

# 石墨烯-氧化钛复合氨敏感材料的制备与特性研究

叶宗标<sup>1,2</sup>, 郑伟健<sup>1,2</sup>, 太惠玲<sup>1,2</sup>, 谢光忠<sup>1,2</sup>, 蒋亚东<sup>1,2</sup>

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054; 2. 电子科技大学 光电信息学院, 四川 成都 610054)

**摘要:** 利用四异丙醇钛和氧化石墨(GO), 采用水热法制备了还原氧化石墨烯/氧化钛(rGO-TiO<sub>2</sub>) 纳米复合敏感材料, 通过傅里叶红外(FTIR)和紫外可见光谱(UV-vis)对复合材料结构进行了表征。气敏特性结果表明, 复合敏感材料对氨气(NH<sub>3</sub>)具有良好的室温响应-恢复特性; 与单一的 rGO 相比, 复合敏感材料表现出更高的响应(rGO-TiO<sub>2</sub> 对  $10 \times 10^{-6}$  NH<sub>3</sub> 响应为 -0.027, rGO 为 -0.007)和更好的重复性。此外, 还分析了复合材料对 NH<sub>3</sub> 的气体敏感机理。

**关键词:** 水热法; 石墨烯; 氧化钛; 复合敏感材料; 氨气

**中图分类号:** X511 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.04.011

## 0 引言

随着人们健康意识的提高, 室内空气污染的问题受到越来越多的关注。化学性污染物是室内污染的主要物质, 一般包括甲醛、一氧化碳、苯系物、氨气、氡及其子体和悬浮颗粒等。其中氨气作为一种无色有毒气体广泛存在于人类生产活动中。OSHA(职业安全与健康标准委员会)已经制定了 NH<sub>3</sub> 浓度安全界限: 短暂(15 min)暴露体积分数不得超过  $30 \times 10^{-6}$ ; 长时间(8 h)暴露体积分数不得超过  $25 \times 10^{-6}$ <sup>[1]</sup>。根据调查分析可知, 传统的金属氧化物基氨气传感器普遍受制于高温工作和低灵敏度等问题, 因此, 发展高性能室温氨气传感器极为迫切和重要。

作为一种新型敏感材料, 石墨烯巨大的比表面积、极高的电导率、极低的本征噪声以及对电子授受变化极敏感特性, 使其在传感器领域引起关注<sup>[2]</sup>。然而, 研究表明: 单一石墨烯材料对气体分子的本征吸附力较弱, 因此其对气体分子的响应能力受到严重制约<sup>[3]</sup>。目前普遍的做法是将石墨烯材料与其他功能材料(如金属氧化物、聚合物等)进行复合来提高单一石墨烯材料的气体敏感特性<sup>[4]</sup>。新疆大学贾殿赠教授团队<sup>[5]</sup>根据原位固

态化学反应的合成路线制备了 SnO<sub>2</sub>-石墨烯纳米复合材料, 实现了对甲醛气体的有效检测。北京理工大学胡长文教授团队<sup>[6]</sup>利用紫外光辅助还原法获得了还原氧化石墨烯(rGO)-WO<sub>3</sub> 纳米包裹复合材料, 该材料对乙醇蒸汽具有良好的响应特性。吉林大学张彤教授团队<sup>[7]</sup>利用水热法制备了 rGO-ZnO 复合材料, 研究了其对二氧化氮的敏感性能, 相比于单一石墨烯, 复合材料具有更优异的响应性能。但以石墨烯-氧化钛复合材料为气敏薄膜的研究目前较少, 因此, 笔者利用四异丙醇钛和氧化石墨为原料, 采用水热法制备还原氧化石墨烯-氧化钛(rGO-TiO<sub>2</sub>) 纳米复合材料, 并对复合材料的结构特征及其对 NH<sub>3</sub> 的室温敏感特性进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 复合薄膜传感器制备

石墨片和四异丙醇钛购自美国 Sigma。采用经典的 Hummer 法制备氧化石墨烯乙醇溶液(0.2 mg/mL)。取 0.05 mL 四异丙醇钛加入到 6 mL 氧化石墨烯乙醇溶液中充分混合, 磁力搅拌 30 min; 然后在上述棕色溶液中逐滴加入 10 mL 去离子水, 混合溶液逐渐形成白色浑浊, 继续磁力

收稿日期: 2015-09-03; 修订日期: 2015-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61101031; 61176006; 61421002)

通信作者: 太惠玲(1979—), 女, 甘肃宁夏人, 电子科技大学副教授, 博士, 主要从事气体传感器方向的研究, E-mail: taitail980@uestc.edu.cn.

