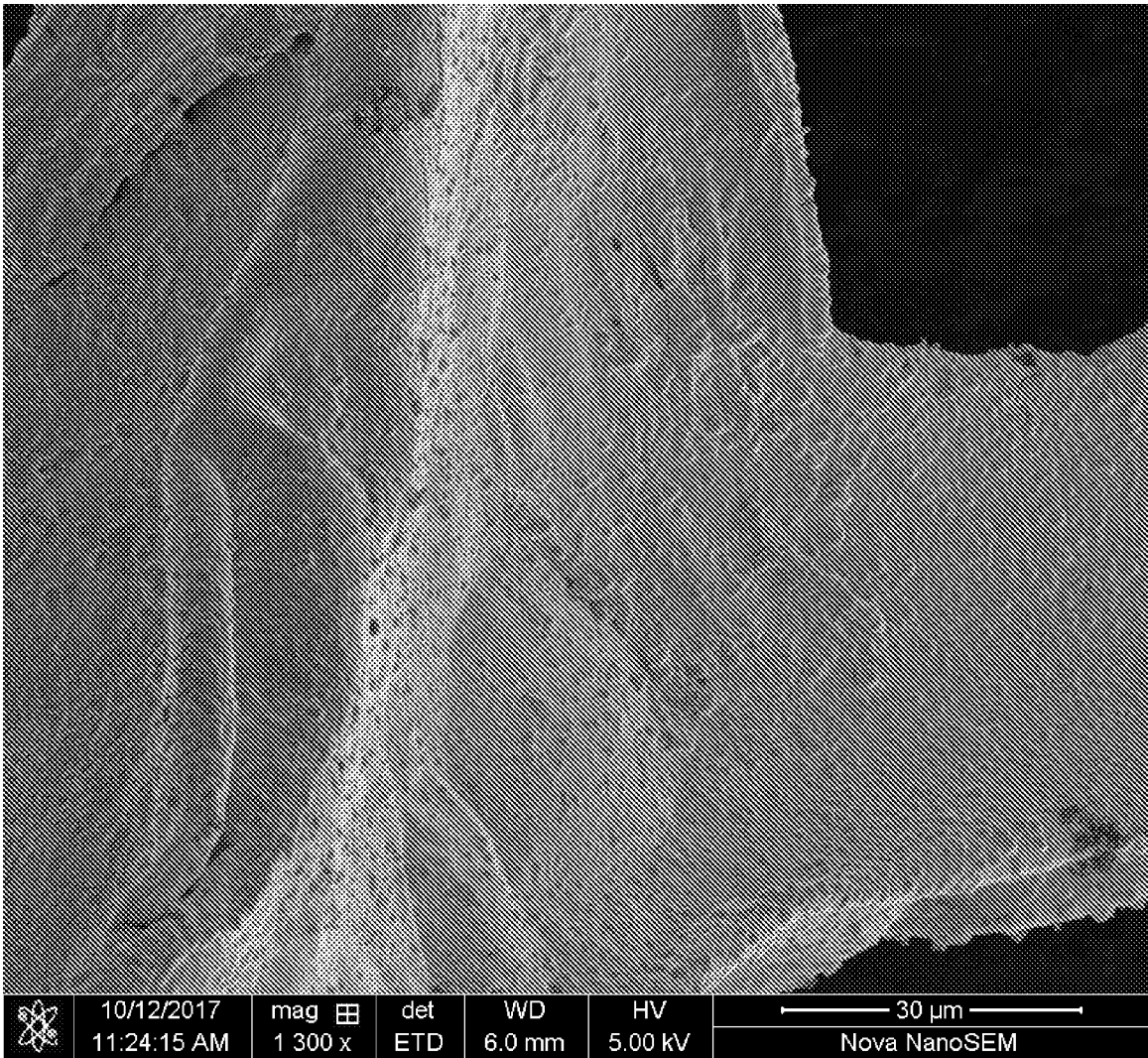


图 2

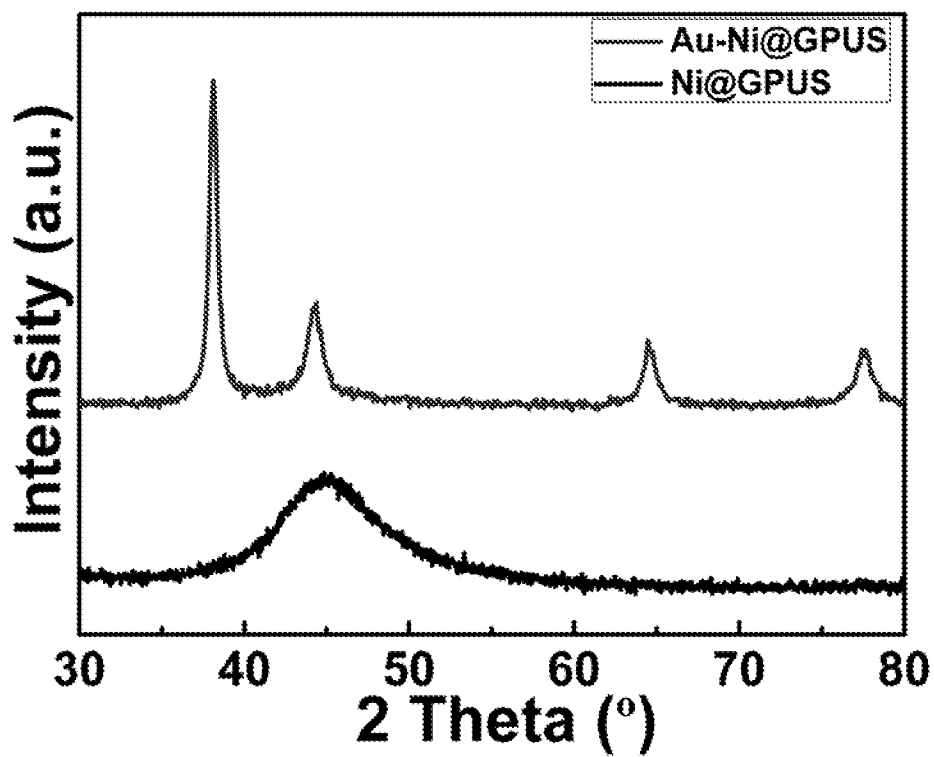


图 3

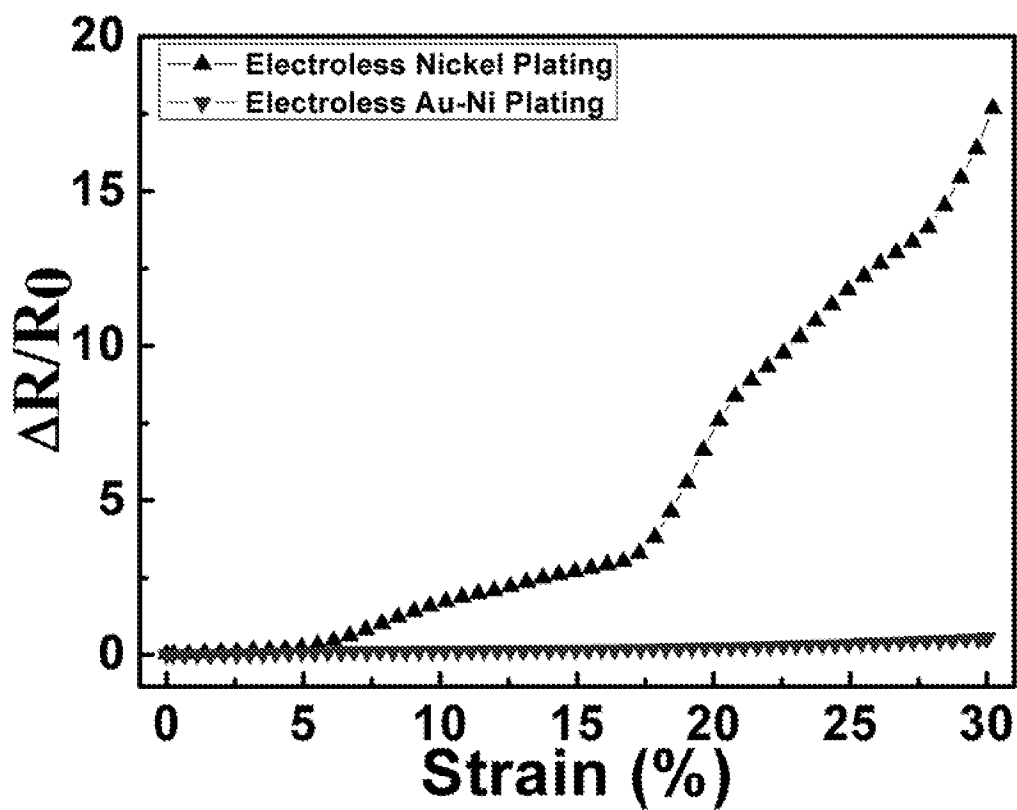


图 4

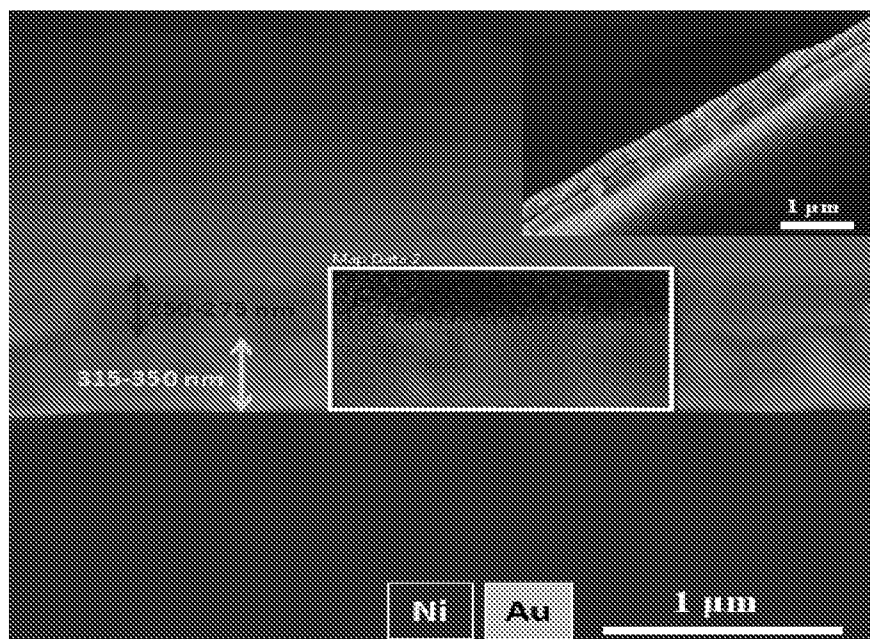


图 5

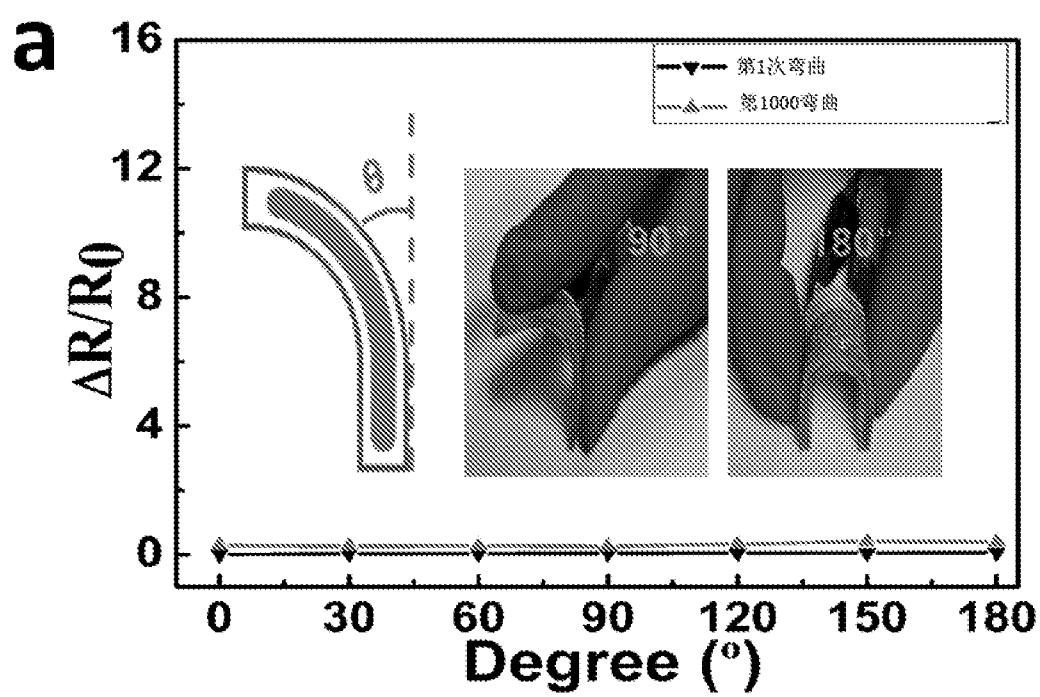


图 6

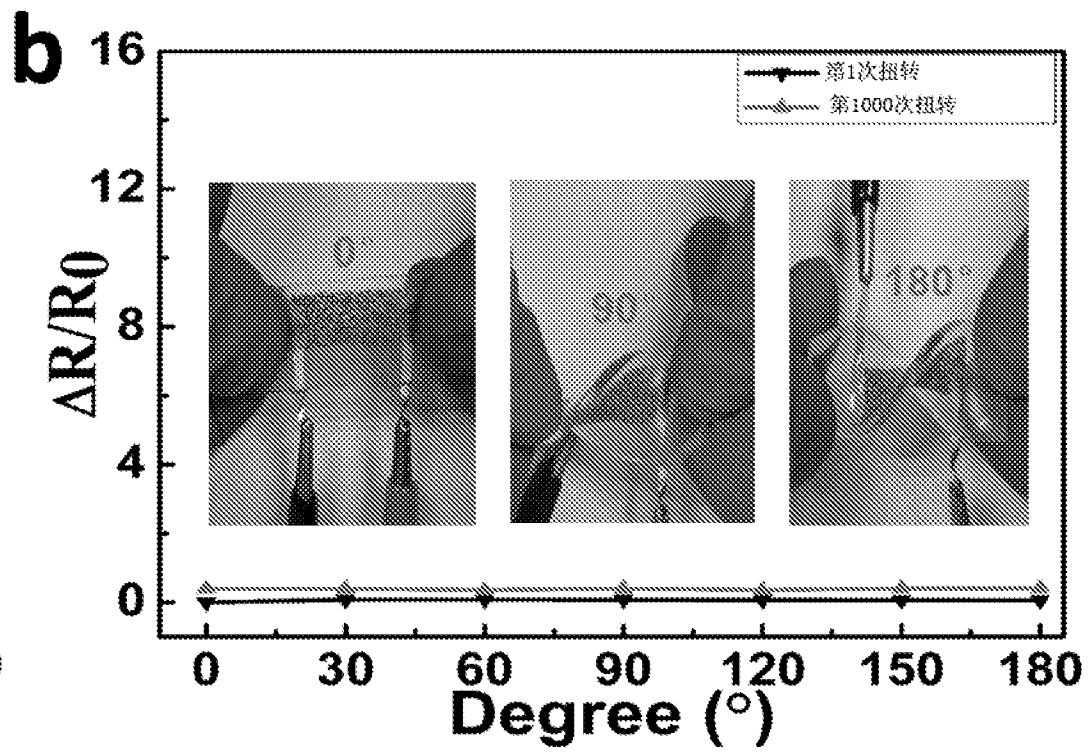


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/123941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 9/40(2006.01)i; C08J 9/36(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; C23C 