金属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感领域的研究进展

李磊^{①②}, 陈卫^{①*}

① 中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 长春 130022;

② 长春工业大学电气与电子工程学院, 长春 130012

* E-mail: weichen@ciac.ac.cn

收稿日期: 2015-07-02; 接受日期: 2015-07-31; 网络出版日期: 2015-11-05

国家自然科学基金项目(批准号: 21575134, 21275136)、吉林省教育厅科学研究项目(编号: 201592)和吉林省博士后基金项目(编号: RB201317)资助

摘要 作为一类重要的传感材料, 半导体金属氧化物已被广泛应用于气体传感领域, 其优异的电化学特性、催化特性以及阻抗变化特性使其适用于各种氧化-还原类的气体传感. 同时, 作为一种具有独特单原子层厚度的 sp^2 碳原子杂化二维材料, 石墨烯表现出独特的物理-化学特性, 因此, 基于石墨烯的复合材料成为近年来的研究热点. 利用金属氧化物优异的气敏传感特性及石墨烯独特的电学、力学和热力学特性, 将石墨烯/金属氧化物复合材料应用于气体传感领域已引起人们的极大兴趣. 本文系统总结了近年来不同形貌、不同结构的金属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感中的应用, 列举了在检测同一种目标气体时不同金属氧化物/石墨烯复合材料传感性能的异同, 归纳了金属氧化物修饰的石墨烯复合材料最新研究进展, 并对金属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感领域的研究趋势进行了展望.

关键词

气体传感
气体传感器
石墨烯
金属氧化物
复合材料

1 引言

金属氧化物属于半导体材料, 根据载流子种类的不同可以分为 n 型和 p 型两种. 单纯的金属氧化物以其自身优异的气敏特性被广泛应用于多种气体的检测, 包括乙醇、甲醇、丙酮等挥发性气体以及一氧化碳、硫化氢、一氧化氮等毒性气体. 由于金属氧化物具有无毒性、低成本、制作的传感器件尺寸小等优点, 被广泛应用于各类气体传感器中. 然而, 如果以单纯的金属氧化物作为气敏传感材料, 无论其形貌如何改变都很难实现室温($\sim 25^\circ\text{C}$)条件下的气体检测, 这大大

限制了其应用范围, 同时也提高了传感器的制作成本. 因此, 如何有效降低传感材料的工作温度成为气敏传感领域亟待解决的重要难题之一. 近年来, 金属氧化物纳米材料在气体传感中的应用得到了广泛关注, 我们对 SnO_2 和 Co_3O_4 纳米材料的传感特性进行了一系列研究, 同时也在不断探索适于金属氧化物的支撑材料, 包括泡沫碳^[1]、石墨烯^[2]等, 以及能够实现室温传感的材料结构, 如 p-n 异质结结构等^[3]. 随着研究的深入, 我们发现具有 p-n 结结构的复合金属氧化物具有较好的室温气体传感性能, 但是在体电阻以及响应/恢复速度方面还不太令人满意, 然而将金属氧化物修饰在石

引用格式: 李磊, 陈卫. 金属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感领域的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 1245–1261

Li L, Chen W. Recent progress on the development of metal oxides/graphene composites for gas sensing (in Chinese). Sci China Sin Tech, 2015, 45: 1245–1261, doi: 10.1360/N092015-00220