搅拌 5 h. 将最终的溶液加入到密闭反应容器中, 在 130 ℃ 下保持 10 h, 即得到还原氧化石墨烯-氧化钛复合溶液.

气喷和测试装置示意图如图 1 所示. 运用传统 MEMS 工艺制备叉指电极 (IDEs) 作为传感器器件, 依次采用丙酮、酒精和去离子水进行清洗. 取 1 mL 上述复合溶液, 采用气喷工艺 (如图 1(a) 所示) 在 IDEs 上沉积复合薄膜, 然后置入 70 ℃ 真空干燥箱干燥 12 h, 获得复合薄膜传感器. 通过上述相同工艺获得单一还原氧化石墨烯材料和单一还原氧化石墨烯薄膜传感器.

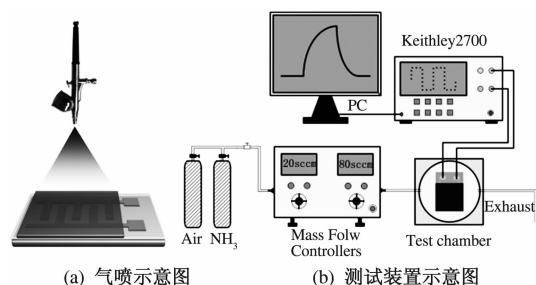


图 1 气喷和测试装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of spray method and measurement

## 1.2 复合薄膜测试和表征

测试平台如图 1(b) 所示. 室温下采用动态配气系统进行气敏特性测试, 将待测传感器置于密闭腔室中, 流量控制器 (MT50-4, 北京美唐仪器有限公司) 调控测试气体浓度, 以洁净空气作为载气; Keithley 2700 实时记录传感器电阻变化, 并由 PC 端实时收集. 采用 UV-1700 Pharmaspec 型紫外可见分光光度计 (190 ~ 1 100 nm) 和 Spectrum 400 型傅氏转换红外线光谱分析仪 (美国, PerkinElmer) 进行薄膜的光谱特性测试.

定义传感器的响应值  $R$ ,  $R = (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$ , 其中  $R_{\text{gas}}$  表示传感器在待测气体中的电阻;  $R_{\text{air}}$  表示传感器在空气中的电阻.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱吸收特性

敏感薄膜的紫外-可见光谱吸收特性如图 2 所示. 由图 2(c) 可见, GO 膜在 230 nm 处有明显的吸收峰位. 经过水热还原后, 吸收峰发生了由 230 ~ 270 nm 的明显红移 (图 2(d)), 意味着石墨烯网格上的含氧官能团已经被有效地去除<sup>[8]</sup>.

此外, 根据 rGO-TiO<sub>2</sub> 薄膜在 300 ~ 400 nm 波

段线性部分向  $x$  轴外推的吸附边界可以发现, 相较于 GO-TiO<sub>2</sub> 薄膜而言, rGO-TiO<sub>2</sub> 纳米复合膜的吸附边界有明显的红移, 这可能是由于在长时间水热环境下, rGO 网格和 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子之间强烈的界面相互作用造成的<sup>[9]</sup>.

