

不同氧化程度氧化石墨烯氨气敏感性能及机理

杨建召^{1,2}, 孙红娟^{1,2,3*}, 彭同江^{2,3}, 雷德会^{2,3}, 岳焕娟^{1,2,3}

(1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘要: 基于改进的 Hummers 法, 通过改变氧化剂 KMnO_4 用量制备了各种含氧官能团含量差异明显的氧化石墨烯 (GOs) 水相分散液, 采用旋涂法制备了厚度均一的 GOs 气敏元件。利用 XRD、FTIR、XPS 对样品的结构、官能团种类及含量进行了分析; 利用气敏测试系统对 GOs 气敏元件的 NH_3 敏感性能进行了测试。结果表明: GOs 含有羟基 ($-\text{OH}$)、环氧基 [$-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$] 等含氧官能团, 随 KMnO_4 用量的增加, GOs 中羟基 ($-\text{OH}$) 的相对含量 (XPS 测得) 先增加后减少, 当 $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{石墨}) = 3 : 1$ 时, $-\text{OH}$ 的相对含量最高。不同氧化程度的 GOs 气敏元件对 NH_3 灵敏度与其 $-\text{OH}$ 的相对含量呈正相关性, GOs 中 $-\text{OH}$ 相对含量为 43.75% 时, 气敏元件对体积分数为 0.008% 的 NH_3 最大灵敏度达到 78%, 且有较好的稳定性和重复性, 重复性误差为 3.1%。GOs 对 NH_3 分子的响应存在两种机制: NH_3 分子进入 GOs 片层间水分子层后水解形成 NH_4^+ 的离子电导, 和 GOs 结构层上含氧官能团对 NH_3 分子吸附后形成氢键的电荷转移。

关键词: 氧化石墨烯; 氧化程度; 含氧官能团; 氨敏性能; 功能材料

中图分类号: 0613.71 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2019) 03-0380-08

Sensitivity and Mechanism of Graphene Oxide with Different Oxidation Degree

YANG Jian-zhao^{1,2}, SUN Hong-juan^{1,2,3*}, PENG Tong-jiang^{2,3}, LEI De-hui^{2,3}, YUE Huan-juan^{1,2,3}

(1. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Education Ministry Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 3. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Graphene oxide (GOs) aqueous dispersions with different content of oxygen-containing functional groups were prepared by changing the amount of oxidant KMnO_4 . And the graphene oxide film prepared by spin coating method. The type and content of the functional groups, spectral characteristic were implemented by XRD, FTIR, XPS. NH_3 sensitivity is tested by WS-30A gas sensing system. The result shows that graphite oxide contains oxygen functional groups such as hydroxyl group ($-\text{OH}$), epoxy group ($-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$) and so on. The relative content of $-\text{OH}$ in GOs increases first and then decreases with the increase of KMnO_4 content. The relative content of $-\text{OH}$ is the highest when $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{Graphite}) = 3 : 1$. The sensitivity of different degrees of oxidation GOs gas sensors to NH_3 is positively correlated with the relative content of $-\text{OH}$. When the relative content of $-\text{OH}$ in GOs is 43.75%, the maximum sensitivity of gas sensor to NH_3 with volume fraction of 0.008% is up to 78%, and the gas sensor exhibits good stability and repeatability, the minimum error of repeatability is 3.1%. There are two mechanisms for the response of GOs to NH_3 molecules: the ionic conductance mechanism of NH_3 molecules entering GOs interlayer water molecules after hydrolysis to form NH_4^+ ions; the charge transfer mechanism of hydrogen bonds formed by oxygen functional groups on the GOs structure layer after adsorbing NH_3 molecules.

Key words: graphene oxide; different oxidation degree; oxygen-containing functional groups; ammonia

收稿日期: 2018-08-01; 定用日期: 2018-12-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180573

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1630132, 41772036); 四川省科技厅项目 (2017GZ0114, 2016GZ0428); 西南科技大学研究生创新基金 (18ycx040)

作者简介: 杨建召 (1991—), 男, 硕士生。联系人: 孙红娟 (1976—), 女, 博士, 教授, E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn。

sensitivity; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China(U1630132,41772036); Program of Science and Technology Department of Sichuan Province(2017GZ0114,2016GZ0428); Southwest University of Science and Technology Postgraduate Innovation Fund(18ycx040)

NH_3 是一种无色、有刺激性气味的有毒气体, 对人或动物的呼吸系统有腐蚀作用。在农业、畜牧业及化工行业都有排放或泄漏, 对环境及人类健康造成极大的威胁。因此, 研究新型氨敏传感器^[1-2], 实现对 NH_3 浓度实时检测, 具有重要的经济和社会意义^[3]。