石墨烯材料的表面可以取得理想的传感效果。

石墨烯作为一种新型碳材料,以其优秀的电学特性、大的比表面积、高孔隙度以及较强的机械稳定性引起了相关科研工作者的兴趣^[4]。在金属氧化物修饰石墨烯的复合材料中,半导体金属氧化物被限制在几纳米的尺寸范围之内并可均匀地分布在石墨烯表面。石墨烯作为载体,不仅可以防止纳米粒子团聚,而且还会显著改善金属氧化物材料的电子传输性能。同时,石墨烯受修饰金属氧化物的影响,其物理化学性质也会发生变化,从而使金属氧化物/石墨烯复合材料在分析、电催化^[5],太阳能电池^[6],光催化^[7]以及能源存储和转换^[8]等领域的性能得到显著提高。近期,基于石墨烯的气体传感器被大量报道^[9],主要归因于石墨烯的引入有效地解决了单纯金属氧化物传感材料的诸多问题,如可以显著降低工作温度,提高灵敏度等,而石墨烯在传感过程中不仅增加了目标气体吸附表面积、还加快了生成电子转移速率,成为金属氧化物支撑材料的最佳选择之一^[10]。石墨烯表面官能团和半导体金属氧化物通过化学键连接,可以构成稳定的复合结构^[11]。当把传感复合材料置于空气中时,复合材料的缺陷结构与束缚电子可以与空气中的氧气分子反应形成离子态的氧(O^- , O^{2-} , O_2^-),其中少量金属氧化物会提供大量的气体吸附位,成为复合材料传感性能提高的关键;当把传感复合材料置于目标检测气体中时,目标气体会与离子态的氧进行电子交换而被吸附于材料表面,引起复合材料的电阻值变化;当把传感复合材料再次置于空气中时,被测气体进行解吸附,完成传感检测。在传感过程中,传感材料电阻值的变化被用来计算被测气体的浓度大小。基于已有研究结果,我们期望通过本文对金属氧化物/石墨烯复合材料应用于气体传感的研究进展进行归纳,以探究金属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感应用中的发展方向,这其中不仅由于金属氧化物修饰石墨烯复合材料具有成本低廉,合成方法绿色、环保等特点,是一种非常适合商用推广的传感器材料,还由于随着不同石墨烯结构的提出,金属氧化物修饰的石墨烯复合材料在气体传感领域的应用将会越来越多。

本文对近期不同类型金属氧化物修饰石墨烯的复合材料在气体传感领域的应用进行了归纳,包括复合材料的制备方法、相应的关键表征技术,从不同类型目标气体的传感机理、传感性能入手,总结了金

属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感领域的研究现状,并对该领域的研究趋势进行了展望。本文所说的石墨烯既指本征石墨烯材料,也指石墨烯衍生物(如化学还原态石墨烯)以及宏观结构的石墨烯泡沫、石墨烯薄膜等。

2 复合材料的制备及表征

2.1 石墨烯材料的制备

石墨烯这种新型碳材料的出现已引起研究者的广泛兴趣。受其优异性能的影响,近年来对石墨烯及相关材料的研究,不论在理论层面还是在实验层面都取得了较大进展^[12]。本文根据石墨烯结构的不同,将石墨烯分为片层结构、宏观三维结构、多孔结构以及纳米带结构。石墨烯及其复合材料的可控制备是其在气敏传感中应用的基础,下面分别对不同结构石墨烯的合成方法进行简单地介绍。

2.1.1 片层结构石墨烯的制备

片层石墨烯的制备方法大体可以分为“自下而上”和“自上而下”两种方法。“自下而上”的制备方法主要以苯环或其他芳香烃体系有机分子成核为主,通过取代、脱氢形成新的芳香环从而获得石墨烯,典型的合成方法包括有外延生长法^[13]、化学气相沉积法^[14]等。自下而上的合成方法可以有效地控制合成石墨烯的尺寸,但是这种方法制备石墨烯耗时较长、成本昂贵而且产量相对较低,因此从实用性角度考虑,自下而上制备石墨烯方法并不适合广泛应用。目前,使用较多的是“自上而下”的制备方法。这种方法使用的原料成本低廉,对合成条件要求相对较低并且容易操控,可以满足批量生产的要求,该方法主要包括微机械剥离法^[4]、化学剥离法等。其中化学剥离法是目前应用最广泛的合成方法之一,典型的合成步骤如下,首先将石墨粉通过强酸进行氧化获得氧化石墨,将获得的氧化石墨作为原料通过 Hummer 法^[15]、Brodie 法^[16]或 Staudenmaier 法^[17]合成具有丰富含氧基团和官能团的石墨烯氧化物。这些含氧基团和官能团可以弱化氧化石墨之间的范德华力,从而被剥离成具有片层结构的氧化石墨烯。同时,由于这些官能团的存在使氧化石墨烯拥有很好的“亲水性”,可以稳定地存在于大多数溶剂中,最后在氧化石墨烯的溶液中加入还原剂(水合肼、硼氢化钠、N, N-二甲基甲酰胺等)

