

石墨烯基柔性可穿戴传感器：制备、应用与展望

张 庆¹, 李 硕², 刘贵民¹, 张 勇¹, 张莹莹²

(1. 陆军装甲兵学院装备保障与再制造系, 再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2. 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 近年来, 柔性可穿戴传感器因其在健康监测、远程医疗和人机交互领域的潜在应用而受到广泛关注。石墨烯因其导电性好、柔性佳、质轻、热稳定性高等优点, 而成为制备柔性可穿戴传感器的理想候选材料。人们致力于设计构筑具有合理结构的石墨烯材料, 以用于下一代柔性电子产品。围绕柔性可穿戴传感器应用, 综述了石墨烯材料的制备方法和石墨烯基柔性传感器研究的最新进展。首先介绍了不同宏观形态的石墨烯材料的制备方法; 然后综述和讨论了石墨烯基柔性传感器的构筑策略、工作机制、性能和应用, 包括应变传感器、压力传感器、温度传感器、湿度传感器、其他模式传感器, 以及柔性多模式传感器。石墨烯基柔性传感器表现出优异的灵敏度和稳定性, 使其在体温监测、语音识别、脉搏、运动和呼吸检测方面展示了潜力。最后, 讨论了石墨烯基柔性传感器的未来发展趋势以及存在的挑战。

关键词: 石墨烯; 柔性传感器; 健康监测; 人机交互

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1800-10

网络出版时间: 2022-05-30



Graphene-Based Flexible and Wearable Sensors: Fabrication, Application and Perspective

ZHANG Qing¹, LI Shuo², LIU Guimin¹, ZHANG Yong¹, ZHANG Yingying²

(1. Key Laboratory of Remanufacturing Technology for National Defense Science and Technology, Department of Equipment Support and Remanufacturing, Army Armored Forces College, Beijing 100072, China;

2. Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of the Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Flexible and wearable sensors have attracted wide attention for their potential applications in human health monitoring, telemedicine and human-machine interface systems. Graphene has some advantages of good electrical conductivity, high flexibility, light weight, high thermal stability and potential mass production, as one of promising ideal candidate materials for flexible and wearable sensors. Consequently, recent efforts are made on the controlled fabrication of graphene materials with designed structures towards application in the next generation of flexible electronics. This review represented recent development on the preparation of graphene and their applications in flexible and wearable sensors. The preparation methods of graphene materials with different morphologies were introduced. The preparation strategies, working mechanisms, performance and applications of graphene-based flexible sensors, including strain sensors, pressure sensors, temperature sensors, humidity sensors and other sensors were discussed. The multi-mode graphene-based flexible sensors were introduced. It is indicated that graphene-based flexible sensors possess superior sensitivity and stability, having a great potential for applications in temperature monitoring, speech recognition, pulse, motion and respiratory detection. In addition, the existing challenges and the future development of flexible graphene-based sensors were also given.

Keywords: graphene; flexible sensors; health monitoring; human-machine interface

收稿日期: 2021-12-23。 修订日期: 2022-01-10。

基金项目: 国家自然科学基金(21975141); 装备维修科学研究与改革(2021WG29)。

第一作者: 张 庆(1984—), 男, 讲师。

通信作者: 张莹莹(1979—), 女, 副教授。

张 勇(1989—), 男, 讲师。

Received date: 2021-12-23. Revised date: 2022-01-10.

First author: ZHANG Qing (1984—), male, Lecturer.

E-mail: 15010199984@163.com

Correspondent authors: ZHANG Yingying (1979—), female, Associate Professor;

ZHANG Yong (1989—), male, Lecturer.

E-mail: yingyingzhang@tsinghua.edu.cn; zhangyongawd@163.com

近年来,随着科学技术的发展和社会文明程度的进步,具有感知功能的柔性可穿戴传感器吸引了广泛的研究和产业化兴趣^[1-2]。不同于传统的刚性器件,柔性传感器件的可拉伸性、柔性、轻质等特性,赋予其可穿戴性,从而在个人智能医疗系统、运动监测系统、人机交互等领域表现出广泛的应用前景,成为前沿研究方向之一^[3-5]。柔性传感材料作为构筑柔性器件的基石而成为研究热点。为满足柔性传感材料对导电性和柔性的要求,金属纳米线^[6-8]、导电聚合物^[9-10]、纳米碳材料^[11-12]等导电材料被广泛用作传感材料。

石墨烯具有多方面的独特优点,例如载流子迁移率高、透明性高以及良好的柔韧性、导电性、机械强度和生物相容性,这使其在柔性电子器件中具有重要应用^[13-14]。因为石墨烯基传感材料的

制备不依赖于硅基半导体技术,并且易于在软基板上进行负载^[15-17],从而在柔性传感领域具有明显潜力。由于其优异的理化性能和在柔性电子领域的巨大潜力,石墨烯的制备方法及其相关的柔性器件的研究一直吸引着国内外研究者的浓厚兴趣。在过去的十几年中,该领域取得了长足进步,石墨烯及其衍生物已被广泛用于构筑柔性传感器件^[14,18-19]。

本文旨在综述面向柔性可穿戴传感器应用的石墨烯材料的制备与应用(图 1)。首先介绍不同宏观形态的石墨烯材料及其制备方法;随后讨论和总结了石墨烯基柔性应变、压力、温度、湿度传感器以及多模式传感器的构筑策略和传感性能;最后,对石墨烯在柔性可穿戴传感领域的挑战及未来发展方向进行了讨论和展望。

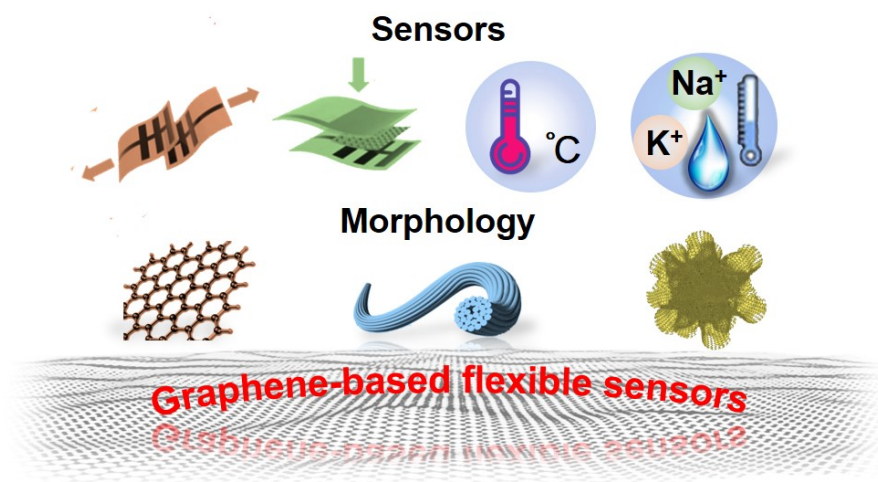


图 1 石墨烯的形貌与其柔性可穿戴传感器总览

Fig. 1 An overview showing graphene materials with different morphologies and their applications in flexible and wearable sensors