目前, NH_3 的检测方法主要有光学^[4]和电学^[5]方法等, 其中电学方法中的电阻式气体传感器因其检测限低、操作方便而得到广泛应用。传统的气敏材料主要有金属氧化物^[6]和有机半导体^[7], 如 ZnO 、 SnO_2 、聚苯胺等, 但这些气敏材料普遍存在工作温度偏高、抗干扰能力差等问题。与传统气敏材料相比, 氧化石墨烯(GOs)表面有多种含氧官能团(羟基、环氧基、羰基、羧基)^[8], 对气体有良好的吸附性^[9], 灵敏度高, 并且可以在室温下工作, 是目前新型气敏材料的研究热点。孙宇峰^[10]等研究了GOs对 NH_3 的敏感性能, 结果表明, NH_3 浓度和元件灵敏度有很好的线性关系。Feng^[11]等通过 ZnO 对GOs功能化, 制备出 GO-ZnO , 并对不同浓度的 NH_3 进行测试, 结果发现复合物对体积分数 $(4\sim 140)\times 10^{-6}$ 的 NH_3 具有较高的灵敏度。Han^[12]等通过 SnO_2 与GOs复合, 发现其对有机气体有较好的敏感性能, 当GOs的质量分数为0.3%时, 对乙醇具有较好的选择性。这些复合材料虽然表现出较高的灵敏度和选择性, 但忽略了GOs中含氧官能团自身对气体的选择性, 同时与贵金属复合增加了成本, 在实际应用时, 会受到限制。氧化石墨烯中不同类型含氧官能团对气体的敏感性是不同的, 并具有明显的选择性^[13]。Omidvar^[14]等通过计算发现, GOs中—COOH对 O_2 有较强的吸附作用, 吸附能达到0.174 eV, 从理论上说明官能团类型是影响气敏性能的主要因素。随着研究的深入, Wang^[15]等采用3种方法制备出官能团比例不同的GOs样品, 并测试其对 NO_2 的气敏性能, 发现含有不同比例官能团的元件对 NO_2 气敏性能有很大差异。但目前通过调控氧化程度探究GOs特定官能团对 NH_3 敏感性的影响鲜见报道。

本文基于GOs中特定官能团对不同气体的敏感性, 通过控制氧化剂用量制备特定含氧官能团占优的系列GOs敏感元件, 探究不同含氧官能团对 NH_3 敏感性能的影响。以揭示羟基、环氧基、羰基和羧基对 NH_3 的选择性及敏感机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

细鳞片石墨 [$w(\text{C}) = 90\sim 99.9\%$, 200目], 山东平度石墨选矿厂; Ag-Pd 叉指电极(13.4 mm \times 7.0 mm, 最小宽度0.2 mm), 北京艾利特公司; 浓硫酸(分析纯)、高锰酸钾(分析纯)、双氧水(质量分数为30%)、盐酸(质量分数为36.0%~38.0%)、浓氨水(质量分数25%~28%), 成都市科龙化工试剂厂; 实验用水为超纯水(电导率 $>10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, 发射狭缝为 0.5° , 防散射狭缝为 0.04° , 接收狭缝为 5.5 nm , 扫描范围为 $3^\circ\sim 80^\circ$), 荷兰帕纳科; Spectrum One 型红外光谱仪(扫描范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), 美国 PE 公司; ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱(Al 靶(1486.6 eV), 电压 12 kV, 电流 15 mA, 采用 FAT 方式, 分析室本底真空 $2\times 10^{-7} \text{ Pa}$), 美国赛默飞世尔; WS-30A 气敏测试系统(测试通路为 30 路, 采集速度 1 次/s, 测试电压为 5 V, 系统综合误差小于 $\pm 1\%$), 郑州炜盛仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 敏感材料前驱体制备

敏感材料前驱体GOs通过控制氧化条件制备^[16], 称取2 g 石墨, 以 KMnO_4 作为氧化剂, 控制添加量的不同(依次为2、4、6、8、10 g), 制备系列不同含氧官能团含量差异明显的GOs水分散液样品, 浓度为1 g/L, 编号依次为GOs-1、GOs-2、GOs-3、GOs-4、GOs-5。

1.2.2 敏感元件制备

采用旋涂法制备厚度均一的GOs薄膜。具体步骤为:(1)用移液器取30 μL 质量浓度为1 g/L GOs水分散液, 滴在Ag-Pd叉指电极上, 置于 60°C 的加热板上浸润1 min;(2)调节匀胶机以600 r/min转速旋转2 min, 依次以650和750 r/min旋转0.5 min, 使GOs分散液在叉指电极上分布均匀;(3)以1700 r/min转速旋转1 min, 加快溶剂蒸发, 在叉指电极上形成GOs薄膜;(4)将制备得到的有GOs薄膜覆盖的Ag-Pd叉指电极的两端焊接引线;(5)将样品置于 60°C 烘箱中, 稳定化处理1 h, 得到不同氧化程度的GOs薄膜敏感元件。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 XRD 测试