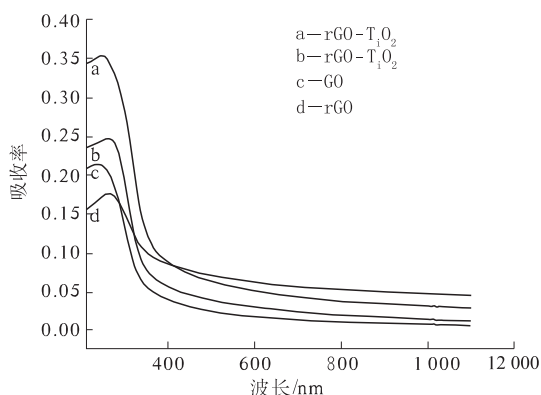


图 2 不同薄膜的紫外-可见光谱吸收图

Fig. 2 UV-Vis spectra of sensitive films

GO、rGO、GO-TiO<sub>2</sub>、rGO-TiO<sub>2</sub> 薄膜的红外光谱图如图 3 所示. 对于 GO, 在 1 111 cm<sup>-1</sup> (C—O), 1 218 cm<sup>-1</sup> (C—O—C) 和 1 731 cm<sup>-1</sup> (C=O) 有较强的吸收峰位, 而 1 573 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可以认为是未氧化部分石墨烯网格的苯环骨架振动引起的. 经过水热还原后, C—O—C 峰位消失, 新出现的 1 427 cm<sup>-1</sup> (C—OH) 峰位预示着大部分的含氧官能团得到有效去除和还原<sup>[10]</sup>, 苯环的 C—C 骨架振动峰位则转移至 1 635 cm<sup>-1</sup>. 相比较而言, GO-TiO<sub>2</sub> 样品与 GO 峰位较为类似, 然而 GO-TiO<sub>2</sub> 在 400 ~ 450 nm 有一个较强的 Ti—O—Ti 吸收峰, 该峰为典型的 TiO<sub>2</sub> 吸收峰. GO-TiO<sub>2</sub> 经过水热还原以后的 rGO-TiO<sub>2</sub> 复合薄膜 (图 3(a)) 在 1 000 ~ 1 700 cm<sup>-1</sup> 范围内, 大部分吸收峰位减弱或消失, 400 ~ 480 nm 的吸收峰位明显增强, 意味着复合材料中石墨烯和氧化钛之间具有较强的相互作用, 除了 Ti—O—Ti 键作用以外, 可能还存在 Ti—O—C 键的作用<sup>[11]</sup>.

### 2.2 传感器氨敏特性

单一 rGO 薄膜和 rGO-TiO<sub>2</sub> 复合薄膜在体积分数为 10 × 10<sup>-6</sup> NH<sub>3</sub> 浓度下的 4 次重复响应曲线如图 4 所示. 由图可见, 在引入电子供体 NH<sub>3</sub> 气体分子后, 单一 rGO 薄膜 (图 4(a)) 电阻发生明显下降, 这是因为 rGO 在制备过程中残余的含氧基团或缺陷造成的电子吸附而形成了 N 型导电特性, 当脱离 NH<sub>3</sub> 气体引入空气 (Air) 后, 电阻迅速恢复到初始水平.