或(贵)金属离子,经升温处理,获得化学还原的片层结构石墨烯^[18~20].这种片层结构石墨烯在电学、热力学和机械学性能方面与本征石墨烯十分相似,在大多数领域可以作为石墨烯的完美替代者,这也是有些报道会将还原态石墨烯氧化物(Reduced Graphene Oxide, rGO)直接称为石墨烯(Graphene)的原因.

2.1.2 宏观三维结构石墨烯的制备

近年来,宏观三维结构石墨烯材料的制备获得了较多的关注.三维结构可以用于石墨烯器件的制备而不需要更多的处理过程.作为支撑材料,三维结构石墨烯材料通过多孔和中空结构将片层石墨烯组装起来,使其拥有更大的接触表面和更好的弹性,有利于气体分子以及离子快速地扩散到三维材料内部.宏观三维石墨烯的合成方法有多种,包括模板法、电化学沉积法、过滤成膜法以及直接沉积法等,相关的制备过程可以参考已有的文献报道^[21~24].Yavari 等人^[25]利用化学沉积方法,将石墨烯材料沉积在三维泡沫镍的表面,通过强酸腐蚀去除金属骨架获得三维石墨烯,通过这种方法制备的三维石墨烯材料拥有更好的形貌和更多的孔状结构.Xu 等人^[26]利用水热法发展了一种简便、廉价制备三维石墨烯的方法.在该方法中,将片层结构的氧化石墨烯通过凝胶过程处理,使石墨烯片层间的 π - π 堆积相互作用重新恢复,从而获得三维石墨烯.通过这种方法制备的三维石墨烯具有机械强度高、热稳定性好以及导电性能优异等特点.图1示出了水热法制备并经过冻干处理所获得的宏观三维结构石墨烯材料的形貌,其机械强度要高于传统自组装气凝胶.从扫描电子显微镜图中可以清晰地看到石墨烯的多孔和中空结构.

2.1.3 多孔结构石墨烯的制备

多孔石墨烯是一类在石墨烯片层结构上拥有介/微孔分布的石墨烯材料,受制备工艺的影响,孔的尺寸从原子尺度到纳米范围均有报道.虽然到目前为止,孔径尺寸单一、分散均匀的有效化学合成方法还未见报道,但是多孔结构石墨烯材料展现出的物理、化学性质与本征石墨烯材料有很大的不同,因而受到各国研究者的关注^[27].多孔结构石墨烯打开了石墨烯的带隙,实现了本征石墨烯从金属材料向半导体材料的过渡,使其应用领域更为广泛^[28].通过电子束烧蚀或者电子辐射的方法造孔是目前普遍用来

图1 水热法合成的三维宏观石墨烯柱状结构材料^[26]

制备多孔石墨烯的方法,但是到目前为止,这种自上而下的制备方法要想在孔的形状、尺寸上达到精确控制还较难实现.另一类制备方法是先合成有机分子基本单元,通过化学键将这些基本单元自组装成更大片的多孔石墨烯,即自下而上的合成方法.这种方法可以精确地设计孔的尺寸和形状,已有研究人员成功地制备了二维多孔石墨烯材料,但是产量相对较低^[29].Zhao 等人^[30]提出了另一种制备多孔石墨烯的方法,通过刻蚀技术将石墨烯片层结构上的金属氧化物进行刻蚀,利用刻蚀留下的缺陷位来造孔,这种方法为制备多孔石墨烯材料提供了很有意义的借鉴,Zhao 等人^[30]将获得的多孔石墨烯材料应用于氧还原研究,获得了很好的结果,合成过程如图2所示.但是,多孔石墨烯应用于气体传感的研究还鲜有报道,还有待进一步拓展.