将 GOs 样品滴涂在玻璃片上, 置于烘箱中, 在 60 °C 条件下烘干 24 h, 用 X 射线衍射仪分析 GOs 薄膜的结构特征。

1.3.2 FTIR 测试

将 GOs 样品烘干后, 取少量样品与溴化钾共同研磨、压片, 用傅里叶红外光谱仪分析 GOs 含氧官能团类型。

1.3.3 XPS 测试

将 GOs 样品滴涂在玻璃片上, 置于烘箱, 在 60 °C 条件下烘干 24 h, 用 X 射线光电子能谱仪分析 GOs 含氧官能团含量。

1.4 元件气敏性能测试方法

用 WS-30A 气敏测试系统分析气敏性能, 设置箱体的湿度为 75.3% 恒定, 测试温度为 25 °C。图 1 为元件的 NH₃ 敏感性测试示意图。

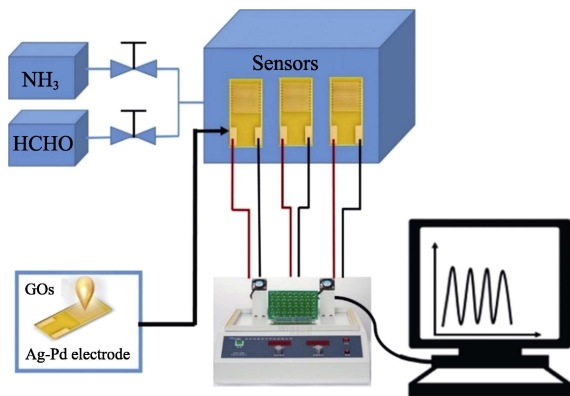


图 1 元件 NH₃ 敏感性测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the NH₃ sensitivity experimental setup

1.4.1 静态灵敏度测试

将气敏元件置于 NH₃ 体积分数依次为 0、0.002%、0.004%、0.006%、0.008%、0.010% 的气氛下测试其电阻 (见图 1), 灵敏度按式 (1) 计算:

$$S/\% = \Delta R/R_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: R_0 为气敏元件在空气中稳定时的电阻, k Ω ; ΔR 为气敏元件在一定浓度 NH₃ 气氛中的电阻与 R_0 的差值, k Ω ; S 为灵敏度, %。

1.4.2 动态响应恢复测试

将气敏元件置于测试系统中 (NH₃ 体积分数为 0), 然后向测试系统中通入体积分数为 0.002% 的 NH₃, 气敏元件电阻开始变化, 当电阻趋于稳定不再变化时, 通入空气排出测试系统中的 NH₃, 此时, 气敏元件的电阻又逐渐恢复到初始值, 即为一个动态响应恢复过程, 按照上述步骤依次通入体积分数为 0.004%、0.006%、0.008% 的 NH₃, 记录整个过

程中的电阻变化。

1.4.3 重复性和稳定性测试

重复性测试是将气敏元件置于不同浓度 NH₃ 气氛下, 连续 3 d 重复测试电阻, 重复性误差 (δr) 按式 (2) 计算:

$$\delta r/\% = \Delta R_{\max}/y_{FS} \times 100 \quad (2)$$

式中: ΔR_{\max} 为最大输入偏差, k Ω ; y_{FS} 为满量程输出值, k Ω 。

而稳定性是每隔 4 d 测试气敏原件的电阻, 连续测试 20 d, 观察元件稳定性。

1.4.4 选择性测试

选择性一般通过气敏元件对不同气体的灵敏度差异来反映, 将气敏元件置于一定浓度的 NH₃、CH₄、H₂ 气氛下测试其灵敏度。元件对某种气体的灵敏度越高, 则选择性越好。

2 结果与讨论

2.1 GOs 的结构及含氧官能团变化

2.1.1 GOs 的结构分析

图 2 为石墨及不同氧化程度 GOs 样品的 XRD 图谱。

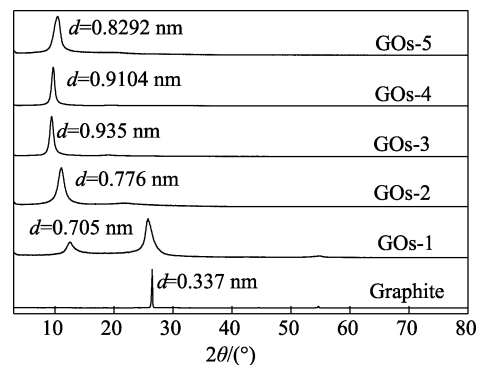


图 2 石墨、不同氧化程度 GOs 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns graphite and of GOs with different oxidation degree

由图 2 可以看出, 石墨的 (002) 衍射峰出现在 $2\theta=26.5^\circ$, $d_{002}=0.337$ nm, 当 m (KMnO₄): m (石墨) = 1 : 1 (GOs-1) 时, 在 $2\theta=12.5^\circ$ 出现了新的衍射峰, 并且面网间距变大, 达到 0.705 nm, 表明石墨开始被氧化, 但仍然保留石墨本身的衍射峰, 这是由于氧化剂用量较少, 石墨片层未能被完全插层氧化。随氧化剂用量的增加, 一方面石墨的衍射峰消失 (GOs-2、GOs-3、GOs-4、GOs-5), 表明石墨被插层氧化的程度增加时, 结构发生变化, 即石墨在氧化过程中结构层接入了含氧官能团, 并在层间域中进入水分子, 导致层间距增大^[17]。另一方面, GOs 层间距增大后, 随氧化程度的增加又有所减小, 这与石墨结构层上接入的含氧官能团种类和含量有

