文章编号: 1007 - 4252(2021) 04 - 0004 - 308

基于激光诱导石墨烯的柔性传感器最新研究进展

崔进京[1],文丹良[1],徐 丽[2,*],陈 爽[2],张晓升[1,*]
(1. 电子科技大学 电子科学与工程学院,成都 611731;
2. 电子科技大学附属医院四川省人民医院康复科, 成都 610072)

摘要: 近年来,高集成、多功能、微型化的电子皮肤器件备受研究者的关注。其中,可穿戴设备具有轻便、柔性、检测人体及环境信息等优势,是柔性电子领域极具发展潜力的器件。为了制备高性能的可穿戴器件,与其相关的材料制备、器件设计、多功能集成等方面得到研究。石墨烯作为一种优异的导电材料,广泛应用于柔性电子领域。特别地,激光诱导石墨烯的发现为可穿戴设备的设计和制备提供了一个单步加工的策略。本文主要从激光诱导石墨烯的制备工艺、应用于可穿戴设备的单模态传感器件、多功能器件三个方面对最新研究进行综述,最后进行总结和展望。

关键词: 可穿戴器件; 激光诱导石墨烯; 柔性传感
中图分类号: G31 **文献标志码:** A

Recent research progress of flexible sensors based on laser induced graphene

CUI Jin-jing[1], WEN Dan-liang[1], XU Li[2,*], CHEN Shuang[2], ZHANG Xiao-Sheng[1,*]
(1.School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China; 2. Rehabilitation Department, Sichuan Provincial People's Hospital, Chengdu 610072, China)

Abstract: In recent years, highly integrated, multifunctional, and miniaturized electronic skin devices have attracted the attention of researchers. Among them, wearable devices have the advantages of lightness, flexibility, detection of human body and environmental information, and are devices with great development potential in the field of flexible electronics. In order to prepare high-performance wearable devices, related materials preparation, device design, and multifunctional integration have been studied. As an excellent conductive material, graphene is widely used in the field of flexible electronics. Especially, the discovery of laser-induced graphene provides a one-step processing strategy for the design and preparation of wearable devices. This article mainly reviews the latest research from three aspects: the prepara-

收稿日期: 2021-07-30; **修订日期:** 2021-08-08
基金项目: 国家自然科学基金 (No.62074029, No. 61804023, No. 61971108); 四川省科技项目 (No. 2020ZHCG0038, No. 2019YJ0198, No. 2020YJ0015); 中央高校基本科研业务费项目(No. ZYGX2019Z002).
作者简介: 崔进京, 女, 硕士研究生, 主要研究方向为可穿戴式器件 (E-mail: cuijinjing2016@163.com).
通信作者: 张晓升, 男, 博士, 教授, 主要研究方向为微纳机电系统 (E-mail: zhangxs@uestc.edu.cn);
徐 丽, 女, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为康复医学 (E-mail: xuli_0125@163.com).

tion process of laser-induced graphene, single-mode sensor devices and multifunctional devices used in wearable devices, and finally summarizes and prospects.

Key words: Wearable devices; Laser induced graphene; Flexible sensors.

0　引言

随着电子科学技术的进步，微电子器件不断向微型化、高集成、低功耗方向发展。电子皮肤器件作为其中重要的一部分，它是一种模拟人类皮肤功能、灵敏感知外界多种细微刺激信号的电子设备的统称[1]。它主要应用于可穿戴设备、软体机器人、智能假体等方面。为了像人体皮肤一样能够感知环境变化，电子皮肤应当具备触觉感知功能，如压力、应变、剪切力、温度和振动等[2]。它们通常具备高灵敏度、高线性度、高稳定性、快速响应的性能特点。智能传感是外界环境与用户之间的桥梁，这些传感在可穿戴设备领域可用于监测人体的运动状况和生命体征。

电子皮肤主要通过柔性电子技术制备，传统方法主要有: 传统的沉积/蒸发、光刻、刻蚀等，但是这些精密的制造工艺可能不适用于电子皮肤的传感系统的制备[3]。近年来，应用于电子皮肤的柔性传感器的各种功能材料和加工技术得到研究。[4-8]。为了实现多功能的集成，往往需要引入更多的特异性材料以及复杂的加工工艺[9]，这将限制电子皮肤器件面向市场化的应用。在众多的导电材料中，石墨烯由于其良好的物理化学性能备受关注，但它的应用受限于其复杂的制备工艺。2014 年，James M. Tour 团队发现了激光诱导石墨烯(laser induced graphene, LIG) ，LIG 表现出的高电导性、高热导率、高比表面积等优势，为石墨烯基器件的制备提供了一种单步式的加工方案。相比于传统的石墨烯制备工艺，该工艺具有衬底选择范围广、加工步骤简单、便于图形化设计等的优势，为多功能的集成提供了一种可行的策略，在相关领域广泛引起了研究者的兴趣。

由此，本文主要从石墨烯的制备工艺，包括传统的制备工艺，以及新型的激光辅助加工工艺; 基于激光诱导石墨烯的单模态传感器件，包括应变传感、温度传感、气体传感、湿度传感器(如图 1 所示) ; 基于激光诱导石墨烯的多功能器件三个方面对最新研究进行综述，最后进行展望和总结。

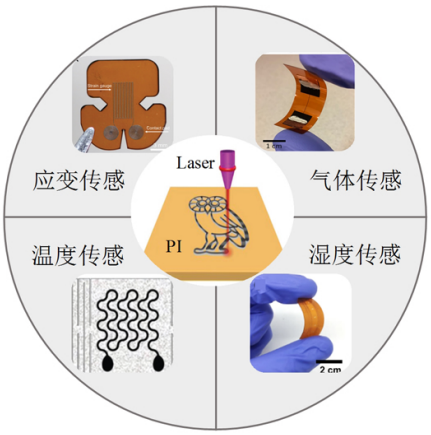

图 1　LIG 在可穿戴设备领域的应用

Fig 1. LIG applied for wearable devices

1　石墨烯的制备工艺

电子皮肤器件为了实现多功能集成，需要更多特异性材料以及复杂的加工步骤[10]。因此引入高质量、低成本的工艺制备多功能的柔性器件受到学术界和企业界越来越多的关注。本章节将从石墨烯材料的优势以及其制备工艺两个方面展开讨论。

