



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117190842 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202311027168.7

(22) 申请日 2023.08.15

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经  
济开发区白杨街道

(72) 发明人 程琳 姜兆辉 刘爱萍 阮迪清  
陈冠政

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所  
(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

G01B 7/16 (2006.01)

C01B 32/184 (2017.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

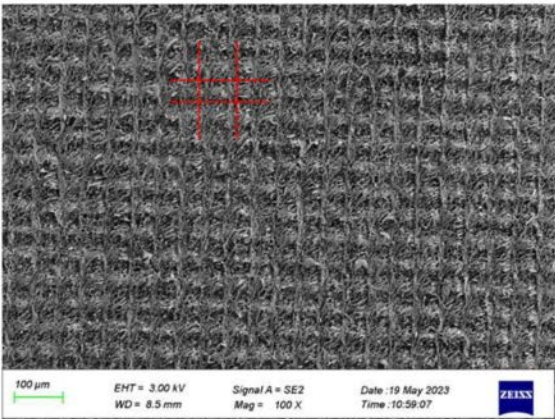
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应  
变传感器的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种井字形微结构激光诱导  
石墨烯柔性应变传感器的制备方法,通过用平面  
内井字形激光扫描方式和特定的激光参数扫描  
制备的PI膜,获取碳化度高的激光诱导石墨烯,  
使得该材料在面对横向和纵向的弯曲时具有各  
向同性,更加容易量化外界应变,最后通过紫外  
激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案  
进行个性化设计并切割,在传感器制备方面展现  
出独有的优势。



1. 一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

步骤一、PI膜的预处理: 将PI膜剪裁成所需尺寸, 然后用丙酮清洗表面后用超纯水冲洗并干燥; 将硅胶垫用无水乙醇擦拭干净, 滴加无水乙醇在上表面, 将PI膜贴在硅胶垫上, 用力按压挤出多余的乙醇, 将PI膜通过乙醇的作用与硅胶垫紧密贴合;

步骤二、激光诱导石墨烯的制备: 通过紫外激光切割机自带的C4D软件对激光诱导的图案进行个性化设计, 然后将经上述预处理的PI膜置于紫外激光器镜头的下方, 用红光对样品的位置进行标记后, 调控激光扫描的参数进行激光诱导石墨烯的制备; 激光扫描方式为井字形扫描;

步骤三、切割图案化激光诱导石墨烯: 调控激光切割的参数, 通过紫外激光切割机自带的C4D软件对制备得到的激光诱导石墨烯的边缘进行一键标刻, 将图案化的激光诱导石墨烯从PI膜上剥离出来。

2. 如权利要求1所述的一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法, 其特征在于, 所述步骤一中选用的硅胶垫厚度为 $2 \sim 4\text{mm}$ , PI膜厚度为 $40 \sim 100\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述的一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法, 其特征在于, 所述步骤二的激光参数设置为: 脉冲波频率为 $100 \sim 140\text{kHz}$ , 脉冲宽度为 $1 \sim 3\mu\text{s}$ , 扫描速度为 $20 \sim 40\text{mm/s}$ , 扫描间距为 $0.005 \sim 0.1\text{mm}$ 范围。

4. 如权利要求1所述的一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法, 其特征在于, 所述步骤二的激光扫描方式为先横向再纵向或先纵向再横向。

5. 如权利要求1所述的一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法, 其特征在于, 所述步骤三中切割图案化激光诱导石墨烯, 激光切割参数为脉冲波频率为 $15 \sim 25\text{kHz}$ , 脉冲宽度为 $0.3 \sim 0.7\mu\text{s}$ , 扫描速度为 $10 \sim 30\text{mm/s}$ , 加工次数为1-10次。

## 一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于先进材料制备加工领域,涉及一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,石墨烯作为一种新兴的二维材料,受到了全世界科研及应用领域的广泛关注。石墨烯是碳纳米材料家族的重要成员,由于其独特的物理性质,如高表面积、高导电性、良好的机械强度和稳定性,其已经在电子器件、能量储存和电化学催化中显示出广阔应用前景。

[0003] 其中,石墨烯的表面形貌是一个关键的技术点,由于激光诱导石墨烯材料厚度很小,其表面形貌会对其性能产生极大影响。在激光诱导石墨烯的制备过程中,人们采用激光线性扫描技术,所制备的激光诱导石墨烯的表面形貌为横状结构和竖状结构。