关, 不同含氧官能团的键长有所不同, 随氧化程度的增加接在结构层两侧的羟基转化为环氧基, 进而引起层间距减小^[18]。

2.1.2 GOs 的含氧官能团变化

图 3 为不同氧化程度 GOs 样品的 FTIR 图谱。

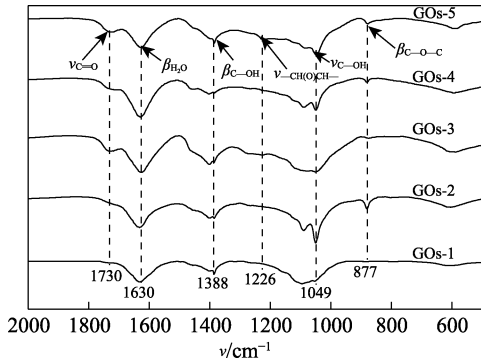


图 3 不同氧化程度 GOs 的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR patterns of GOs with different oxidation degree

由图 3 可以看出, 石墨在氧化过程中接入了多种含氧官能团。分析认为, 1730、1630、1388、1226、1049 和 877 cm^{-1} 处的吸收峰分别为羰基伸缩振动^[19]、水分子的弯曲振动^[20]、羟基的弯曲振动^[21]、环氧基伸缩振动^[22]、羟基伸缩振动^[21]和环氧基面外弯曲振动^[22]。其中, 羟基的吸收峰最强, 环氧基在 GOs-2、GOs-4、GOs-5 样品中有较为明显的吸收峰, 羰基和羧基吸收峰的强度变化规律性不强。

表 1 为不同氧化程度 GOs 中各官能团的相对含量, 采用 XPS 分峰拟合得到。

表 1 不同氧化程度 GOs 样品中官能团相对含量
Table 1 Relative content of various function groups of GOs

样品	相对含量%					$n(\text{C}):n(\text{O})$
	C=C	—OH	—CH(O)CH—	C=O	—COOH	
GOs-1	58.05	30.34	—	11.61	—	3.24
GOs-2	56.58	33.15	10.18	—	—	2.16
GOs-3	49.94	43.75	—	6.3	—	2.18
GOs-4	44.25	34.24	13.30	—	8.21	1.93
GOs-5	48.12	30.58	18.31	—	3.00	1.89

注: —表示未测得该项数值。

由表 1 可以看出, 不同氧化程度 GOs 中各官能团的含量有很大差别, 随氧化程度增加, $n(\text{C}):n(\text{O})$ 逐渐减小。在低氧化程度时 (GOs-1、GOs-2、GOs-3), —OH 的相对含量逐渐增加, GOs-3 中含量最高 (43.75%)。当氧化剂与石墨质量比达到 4 或 5 时, —OH 相对含量迅速下降, 出现了更多的 —CH(O)CH—。这是由于氧化程度过高, —OH 与氧结合后, 进一步氧化生成 —CH(O)CH—^[23]。C=O 含量变化不稳定, 而 —COOH 则出现在氧化程度较高的 GOs-4 和 GOs-5 样品中, 说明 GOs 结构中边缘的 C=O 和

—COOH 易分解或转化^[24-25]。

2.2 GOs 的气敏性能

2.2.1 静态电阻及灵敏度变化

图 4 是将不同氧化程度 GOs 元件置于不同体积分数 NH_3 气氛下静态电阻变化和灵敏度曲线。

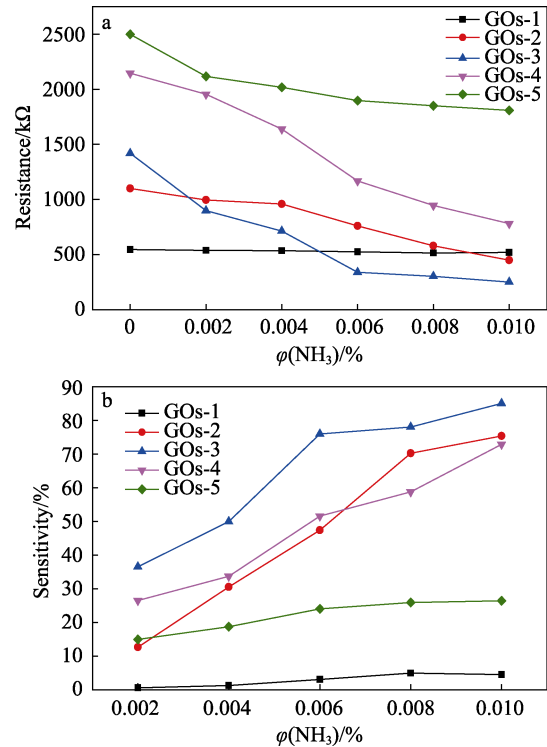


图 4 不同氧化程度 GOs 元件静态电阻变化曲线 (a) 和灵敏度曲线 (b)
Fig. 4 The change curve (a) and the static sensitivity curve (b) of GOs static resistance