1.1　柔性电子常用材料

制备多功能的电子皮肤器件往往会引入多种材料。这类材料一类是电子皮肤的衬底/基底，主要有柔性热塑性聚合物，如聚碳酸酯、聚酰亚胺(polyimide，PI) 、聚氨酯等，它们具有良好的机械性能; 以及软硅基弹性体(如聚二甲基硅氧烷等) ，它们具有良好的生物兼容性、光学透明性以及可拉伸性等特点。另一类材料是导电纳米材料: 包括金属纳米材料(如 Ag、Cu、Au、Al、Zn 等) 和碳基纳米材料(如碳纳米管、石墨烯等) ，它们具有良好电气性能、机械性能、物理化学性能[11]，金属纳米粒子具有高导电性，但需要沉积足够厚的金属薄膜来确保传感器的导电路径的连通性。碳纳米管的电导率高，加工性能好，生产成本低。然而，由于碳纳米管的管型差异很大，很难形成面积大且均匀的膜。

其中，二维材料——石墨烯是一种由单原子厚度的碳原子组成、晶格呈蜂窝状的材料，由于其独特

的晶体结构，石墨烯展现出优异的物理化学性能，包括高比表面积（2630 m^2/g）、高载流子迁移率（250，000 $cm^2/V \cdot s$）、高热导率（3000 $W/m \cdot K$）、高透光率（可见光和近红外吸收率为 2.3%）、良好的机械性能（杨氏模量为 1×10^3 GPa，固有强度为 130 GPa）、良好的化学稳定性以及生物兼容性等优良特性。自发现石墨烯以来，其独特的性质在微电子、柔性电子、透明导电电极、复合材料、储能、生物等领域具有巨大的应用潜力[12]。然而，低成本的石墨烯的合成和图形化是一个挑战，这极大地限制了它的应用。

1.2 传统制备石墨烯的工艺

制备石墨烯的传统方法主要有化学方法：化学气相沉积、电弧放电法、外延生长法等，和物理方法：微机械剥离法、液相直接剥离法等[13]，如表 1 所示。其中，化学气相沉积法（Chemical vapor deposition，CVD）[14]是利用蒸汽态或者气态物质在气-固界面发生反应生成固态沉积物的过程，可以在金属基底表面生长石墨烯材料。该方法制成的石墨烯质量较好，但合成路线较长、成本较高，且生长过程容易出现晶界缺陷以及厚度不均等问题。此外，电弧放电法是以氢气、氩气等惰性气体为缓冲气体，在两个石墨电极之间放电形成等离子电弧，最终在阴极和反应室内表面形成石墨烯[15]。该方法生产效率高，但反应参数较难精确控制，也存在石墨烯厚度不均匀等问题。另外，外延生长法是以 SiC 为原料，在单晶 4H 或者 6H-SiC 的特定晶面上通过热解脱除 Si 原子的方法获得石墨烯[16]。该方法获得的石墨烯具有较完整的晶体结构，但是制备过程需要的高温环境（>1000 ℃）使得制备成本较高。

另外对于物理方法，微机械剥离法是一种用胶带反复粘贴石墨材料表面，剥离出单层或者少层的石墨烯的方法[17]。该方法得到的石墨烯尺寸一般在几微米到十几微米范围。该方法操作简单，但是制备效率较低。此外，液相法是以石墨为原料，将其分散在特定的溶液中，利用氧化、插层或者热膨胀的办法克服石墨片层间的范德华力，从而得到薄层石墨烯的制备方法[18]。该方法制备的石墨烯产量高，但质量的均一性还有待提高。

表 1 制备石墨烯的工艺对比

Table 1 Process comparison for preparing graphene

制备工艺	优势	研究趋势
化学气相沉积	质量好	降低制备耗能，降低成本
电弧放电法	效率高	进一步提高参数控制精度
外延生长法	晶体结构完整	降低生产成本高
微机械剥离法	操作简单，石墨烯质量高	提高对尺寸控制，提高效率
液相法	成本低，产量高	提高质量的均一性
激光还原氧化石墨烯	操作便捷	减少内部缺陷
激光诱导石墨烯	衬底选择广，成本低，单步式操作，无掩模图形化	探索可降解衬底

以上这些传统制备石墨烯的方法存在制造过程繁琐、能耗高或生产率低等问题。此外，这些传统方法无法在通用基底上实现大面积、无掩模图案化石墨烯的制备，这不可避免地限制了石墨烯在新兴的柔性电子学领域中的广泛应用。因此石墨烯材料的低成本、高质量合成是石墨烯基器件研究的挑战[19]。

1.3 基于激光加工的石墨烯制备工艺

近年来，可扩展的激光直写技术（laser direct writing，简称 LDW）为石墨烯的制备提供了一种有效的策略[20]。激光具有多种类、多精度的选择性，可以改变材料的结构和性能。因此，激光技术在石墨烯薄膜的合成和功能化以及制备高性能的功能器件方面具有更强的竞争力。

在 2010 年，激光还原氧化石墨烯的方法被发现[21]，由于氧化石墨烯（GO）本身是绝缘的，通过激光进行还原处理，去除其中的含氧基团生成导电的还原氧化石墨烯（rGO）。这种激光辅助加工方式相比于高温热还原法、还原剂化学还原法，已经在技术上显著提升了生产效率。虽然激光处理后 rGO 的电导率可以部分恢复，但由于 sp^2 碳网络中存在大量缺陷，使其物理性质发生了变化，并且还原氧化石墨烯不完全等于石墨烯，所以该方法制备应用于石墨