18/32(2006.01)i; C23C 18/42(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J; H01B; C23C; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CJFD; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; 万方, WANFANG; 读秀, DUXIU; ISI_Web of Science; 中国科学院深圳先进技术研究院, 张国平, 韩飞, 苏星宇, 张愿, 孙蓉, 三维, 柔性, 拉伸, 导体, 聚氨酯, 海绵, 泡沫, 石墨烯, 镍, 金, 聚二甲基硅氧烷, three dimensional, 3D, flexible, stretch+, conductor, polyurethane, PU, sponge, foam+, graphene, nickel, Ni, Au, PDMS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAN, Fei et al. "Fabrication of a Flexible and Stretchable Three-Dimensional Conductor Based on Au-Ni@Graphene Coated Polyurethane Sponge by Electroless Plating" <i>Journal of Materials Chemistry C</i> , Vol. 6, No. (30), 10 July 2018 (2018-07-10), ISSN: 2050-7526, page 8136, paragraph 5, page 8137, paragraph 4, figure 1, page 8138, paragraph 1, page 8141, paragraph 5 and page 8141, paragraph 6 to page 8142, paragraph 2	1-9
PX	CN 109749121 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 14 May 2019 (2019-05-14) claims 1-9	1-9
A	CN 107655398 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02 February 2018 (2018-02-02) entire document	1-9
A	CN 104257367 A (SUZHOU LEANSTAR ELECTRONIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 January 2015 (2015-01-07) entire document	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 January 2020