[0004] 在实现本发明的过程中,发明人发现现有技术至少存在以下问题:在激光诱导石墨烯功能化的应用之中,横状结构和竖状结构都可以在面对垂直激光扫描的方向弯曲时展现出优异的电阻应变功能,但在面对沿着于激光扫描的方向进行弯曲时,其电阻的相对应变只有切向弯曲的一半,即无法实现各向同性的应变感知,这对于研究激光诱导石墨烯在接受来自不同方向的外界应变感知是一道显而易见的沟壑。而激光诱导石墨烯的此性质常被应用于柔性传感器领域,对于我国柔性传感器的研究与开展也有着一定的阻碍。因此,发明一种能够在面对不同方向的弯曲具有各向同性应变感知激光诱导石墨烯材料迫在眉睫。

### 发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法,通过用平面内井字形激光扫描方式和特定的激光参数扫描制备的PI膜,获取碳化度高的激光诱导石墨烯,使得该材料在面对横向和纵向的弯曲时具有各向同性,更加容易量化外界应变,最后通过紫外激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案进行个性化设计并切割,在传感器制备方面展现出独有的优势。

[0006] 为实现上述技术目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 步骤一、材料所需PI膜的制备:将PI膜剪裁成所需尺寸,然后用丙酮清洗表面后用超纯水冲洗并干燥,以去除PI膜表面的污渍和灰尘等;选择厚度为2~4mm的硅胶垫,用无水乙醇擦拭干净,滴加无水乙醇在上表面,将40~60 $\mu$ m厚的PI膜贴在硅胶垫上,用力按压挤出多余的乙醇,将PI膜通过润滑剂乙醇的作用与硅胶垫紧密贴合;

[0009] 步骤二、激光诱导石墨烯的制备:取上述制备的样品置于紫外激光器镜头的下方,用红光对样品的位置进行标记。设置激光参数:脉冲波频率为100~140kHz可调,脉冲宽度

为1~3 $\mu$ s,扫描速度为20~40mm/s,扫描间距在0.005~0.1mm范围内可调,扫描方式为平面内横扫一次后竖扫一次。

[0010] 步骤三、切割出所需图案:通过紫外激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案进行个性化设计,即可通过一键标刻制备LIG,通过切割模式将制备好的图案化LIG从整片的PI基底上切割下来。

[0011] 作为优选,所述步骤一中的硅胶垫厚度为2~4mm,PI膜厚度为40~60 $\mu$ m。

[0012] 作为优选,述步骤二的激光参数设置为:脉冲波频率为100~140kHz可调,脉冲宽度为1~3 $\mu$ s,扫描速度为20~40mm/s,扫描间距在0.005~0.1mm范围内可调。

[0013] 具体地,所述步骤二的激光扫描方式为井字形扫描(先横向再纵向或先纵向再横向)。

[0014] 作为优选,所述步骤三中通过紫外激光切割机的激光切割参数为:脉冲波频率为15~25kHz,脉冲宽度为0.3~0.7 $\mu$ s,扫描速度为10~30mm/s,加工次数为1-10次,目的是把图案化的激光诱导石墨烯切割出来。

[0015] 本发明产生的有益效果是:

[0016] 相比于化学气相沉积法和水热法,本发明所采用的激光诱导石墨烯整个加工过程可在室温中进行,无需任何溶剂,并且成本低廉。这种通过激光烧蚀PI的方法避免了复杂的湿化学方法,且可以直接制备图案化结构,为石墨烯在传感器领域广泛的应用打下了良好的基础。

[0017] 本发明的井字形激光扫描制备其特殊形貌,研究发现,较常规一字形相比,井字型结构的碳化程度更高,形成更多的 $\pi$ 共轭键,有利于增强电子在石墨烯中的传输,提高导电性,其多孔结构的有序性和规整性进一步提高,材料灵敏度和稳定性提升。

[0018] 本发明的井字形激光扫描制备其特殊形貌,研究发现,在弯曲性能方面,通过横向和纵向两次扫描得到的井字形较常规一字形具有各向同性,这有助于传感器在需要各向弯曲同性的特殊场景中的应用。

## 附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式中的技术方案,下面将对具体实施方式中所需要使用的附图做简单的介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图得到其他的附图。

[0020] 图1是实施例1制备的井字形激光诱导石墨烯的SEM照片;