由图 4a 可以看出, 将元件分别置于一定体积分数 (0.002%、0.004%、0.006%、0.008%、0.01%) NH_3 气氛环境下时, 元件电阻随 NH_3 体积分数增大有所下降, 电阻变化量由几十 $\text{k}\Omega$ 到到几百几千 $\text{k}\Omega$ 不等, GOs-1 元件在不同浓度 NH_3 气氛下电阻变化不大, 几乎为一条直线, 随氧化程度的增加, 元件的电阻变化逐渐趋于明显, 其中, 在 NH_3 体积分数由 0 增加到 0.010% 时, GOs-3 的电阻由初始的 1420 $\text{k}\Omega$ 变化到 250 $\text{k}\Omega$, 电阻变化为 1170 $\text{k}\Omega$ 。这是因为氧化剂的用量不同, 导致 GOs 中活性位点的类型和含量也不相同^[26]。

图 4b 反映了不同氧化程度 GOs 的静态灵敏度变化规律。当样品的氧化程度较低时, 由于样品的电阻率变化很小, 因而灵敏度很低。如 GOs-1 样品的氧化程度低, 仍有部分石墨相存在, 接入的含氧官能团量少, 活性位点少, 主要以物理吸附为主^[27], 元件的静态灵敏度很小。随氧化程度的增加, 各元件样品的灵敏度都有不同程度的增大。其中, GOs-3 样品的灵敏度最大, 且线性关系较好; GOs-2 和

GOs-4 样品次之,二者变化规律相近;GOs-5 样品灵敏度较低。结合图 3 和表 1,认为 GOs 对 NH₃ 有较好的敏感性与 GOs 中的含氧官能团类型及含量有很大关系。GOs-3 样品中—OH 含量最高,表现出最好的敏感性,对体积分数为 0.008% 的 NH₃ 灵敏度可达 78%,这是因为 NH₃ 更容易与—OH 结合而形成 OH…N^[28] (氢键)。而 GOs-5 样品中—OH 含量相比

GOs-2、GOs-3、GOs-4 较少,灵敏度也较低。GOs-2 和 GOs-4 样品的—OH 含量相近,且介于 GOs-3 和 GOs-5 样品之间,因此,灵敏度变化也介于 GOs-3 和 GOs-5 样品之间。