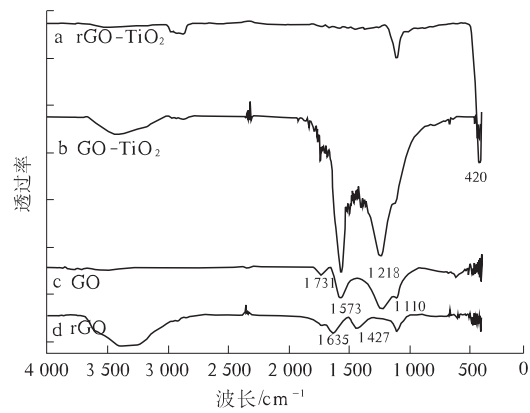


图 3 不同薄膜的红外光谱吸收图

Fig.3 FTIR spectra of different films

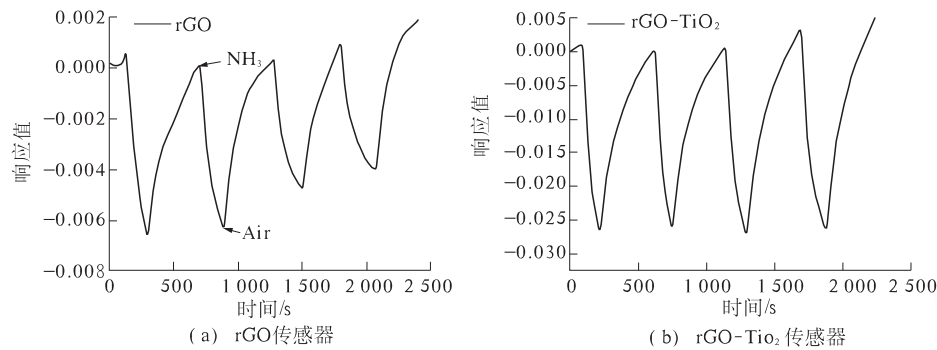


图 4 两种不同传感器对  $10 \times 10^{-6}$  的  $\text{NH}_3$  4 次重复响应曲线

Fig.4 Response of rGO and rGO-TiO<sub>2</sub> based sensors

2.3 复合薄膜响应机理分析

复方薄膜响应机理模型图如图 5 所示。当作为电子供体的  $\text{NH}_3$  分子扩散到敏感薄膜表面时,一部分气体分子会以物理吸附的形式附着在石墨烯表面,另一部分  $\text{NH}_3$  分子将从敏感薄膜中获得质子并同时释放一个电子,形成  $\text{NH}_4^+$  的铵盐中间态,产生的电子吸附在 N 型石墨烯网格中,从而造成石墨烯多数载流子增大,最终引起敏感薄膜电导率增大,电阻下降。这是一个可逆的吸附-解吸附过程,当  $\text{NH}_3$  排出后, $\text{NH}_4^+$  会释放质子转变成  $\text{NH}_3$ ,敏感薄膜失去电子导致电导率恢复至初始状态,空气中的氧能加速这个解吸附过程。然而,当物理吸附的  $\text{NH}_3$  分子足够多时,将阻碍  $\text{NH}_3$  分子与石墨烯网格之间的得失电子过程,如图 4(a) 所示,导致敏感薄膜的响应能力减弱。在引入  $\text{TiO}_2$  以后,分析认为被  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒锚定的石墨烯网格减少了对  $\text{NH}_3$  分子的物理吸附,避免复合材料对  $\text{NH}_3$  产生响应衰减,实现稳定的重复响应,如图 4(b) 所示。此外, $\text{TiO}_2$  在石墨烯的气敏过程中起到重要的催化作用,如图 5 所示,其中石墨烯作为导电网络充当电子授受载体的角色,两者之间存在有效的协同效应。然而,在一般情况下, $\text{TiO}_2$  表面只有在高温下

与单一 rGO 相比,rGO-TiO<sub>2</sub> 复合薄膜气体传感器对  $10 \times 10^{-6} \text{NH}_3$  具有更大的电阻变化,如图 4(b) 所示,其响应达到  $-0.027$  (单一石墨烯传感器响应仅有  $-0.007$ )。此外,rGO-TiO<sub>2</sub> 复合薄膜传感器具有更好的重复性,在每次响应-恢复循环过程中具有稳定的响应值和基线恢复性能,而单一 rGO 薄膜传感器的响应值在第二个  $10 \times 10^{-6}$  响应-恢复周期后明显减小,这可能是由于在石墨烯网格上物理吸附积累的  $\text{NH}_3$  分子减弱了  $\text{NH}_3$  与石墨烯网格之间的电子转移。

才能够产生具有较强催化能力的催化离子( $\text{O}_2^-$  或  $\text{O}^-$ ),而在室温下, $\text{TiO}_2$  表面只会产生催化能力较弱的  $\text{O}_2^-$  离子。根据文献<sup>[12]</sup>报道, $\text{O}_2^-$  能够加速对  $\text{NH}_3$  等还原性较强的气体得失电子过程。因此,在气体响应过程中, $\text{NH}_3$  分子释放的电子将首先转移至  $\text{TiO}_2$  表面,然后再转移至石墨烯网格表面,引起薄膜电导率变化。当  $\text{NH}_3$  排出后,电子向相反的过程转移,完成一次响应恢复过程。在此过程中,由于石墨烯和  $\text{TiO}_2$  之间的紧密键合作用, $\text{O}_2^-$  离子能有效降低气体分子得失电子的能量势垒,增加气敏过程的电子转移数量,从而增强复合薄膜对  $\text{NH}_3$  的响应特性。