[0021] 图2是实施例1制备的井字形激光诱导石墨烯的放大的SEM照片;

[0022] 图3是实施例1制备的井字形激光诱导石墨烯的光学显微镜照片;

[0023] 图4是实施例1制备的井字形激光诱导石墨烯的拉曼光谱图照片;

[0024] 图5是实施例1制备的井字形激光诱导石墨烯柔性应变传感器沿顺向和切向弯曲的电阻响应曲线;

[0025] 图6是实施例2制备的一字型结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器沿顺向和切向弯曲的电阻响应曲线;

[0026] 激光诱导石墨烯材料在弯曲应变下的传感性能的对比;

[0027] 图7是实施例2制备的横向扫描激光诱导石墨烯材料的SEM照片；

[0028] 图8是实施例3制备的纵向扫描激光诱导石墨烯材料的SEM照片。

### 具体实施方式

[0029] 下面结合附图对本发明的内容进行清楚、完整的描述,显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。居于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的其他实施例,都属于本发明保护的范围。

#### [0030] 实施例1

[0031] 1.一种井字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0032] 步骤一、材料所需PI膜的制备:将PI膜剪裁成所需尺寸,然后用丙酮清洗表面后用超纯水冲洗并干燥,以去除PI膜表面的污渍和灰尘等。选择厚度为2~4mm的硅胶垫,用无水乙醇擦拭干净,滴加无水乙醇在上表面,将40~60 $\mu$ m厚的PI膜贴在硅胶垫上,用力按压挤出多余的乙醇,将PI膜通过润滑剂乙醇的作用与硅胶垫紧密贴合;

[0033] 步骤二、采用特定参数激光进行制备:取上述制备的样品置于紫外激光器镜头的下方,用红光对样品的位置进行标记。设置激光参数:脉冲波频率为100~140kHz可调,脉冲宽度为1~3 $\mu$ s,扫描速度为20~40mm/s,扫描间距在0.005~0.1mm范围内可调,扫描方式为井字形扫描(先横向再纵向)。

[0034] 步骤三、切割出所需图案:通过紫外激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案进行个性化设计,即可通过一键标刻制备LIG,通过切割模式:脉冲波频率为15~25kHz,脉冲宽度为0.3~0.7 $\mu$ s,扫描速度为10~30mm/s,加工次数1-10次,将制备好的图案化LIG从整片的PI基底上切割下来。

[0035] 以上为本发明的核心内容,用平面内井字形激光扫描方式和特定的激光参数扫描制备的PI膜,最后通过紫外激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案进行个性化设计。有效的使得该材料在面对不同方向的弯曲时同时有着优越的应变性能,并实现个性化设计,同时在传感器方面展现出优越的性能。

[0036] 具体为,步骤一、材料所需PI膜的制备:将PI膜剪裁成所需尺寸,然后用丙酮清洗表面后用超纯水冲洗并干燥,以去除PI膜表面的污渍和灰尘等。选择厚度为3mm的硅胶垫,用无水乙醇擦拭干净,滴加无水乙醇在上表面,将50 $\mu$ m厚的PI膜贴在硅胶垫上,用力按压挤出多余的乙醇,将PI膜通过润滑剂乙醇的作用与硅胶垫紧密贴合;

[0037] 步骤二、采用特定参数激光进行制备:取上述制备的样品置于紫外激光器镜头的下方,用红光对样品的位置进行标记。设置激光参数为:脉冲波频率为120Hz,脉冲宽度为2 $\mu$ s,扫描速度为30mm/s,扫描间距为0.01mm,扫描方式为平面内横扫一次后竖扫一次(井字形)。

[0038] 步骤三、切割出所需图案:通过紫外激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案进行个性化设计,即可通过一键标刻制备LIG,通过脉冲波频率为20kHz,脉冲宽度为0.5 $\mu$ s,扫描速度为20mm/s,一次加工的切割模式将制备好的图案化LIG从整片的PI基底上切割下来。

#### [0039] 实施例2

[0040] 一种“一”字型激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0041] 具体为,步骤一、材料所需PI膜的制备:将PI膜剪裁成所需尺寸,然后用丙酮清洗表面后用超纯水冲洗并干燥,以去除PI膜表面的污渍和灰尘等。选择厚度为3m的硅胶垫,用无水乙醇擦拭干净,滴加无水乙醇在上表面,将5 $\mu$ m厚的PI膜贴在硅胶垫上,用力按压挤出多余的乙醇,将PI膜通过润滑剂乙醇的作用与硅胶垫紧密贴合;