2.2.2 动态响应恢复特性

图 5 为不同氧化程度 GOs 的动态电阻变化及灵敏度-时间响应恢复曲线。

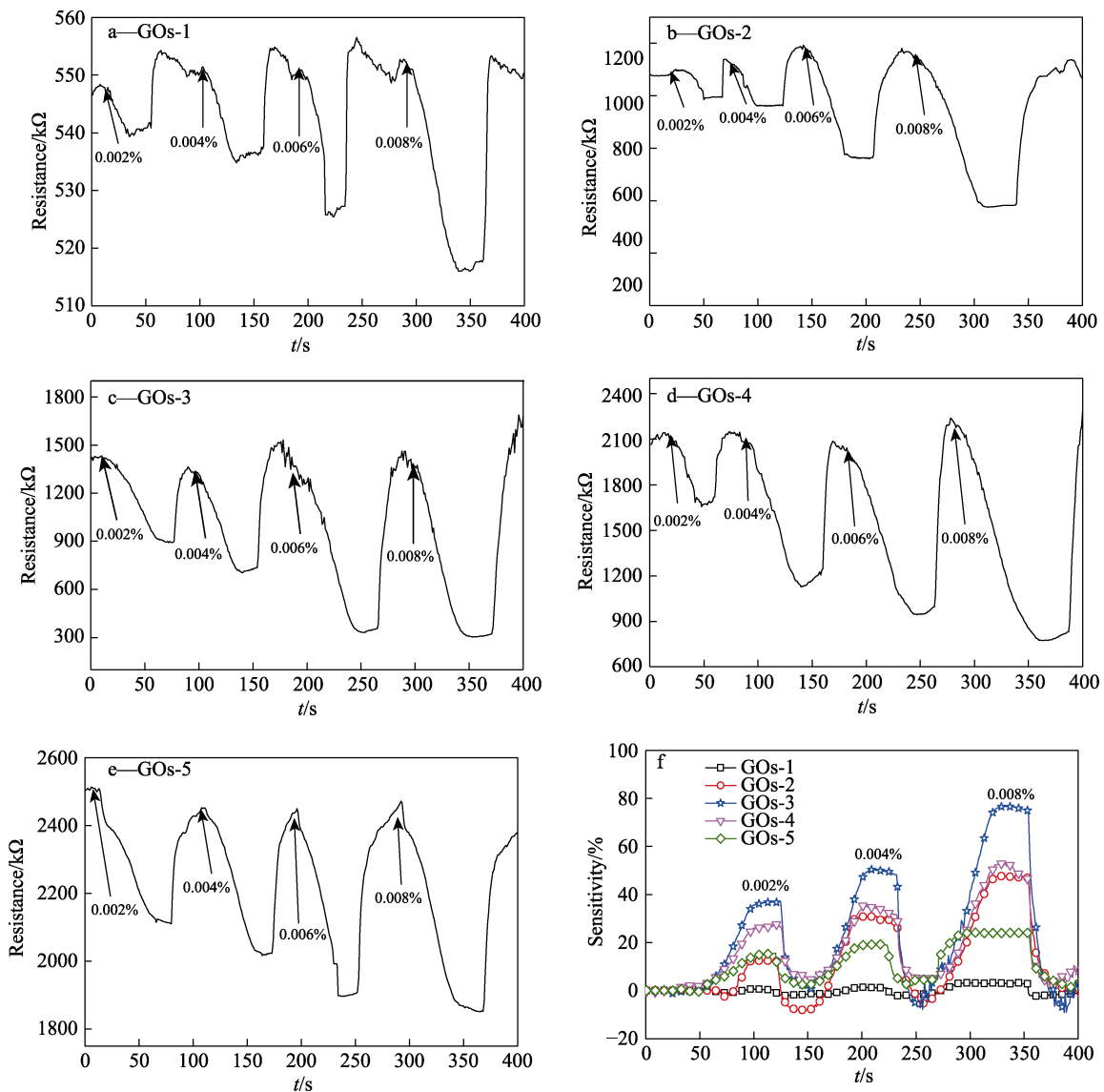


图 5 不同氧化程度 GOs 的动态电阻变化 (a~e) 及灵敏度-时间响应恢复曲线 (f)

Fig. 5 Dynamic resistance change (a~e) and time-sensitivity response recovery curve(f) of GOs with different degree of oxidation

由图 5a~e 可以看出,加入一定浓度 NH₃ 后,不同氧化程度 GOs 元件的电阻都表现为急剧下降,响应一段时间后,吸附达到饱和,电阻值趋于稳定,通入空气后,吸附的 NH₃ 分子开始脱附,元件电阻迅速恢复;将各元件的 NH₃ 浓度增加后重复上述过程,电阻的变化随 NH₃ 浓度增加而显著增大。通入空气后,各元件在恢复过程中并未恢复为元件的起始电阻,即基线有所变化(图 5f)。分析认为,这与 GOs 结构中可能存在空位缺陷, NH₃ 未完全脱附或者

NH₃ 的还原作用导致在脱附过程中带走部分含氧官能团使 GOs 结构部分还原所致^[29]。

表 2 是不同氧化程度 GOs 对体积分数为 0.004% 的 NH₃ 响应恢复时间。

由表 2 并结合图 5f 可知,灵敏度越高的元件响应时间越短,即 $S_{GOs-3} > S_{GOs-4} > S_{GOs-2} > S_{GOs-5} > S_{GOs-1}$, 响应时间 $GO_{s-3} < GO_{s-4} < GO_{s-2} < GO_{s-5} < GO_{s-1}$, 而恢复时间 $GO_{s-3} \approx GO_{s-4} > GO_{s-2} \approx GO_{s-5} > GO_{s-1}$, 这是因为灵敏度高的样品,含有的活性位点相对较多,但气体脱

附则越难。

表 2 不同氧化程度 GOs 对 0.004% (体积分数) NH₃ 的响应恢复时间

Table 2 Response recovery time of different oxidation degree GOs to 0.004% (Volume fraction) NH₃

	样品				
	GOs-1	GOs-2	GOs-3	GOs-4	GOs-5
响应时间/s	42	33	30	31	37
恢复时间/s	1	2	4	4	2

2.2.3 重复性和稳定性

图 6 为不同氧化程度 GOs 元件的重复性曲线和 GOs-3 元件的稳定性曲线。

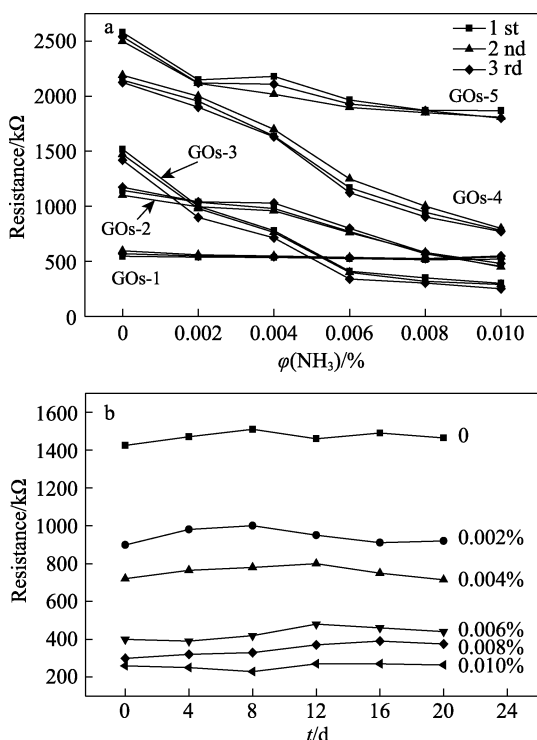


图 6 不同氧化程度 GOs 元件的重复性曲线 (a) 和 GOs-3 元件在不同浓度 NH₃ 中的稳定性曲线 (b)

Fig. 6 Repeatability(a) of the different oxidation degrees GOs sensors and stability(b) of GOs-3 in different concentrations of NH₃