1 石墨烯材料的分类与制备方法

石墨烯材料具有不同的宏观形态,相应地其制备方法也有所区别。本节将分别综述石墨烯粉体、石墨烯纤维和石墨烯宏观材料的结构特点和制备方法。

1.1 石墨烯粉体

石墨烯粉体是目前石墨烯材料最常见的存在形式,也是构筑其他宏观结构的基本单元^[20]。制备高质量石墨烯粉体的方法主要包括:机械剥离法^[21-22]、化学气相沉积(CVD)法^[23]、氧化还原法^[24-25]、电化学剥离法^[26-27]等。

石墨烯最早是 2004 年 Novoselov 等^[13]使用胶带从高定向热解石墨上反复剥离而得到的。该方法得到的石墨烯片层结构比较完美,其性能也更接近石

墨烯的理论预测值,但该方法的产量极小,且无法实现对其尺寸、层数的精确控制。相对低产量的机械剥离法,人们发展了在溶液中添加小分子对石墨进行插层,并辅以超声、高速剪切等技术对石墨进行剥离的方法^[28]。此方法可以大规模制备石墨烯分散液,但也存在石墨烯层数不可控和容易引入较多缺陷等问题。

CVD 法是规模化制备高质量单层和多层石墨烯薄膜最有效的方法之一。利用高温将碳氢化合物前驱体(如乙烯、甲烷等)热解,在催化剂作用下,生长石墨烯^[29]。2009 年, Li 等^[30]首次在铜箔基底上制备了石墨烯薄膜。之后,人们陆续在镍^[31]、液态金属^[32]、玻璃^[33]、蓝宝石^[34]等基底上成功实现了石墨烯的制备。目前, CVD 法制备的石墨烯薄膜可实现大面积制备^[33],也可在一定程度上满足多种

电子器件的质量要求, 因此具有广阔的应用前景。

氧化还原法是指通过氧化处理剥离石墨然后再进行还原处理以获得石墨烯的方法。该方法首先利用强氧化剂和强酸体系对石墨进行氧化处理(如 Hummer's 法^[35–36]), 得到氧化石墨烯(GO); 随后通过高温处理、还原剂等还原方法得到还原氧化石墨烯(rGO)。GO 具有大量含氧官能团, 因此可被均匀地分散在水中。但含氧官能团的引入改变了石墨烯的原子结构和离域大 π 键, 破坏了其本征性能。即使还原后的 rGO 与石墨烯的本征性能相比也相差很远。

近年来, 电化学剥离法制备石墨烯也受到越来越多的关注。电化学剥离法是将石墨与电场相连接, 注入的电子或空穴使石墨带电, 石墨在电解液中通过气体膨胀剥离成少层石墨烯^[26–27]。相比于氧化还原法, 电化学剥离法的优势是可使石墨烯具有亲水性的同时, 避免过多含氧官能团的引入, 从而尽可能保留石墨烯的本征结构。

1.2 石墨烯纤维

石墨烯纤维是以石墨烯纳米片为组装单元, 得到的一维宏观组装体^[37]。石墨烯纤维能够在一定程度上将石墨烯在微纳尺度上的优异性能传递到宏观尺度, 从而表现出与石墨烯类似的优点, 比如质轻、比表面积大、机械与电学性能优异等。此外, 石墨烯纤维易于与现有的纺织技术兼容, 从而在柔性可穿戴电子领域进行应用^[38]。目前, 制备石墨烯纤维的主要方法包括湿/干法纺丝^[39–40]、限域水热组装法^[41–42]、薄膜卷绕法^[43]、模板辅助 CVD 法^[44]等。

湿法纺丝制备石墨烯纤维是利用 GO 在水中呈液晶相的特点, 将 GO 溶液挤出到凝固浴中, 得到凝胶状 GO 纤维; 之后凝胶状 GO 纤维经过干燥和还原后得到石墨烯纤维^[45]。通过调节纺丝液的组分、纺丝参数和后处理工艺, 可以有效调控石墨烯纤维的结构和性能。湿法纺丝在石墨烯纤维制备方法中占主导地位, 是最有希望实现连续化、批量化生产石墨烯纤维的技术之一。与湿法纺丝不同, 干法纺丝则是将 GO 溶液直接由喷丝口中挤出, 在空气介质中固化、干燥, 并被还原而得到石墨烯纤维的方法^[46]。因此, 为保证石墨烯纤维的连续制备, GO 溶液需要满足浓度足够高和选择表面张力低、饱和蒸气压高的溶剂 2 个条件^[40]。

限域水热组装法也是制备石墨烯纤维的方法之一。将 GO 溶液注入到毛细玻璃管中, 随后将毛细管两端封闭; 然后通过热处理过程, GO 的含氧官

能团逐渐被还原, 从而得到石墨烯纤维^[41]。为进一步提升石墨烯纤维的力学性能和导电率, 还可引入聚多巴胺等黏合剂, 通过水热反应和热处理过程, 得到碳包覆的石墨烯纤维^[42]。虽然这种方法可有效调控石墨烯纤维的结构和性能, 但受限于毛细管的长度, 难以实现石墨烯纤维的连续化制备。