烯基电子器件也存在一定的局限性。

在 2014 年，James M.Tour 团队发现了激光诱导石墨烯(laser-induced graphene，简称 LIG) 。具体制备方法是在大气环境条件下，用 CO_2 红外激光在 PI 衬底上进行扫描，激光为 PI 衬底提供了的局域高能量，由于激光辐照引起的光热效应，使得 C=O 和 N-C 键断裂，剩余的碳原子进行重组，最后生成的黑色物质被称为 LIG(如图 2(a) 所示) 。由于脉冲激光辐射，局部温度升高(>2500 ℃) ，PI 薄膜中 sp^3 杂化碳原子光热转化为 sp^2 杂化碳原子，因此 LIG 具有高导电性[22] 。在这过程中，所需激光临界能量密度为 5.5 J/cm^2。诱导衬底 PI 薄膜是一种有机高分子材料，具有良好热稳定性、机械性能、抗腐蚀性、介电性能、较低的热膨胀系数[23] 。

通过相关测试表征，证实了这种黑色物质是石墨烯: 扫描电子显微镜图像表明了其内部多孔的结构特点(如图 2(b-c) 所示) ，拉曼光谱曲线中较高比率的 I_G/I_D 和 XRD 曲线中峰值体现了石墨烯的高结晶状态，I_{2D}/I_G 约为 1 表明了石墨烯层数较少的特点，D 峰的存在是由于石墨烯内部存在缺陷或者弯曲结构(如图 2(d) 所示) 。相关研究表明，该激光诱导工艺制备的 LIG 展现出了高比表面积(340 m^2/g) 、高热稳定性(>900 ℃) 、良好的电导率(5~25 S/cm) 的优势[19] 。

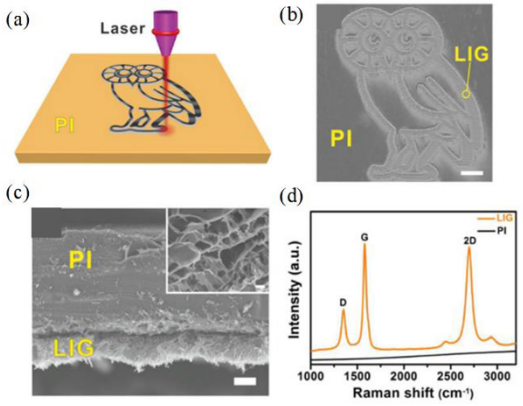

图 2　激光诱导石墨烯工艺[24] : (a) 激光诱导 PI 薄膜示意图; (b) LIG 表面 SEM 图像; (c) LIG 截面的 SEM 图像; (d) LIG 和 PI 的拉曼光谱曲线

Fig 2. Laser-induced graphene process[24] : (a) Schematic diagram of laser-induced PI film; (b) SEM image of LIG surface; (c) SEM image of LIG section; (d) Raman spectrum of LIG film and PI film

控制 LIG 的表面和内部形貌的方法主要有两个方面，其一是在激光参数的选择上，通过控制激光通量(即每个表面积传递的光能) ，可制备出具有不同孔径、不同厚度的多孔结构(厚度从几微米到几百微米) 的材料，也可制备成由密集的长纤维状 LIG 束组成“石墨烯森林”[25] 。由于孔隙率与转化过程中气体的释放有关，一般增大激光功率会增加气体的释放速率和释放量，导致孔径分布更大，孔隙率更高。然而，当激光功率超过一定阈值会导致结构失效。此外，制备工艺中的 CO_2 激光器还可以拓展到紫外激光、405 nm 可见光等范围[26,27] 。利用紫外光激光的光化学效应，以及可见光激光的光热和光化学效应的结合可以将含碳材料转化为 LIG[28] 。

其二是在衬底的选择上，除了 PI 薄膜，在其他含碳物质(如面包、木材、织物、纸张等) 制备 LIG 也得到了实验验证。事实上，任何可以转化成无定形碳的含碳衬底材料都可以通过多重激光转化成石墨烯[29-31] 。衬底的一种组分易于烧蚀形成气孔，另一种组分在辐照下转变成石墨烯。通过选取不同属性的材料作为衬底制备 LIG，得到的 LIG 将会在表面和内部微观结构表现出差异，这有利于制备适用于不同场景的原材料。为了面向环境友好型器件，探索可降解衬底材料也是未来的一个研究方向。

在 LIG 的大面积制备方面，相关研究表明: 得益于 PI 薄膜良好的机械性能，通过激光诱导工艺，LIG 面积可达到 40×35 cm^2，这种石墨烯纸可以进行任意裁剪[32] 。对工艺-结构-性能关系的研究中发现，通过控制和调节 LIG 纸的各种物理和化学性质，使其具有可应用于柔性电子和智能结构的潜力，如人体/机器人运动探测器、液体传感器等。在未来，大面积的 LIG 纸的商业化、卷对卷制造工艺还有待继续研究。

总而言之，激光诱导石墨烯的办法相比于传统制备石墨烯的方法，具有成本更低、衬底选择更广、加工环境无特殊要求、加工过程电脑端可控、无需掩膜即可实现图形化设计等优势。特别是对于柔性电子领域，通过合理衬底选择，可以实现一步式图形化器件的制备。由此，LIG 开创了在柔性聚合物衬底上制备石墨烯的新方法。

2　基于激光诱导石墨烯的单模态传感

近七年以来，由于 LIG 良好的物理化学性能以

及单步式的制备工艺，激起了各领域研究者的兴趣，特别是在柔性传感领域，石墨烯发挥着它的独特的优势。本小节将从基于激光诱导石墨烯的单模态传感出发，探讨其在应变、温度、气体、湿度传感方面的应用。

2.1 基于激光诱导石墨烯的应变传感器件

在日常生活中，皮肤能够感知到来自外界施加在皮肤上的力，这些力会使皮肤产生应变，感受这些应变是皮肤最为重要的功能之一。应用于电子皮肤的应变传感器按原理分主要有两类：一类是电容式应变传感，它是基于几何变形引起电容变化的原理，由于受限于几何效应，因此其灵敏度较低[33]；另一类是电阻式应变传感，它是基于导电通路变化引起电阻变化的原理。