2.1.4 纳米带状结构石墨烯的制备

纳米带状石墨烯属于一维纳米结构材料,通过调节带状结构的宽窄来控制石墨烯的准金属或半导体的电学性质,因此纳米带状石墨烯在电学方面的性能要更多样,较片层结构和多孔结构的石墨烯材料更易调节性能.由于纳米带状石墨烯材料的电学特性可控性强,因此也引起了人们更多的关注.纳米带状石墨烯的合成方法主要分为三类:片状石墨烯刻蚀法^[31]、纵向切割碳纳米管法^[32]以及芳香烃单体

图2 (网络版彩图)氮掺杂多孔石墨烯纳米筛泡沫制备过程示意图^[30]

自组合法^[33]. Chen 等人^[34]利用水热法将通过切割碳纳米管获得的氮掺杂石墨烯纳米带自组装成宏观三维结构, 研究称纳米带结构和宏观三维结构相结合制备出的石墨烯材料展现出的物理-化学性质要优于片层结构的三维石墨烯材料. 其优异的表现主要来源于纳米带状石墨烯材料具有良好的长宽比、笔直的边沿、理想的表面均一度及其可调节的开放带隙等. 此外, 通过 N、B 等元素的掺杂, 可以进一步提高石墨烯纳米带的活性以及电化学检测和催化等性能. 图3为纳米带石墨烯三维结构的合成过程及相关的扫描和透射电子显微镜图.

2.2 金属氧化物复合石墨烯材料的制备

为了充分发挥金属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感过程中的物理和化学性质, 达到材料之间协同增效的目的, 复合材料的结构设计、合成显得尤为重要. 大量的研究结果表明金属氧化物的尺寸、形貌、组成以及与不同结构石墨烯材料的复合是决定复合材料性能的关键^[35,36].

2.2.1 氧化锡(SnO_2)和石墨烯复合材料的制备

二氧化锡, 典型的 n 型半导体材料, 拥有 3.6 eV 的宽带隙结构, 二氧化锡是最早应用于气体传感的商业化材料, 因此无论是在宏观尺寸范围还是在微纳结构研究中均属于当前半导体材料中的热门研究对象之一. 复合了石墨烯的 SnO_2 材料在气体传感方面展现出更稳定、优异的材料性质^[37~39]. 首先, 石墨烯表面官能团使 SnO_2 材料的分散更均匀, 更有利于 SnO_2 晶面的暴露, 而且进一步阻止了 SnO_2 晶粒的团聚. 其次, 受到石墨烯二维平面生长限制, 制备的 SnO_2 晶体的尺寸多数集中在纳米量级, 因此所得到的 SnO_2 材料的比表面积较大. 另一方面, SnO_2 的加入可以有效提升石墨烯材料载流子浓度, 加速了电子在气体传感过程中的转移速率. 此外, SnO_2 材料表面存在大量氧空位和化学吸附氧离子, 可以提高复合材料的信号响应强度, 增加信噪比. 目前, 不同形貌的 SnO_2 (如纳米粒子、纳米棒、纳米线以及高指数晶面暴露的纳米多面体等) 掺杂石墨烯的复合材料已通过不同合成方法获得, 其中所用的石墨烯材料也包含了从二维片层结构到三维宏观结构. Meng 等人^[40]

图3 (网络版彩色)纳米带状三维石墨烯制备流程示意图及材料的扫描、透射电子显微镜图^[34]