除了以上制备方法, 薄膜卷绕法^[47–48]和模板辅助 CVD 法^[44]也可用于制备石墨烯纤维或石墨烯复合纤维。比如, 将碳纳米管垂直阵列抽拉成膜再加捻制备碳纳米管纤维, 经过氧化和还原过程后, 得到石墨烯/碳纳米管纤维。将其用作纤维状超级电容器, 表现出优异的电化学性能^[49]。利用 CVD 法在石英纤维表面均匀生长了 1~2 层的石墨烯, 并成功实现了批量化生产^[50]。将石墨烯/石英纤维用于检测有机气体, 具有较高的灵敏度和较快的响应时间。虽然这 2 种方法都可连续制备石墨烯纤维, 但也存在制备条件要求高、成本较高等问题。

1.3 石墨烯宏观材料

石墨烯宏观材料是指由单层、少层或无序石墨烯组装起来的宏观结构^[51], 包括多孔石墨烯膜^[52]、石墨烯泡沫^[53]、石墨烯海绵^[54]等。大量互相交织、连通的石墨烯或类石墨烯组装体, 既保留了组装单元的基本性能, 也赋予了其新的结构和性能(如多级孔结构、超高比表面积)。

石墨烯宏观材料的性能极大受制备方法的影响。目前制备方法主要有 2 种: 1) 将 GO 溶液通过冰模板、抽滤、水热反应等组装为宏观材料然后经过还原后得到石墨烯宏观材料^[55]; 2) 利用 CVD 法在 3D 多孔模板上生长石墨烯, 随后将模板刻蚀后得到 3D 石墨烯^[56]。CVD 法得到的 3D 石墨烯的结构与性能强烈依赖于模板的选择。人们通过设计 3D 模板的结构可以得到不同质量和孔结构的 3D 石墨烯。例如, 利用煅烧后的天然冰洲石作为层级多孔模板, 通过调节天然冰洲石的煅烧温度, 得到了比表面积和孔结构可调的 3D 石墨烯泡沫^[57]。将其用于超级电容器, 表现出优异的电化学性能。对比 2 种方法, 第 1 种方法得到的石墨烯结构中往往含有较多缺陷, 其性能在一定程度上偏离了石墨烯优异的本征性能。但通过第 1 种方法, 易于对石墨烯构筑单元进行功能化改性或引入其他功能材料, 从而灵活提升或增加所得材料的性能。

2 石墨烯基柔性可穿戴传感器

由于石墨烯独特的结构特点, 其表现出优异的

性能。各种形态的石墨烯材料已被广泛用于构筑多种不同功能的柔性可穿戴传感器件。下面对石墨烯在柔性应变、压力、温度、湿度及其他功能传感器方面的应用进展进行详细介绍。

2.1 柔性应变传感器

应变传感器可以用于检测物体或材料在拉力下的应变大小。根据工作机制的不同,应变传感器可以分为电阻式、电容式和压电式^[3,58],其中,电阻式应变传感器通过检测敏感材料的电阻随应变的变化而获得应变大小的信息,因其检测范围广、灵敏度高和制备简单等优点,是目前研究最为广泛的应变传感器之一。对于柔性应变传感器,灵敏度和应变工作范围是 2 个主要参数。理想的柔性应变传感器应满足高灵敏度、高可拉伸性、稳定性和耐用性等要求。石墨烯具有柔性、优异的应变响应性和机械性能,使其适合用于电阻式柔性应变传感器。CVD 法、剥离法、氧化还原法制备的石墨烯,均可被用于构筑柔性应变传感器^[59-60]。

当对石墨烯薄膜施加拉伸应变时,石墨烯边缘的六边形结构会被部分破坏,从而导致石墨烯的电子能带结构和电阻发生变化^[61]。研究者报道了一种以单层石墨烯为导电层,以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为柔性基底的柔性应变传感器。由于石墨烯片层纹理中存在一定的褶皱,在对传感器逐渐施加应变时,在低于 2.47%应变范围内,传感器的电阻略有下降;而在 2.47%~4.50%应变范围内,传感器的电阻随应变增加而增加,并且传感器的电阻值可随应变的释放而恢复。但是,当施加应变增加到 5%时,由于石墨烯结构发生了塑性形变,传感器的电阻发生不可逆的增加^[62]。

由于完美石墨烯的传感机制依赖于拉伸应变下的开放零带隙,以 CVD 法生长的平面石墨烯构筑的应变传感器灵敏度较低,无法满足实际应用需求。为了提高石墨烯基柔性应变传感器的灵敏度,一方面,可对石墨烯的结构进行设计,例如,制备波纹状石墨烯、褶皱状石墨烯膜、石墨烯织物以及 3D 石墨烯泡沫等。另一方面,与 CVD 法得到的石墨烯相比,GO/rGO 具有结构可调、批量制备等优势,可以被组装成多种宏观结构,如纤维、条带、薄膜以及泡沫等,为构建高性能柔性传感器提供了丰富的设计空间^[60,63-64]。此外,将石墨粉与聚合物混合得到导电墨水,通过印刷技术可批量制备柔性应变传感器^[65-66]。另外,还可以通过其他途径得到低成本石墨片层。利用铅笔通过绘图方式将石墨片层沉

积在柔性基底(纸张)上,然后进一步得到柔性应变传感器^[67]。在施加应变过程中,传感器中的石墨片层之间会断开,可以检测弯曲引起的拉伸应变。

经过大量科研人员的努力,如今多种石墨烯基柔性应变传感器被报道,在灵敏度和可拉伸性之间可灵活筛选,在人体运动检测、声音信号采集以及外部应变分布的空间分布监测等方面展示了广泛的应用潜力,为人体健康监测设备提供了一种有价值的解决方案。

2.2 柔性压力传感器

近年来,用于检测人体运动的柔性压力传感引起了研究热潮。人体活动产生的压力可根据压力大小分为低压区(<10 kPa)、中压区(10~100 kPa)和高压区(>100 kPa)^[68]。被广泛关注的包含生理信号(例如脉搏、心率和呼吸)以及人体运动信号(例如肌肉和关节的运动)。柔性压力传感器可以将人体活动所产生的压力信号转化成电信号而进行检测。这些压力信号的检测对于诊断心血管疾病、呼吸系统疾病以及运动损伤等具有重要意义^[14,69]。与柔性应变传感器类似,石墨烯在柔性压力传感器中的应用也得到了广泛研究。