激光诱导石墨烯内部自身具有多孔的网络状结构，常设计为电阻式传感器，因此在应变传感中将表现出独特的优势。2015 年，Luo 等人系统地研究了激光功率和扫描速度对 LIG 压阻传感器的性能影响，制备了一种柔性的应变传感器，其衬底 PI 薄膜厚度为 127 μm，优化后的 LIG 传感器的灵敏度比商业应变片高近 10 倍，应变因数为 112，可以进行手势和脉搏的检测[34]。2018 年，Carvalho 等人首次研究研究了一种基于紫外激光的 LIG 应变传感器[26]，其分辨率提高了两倍，实验中还对比了不同厚度 50 μm、75 μm、125 μm 的衬底制备的 LIG 质量。该器件为小型化 LIG 可穿戴设备提供了一种策略(如图 3(a)所示)。2020 年，Kulyk 等人探索了激光功率、扫描速度和聚焦距离等参数对 LIG 性能的影响[31](如图 3(b)所示)。他们用滤纸做衬底制备了一种机械传感器，应变因数为 42，该弯曲传感器可以实现长达 21 h 的连续测量，为低成本、可持续和环境友好的传感器件提供了一种策略。

另外，由于传统的 PI 薄膜本身不具有可拉伸性，因此研究人员展开了一系列将 LIG 转移到可拉伸的柔性衬底上的工作，这将拓宽 LIG 的应用场景。2015 年，Rahimi 等人研究了一种基于 LIG 的高可拉伸的单方向的应变传感器[37]。将 PI 衬底上的 LIG 转移到 PDMS 柔性衬底上，转移后 LIG 厚度大致为 30 μm，相比于基于复合导电纳米材料的应变传感，该器件利用 LIG 的各向异性可以达到更高的灵敏度。此外，2019 年，Jeong 等人用 355 nm 的激光器

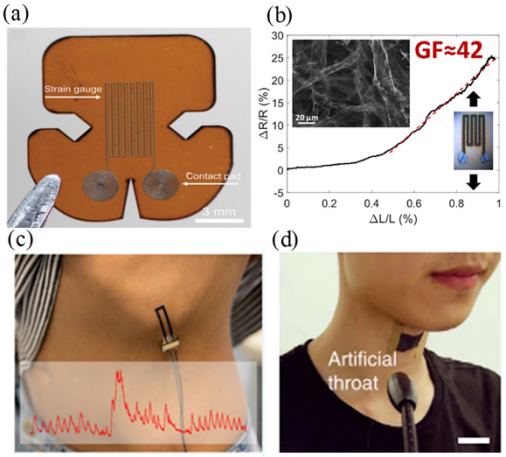

图 3 基于激光诱导石墨烯的应变传感器：(a)用于弯曲应变传感和脉搏传感的应变传感器[26]；(b)应变传感器的灵敏度因数测试[31]；(c)置于左下胸腔检测呼吸的基于 LIG 的应变传感器[35]；(d)基于 LIG 的人工喉咙[36]

Fig 3. Strain sensor based on laser-induced graphene: (a) Strain sensor for bending strain sensing and pulse sensor[26]; (b) Gauge factor test of strain sensor[31]; (c) LIG-based strain sensor placed in the lower left chest cavity to detect breathing[35]; (d) LIG-based artificial throat[36]

制备 LIG，通过移除未诱导的 PI 膜，形成一个基于 PDMS 基底(400 μm)的 LIG 应变传感器，应变灵敏度为 160，整个器件具有 30%的拉伸性，可以实现手指弯曲动作的检测[38]。2020 年，Dallinger 等人基于医用聚氨脂胶带/LIG 材料制备了可拉伸导体(如图 3(c)所示)。通过改变激光系统参数，对不同激光加工功率制备的内部多孔状 LIG 和表面纤维状 LIG 的电阻特性进行分析总结，并进一步制备了灵敏的触觉传感、应变传感，可用于触摸开关、人体呼吸监测等[35]。

除了以上对于激光加工参数以及器件衬底的探索，研究人员还通过修饰 LIG 的表面结构和成分来提升其器件性能。比如，MoS_2 的修饰显著降低了 LIG 中的裂纹，提高了传感器的机械强度。Chhetry 等人设计了一种基于 MoS_2/LIG 复合材料的应变传感器[39]。此外还有一些基于 LIG 的新型复合结构以及图形化阵列式的应变传感也得到了研究[30, 40]。

另外，2017 年清华大学的 Tao 团队利用 LIG 高热导率、低热容量、高电导率等优势，基于 LIG 研究了一种智能人工喉咙[36](如图 3(d)所示)，它可以同时作为声音传感和声源。该器件的 PI 薄膜衬底

厚度为 25 μm。其作为声音传感的主要原理是当 LIG 片被放置在一个声源附近(例如扬声器或喉部) ，由于 LIG 与声源的相互作用，LIG 的电阻会发生微小的变化，这与应变传感器有类似的工作机理。不同声音产生的电阻变化具有不同的幅度和频率，通过建立数据库和机器学习可以进行声音识别。另一方面，人工喉咙会灵敏感知聋哑人在发声时喉部的震动频率，根据这个人说话的习惯和发音频率，数据处理器会匹配相应的信号，再传回到 LIG 使它发声。基于激光诱导石墨烯的人工喉具有一步制备、效率高、成本低等优点，将在语音控制、可穿戴电子等诸多领域开辟实际应用。

2.2　基于激光诱导石墨烯的温度传感器件

温度感知是电子皮肤触觉感知的一个重要方面，在可穿戴设备中，可用于实时监测体温，作为发烧、中暑、感染等病症的预警。商用的温度传感器主要由纯金属或者陶瓷基半导体制备而成，由于其固有的刚性，与电子皮肤设备不兼容。相比之下，电子皮肤器件的温度传感可实现连续的温度监测，具有实时映射的能力。

相关实验表明，虽然石墨烯为零带隙的半金属，但是它的性能更接近本征半导体[41]。在受热时会伴随着电子空穴对的热激发，电子空穴对浓度增加; 同时，热运动也促使载流子-声子在层间的散射[42, 43]，基于以上原因激光诱导石墨烯和碳基材料表现出类似的负温度特性。