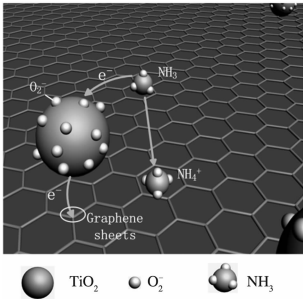


图 5 rGO-TiO<sub>2</sub> 复合传感器氨敏机理模型图

Fig.5 Schematic illustration of sensing mechanism of rGO-TiO<sub>2</sub> based sensor to ammonia

### 3 结论

笔者利用水热法制备了石墨烯/氧化钛(rGO-TiO<sub>2</sub>)纳米复合薄膜气体传感器. 且通过光谱吸收表征结果表明, 复合材料之间存在较强的相互作用. 其中相较单一的石墨烯薄膜, rGO-TiO<sub>2</sub>复合薄膜对 NH<sub>3</sub> 具有更高的响应(约 4 倍)和更好的重复性, 分析认为是 TiO<sub>2</sub> 在石墨烯的气敏过程中起到了重要的催化作用. 这一研究有助于开发可室温工作、高灵敏的 NH<sub>3</sub> 气敏元件.

### 参考文献:

- [1] MANI G K, RAYAPPAN J B B. A highly selective room temperature ammonia sensor using spray deposited zinc oxide thin film[J]. Sens actuators B, 2013, 183: 459 – 466.
- [2] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO<sub>2</sub> – graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487 – 1491.
- [3] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6(9): 652 – 655.
- [4] HUANG X L, HU N T, GAO R G, et al. Reduced graphene oxide-polyaniline hybrid: preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing[J]. J Mater Chem, 2012, 22(42): 22488 – 22495.
- [5] CAO Y L, LI Y Z, JIA D Z, et al. Solid – state synthesis of SnO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite for photocatalysis and formaldehyde gas sensing [J]. RSC Adv 2014, 86(4): 46179 – 46186.
- [6] QIN J W, CAO M H, LI N, et al. Graphene-wrapped WO<sub>3</sub> nanoparticles with improved performances in electrical conductivity and gas sensing properties[J]. J Mater Chem 2011, 43(21): 17167 – 17174.
- [7] LIU Sen, YU Bo, ZHANG Hao, et al. Enhancing NO<sub>2</sub> gas sensing performances at room temperature based on reduced graphene oxide – ZnO nanoparticles hybrids[J]. Sens Actu B, 2014, 202: 272 – 278.
- [8] SHENG K X, BAI H, SUN Y P, et al. Layer-by-layer assembly of graphene/polyaniline multilayer films and their application for electrochromic devices[J]. Polymer, 2011, 52(24): 5567 – 5572.
- [9] SHER S M S A, PARK A R, ZHANG K, et al. Green synthesis of biphasic TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity [J]. ACS Appl Mat Inter, 2012, 8(4): 3893 – 3901.
- [10] LONG M C, QIN Y L, CHEN C, et al. Origin of visible light photoactivity of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> by in situ hydrothermal growth of undergrown TiO<sub>2</sub> with graphene oxide [J]. J Phys Chem C, 2013, 117: 16734 – 16741.
- [11] NGUYEN-PHAN T D, PHAM V H, SHIN E W, et al. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites[J]. Chem Eng J, 2011, 170(1): 226 – 232.
- [12] DHIVYA P, PRASAD A K, SRIDHARAN M. Nanostructured TiO<sub>2</sub> films; enhanced NH<sub>3</sub> detection at room temperature[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 409 – 415.

## The Fabrication and Investigation of rGO-TiO<sub>2</sub> Based Materials for Ammonia Detection

YE Zongbiao<sup>1,2</sup>, ZHENG Weijian<sup>1,2</sup>, TAI Huiling<sup>1,2</sup>, XIE Guangzhong<sup>1,2</sup>, JIANG Yadong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** The reduced graphene oxide (rGO)-TiO<sub>2</sub> composite sensitive materials were fabricated through hydrothermal method by using titanium isopropoxide and GO. The structure of composite was characterized by UV-Vis spectroscopy and the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The response results showed rGO-TiO<sub>2</sub> composite sensor performed better response values (–0.027) and repeatability to 10 ppm NH<sub>3</sub> than that of rGO sensor (–0.007) at room temperature. Moreover, the sensing mechanism of composite sensor was studied.

**Key words:** hydrothermal method; graphene; titanium oxide; sensitive composite; ammonia