通过一步湿化学法将 6 nm 以下的 SnO_2 纳米粒子均匀地分散到片层结构石墨烯表面. 研究发现利用原位化学合成法制备的 $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 复合材料中, SnO_2 的负载量受前驱体锡盐浓度的影响并不明显, 影响较大的因素是石墨烯表面的官能团数量, 复合材料的合成过程如图 4 所示. Ding 等人^[41]报道了利用水热法, 将 SnO_2 纳米晶直接生长在石墨烯片层结构的表面, 在巯基乙酸存在的条件下获得了片状 SnO_2 复合石墨烯的二维结构, 这种特殊结构表现出良好的电化学特性, 为不同晶体结构金属氧化物复合石墨烯材料的制备提供了有益的尝试. Zhang 等人^[42]利用晶种引导的水热法在石墨烯表面生长 SnO_2 棒状材料阵列, 形成了微观上具有三维结构的复合材料, 获得的 SnO_2 纳米棒结晶度高, 形貌规则, 展现出良好的气敏传感特性. 气敏测试的结果表明, SnO_2 纳米棒阵列与石墨烯复合材料的响应强度是单独 SnO_2 纳米棒状材料的两倍, 三维微观阵列复合材料结构如图 5 所示. 厦门大学的 Cai 等人^[43,44]报道了具有高指数晶面 SnO_2 和石墨烯的复合材料. 该研究中, 在聚乙烯吡咯烷酮存在的条件下, 通过控制反应过程中盐酸的用量可以有效控制 SnO_2 晶体暴露的晶面, 合成的 SnO_2 晶体呈八面体结构, 均匀地分散在石墨烯材料的表面, 复合材料的扫描、透射电子显微镜如图 6 所示. 在制备过程中, 聚乙烯吡咯烷酮在酸性环境下起到了分散剂的作用, 而八面体的形成主要受盐酸浓度的影响. 通过对比实验发现, 当所用盐酸的量过多或过少时, 都无法获得规则的八面体材料.

金属氧化物复合三维结构石墨烯材料成为近一段时间以来关注度较高的研究对象. 由于二维片层结构的石墨烯有团聚的倾向, 同时受 π - π 、范德华力的影响会产生重新堆叠, 这样会使石墨烯的比表面积大幅降低. 而三维石墨烯可以有效地减少这些问题的发生, 在金属氧化物的协同作用下, 复合材料的整体性能得到了提升. 配合冻干的处理方法, 获得的金属氧化物/石墨烯宏观三维结构材料质量轻、柔韧性好、比表面积大、孔径分布广, 适合应用于气体传感领域^[45]. 近期, 本课题组^[2]报道了三维石墨烯负载 SnO_2 纳米晶的研究, 将小于 6 nm 的 SnO_2 晶体修饰在片层结构的二维石墨烯表面, 通过石墨烯自组装制备的三维 $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 气凝胶在传感方面取得了很好的效果. 但是 SnO_2 复合多孔石墨烯以及修饰带状石墨烯的研究还未见报道, 将其应用于气体传感仍

图 4 $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 复合材料形成机理示意图^[40]

图 5 纳米棒状 $\text{SnO}_2/\text{graphene}$ 构成的三维阵列结构的扫描和高分辨电子显微镜图^[42]

需要进一步研究.

2.2.2 氧化锌(ZnO)和石墨烯复合材料的制备

氧化锌属于宽带隙金属氧化物的一种, 在室温条件下其带隙宽度为 3.37 eV. 一维 ZnO 阵列的研究开展的相对广泛, 如纳米棒、纳米管等结构, 其在 c 轴方向上展现出六边形界面, 在多数情况下, 经过进一步外延生长可以在纳米结构的顶端形成针状结构^[46]. Cuong 等人^[47]在化学还原石墨烯薄膜上生长出了垂直排列的 ZnO 纳米棒复合材料. 通过表征发现氧化锌纳米棒依然延续了沿 c 轴方向生长的特点, 而前期在石墨烯片层结构上沉积的“晶种”对氧化锌成核生长以及密度、尺寸控制等方面起到了关键作用. Yi 等人^[48]将石墨烯作为导电电极覆盖在生长柔性衬底的 ZnO 纳米棒状阵列顶端, 并将其应用于乙醇传感研究. 多次测试表明覆盖了石墨烯的 ZnO 纳米棒复合材料在弯曲程度不超过 0.8 cm 的条件下可以承受 100 次以上的形变, 而对材料结构没有影响. 此外, Yi 等人还尝试将复合材料沉积在玻璃衬底上, 研究发现该复合材料透光率可高达 70% 以上, 这项研究结果表明 ZnO 纳米棒/石墨烯复合材料可以应用于透明设备上. 除了将棒状 ZnO 复合于石墨烯材料的报道外, Liu 等人^[49]尝试将球状的 ZnO 负载在三维石墨烯气