2017 年，Marengo 等人制备了一种柔性的温度传感，通过激光诱导工艺在 PI 衬底(125 μm) 上设计了一种蛇形的温度传感器[44]，当温度从 22 ℃升高到 58 ℃时，温度传感器的电阻下降约 4%。该器件所采用的材料和制备工艺具有较高的通用性。这种传感器可以灵活的应用于可穿戴设备。Bobinger 等人制备出一种基于 LIG 的温度传感器，衬底 PI 薄膜厚度为 125 μm，该传感器灵敏度为-0.00046/℃[45]。但是，将 LIG 转移到柔性多孔 PDMS 衬底(500 μm) 上之后，LIG 表现出正的温度系数 0.04/℃(如图 4(a) 所示) ，其原因可能是: 由于多孔弹性体支撑基板在热加热时膨胀，导致 LIG 电阻变大[46]。

2.3　基于激光诱导石墨烯的气体传感器件

随着人们对身体健康的关注度逐渐提高，越来越希望可穿戴设备不仅要具有检测生理信号的功能，还期望其能够检测潜在的危险，比如环境中的有毒气体的实时监测。因此，针对可穿戴设备的气体传感器也展开了深入研究。对于气体传感的敏感材料，二维石墨烯由于具有较高的比表面积，表现出独特的优势。气体化学吸附或者物理吸附和脱附可以改变石墨烯的电子性能[47]。相关研究表明，石墨烯可以高精度检测 NH_3、SO_2、H_2、NO_2等气体[50]。

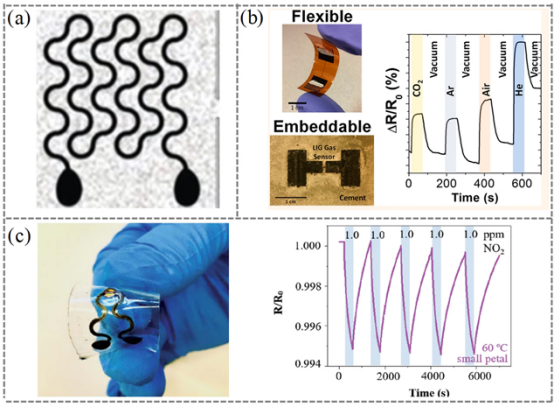

图 4　基于 LIG 的温度传感器和气体传感器: (a) 基于 LIG 的温度传感的温度-电阻关系曲线[44]; (b) 可测不同气体成分的 LIG 气体传感器[47]; (c) 基于 LIG 的 NO_2传感器和响应曲线[49]

Fig 4. LIG-based temperature sensor and gas sensor: (a) temperature sensor based on LIG [44]; (b) LIG gas sensor capable of measuring different gas components [47]; (c) NO_2 sensor and response curve based on LIG [48]

2019 年，美国莱斯大学的 Stanford 等人基于 LIG 的焦耳热原理研究了一种可确定气体混合物的组成的气体(如 N_2和 CO_2) 传感器件[47]，如图 4(b) 所示。由于不同气体具有不同的热导率，因此会产生不同的电阻响应。该器件应用于穿戴设备可用于有毒气体的预警。

进一步，2021 年，清华大学的任天令团队设计了一种基于 LIG 的 NO_2传感器和自报警系统(MMSA) [49]，衬底 PI 薄膜厚度为 500 μm，叉指状的 LIG 作为电极，二硫化钼(MoS_2) 作为敏感材料，可以实现高灵敏度(5 ppm 为 86.81%，250 ppb 为22.90%) 传感。同时，LIG 的热声效应可以产生报警的声音信号，实验证明该系统在 NO_2浓度超过 60%时产生报警响应。该工作借助 LIG 良好的电热性能，克服了 MoS_2常温下传感性能差的难题。另外，如图 4(c) 所示，基于 LIG 的具有自加热效应的新型 NO_2

气体传感器也得到了研究[48]。

2.4 基于激光诱导石墨烯的湿度传感器件

人体皮肤没有特定的湿度感受器，而是通过机械感受器和热感受器感知湿度的变化。在可穿戴设备中集成湿度传感器有利于使用者对周围环境的感知。由于多孔激光诱导石墨烯电极具有良好的导电性能和较高的机械稳定性，因此它成为了可用于湿度传感的候选材料。

对此，Stanford 团队用 405 nm 激光制备了一种高分辨率的 LIG 湿度传感器[27]（如图 5(a) 所示），由于激光光斑尺寸小，形成的 LIG 线纹宽度约为 12 μm，比之前报道的最小 LIG 特征尺寸减少了 60%。其 LIG 电极厚度为 4.5 μm 左右，该湿度传感器两电极之间的间隙为控制到 7 μm，肉眼几乎看不见。当湿度增加时，水分吸附在间隙的 PI 薄膜表面，从而在恒定的偏压下产生电流峰值，响应时间约为 250 ms，可用于检测人体呼吸。

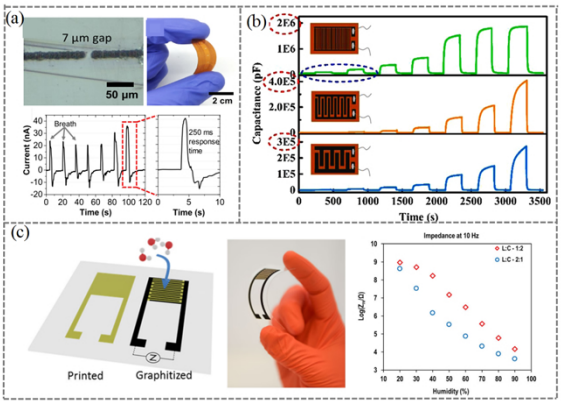

图 5 基于 LIG 的湿度传感器：(a) 基于 LIG 的湿度传感器，可用于呼吸频率传感[27]；(b) 基于 LIG 的叉指状的湿度传感器[51]；(c) 基于石墨化木质素(LIG) 的湿度传感器[52]