为了利用石墨烯优异的传感特性,研究人员开发了具有不同组分和结构的石墨烯基柔性压力传感器。CVD 法生长的石墨烯自身电阻变化较小,需要设计具有微结构的石墨烯来提高传感器的灵敏度。Bae 等^[70]将铜箔设计成半球形凹槽的阵列图案,并将铜箔表面氧化获得 CuO/Cu₂O 纳米突起结构;以此铜箔为催化剂生长石墨烯薄膜后,向铜箔表面浇筑 PDMS,获得表面具有多级微结构的石墨烯/PDMS 导电薄膜,用于构建柔性压力传感器。除了在石墨烯表面引入微结构外,还可同时对弹性体的表面进行微结构化处理。例如,利用 CVD 法得到具有指纹状结构的 3D 石墨烯膜,随后将其与印模天然叶片表面多级结构的 PDMS 薄膜复合,制备了高性能柔性压力传感器^[71]。该压力传感器表现出极高的灵敏度和较宽的压力检测范围。

石墨烯片层与片层之间的强 π - π 堆积和 van der Waals 相互作用使它们易于发生自组装,形成石墨烯宏观材料^[72]。通过双向冷冻石墨烯,制备具有高弹性和良好导电网络的轻质层状石墨烯气凝胶^[73]。将这种材料用作柔性压力传感器,表现出高灵敏度和极低的检测限,在微小压力、高频振动、声发射和极冷环境下显示了应用前景。此外,将石墨烯与柔性多孔结构基底(如织物、泡沫等)复合也是构筑

柔性压力传感器的常见策略。例如,将聚氨酯(PU)泡沫浸入 GO 分散液中,随后经过化学还原得到导电性优异的 3D rGO/PU 复合泡沫^[74]。当复合泡沫被压缩时,石墨烯片层之间的接触电阻会发生变化,从而实现压力检测。

石墨烯基柔性压力传感器可以组装到衣服或服饰配件上,也可直接贴附在人体皮肤表面,用来检测与人体健康相关的信号,例如脉搏、心跳、呼吸及肌肉运动等,从而在智能可穿戴设备中具有显著的应用价值。

2.3 柔性温度传感器

人体温度变化可以反映人类活动和健康状况,有助于保持人体与周围环境之间热平衡。温度传感器在辅助疾病诊断和医疗健康监测应用中具有极大潜力^[2,69]。用于人体体温测量的温度传感器的检测范围一般在 30~50 °C 之间。目前,日常生活中常用的温度传感器包括水银温度传感器和红外温度传感器,但这些传感器对环境对人类不友好且使用不方便。因此,为了实现舒适、轻便、紧密贴附在人体皮肤表面,且能持续监测人体温度,对新型柔性温度传感器的发展提出了需求。柔性温度传感器在监测人体健康方面的关键要求是在人体温度范围内具有高灵敏度、稳定性、高精度及可重复性等。

石墨烯的电阻可随温度变化而发生改变,是一种理想的柔性温度传感元件^[75–76]。石墨烯基柔性温度传感器通常表现出负温度系数变化,即随着温度升高,电阻逐渐下降,这与传统材料(例如金、铂、氧化镍等金属和金属氧化物)的正温度系数变化有显著差异。石墨烯基柔性温度传感器的构筑策略主要可分为 2 种:一种是利用石墨烯的电荷隧穿或跳跃传导机制,即当温度升高时,其电阻降低^[77];另一种是将石墨烯与聚合物复合,制备石墨烯/聚合物复合材料,当温度升高时,会引起聚合物膨胀或分子链的自由度增大,使得石墨烯材料之间的电阻发生变化,从而实现对温度的响应^[78–79]。

石墨烯和 rGO 均已被应用于柔性温敏材料。Davaji 等^[80]以单层石墨烯为传感元件,制备了基于悬空石墨烯的柔性温度传感器。单层石墨烯基温度传感器的电阻变化是由电子迁移率(正比于 T^{-4})和电子-声子散射决定的,即器件的电阻取决于导电电子。温度增加,电子数量将增加,从而电子迁移率就会降低。相比于 CVD 生长的石墨烯,具有多孔结构的 rGO 可通过加热或冷却引起体积变化,表现出更大的负温度系数。Kong 等^[81]利用喷墨技术将

GO 油墨印刷在 PET 基底上,随后通过光热还原,制备了图案化的石墨烯电极,用于构筑柔性温度传感器。该器件具有较高的温度敏感性和快速响应时间。此外,通过将 rGO 与具有热电效应的聚合物复合的传感材料表现出增强的温度传感性能。Park 等^[82]模仿人类指尖的指纹结构和表皮-真皮微脊索结构,设计了由聚偏二氟乙烯(PVDF)和 rGO 组成的铁电聚合物复合材料基柔性温度传感器。该传感器能灵敏地检测出温度变化,其温度系数可达 2.93%/°C。

2.4 柔性湿度传感器

湿度检测在我们日常生活中是必不可少的,例如气象监测、食品储存、生物医学等^[83–84]。因此设计高灵敏度、精准性、选择性及长期稳定性的湿度传感器至关重要。同时,人体皮肤和呼出的水分在诊断潜在的皮肤病等疾病中也起着关键作用,这就需要柔性、轻质的湿度传感器。目前,虽然三氧化二铝和氧化硅等活性材料被用于湿度传感器并已实现商业化,但这些材料的刚性限制了柔性湿度传感器的发展。近年来,为了提升湿度传感器的柔性和可穿戴性,聚合物、碳材料及其复合材料等多种传感材料被用于柔性湿度传感器^[85]。

石墨烯具有大比表面、出色的力学和电学性能等优势,但由于石墨烯的疏水性限制了其在湿度传感方面的应用。与石墨烯相比,GO/rGO 作为石墨烯的衍生物,不仅具有大比表面和体积比,而且还存在大量空位和亲水性基团,如羟基、羧基等,使其可以从外部环境捕获水分子,被广泛用于柔性湿度传感器^[86]。在低湿度下,rGO 的电子传输表现为 p 型半导体性质,并以正电荷载流子(空穴)为主,而 rGO 表面上吸附水分子为电子供体^[87]。吸附水分子使得 p 型 rGO 中的空穴浓度降低,进而导致电阻增加。在高湿度下,水分子可能被电离,产生作为电荷载流子的水合氢离子(H_3O^+)。质子通过离子电导传输($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$)^[88],导致传感器的电阻降低;同时被吸附的水分子进入石墨烯层间发生溶胀。rGO 的溶胀增加了石墨烯的层间距离,并降低了石墨烯之间的连接程度,使得传感器的电阻增大。与石墨烯薄膜的溶胀效应相比,离子导电率的贡献相对较小^[89]。因此,石墨烯基柔性湿度传感器的传感机制归因于低湿度下 rGO 的 p 型半导体性质,以及高湿度下 rGO 的层间溶胀,而非是离子导电。Zhang 等^[90]利用层层组装法制备的聚(二烯丙基氯化铵)(PDPA)/rGO 多级膜用作湿度传感器。该薄膜传感器的湿度检测范围为 11%~97%,具有出色的