Date of mailing of the international search report

06 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/123941

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HAN, Fei et al. "A Crack-Based Nickel@Graphene-Wrapped Polyurethane Sponge Ternary Hybrid Obtained by Electrodeposition for Highly Sensitive Wearable Strain Sensors" <i>Journal of Materials Chemistry C</i> , Vol. 5, No. (39), 19 September 2017 (2017-09-19), ISSN: 2050-7526, pp. 10167-10175	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/123941

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109749121	A	14 May 2019	None			
CN	107655398	A	02 February 2018	None			
CN	104257367	A	07 January 2015	CN	104257367	B	06 April 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/123941

A. 主题的分类 C08J 9/40(2006.01)i; C08J 9/36(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; C23C 18/32(2006.01)i; C23C 18/42(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08J; H01B; C23C; C08L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS; CNTXT; CJFD; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; 万方; 读秀; ISI Web of Science; 中国科学院深圳先进技术研究院, 张国平, 韩飞, 苏星宇, 张愿, 孙蓉, 三维, 柔性, 拉伸, 导体, 聚氨酯, 海绵, 泡沫, 石墨烯, 镍, 金, 聚二甲基硅氧烷, three dimensional, 3D, flexible, stretch+, conductor, polyurethane, PU, sponge, foam+, graphene, nickel, Ni, Au, PDMS																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>HAN, Fei 等. "Fabrication of A Flexible and Stretchable Three-Dimensional Conductor Based on Au-Ni@Graphene Coated Polyurethane Sponge by Electroless Plating" Journal of Materials Chemistry C, 第6卷, 第30期, 2018年 7月 10日 (2018 - 07 - 10), ISSN: 2050-7526, 第8136页第5段, 第8137页第4段, 图1, 第8138页第1段, 第8141页第5段, 第8141页第6段-第8142页第2段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109749121 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 权利要求1-9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107655398 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2018年 2月 2日 (2018 - 02 - 02) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104257367 A (苏州能斯达电子科技有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	HAN, Fei 等. "Fabrication of A Flexible and Stretchable Three-Dimensional Conductor Based on Au-Ni@Graphene Coated Polyurethane Sponge by Electroless Plating" Journal of Materials Chemistry C, 第6卷, 第30期, 2018年 7月 10日 (2018 - 07 - 10), ISSN: 2050-7526, 第8136页第5段, 第8137页第4段, 图1, 第8138页第1段, 第8141页第5段, 第8141页第6段-第8142页第2段	1-9	PX	CN 109749121 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 权利要求1-9	1-9	A	CN 107655398 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2018年 2月 2日 (2018 - 02 - 02) 全文	1-9	A	CN 104257367 A (苏州能斯达电子科技有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 全文	1-9
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	HAN, Fei 等. "Fabrication of A Flexible and Stretchable Three-Dimensional Conductor Based on Au-Ni@Graphene Coated Polyurethane Sponge by Electroless Plating" Journal of Materials Chemistry C, 第6卷, 第30期, 2018年 7月 10日 (2018 - 07 - 10), ISSN: 2050-7526, 第8136页第5段, 第8137页第4段, 图1, 第8138页第1段, 第8141页第5段, 第8141页第6段-第8142页第2段	1-9															
PX	CN 109749121 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 权利要求1-9	1-9															
A	CN 107655398 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2018年 2月 2日 (2018 - 02 - 02) 全文	1-9															
A	CN 104257367 A (苏州能斯达电子科技有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 全文	1-9															
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2020年 1月 9日		国际检索报告邮寄日期 2020年 3月 6日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 程星光 电话号码 (86-512)88997219															

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	HAN, Fei 等. "A Crack-Based Nickel@Graphene-Wrapped Polyurethane Sponge Ternary Hybrid Obtained by Electrodeposition for Highly Sensitive Wearable Strain Sensors" Journal of Materials Chemistry C, 第5卷, 第39期, 2017年 9月 19日 (2017 - 09 - 19), ISSN: 2050-7526, 第10167-10175页	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/123941

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109749121	A	2019年 5月 14日	无	
CN	107655398	A	2018年 2月 2日	无	
CN	104257367	A	2015年 1月 7日	CN 104257367 B	2016年 4月 6日