Fig 5. LIG-based humidity sensor: (a) LIG-based humidity sensor that can be used for respiratory rate sensor[27]; (b) LIG-based interdigital humidity sensor[51]; (c) Humidity sensor based on graphitized lignin (LIG)[52]

另外，重庆大学的 Huang 团队提出了一种新型湿度传感器[51]。该器件衬底 PI 薄膜厚度为 100 μm，其结构由叉指的 LIG 电极和间隙的氧化石墨烯溶液组成(如图 5(b) 所示)。由于水分子的吸附作用，水分子的数量将导致叉指电极间的电容变化。该湿度传感器在 11% ~ 97%的相对湿度(RH) 范围内，具有较高的灵敏度(9150 pF/%RH)、稳定性、可靠性和较短的响应时间(49 s) 和恢复时间(2 s)。此外，该湿度传感器还具有良好的呼吸检测能力，表明其在可穿戴和健康监测设备领域的潜在价值。

此外，2020 年，Edberg 团队结合丝网印刷工艺，研究了一种用木质素作为传感层和石墨化木质素作为电极的湿度传感器[52]（如图 5(c) 所示）。通过研究油墨组成、激光参数和添加剂对生成的碳的电导率和结构的影响，制备的 LIG 可达 3.8 Ω/sq 的低阻和高石墨化程度，且由于纤维素的吸湿作用，器件表现出较高的灵敏度。

总的来说，面向应用于电子皮肤的柔性传感器，基于 LIG 的各种传感器件大多选取厚度薄和(或) 柔性的材料作为衬底，LIG 作为敏感材料或者电极材料，如表 2 所示。利用其内部多孔结构、高电导率、良好的机械性能、负温度特性、高热导率、表面吸附性、热声效应等优势，可制备应变、温度、气体、湿度传感，这些覆盖了可穿戴设备的大部分传感功能。通过对激光参数的调控、LIG 表面形貌的修饰等步骤可以使基于 LIG 的传感器件表现出更加优异的性能。此外，利用 LIG 柔性、耐腐蚀、高电导性、高比表面积等优势在微流体领域[53]、纳米发电机领域[54]、电催化剂领域[55]也有应用。在这些应用中，表现出 LIG 作为有源材料的制备工艺简单、成本低且性能好的优势。

表 2 基于激光诱导石墨烯的单模态传感

Table 2 Single-mode sensing based on laser-induced graphene

传感种类	LIG 作用	LIG 优特性	参考文献
应变传感	功能层	良好机械性能、内部多孔	[26, 30-32, 34-40]
温度传感	功能层	比表面积大、高热导率	[44-46]
气体传感	功能层、电极	比表面积大	[47] [48, 49]
湿度传感	功能层、电极	高电导率、吸附性	[27] [51, 52]

3 基于激光诱导石墨烯的多功能器件

除了以上基于激光诱导石墨烯的单模态传感器，面向多功能的复合器件也得到了研究，这也将提高可穿戴设备的灵活性和多样性。

2019 年，重庆大学的 Tao 等人创新性的结合 LIG 优异的力学性能和声学性能，制作了一种用于生理信号检测和自我报警的双功能器件(如图 6(a) 所示) ，图形化的应变传感的灵敏度因数高达316.3，可以检测各种生物信号，如手腕脉搏，呼吸等。它们还具有自报警功能，在发生持续超过 10 s 的呼吸暂停时发出警报。这为健康监测传感器提供了一个全新的思路[56]。

将现代可穿戴电子产品集成到传统防护服中，赋予其多功能的智能功能是非常必要的。然而，如何在保持纺织品固有的灵活性和透气性的同时，通过实用的方法将电子产品集成到服装中，仍然是一个挑战。对此，清华大学的 Wang 等人研发了一种基于 LIG/凯夫拉尔纤维的自供电智能防护服[57](如图 6(b) 所示) ，在凯夫拉织物上制备了基于 LIG 的柔性锌空气电池、心电图电极和 NO_2 传感器，其中，气体传感的原理是利用 LIG 的 P 型半导体特性，NO_2 气体会吸附电子，从而使空穴浓度增加。该研究为纺织电子产品的制造提供了一种灵活、快速的途径。

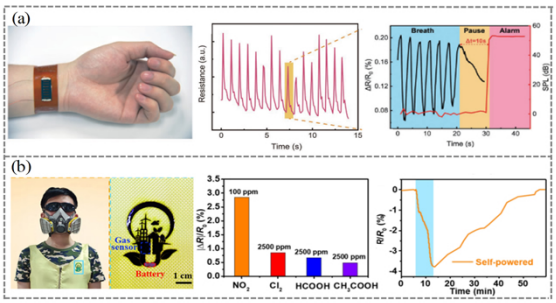

图 6　基于 LIG 的多功能器件: (a) 用于生理信号检测和自我报警的双功能器件[56]; (b) 基于 LIG 的智能防护服，包含基于 LIG 的柔性锌空气电池、心电图电极和 NO_2 传感器[57]

Fig 6. Multifunctional device based on LIG: (a) Dual-function device for physiological signal detection and self-alarm[56]; (b) LIG-based smart protective clothing, including LIG-based flexible zinc-air battery, ECG electrode and NO_2 sensor[57]

由于人体汗液中存在丰富的生理信息，从传统的血液分析到使用可穿戴传感器的原位汗液分析，可以提供一种无创、连续的方法来监测代谢物，并指导个性化的健康和代谢管理。对此，2020 年，北京大学的宋宇等人制备的一种激光雕刻的可穿戴电子器件[58]，通过激光不同的加工模式(光栅模式和矢量模式) 制备不同功能的传感器，制备了集物理传感(温度和应变传感) 和化学传感于一体的皮肤贴片，可用于监测体温和呼吸频率、检测汗液的生物标记物(酪氨酸和尿酸) ，为痛风和代谢紊乱等相关疾病提供分子水平的理论依据。

由此看出，基于激光诱导石墨烯的物理传感和化学传感的复合，体现了 LIG 为多功能器件的集成提供了一种统一工艺的思路，这简化了多功能器件的制备周期，拓宽了可穿戴设备的应用场景。