重复性和快速响应/恢复性。Trung 等^[91]还在柔性 PDMS 上通过旋涂方法制备了 rGO/PU 导电电极, 并开发了透明且可拉伸的柔性湿度传感器。该湿度传感器的湿度检测范围、响应时间和恢复时间分别为 10%~70%、3.5 s 和 7.0 s。

目前, 人们已经开发出较高灵敏度、准确性、选择性和长期稳定性的石墨烯基湿度传感器, 并展示了其在电子皮肤、个人医疗保健、农业灌溉期间监测土壤水分以及衡量化妆品的有效性等方面的应用。但针对便携式、可靠和低成本的柔性湿度传感器的开发以及其在工业、农业和环境等领域的实际应用还需长远发展。

2.5 其他类型的柔性传感器

除了上述应用外, 石墨烯基柔性传感器在与健康相关的化学成分、气体等信号的检测方面也逐渐受到关注^[92]。石墨烯具有高导电率、大比表面积、优异的电化学活性以及丰富的活性位点, 使其在检测生物小分子、代谢产物(尿酸、葡萄糖和乳酸等)、电解质(钠离子和钾离子等)以及气体分子等方面具有巨大的应用潜力。

石墨烯基柔性电化学传感器的典型结构主要有两种, 即场效应晶体管(FET)结构和三电极结构^[58,93]。对于 FET 结构, 通常使用石墨烯或者用特定的修饰剂(例如可以与代谢产物发生特异性反应的酶)功能化的石墨烯作为沟道, 当传感器与目标分析物接触时, 沟道中的载流子密度发生变化, 导致传感器的输出曲线也发生变化, 从而实现电化学检测。对于三电极电化学结构, 以石墨烯或者修饰特定功能物质的石墨烯为工作电极, 以 Ag/AgCl 为参比电极, Pt 或者其他碳材料为对电极, 对目标分析物进行检测^[3]。光刻和印刷(如丝网印刷)技术已被用于制备石墨烯基柔性传感器。利用丝网印刷技术制备了石墨烯阵列电极^[94], 结合微针构建了柔性可穿戴葡萄糖传感器, 贴附在皮肤表面用于实时检测血液中葡萄糖含量。为了提高工作电极的灵敏度, 在石墨烯电极表面修饰铂纳米粒子, 再与含有葡萄糖氧化酶的水凝胶结合, 可连续追踪受试者血糖指标达 6 h。

作为气体传感的敏感材料之一, 石墨烯具有较大比表面积, 使其表现出独特优势。化学吸附或者物理吸附/脱附气体可以改变石墨烯的电子结构, 已被证明可高精度检测 NO₂、H₂、H₂S、SO₂ 等气体^[92]。比如, NO₂ 分子是 1 个电子受体(p 型掺杂剂), 可以从石墨烯中捕获电子, 而 NH₃ 分子充当电子供体(n 型掺杂剂), 可以向石墨烯提供电子。因此, NO₂ 会

引起石墨烯电导率的增加, 而 NH₃ 会引起石墨烯电导率的降低^[95]。Strong 等^[96]开发了通过激光图案化沉积在柔性 PET 基板上的氧化石墨膜的全有机 NO₂ 气体传感器。高度还原的石墨烯电极既可用作电极, 也可用作集流体。将全有机叉指电极转移到柔性 PDMS 基板上, 然后用作柔性 NO₂ 气体传感器。

3 石墨烯基柔性多模式传感器

当前人类对生命体征监护逐渐追求多功能集成、复杂环境的适应性和器件的便利性。柔性是保证广泛机械适用性的关键性能指标, 而光、电、热的多样性为多功能集成提供了丰富的平台和可行性。上一节讨论了基于石墨烯的柔性单一功能传感器, 可以分别检测温度、湿度、压力、应变等, 但大多数只能检测一种刺激信号。为了弥补这一缺陷并扩大传感应用的能力, 研究人员进一步开发了石墨烯基柔性多模式传感器^[97-98]。多种具有不同结构和形貌的石墨烯, 如石墨烯纤维、rGO 薄膜、激光诱导石墨烯等, 与其他功能材料进行复合, 并被用于构筑柔性多模式传感器件。

对于一体化柔性多模式传感器, 不仅要有优良的灵敏度、快速响应、高精度等特点, 还要保证操作方便, 信号互不干扰。因此, 选择合适的传感材料和制备方法至关重要, 其中, 层层组装法具有操作简单、节省空间、成本低等优点, 是多功能传感器的制备方法之一。利用层层组装法制备的石墨烯基织物, 可以同时检测温度和湿度^[97]。温湿度传感部分采用层状结构堆叠方式, 具有占用空间小、柔韧性好、灵敏度高, 相互干扰极小等优点, 表明多模式传感器在温度和湿度等检测方面具有良好的潜在应用。

近年来, 激光诱导石墨烯在柔性多模式传感器的应用方面也取得了很多进展^[99]。基于激光直写技术, 发展了石墨烯/Kevlar“两面神”智能织物的制备方法, 并在此基础上开发了心电电极、气体传感器和弯曲传感器等柔性多功能传感器。作为概念证明, 制造了基于石墨烯/Kevlar 织物的自供电防护服, 用于检测 NO₂ 等有毒气体^[100]。此外, 一种基于激光划线和热转移技术的石墨烯基可穿戴织物也被报道^[101]。石墨烯基织物集成了应变传感、压力传感、生理电信号传感以及警报发声等多模式传感, 用于健康状况反馈。这种工艺基于激光划线和热转移等将石墨烯牢固地附着在纺织品上, 具有成本低、省时且与工业兼容的优点。此外, 石墨烯基可穿戴纺