[0042] 步骤二、采用特定参数激光进行制备:取上述制备的样品置于紫外激光器镜头的下方,用红光对样品的位置进行标记。设置激光参数为:脉冲波频率为120Hz,脉冲宽度为2 $\mu$ s,扫描速度为30mm/s,扫描间距在0.01mm,扫描方式为平面内横扫一次。

[0043] 步骤三、切割出所需图案:通过紫外激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案进行个性化设计,即可通过一键标刻制备LIG,通过脉冲波频率为20kHz,脉冲宽度为0.5 $\mu$ s,扫描速度为20mm/s的一次加工模式将制备好的图案化LIG从整片的PI基底上切割下来。

[0044] 实施例3

[0045] 一种“|”字形微结构激光诱导石墨烯柔性应变传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0046] 具体为,步骤一、材料所需PI膜的制备:将PI膜剪裁成所需尺寸,然后用丙酮清洗表面后用超纯水冲洗并干燥,以去除PI膜表面的污渍和灰尘等。选择厚度为3m的硅胶垫,用无水乙醇擦拭干净,滴加无水乙醇在上表面,将5 $\mu$ m厚的PI膜贴在硅胶垫上,用力按压挤出多余的乙醇,将PI膜通过润滑剂乙醇的作用与硅胶垫紧密贴合;

[0047] 步骤二、采用特定参数激光进行制备:取上述制备的样品置于紫外激光器镜头的下方,用红光对样品的位置进行标记。设置激光参数为:脉冲波频率为120Hz,脉冲宽度为2 $\mu$ s,扫描速度为30mm/s,扫描间距在0.01mm,扫描方式为平面内竖扫一次。

[0048] 步骤三、切割出所需图案:通过紫外激光切割机自带的C4D软件,对激光诱导的图案进行个性化设计,即可通过一键标刻制备LIG,通过脉冲波频率为20kHz,脉冲宽度为0.5 $\mu$ s,扫描速度为20mm/s的一次加工模式将制备好的图案化LIG从整片的PI基底上切割下来。

[0049] 本实施例1中制备的井字形激光诱导石墨烯材料的SEM照片如图1和2所示,从图1中可以看出井字形扫描方式下获得LIG呈现出规则的井字形结构,且制备出的材料具有很好的均匀性和稳定性,符合预期效果。图3的光学显微镜照片中也能清晰的看到井字形结构。

[0050] 本实施例1制备的最终产物井字形扫描方式下LIG的拉曼光谱图照片如图4所示,拉曼光谱的实验结果也进一步表明,当扫描间距为0.1mm时,ID/IG的比值降为0.6,I2D/IG为0.2,证明该参数下生成的石墨烯的缺陷最少,石墨化程度最高。

[0051] 实验中还研究了弯曲方向对LIG的传感器的传感性能的影响,一字型结构LIG柔性应变传感器沿顺向弯曲测试电阻的相对变化只有切向的一半(图6),说明激光诱导LIG的传感性能具有顺向和切向弯曲的明显差异性,且传感器沿切向弯曲表现出更高的灵敏度特性。对比井字形结构LIG传感器沿顺向和切向弯曲的传感性能,切向和顺向在弯曲90°,均表现出超过8%的相对电阻变化,证明通过横向和纵向两次扫描得到的井字形微结构的LIG在弯曲测试性能上具有各向同性(图5),井字形LIG结构设计的优越性将有助于传感器在需要各向弯曲同性的特殊场景中的应用。

[0052] 本实施例2制备的激光诱导石墨烯材料的SEM照片如图7所示,图中可以看到条纹结构明显的激光诱导石墨烯材料,相较于实例1,该实例中扫描方式为横扫一次,观察到导电通路减少,碳化程度降低。

[0053] 本实施例3制备的激光诱导石墨烯材料的SEM照片如图8所示,图中可以看到条纹结构明显的激光诱导石墨烯材料,相较于实例1,该实例中扫描方式为竖扫一次,观察到导电通路减少,碳化程度降低。