图6 (网络版彩图)八面体型 SnO_2 掺杂石墨烯复合材料的扫描、透射及高分辨电子显微镜图^[43]

凝胶上,该三维石墨烯呈现出相互连通的大孔网络结构,而 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 的 ZnO 纳米球均匀地分布在石墨烯的表面. 当将复合材料应用于室温 NO_2 检测时,复合材料表现出高响应度和快速的响应/恢复速度,负载了球状 ZnO 的三维石墨烯气凝胶材料的扫描和透射电子显微镜图如图7所示.

2.2.3 氧化铜(CuO_x)和石墨烯复合材料的制备

氧化铜,包括 CuO 和 Cu_2O , 由于具有多变的晶体结构而引起了研究者的关注. CuO_x 修饰石墨烯的复合材料展现出的优异性能使其可应用于多个领域. CuO_x 属于 p 型半导体材料,拥有独特的光学和电学性质,通过不同的合成方法可以获得包括纳米立方体、纳米笼、纳米线、实心或者空心纳米球以及多面体结构等多种结构的晶体. Deng 等人^[50]利用一步水热法,在邻甲氧基苯胺、氧化石墨烯和醋酸铜同时存在的条件下合成出了具有八面体结构 Cu_2O 纳米线修饰还原石墨烯的复合材料. 合成的 Cu_2O 晶体拥有八个{111}等效晶面,同时,还具有纳米尺度的晶内多孔结构,使其在气体检测中的优势更加明显. 氧化石墨烯在改变 Cu_2O 生长机制以及在反应初期促进晶体成型方面都起到了关键作用. 对比实验表明,在其他条件不变的情况下,仅缺少氧化石墨烯的环境下,

图7 负载有 ZnO 纳米球的石墨烯三维结构的扫描和透射电子显微镜图^[49]

生成的 Cu_2O 只具有纳米线的形貌而没有晶体结构. 进一步的研究发现,氧化石墨烯中的 $-\text{COOH}$ 官能团

在 Cu_2O 成型反应中起到了关键作用, 随着氧化石墨烯载量的增加, 多孔的三维结晶 Cu_2O 可以嵌入到还原石墨烯的片层结构表面形成 Cu_2O -rGO 复合掺杂结构. 该研究引起了广泛的关注, 独立的 Cu_2O 晶体和 Cu_2O -rGO 复合掺杂结构如图 8 所示.

2.2.4 其他金属氧化物和石墨烯复合材料的制备

石墨烯负载其他金属氧化物的研究报道也很多, 其中 Chen 等人^[51]通过水热法一步合成了中空珠状 Fe_3O_4 复合石墨烯的结构, 反应过程中加入乙二醇作为还原剂. 在该结构中, 每个 Fe_3O_4 纳米珠直径均在 500 nm 左右, 形成的纳米珠或化学吸附于还原石墨烯表面或被石墨烯片层结构紧紧包裹, 这两种方式均可有效地防止还原石墨烯片层结构的堆叠, 两者之间产生了很好的协同效应. Huang 等人^[52]利用硝酸铈和氧化石墨烯相互作用获得了 CeO_2 立方体-还原石墨烯复合物. 在这种复合材料中, CeO_2 纳米立方体分散均匀、晶面暴露完整, 经计算 CeO_2 立方体的尺寸仅为 12 nm 左右. 进一步研究表明, 该复合材料的性能要高于实验中制备的单一 CeO_2 纳米线和纳米晶

体材料, 而且复合材料的带隙宽度更窄. 在材料制备过程中, 油胺和油酸体系对 CeO_2 立方体的形成起到了关键作用^[53], 而氧化石墨烯的存在有效地提高了 CeO_2 立方体的分散度. Chen 等人^[54]合成了插入到还原石墨烯片层结构的 Co_3O_4 纳米晶复合材料, 可用于气体传感研究, 其最佳工作温度可低至室温. 其他相关研究还包括, TiO_2 纳米线^[55], MoO_3 微米棒^[56]、 WO_3 纳米棒^[57]等金属氧化物复合石墨烯的结构, 在这里就不一一详述了.