织品在应变和压力测试下具有非常高的线性度，这对于可靠和准确的数据分析至关重要。

石墨烯基柔性多模式传感器的发展不仅保证了传感性能，而且扩大了应用范围。此外，它还满足了消费者的多样化需求，节省了制造成本和空间。但具有 2 种或 2 种以上传感模式的石墨烯基柔性传感器的研究还刚刚起步，器件的工作原理、功能设计、制备工艺以及应用探索方面还有很大的发展空间。

4 结论与展望

石墨烯具有优异的物理和化学性质，因此在基础科学和实际应用方面都受到了很大关注。特别是，由于其优异的机械柔性、导电性、透明度、强度和可调的电子特性，石墨烯被认为是构建柔性传感器件与系统的重要可选材料之一。在过去十几年中，人们在石墨烯的制备、加工和应用方面倾注了极大的努力，在柔性应变、压力、温度、湿度传感器以及多模式传感器等领域取得了令人瞩目的进展，推动了其在先进柔性传感领域中的应用。

尽管基于石墨烯的柔性传感器技术取得了重大进展，但实际应用仍然存在许多挑战。例如，复杂和高成本的制备工艺限制了柔性石墨烯传感器的广泛应用，因此开发低成本和简单的制造方法对推动其实用化进程至关重要。其次，由于不同刺激信号之间的干扰，有时难以将待监测信号和其他信号区分开来，导致了应用上的困难。比如，大部分电阻式柔性石墨稀传感器对应变和压力均可表现出响应。因此，研究人员还需进一步设计器件结构与工作原理，从而发展仅对目标刺激敏感的高选择性、高灵敏度传感器。此外，不同的应用场景需要多功能传感器。例如，监测关节处的运动需要传感器具有较大的应变范围，而检测血压或脉搏信号则需要传感器具有较高的灵敏度，并且不限制人体的正常运动。因此，开发应变范围宽、灵敏度可调的通用型柔性石墨烯传感器很有必要。另外，能源供给不可或缺，还需要发展降低设备功耗的解决方案，最大限度地减少电池消耗以延长工作时间和减轻能源组件，需要开发低能耗或能连续、长时间自供电输出的传感装置。同时，器件的集成是柔性传感器最终走向实际应用的前提条件，需要开发智能传感器软件 and 数据分析系统，从而将传感信息准确实时反馈给用户，将柔性石墨烯传感器与电源、信号传输和数据处理单元集成，以实现设备最小化和性能优

化。回望过去十余年的发展历程和巨大进展，我们有理由相信，结合石墨烯材料的可控制备方法、新型传感原理和工作机制的发展、制造和集成工艺的创新，柔性石墨烯基传感器领域将会继续取得更大的进展，最终在人类医疗健康、运动检测、人机交互等领域实现实用化。

参考文献:

- [1] CHOI S, LEE H, GHAFARI R, et al. Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with nanomaterials[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4203–4218.
- [2] TRUNG T Q, LEE N E. Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4338–4372.
- [3] WANG C, XIA K, WANG H, et al. Advanced carbon for flexible and wearable electronics[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(9): 1801072.
- [4] WANG J, JIU J, NOGI M, et al. A highly sensitive and flexible pressure sensor with electrodes and elastomeric interlayer containing silver nanowires[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 2926–2932.
- [5] 刘洋; 汪尧进. 柔性压电材料及器件应用[J]. *硅酸盐学报* 2022, 50(3): 625–641.
LIU Yang, WANG Yaojin. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(3): 625–641.
- [6] LI Q, ULLAH Z, LI W, et al. Wide-range strain sensors based on highly transparent and supremely stretchable graphene/ag-nanowires hybrid structures[J]. *Small*, 2016, 12(36): 5058–5065.
- [7] DONG X, WEI Y, CHEN S, et al. A linear and large-range pressure sensor based on a graphene/silver nanowires nanobiocomposites network and a hierarchical structural sponge[J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 155: 108–116.
- [8] GONG S, CHENG W. One-dimensional nanomaterials for soft electronics[J]. *Adv Electron Mater*, 2017, 3(3): 1600314.
- [9] YUAN Y, PENG B, CHI H, et al. Layer-by-layer inkjet printing SPS: PEDOT NP/RGO composite film for flexible humidity sensors[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(114): 113298–113306.
- [10] YAO S, SWETHA P, ZHU Y. Nanomaterial-enabled wearable sensors for healthcare[J]. *Adv Healthcare Mater*, 2018, 7(1): 1700889.
- [11] LI C, WU Z-Y, LIANG H-W, et al. Ultralight multifunctional carbon-based aerogels by combining graphene oxide and bacterial cellulose[J]. *Small*, 2017, 13(25): 1700453.
- [12] ZHANG B-X, HOU Z-L, YAN W, et al. Multi-dimensional flexible reduced graphene oxide/polymer sponges for multiple forms of strain sensors[J]. *Carbon*, 2017, 125: 199–206.
- [13] 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.
- [14] YANG H, XUE T, LI F, et al. Graphene: Diversified flexible 2D material for wearable vital signs monitoring[J]. *Adv Mater Technol*, 2019, 4(2): 1800574.
- [15] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282–286.