[0054] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。



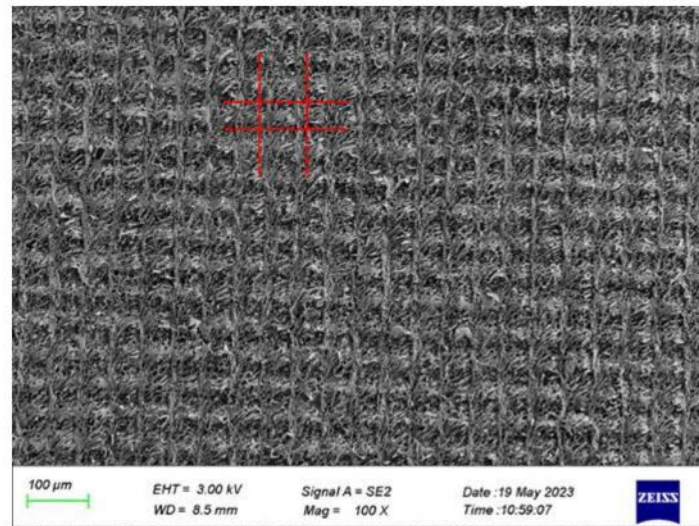


图1

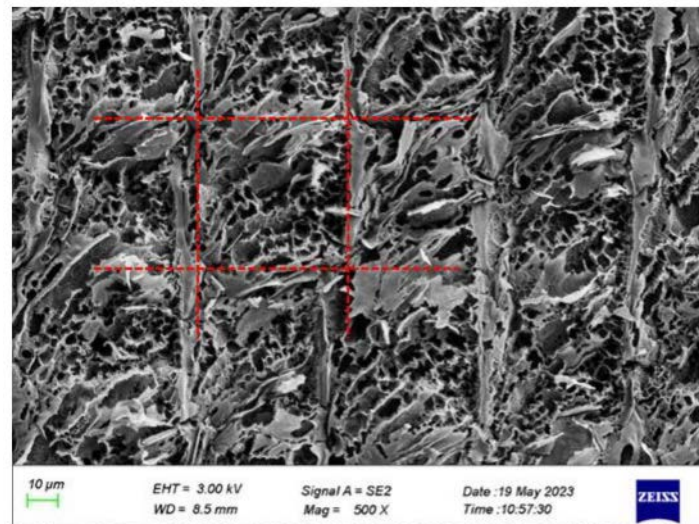


图2



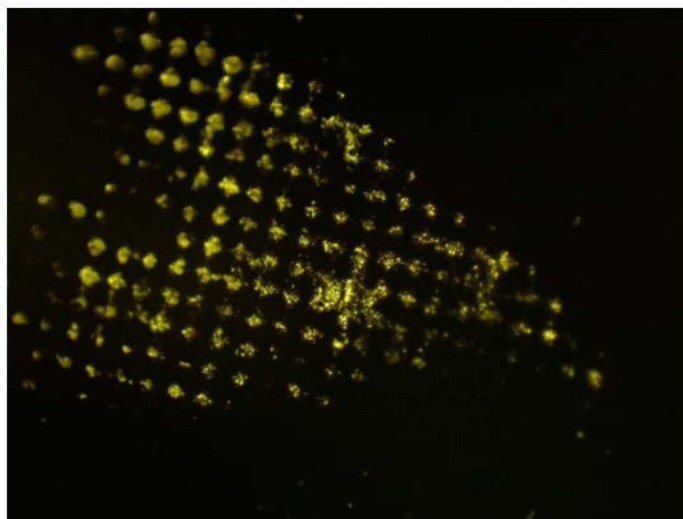


图3