4　总结与展望

综上所述，与其他电子皮肤器件制备工艺相比，激光诱导石墨烯工艺更具优势: 首先，该工艺过程避免了高温环境、有毒化学溶剂以及与衬底直接接触，具有单步式快速加工成型的优势。其次，激光可以通过电脑端控制直接实现图形化精确加工，而不需要掩膜，这有利于制备各类基于图形化 LIG 的器件。最后，该工艺的衬底选择覆盖面积广，大多都是常用的材料，因此在制备高性能的 LIG 的同时也能实现低成本加工，这有利于面向未来 LIG 电子器件批量生产。所以，激光诱导石墨烯工艺将为多功能可穿戴器件的制备提供一种新思路。

基于激光诱导石墨烯的良好的物理化学性能，与之相关的传感器件也得到了研究。利用其高比表面积、高电导率、良好的机械性能、负温度特性、高热导率、表面吸附性、自身的热声效应等优势，在单模态传感方面，应力、压力、温度、气体、湿度传感等方面都表现出石墨烯的独特优势。在多功能器件方面，物理传感与化学传感的复合赋予了可穿戴设备更广阔的应用场景。

在未来，许多相关研究有待开展。比如: 在工艺方面，LIG 的石墨化机理还有待深入研究，这有助于制备高质量、低缺陷的石墨烯，这也将从本质上提升石墨烯器件的性能。此外，目前制备技术不能十分精确地调节 LIG 内部结构，如何调节其内部微观结构还有待系列性研究。另外，为减小对环境污染以及与可穿戴设备适配，还应探索更多可降解、生物兼容性高的衬底材料。在基于 LIG 的传感方面，目前单模态传感种类较多，但多功能集成于一体的工作还相对较少，未来还需探究基于 LIG 多功能集成中面临的信号串扰等问题。在应用方面，基于 LIG 的器件尚未从实验室引入工业应用，未来还应解决器

件长期使用中的稳定性问题。

致谢:

本论文相关工作受国家自然科学基金(No. 62074029, No. 61804023, No. 61971108),四川省科技项目(No. 2020ZHCG0038, No. 2019YJ0198, No. 2020YJ0015),以及中央高校基本科研业务费项目(No. ZYGX2019Z002)等资助。

参考文献:

[1] Zhang S Y, Li S B, Xia Z Z L, et al. A review of electronic skin: soft electronics and sensors for human health [J]. Journal Materials Chemistry B, 2020, 8(5): 852-862.

[2] 齐 亮. 基于石墨烯薄膜的触觉传感器及其电子皮肤研究 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2018.

[3] Yao S S, Ren P, Song R Q, et al. Nanomaterial - Enabled Flexible and Stretchable Sensing Systems: Processing, Integration, and Applications [J]. Advanced Materials, 2020, 32(15): 1902343.

[4] Zhao J, Zhang G Y, Shi D X. Review of graphene-based strain sensors [J]. Chinese Physics B, 2013, 22(5): 057701.

[5] Joshua R W, Joseph W. Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review [J]. Electroanalysis, 2013, 25(1): 29-46.

[6] Wen D L, Liu X, Deng H T, et al. Printed silk-fibroin-based triboelectric nanogenerators for multi - functional wearable sensing [J]. Nano Energy, 2019, 66: 104123.

[7] Deng H T, Zhang X R, Wang Z Y, et al. Super-stretchable multi-sensing triboelectric nanogenerator based on liquid conductive composite [J]. Nano Energy, 2021, 83: 105823.

[8] Wen D L, Deng H T, Liu X, et al. Wearable multi-sensing double-chain thermoelectric generator [J]. Microsystems & Nanoengineering, 2020, 6(1): 68.

[9] Hua Q L, Sun J L, Liu H T, et al. Skin-inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multifunctional sensing [J]. Nature communications, 2018, 9(1): 244.

[10] Yang J C, Mun J, Kwon S, et al. Electronic Skin: Recent Progress and Future Prospects for Skin-Attachable Devices for Health Monitoring, Robotics, and Prosthetics [J]. Advanced Materials, 2019, 31(48): 1904765.

[11] Kenry, Yeo J C, Lim C T. Emerging flexible and wearable physical sensing platforms for healthcare and biomedical applications [J]. Microsystems & Nanoengineering, 2016, 2(1): 1-19.

[12] You R, Liu Y Q, Hao Y L, et al. Laser Fabrication of Graphene-Based Flexible Electronics [J]. Advanced Materials, 2020, 32(15): 1901981.

[13] Yang Z F, Tian J R, Yin Z F, et al. Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review [J]. Carbon, 2019, 141: 467-480.

[14] Kataria S, Wagner S, Ruhkopf J et al. Chemical vapor deposited graphene: From synthesis to applications [J]. Physica Status Solidi, 2014, 211(11): 2439-2449.

[15] Huang L P, Wu B, Chen J Y, et al. Gram-scale synthesis of graphene sheets by a catalytic arc-discharge method [J]. Small, 2013, 9(8): 1330-1335.

[16] Hass J, De H W, Conrad E. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(32): 323202.

[17] Yi M, Shen Z G. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(22): 11700-11715.

[18] Huang X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-based composites [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 666-686.

[19] Ye R, James D K, Tour J M. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation [J]. Advanced Materials, 2019, 31(1): 1803621.

[20] Wang F C, Wang K D, Zheng B X, et al. Laser-induced graphene: preparation, functionalization and applications [J]. Materials Technology, 2018, 33(5): 340-356.

[21] Sokolov D A, Shepperd K R, Orlando T M. Formation of graphene features from direct laser-induced reduction of graphite oxide [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(18): 2633-2636.

[22] Lin J, Peng Z, Liu Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers [J]. Nature communications, 2014, 5(1): 1-8.

[23] Ma P C, Dai C T, Wang H Z, et al. A review on high temperature resistant polyimide films: Heterocyclic structures and nanocomposites [J]. Composites Communications, 2019, 16: 84-93.

[24] Ye R, James D K, Tour J M. Laser-Induced Graphene [J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(7): 1609-1620.