- [16] ZHAO Y, HU C, SONG L, et al. Functional graphene nanomesh foam[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(6): 1913–1918.
- [17] LV L, ZHANG P, CHENG H, et al. Solution-processed ultraelastic and strong air-bubbled graphene foams[J]. *Small*, 2016, 12(24): 3229–3234.
- [18] NAG A, MITRA A, MUKHOPADHYAY S C. Graphene and its sensor-based applications: A review[J]. *Sens Actuators A*, 2018, 270: 177–194.
- [19] MA C-B, ZHU Z-T, WANG H-X, et al. A general solid-state synthesis of chemically-doped fluorescent graphene quantum dots for bioimaging and optoelectronic applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(22): 10162–10169.
- [20] BIANCO A, CHENG H-M, ENOKI T, et al. All in the graphene family—A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials[J]. *Carbon*, 2013, 65: 1–6.
- [21] HUC V, BENDIAB N, ROSMAN N, et al. Large and flat graphene flakes produced by epoxy bonding and reverse exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(45): 455601.
- [22] LI X, ZHANG G, BAI, X, et al. Highly conducting graphene sheets and langmuir-blodgett films[J]. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(9): 538–542.
- [23] KIM J, ISHIHARA M, KOGA Y, et al. Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(9): 091502.
- [24] CHEN J, YAO B, LI C, et al. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64: 225–229.
- [25] WU Z-S, REN W, GAO L, et al. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers[J]. *Carbon*, 2009, 47(2): 493–499.
- [26] ISLAM A, MUKHERJEE B, PANDEY K K, et al. Ultra-fast, chemical-free, mass production of high quality exfoliated graphene[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1775–1784.
- [27] LIU F, WANG C, SUI X, et al. Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential[J]. *Carbon Energy*, 2019, 1(2): 173–199.
- [28] LOTYA M, HERNANDEZ Y, KING P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(10): 3611–3620.
- [29] LIN L, DENG B, SUN J, et al. Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(18): 9281–9343.
- [30] LI X, CAI W, AN J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312–1314.
- [31] CAI W, PINER R D, ZHU Y, et al. Synthesis of isotopically-labeled graphite films by cold-wall chemical vapor deposition and electronic properties of graphene obtained from such films[J]. *Nano Res*, 2009, 2(11): 851.
- [32] WANG J, CHEN L, WU N, et al. Uniform graphene on liquid metal by chemical vapour deposition at reduced temperature[J]. *Carbon*, 2016, 96: 799–804.
- [33] CHEN Z, QI Y, CHEN X, et al. Direct CVD growth of graphene on traditional glass: Methods and mechanisms[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(9): 1803639.
- [34] CHEN Z, XIE C, WANG W, et al. Direct growth of wafer-scale highly oriented graphene on sapphire[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(47): eabk0115.
- [35] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339–1339.
- [36] PENG L, XU Z, LIU Z, et al. An iron-based green approach to 1 h production of single-layer graphene oxide[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 5716.
- [37] JIAN M, ZHANG Y, LIU Z. Graphene fibers: Preparation, properties, and applications[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2022, 38(2): 2007093.
- [38] XU T, ZHANG Z, QU L. Graphene-based fibers: Recent advances in preparation and application[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(5): 1901979.
- [39] XU Z, GAO C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres[J]. *Nat Commun*, 2011, 2(1): 571.
- [40] TIAN Q, XU Z, LIU Y, et al. Dry spinning approach to continuous graphene fibers with high toughness[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(34): 12335–12342.
- [41] DONG Z, JIANG C, CHENG H, et al. Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(14): 1856–1861.
- [42] MA T, GAO H-L, CONG H-P, et al. A bioinspired interface design for improving the strength and electrical conductivity of graphene-based fibers[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(15): 1706435.
- [43] FANG B, XIAO Y, XU Z, et al. Handedness-controlled and solvent-driven actuators with twisted fibers[J]. *Mater Horiz*, 2019, 6(6): 1207–1214.
- [44] CUI G, CHENG Y, LIU C, et al. Massive growth of graphene quartz fiber as a multifunctional electrode[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5938–5945.
- [45] FANG B, CHANG D, XU Z, et al. A review on graphene fibers: Expectations, advances, and prospects[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(5): 1902664.
- [46] LAN X, TIAN Z Q, SHEN P K. Hollow graphene fibers with archimedean-type spirals for flexible and wearable electronics[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(7): 6985–6994.
- [47] LI X, ZHAO T, WANG K, et al. Directly drawing self-assembled, porous, and monolithic graphene fiber from chemical vapor deposition grown graphene film and its electrochemical properties[J]. *Langmuir*, 2011, 27(19): 12164–12171.
- [48] CRUZ-SILVA R, MORELOS-GOMEZ A, KIM H-I, et al. Super-stretchable graphene oxide macroscopic fibers with outstanding knotability fabricated by dry film scrolling[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5959–5967.
- [49] WANG H, WANG C, JIAN M, et al. Superelastic wire-shaped supercapacitor sustaining 850% tensile strain based on carbon nanotube@graphene fiber[J]. *Nano Res*, 2018, 11(5): 2347–2356.
- [50] ZUO Y, YU W, LIU C, et al. Optical fibres with embedded two-dimensional materials for ultrahigh nonlinearity[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(12): 987–991.
- [51] SUN Z, FANG S, HU Y H. 3D graphene materials: From understanding to design and synthesis control[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(18): 10336–10453.