由图 6a 可以看出, 不同氧化程度 GOs 元件均具有良好的重复性, 经计算元件的重复性误差依次为 8.1%、6.4%、3.1%、6.5%、3.4%, GOs-3 元件的重复性误差最低。由图 6b 可以看出, GOs-3 元件在体积分数为 0~0.01% 的 NH₃ 气氛中电阻变化很小, 表明其具有很好的稳定性。

2.2.4 选择性

图 7 是 GOs-3 分别对 NH₃、H₂、CH₄ 的灵敏度。

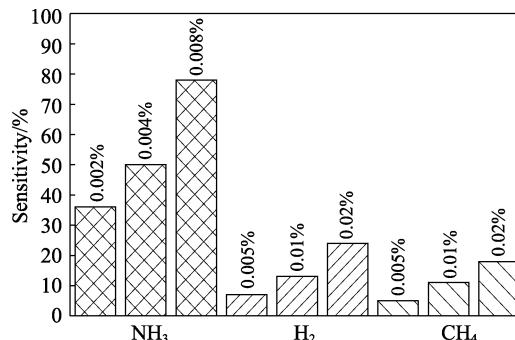


图 7 GOs-3 元件对 NH₃、CH₄、H₂ 灵敏度
Fig. 7 Sensitivity of GOs-3 to NH₃, CH₄, H₂

选择性是表征气体传感器敏感性能的重要参数, 图 7 为 GOs-3 元件对不同气体的灵敏度。可以看出, GOs-3 元件对 NH₃ 的灵敏度远大于对 CH₄、H₂ 的灵敏度, 对 NH₃ 具有明显的选择性。这主要是由于, —OH 易与 NH₃ 分子结合, 进而引起电阻变化。GOs 对 NH₃ 具有较好的敏感性能, 与 GOs 中含氧官能团种类和含量有很大关系, —OH 相对含量越高, 元件的敏感性能越好。

2.3 GOs 的 NH₃ 敏感机理

NH₃ 在 GOs 上的吸附机理如图 8~9 所示。氧化程度决定 GOs 中含氧官能团类型和含量, 而含氧官能团的类型和含量将对 NH₃ 的响应产生影响。Tang^[30] 等用第一性原理计算研究了 GOs 对 NH₃ 的吸附和解吸附作用, 发现主要取决于表面存在的不同活性或缺陷位点, 表面 —OH 可以与 NH₃ 形成 OH...N (氢键), 提高 GOs 和 NH₃ 分子间的电荷转移量, 进而引起电阻减小。图 3~5 表明 GOs 与 NH₃ 分子作用后引起元件的电阻变化。分析认为, GOs 对 NH₃ 分子的响应存在两种机制, 即 NH₃ 分子进入 GOs 片层间水分子层后水解形成 NH₄⁺ 的离子电导机制 (图 8) 和 GOs 结构层上含氧官能团对 NH₃ 分子吸附后的电荷转移机制 (图 9)。

GOs 因含有含氧官能团而具有很强的亲水性, 表面和片层间的水分子膜可引起 —COOH 和 —OH 的去离子化反应:

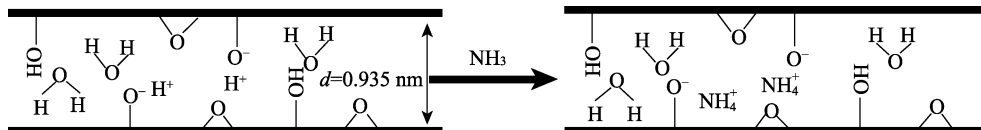
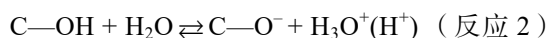
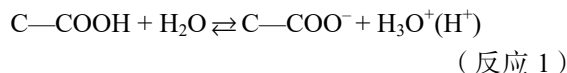
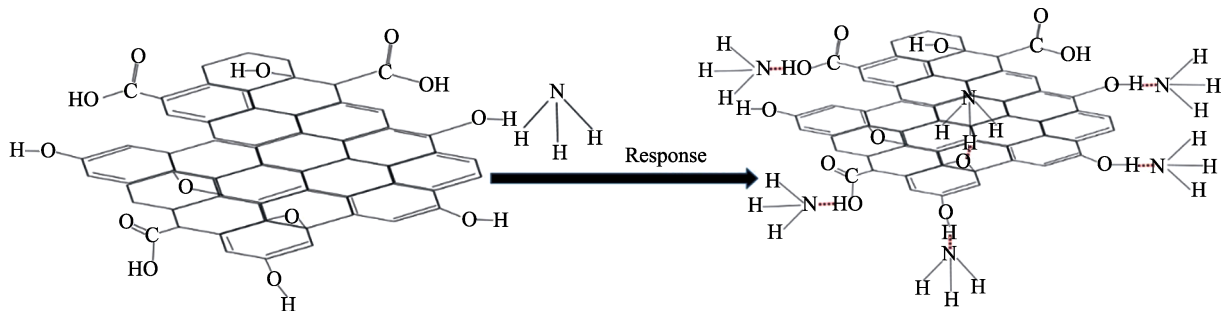