[25] Duy L X, Peng Z W, Li Y L, et al. Laser-induced graphene fibers [J]. Carbon, 2018, 126: 472-479.

[26] Carvalho A F, Fernandes A J S, Leitao C et al. Laser-Induced Graphene Strain Sensors Produced by Ultraviolet Irradiation of Polyimide [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(52): 1805271.

[27] Stanford M G, Zhang C, Fowlkes J D, et al. High-Resolution Laser-Induced Graphene. Flexible Electronics beyond the Visible Limit [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(9): 10902-10907.

[28] Xu Y D, Fei Q H, Page M, et al. Laser-induced graphene for bioelectronics and soft actuators [J]. Nano Research, 2021, 14(9): 3033-3050.

[29] Chyan Y, Ye R, Li Y, et al. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food [J]. ACS Nano, 2018, 12(3): 2176-2183.

[30] Yan Z G, Wang L L, Xia Y F, et al. Flexible High-Resolution Triboelectric Sensor Array Based on Patterned Laser-Induced Graphene for Self-Powered Real-Time Tactile Sensing [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2100709.

[31] Kulyk B, Bilva B F, Carvalho A F et al. Laser-Induced Graphene from Paper for Mechanical Sensing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(8): 10210-10221.

[32] Wang Y N, Wang Y, Zhang P P, et al. Laser-Induced Freestanding Graphene Papers: A New Route of Scalable Fabrication with Tunable Morphologies and Properties for Multifunctional Devices and Structures [J]. Small, 2018, 14(36): 1802350.

[33] Amjadi M, Kyung K-U, Park I et al. Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11): 1678-1698.

[34] Luo S, Hoang P T, Liu T. Direct laser writing for creating porous graphitic structures and theiruse forflexible and highly sensitive sensor and sensor arrays [J]. Carbon, 2016, 96: 522-531.

[35] Dallinger A, Keller K, Fitzek H, et al. Stretchable and Skin-Conformable Conductors Based on Polyurethane/Laser-Induced Graphene [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(17): 19855-19865.

[36] Tao L Q, Tian H, Liu Y, et al. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene [J]. Nature communications, 2017, 8(1): 1-8.

[37] Rahimi R, Ochoa M, Yu W Y et al. Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(8): 4463-4470.

[38] Jeong S Y, Ma Y W, Lee J U. Flexible and highly sensitive strain sensor based on laser-induced graphene pattern fabricated by 355 nm pulsed laser [J]. Sensors, 2019, 19(22): 4867.

[39] Chheytu A, Sharifuzzaman M, Yoon H et al. MoS_2-decorated laser-induced graphene for a highly sensitive, hysteresis-free, and reliable piezoresistive strain sensor [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(25): 22531-22542.

[40] Tian Q, Yan W R, Li Y Q, et al. Bean pod-inspired ultrasensitive and self-healing pressure sensor based on laser-induced graphene and polystyrene microsphere sandwiched structure [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(8): 9710-9717.

[41] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

[42] Shao Q, Liu G, Teweldebrhan D, et al. High-temperature quenching of electrical resistance in graphene interconnects [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(20): 202108.

[43] Fang X Y, Yu X X, Zheng H M, et al. Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets [J]. Physics Letters A, 2015, 379(37): 2245-2251.

[44] Marengo M, Marinaro G, Kosel J. Flexible temperature and flow sensor from laser-induced graphene [J]. IEEE Sensors Journal, 2017: 1-3.

[45] Bobinger M R, Romero F J, Salinas-Castillo A. Flexible and robust laser-induced graphene heaters photothermally scribed on bare polyimide substrates [J]. Carbon, 2019, 144(18): 116-126.

[46] Sun B H, Mccay R N, Goswami S, et al. Gas-Permeable, Multifunctional On-Skin Electronics Based on Laser-Induced Porous Graphene and Sugar-Templated Elastomer Sponges [J]. Advanced Materials, 2018, 30(50): 1804327.

[47] Stanford M G, Yang K, Chyan Y, et al. Laser-Induced Graphene for Flexible and Embeddable Gas Sensors [J]. ACS Nano, 2019, 13(3): 3474-3482.

[48] Yang L, Yi N, Zhu J, et al. Novel gas sensing platform based on a stretchable laser-induced graphene pattern with self-heating capabilities [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(14): 6487-6500.

[49] Peng Z R, Tao L Q, Zou S M, et al. A Multi-functional NO_2 gas monitor and Self-Alarm based on Laser-Induced

graphene [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 428: 131079.

[50] Choi S J, Kim Id. Recent developments in 2D nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors [J]. Electronic Materials Letters, 2018, 14(3): 221-260.

[51] Zhu C C, Tao L Q, Wang Y, et al. Graphene oxide humidity sensor with laser-induced graphene porous electrodes [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 325: 128790.

[52] Edberg J, Brooke R, Hosseinaei O, et al. Laser-induced graphitization of a forest-based ink for use in flexible and printed electronics [J]. npj Flexible Electronics, 2020, 4(1): 1-10.

[53] Tan K W, Jung B, Werner J G, et al. Transient laser heating induced hierarchical porous structures from block copolymer-directed self-assembly [J]. Science, 2015, 349(6243): 54-58.

[54] Stanford M G, Li J T, Chyan Y, et al. Laser-Induced Graphene Triboelectric Nanogenerators [J]. ACS Nano, 2019, 13(6): 7166-7174.

[55] Singh S P, Li Y, Zhang J, et al. Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes [J]. ACS Nano, 2018, 12(1): 289-297.

[56] Chen X P, Luo F, Min Y, et al. A dual-functional graphene-based self-alarm health-monitoring e-skin [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(51): 1904706.

[57] Wang H M, Wang H M, Wang Y L, et al. Laser Writing of Janus Graphene/Kevlar Textile for Intelligent Protective Clothing [J]. ACS Nano, 2020, 14(3): 3219-3226.

[58] Yang Y R, Song Y, Bo X J, et al. A laser-engraved wearable sensor for sensitive detection of uric acid and tyrosine in sweat [J]. Nature Biotechnology, 2020, 38(2): 217-224.