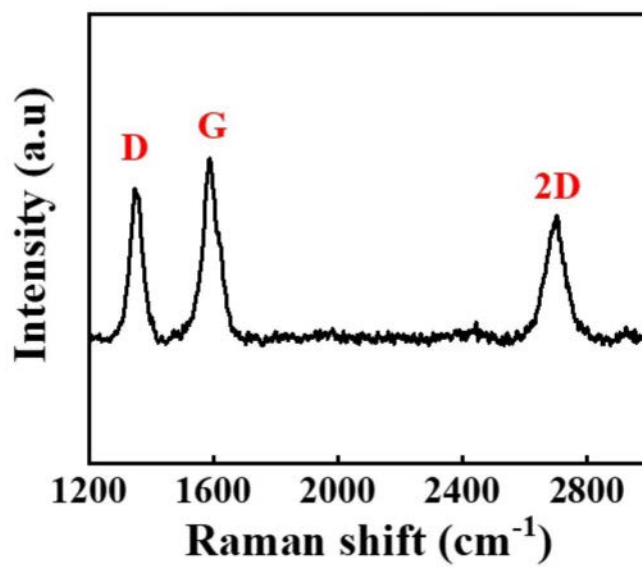


图4

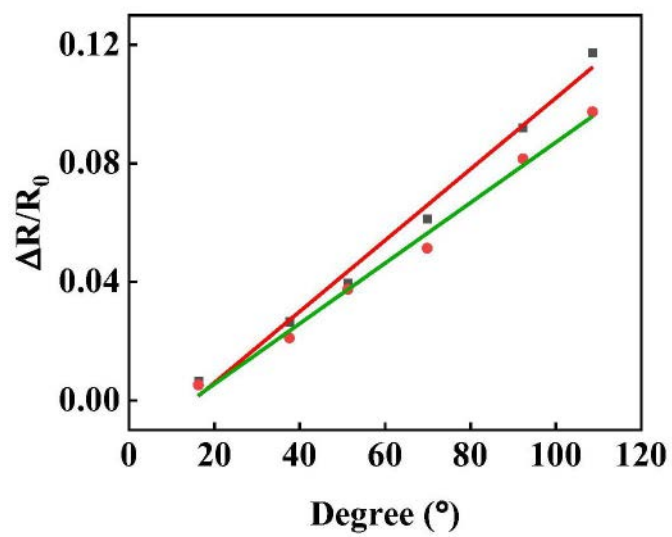


图5

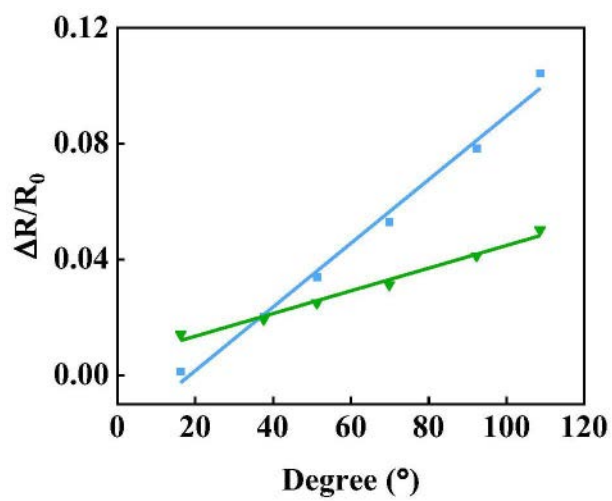


图6

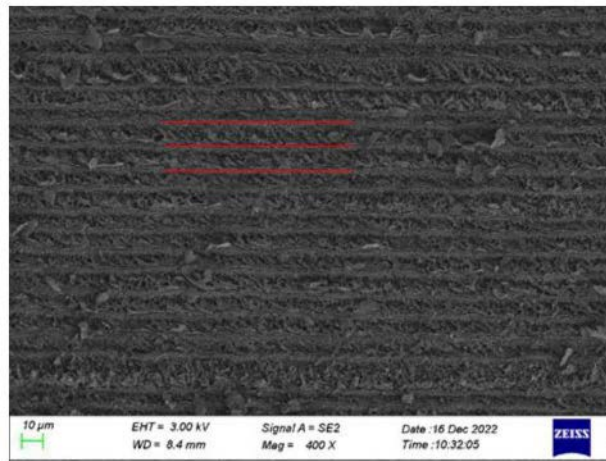


图7

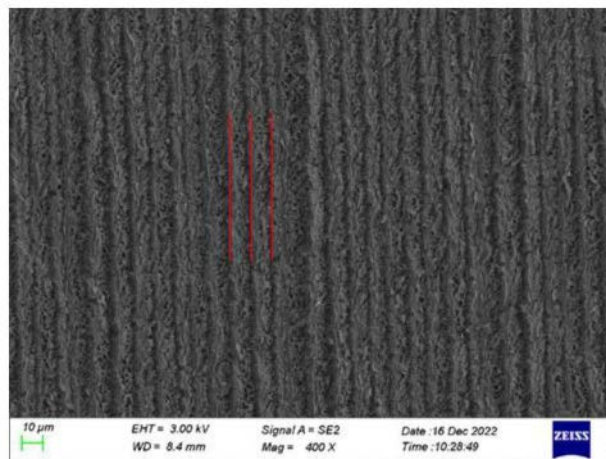


图8