图 8 NH₃ 在 GOs 层间的吸附过程示意图
Fig. 8 Schematic diagram of the adsorption process between NH₃ in the GOs layer

图 9 NH_3 在 GOs 边缘或表面的吸附过程示意图Fig. 9 Schematic diagram of the adsorption process of NH_3 on the edge or surface of GOs

因此,当 NH_3 分子与 GOs 接触时, NH_3 分子可进入 GOs 的水分子膜中,并产生 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 反应,所形成的 OH^- 与反应 (1)、(2) 中的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ 反应形成 H_2O , 并引起反应 (1) 和 (2) 向右进行,作用的结果导致 GOs 水分子膜中的 NH_4^+ 含量增加,导电性增强(图 8); 当 NH_3 分子与 GOs 接触时,也会与 GOs 结构层两侧或边缘上未水解的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 产生氢键吸附, NH_3 作为给电子体为 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 提供电子,这同样增强了 GOs 的导电性(图 9)。

如果 NH_3 分子与 GOs 中 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 接触时,也可能形成氢键,但这种情况下 NH_3 分子则作为电子接受体,将引起 GOs 元件电阻的增加(图 9)。由于 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 与 NH_3 分子之间的氢键键能远小于 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 与 NH_3 分子之间的氢键键能^[27], 因此,在 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 或 $\text{C}=\text{O}$ 含量远低于 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 含量的条件下,不会产生 GOs 元件电阻增加的现象。

随 GOs 氧化程度的增加,石墨结构层接入的含氧官能团增加, π 电子数减少,因此,GOs 元件样品的起始电阻增大; 由于氧化程度较低的样品,含氧官能团含量较低,故吸附 NH_3 分子后对电导率变化的贡献较小; 随氧化程度的增加,特别是 $-\text{OH}$ 含量的增加,对电导率变化的贡献明显增加; 但进一步增加 GOs 氧化程度,结构中所形成的 $\text{C}-\text{OH}$ 被氧化为 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$, $\text{C}-\text{OH}$ 相对含量的减少导致吸附 NH_3 分子后电导率变化的减小,进而引起灵敏度的降低。

3 结论

(1) GOs 样品的含氧官能团具有明显的差异, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 和 $-\text{COOH}$ 出现在氧化程度较高的 GOs-4、GOs-5 样品中, $-\text{OH}$ 相对含量随氧化剂用量增加先增加后减小,当 $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{石墨}) = 3 : 1$ 时,GOs 中 $-\text{OH}$ 相对含量最高,达到 43.75%。

(2) 不同氧化程度的 GOs 气敏元件对 NH_3 的灵

敏度与其 $-\text{OH}$ 相对含量成正相关性,响应时间随 $-\text{OH}$ 相对含量增加而缩短,恢复时间则随 $-\text{OH}$ 相对含量增加而增加。

(3) $-\text{OH}$ 对 NH_3 具有良好的选择性, $-\text{OH}$ 相对含量最高时(GOs-3), NH_3 敏感性能达到最佳,即对体积分数为 0.008% 的 NH_3 最大灵敏度为 78%,且具有较好稳定性和重复性,重复性误差为 3.1%。

(4) GOs 对 NH_3 分子的响应存在两种机制: NH_3 分子进入 GOs 片层间水分子层后水解形成 NH_4^+ 的离子电导机制; GOs 结构层上含氧官能团对 NH_3 分子吸附后的电荷转移机制。

(5) 羟基型 GOs 具有良好的氨敏性能,可实现室温下对 NH_3 的有效检测,是一种潜力巨大的 NH_3 气体传感器材料。

参考文献:

- [1] Zhou X, Wang X, Wang B, *et al.* Preparation, characterization and NH_3 -sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 193(3): 340-348.
- [2] Tai Huiling (太惠玲), Preparation and NH_3 gas-sensing characteristic research of conducting polymer nanocomposite thin films[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China(电子科技大学), 2008.
- [3] Wang T, Huang D, Yang Z, *et al.* A review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications[J]. *Nano-Micro Letters*, 2016, 8(2): 95-119.
- [4] Huang Y, Wieck L, Tao S. Development and evaluation of optical fiber NH_3 sensors for application in air quality monitoring[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 66(2): 1-7.
- [5] Comini E, Baratto C, Concina I, *et al.* Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 179(2): 3-20.
- [6] Kadhimi H, Hassan H A, Abdullah Q N. Hydrogen gas sensor based on nanocrystalline SnO_2 thin film grown on bare Si substrates[J]. *Nano-Micro Letters*, 2016, 8(1): 20-28.
- [7] Wisser F M, Grothe J, Kaskel S. Nanoporous polymers as highly sensitive functional material in chemiresistive gas sensors[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 223: 166-171.
- [8] Hou Ruonan (侯若男), Peng Tongjiang (彭同江), Sun Hongjuan (孙红娟), *et al.* Gas sensing property of graphene oxide and its thermal reduction products on CH_4 and H_2 gases[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2015, 1(16): 16079-16085.