- [52] XU Z, ZHANG Y, LI P, et al. Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7103–7113.
- [53] MOORTHY B, PONRAJ R, YUN J H, et al. Ice-templated free-standing reduced graphene oxide for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(11): 11053–11060.
- [54] CHABOTV, HIGGINS D, YU A, et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(5): 1564–1596.
- [55] HU G, XU C, SUN Z, et al. 3D graphene-foam-reduced-graphene-oxide hybrid nested hierarchical networks for high-performance Li–S batteries[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(8): 1603–1609.
- [56] CHEN W, GUI X, LIANG B, et al. Structural engineering for high sensitivity, ultrathin pressure sensors based on wrinkled graphene and anodic aluminum oxide membrane[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(28): 24111–24117.
- [57] ZHANG M, CHEN K, WANG C, et al. Mineral-templated 3D graphene architectures for energy-efficient electrodes[J]. *Small*, 2018, 14(22): 1801009.
- [58] QIAO Y, LI X, HIRTZ T, et al. Graphene-based wearable sensors[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(41): 18923–18945.
- [59] YANG T, WANG W, ZHANG H, et al. Tactile sensing system based on arrays of graphene woven microfabrics: Electromechanical behavior and electronic skin application[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 10867–10875.
- [60] LIU Q, CHEN J, LI Y, et al. High-performance strain sensors with fish-scale-like graphene-sensing layers for full-range detection of human motions[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7901–7906.
- [61] ZANG J, RYU S, PUGNO N, et al. Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(4): 321–325.
- [62] FU X-W, LIAO Z-M, ZHOU J-X, et al. Strain dependent resistance in chemical vapor deposition grown graphene[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(21): 213107.
- [63] CHENG Y, WANG R, SUN J, et al. A stretchable and highly sensitive graphene-based fiber for sensing tensile strain, bending, and torsion[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(45): 7365–7371.
- [64] LIAO X, LIAO Q, YAN X, et al. Flexible and highly sensitive strain sensors fabricated by pencil drawn for wearable monitor[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(16): 2395–2401.
- [65] LIAO X, ZHANG Z, LIAO Q, et al. Flexible and printable paper-based strain sensors for wearable and large-area green electronics[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(26): 13025–13032.
- [66] MIAO P, WANG J, ZHANG C, et al. Graphene nanostructure-based tactile sensors for electronic skin applications[J]. *Nano-Micro Lett*, 2019, 11(1): 71.
- [67] XU Y, ZHAO G, ZHU L, et al. Pencil–paper on-skin electronics[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2020, 117(31): 18292–18301.
- [68] MANNFELD S C B, TEE B C K, STOLTENBERG R M, et al. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers[J]. *Nat Mater*, 2010, 9(10): 859–864.
- [69] RIM Y S, BAE S-H, CHEN H, et al. Recent progress in materials and devices toward printable and flexible sensors[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4415–4440.
- [70] BAE G Y, PAK S W, KIM D, et al. Linearly and highly pressure-sensitive electronic skin based on a bioinspired hierarchical structural array[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(26): 5300–5306.
- [71] XIA K, WANG C, JIAN M, et al. CVD growth of fingerprint-like patterned 3D graphene film for an ultrasensitive pressure sensor[J]. *Nano Res*, 2018, 11(2): 1124–1134.
- [72] CAO M, SU J, FAN S, et al. Wearable piezoresistive pressure sensors based on 3D graphene[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126777.
- [73] MIN P, LI X, LIUP, et al. Rational design of soft yet elastic lamellar graphene aerogels *via* bidirectional freezing for ultrasensitive pressure and bending sensors[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(34): 2103703.
- [74] YAO H-B, GE J, WANG C-F, et al. A flexible and highly pressure-sensitive graphene–polyurethane sponge based on fractured microstructure design[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(46): 6692–6698.
- [75] TRUNG T Q, RAMASUNDARAM S, HONG S W, et al. Flexible and transparent nanocomposite of reduced graphene oxide and p(vdf-trfe) copolymer for high thermal responsivity in a field-effect transistor[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(22): 3438–3445.
- [76] HOU C, WANG H, ZHANG Q, et al. Highly conductive, flexible, and compressible all-graphene passive electronic skin for sensing human touch[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(29): 5018–5024.
- [77] TRUNG T Q, RAMASUNDARAM S, HWANG B-U, et al. An all-elastomeric transparent and stretchable temperature sensor for body-attachable wearable electronics[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(3): 502–509.
- [78] JEON J, LEE H-B-R, BAO Z. Flexible wireless temperature sensors based on ni microparticle-filled binary polymer composites[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(6): 850–855.
- [79] HOD H, SUN Q, KIM S Y, et al. Stretchable and multimodal all graphene electronic skin[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(13): 2601.
- [80] DAVAJI B, CHO H D, MALAKOUTIAN M, et al. A patterned single layer graphene resistance temperature sensor[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 8811.
- [81] KONG D, LE L T, LI Y, et al. Temperature-dependent electrical properties of graphene inkjet-printed on flexible materials[J]. *Langmuir*, 2012, 28(37): 13467–13472.
- [82] PARK J, KIM M, LEE Y, et al. Fingertip skin–inspired microstructured ferroelectric skins discriminate static/dynamic pressure and temperature stimuli[J]. *Sci Adv*, 2015, 1(9): e1500661.
- [83] FARAHANI H, WAGIRAN R, HAMIDON M N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: A comprehensive review[J]. *Sensors*, 2014, 14(5): 7881–7939.
- [84] CAO Y, LI T, GU Y, et al. Fingerprint-inspired flexible tactile sensor for accurately discerning surface texture[J]. *Small*, 2018, 14(16): 1703902.
- [85] CHEN C, WANG X, LI M, et al. Humidity sensor based on reduced graphene oxide/lignosulfonate composite thin-film[J]. *Sens Actuators B*, 2018, 255: 1569–1576.
- [86] ZHANG D, CHANG H, LI P, et al. Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite[J]. *Sens Actuators B*, 2016, 225: 233–240.
- [87] TU N D K, CHOI J, PARK C R, et al. Remarkable conversion between

- n- and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(21): 7362–7369.
- [88] AGMON N. The grotthuss mechanism[J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 244(5): 456–462.
- [89] ZHANG D, WANG D, LI P, et al. Facile fabrication of high-performance QCM humidity sensor based on layer-by-layer self-assembled polyaniline/graphene oxide nanocomposite film[J]. *Sens Actuators B*, 2018, 255: 1869–1877.
- [90] ZHANG D, TONG J, XIA B. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly[J]. *Sens Actuators B*, 2014, 197: 66–72.
- [91] TRUNG T Q, RAMASUNDARAM S, HWANG B-U, et al. An all-elastomeric transparent and stretchable temperature sensor for body-attachable wearable electronics[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(3): 502.
- [92] SINGH E, MEYYAPPAN M, NALWA H S. Flexible graphene-based wearable gas and chemical sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(40): 34544–34586.
- [93] LEE H, CHOI T K, LEE Y B, et al. A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy[J]. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(6): 566–572.
- [94] LIPANI L, DUPONT B G R, DOUNGME F, et al. Non-invasive, transdermal, path-selective and specific glucose monitoring *via* a graphene-based platform[J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(6): 504–511.
- [95] YANG G, KIM H-Y, JANG S, et al. Transfer-free growth of multilayer graphene using self-assembled monolayers[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(40): 27115–27121.
- [96] STRONG V, DUBIN S, EL-KADY M F, et al. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1395–1403.
- [97] ZHAO X, LONG Y, YANG T, et al. Simultaneous high sensitivity sensing of temperature and humidity with graphene woven fabrics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(35): 30171–30176.
- [98] XU H, XIANG J X, LU Y F, et al. Multifunctional wearable sensing devices based on functionalized graphene films for simultaneous monitoring of physiological signals and volatile organic compound biomarkers[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(14): 11785–11793.
- [99] HUANG L, SU J, SONG Y, et al. Laser-induced graphene: En route to smart sensing[J]. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12(1): 157.
- [100] WANG H, WANG H, WANG Y, et al. Laser writing of janus graphene/kevlar textile for intelligent protective clothing[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3219–3226.
- [101] WEI Y, LI X, WANG Y, et al. Graphene-based multifunctional textile for sensing and actuating[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 17738–17747.