2.2.5 二元金属氧化物和石墨烯复合材料的制备

二元金属氧化物同时负载在石墨烯表面的复合材料最近被多次报道. 利用不同类型金属氧化物的 p 型(n 型)半导体特性及其自身的光、电、磁等性能, 使复合材料在不同的应用领域表现出更为优异的性能^[58-60]. Wang 等人^[61]将 CuO - ZnO 异质结结构的材料修饰在还原石墨烯表面, 该复合材料在气体传感中表现出了极其优异的性能. 形成的 CuO - ZnO p-n 结结构在传感过程中起到了主要作用, 而复合材料的制备过程却相对简单, 在一锅水热条件下即可完成. 目前, 二元金属氧化物应用于气体传感的研究还相对较少, 因此, 寻找传感性能优异的 p-n 结复合材料, 并将其修饰于不同结构的石墨烯材料是气体传感领域的新课题.

2.3 材料表征

由以上可知, 通过不同的合成方法, 最终可以获得分散均匀的金属氧化物/石墨烯复合材料. 在材料制备的基础上, 需要通过一系列表征方法证实所获得的复合材料是否具有理想的结构和优良的物理-化学性质. 不同的结晶类型、不同的形貌、比表面积的大小以及复合材料的尺寸都会对其气敏特性产生影响, 因此, 准确、详细的材料结构表征是材料研究必不可少的内容之一. 用于金属氧化物/石墨烯材料的表征方法主要包括 X 射线衍射法(X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、X 射线能量色散谱(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)、傅里叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、拉曼光谱法(Raman spectroscopy); 微观形貌表征方法, 如透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)、扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy,

图 8 (网络版彩图)八面体 Cu_2O 纳米线结晶材料及 Cu_2O 晶体修饰石墨烯复合材料的 XRD 和扫描电子显微镜图^[50]

SEM)、高分辨透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)、原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)、比表面积和孔径分布(Brunauer-Emmett-Teller, BET)以及传感器件的电学特性的检测, 如 I - V 曲线测量以及 FET 测量等. 由于这些表征技术常用于材料表征, 本文就不再展开介绍.

3 金属氧化物/石墨烯复合材料在气体传感领域的应用

目前, 金属氧化物/石墨烯复合材料被应用于各种气体检测, 包括毒性气体、挥发性气体、能源型气体以及特定环境中的氧气、水汽等. 本文将所有气体按照其在传感过程中得失电子的能力, 分为氧化类气体(电子受体)和还原类气体(电子给体)两大类进行讨论:

3.1 金属氧化物/石墨烯复合材料对氧化类气体(电子受体)的检测

3.1.1 金属氧化物/石墨烯复合材料对氮氧化物气体的检测

汽车尾气和工业燃烧释放的 NO_2 气体, 对人类、动物和环境都十分有害, 即使吸入低浓度的 NO_2 也会使人产生不适的感觉, 医生建议暴露在 3 ppm 浓度的 NO_2 环境下的时间不能超过 8 h^[62]. 认识气体传感机理是设计相关传感材料结构和理解材料气体传感性能的基础. Yang 等人^[63]在报道中对 $\text{CeO}_2/\text{graphene}$ 材料对 NO_2 的传感机理进行了研究. 该研究发现, 当 CeO_2 暴露在空气中时, 氧气分子可以很容易地从 CeO_2 的导带中获得电子形成氧负离子(O_2^- , O^- 和 O^{2-}), 化学吸附的氧负离子受温度和材料性质决定, 可以为吸附的 NO_2 气体提供电子; 当复合材料暴露在 NO_x 环境下时, NO_2 分子的高电子亲和能力会导致复合材料表面的电子发生转移, 形成 NO_2^- . 与此同时, NO_2 气体还可以和复合材料表面的 O^- 复合形成 NO_3^- , 这些过程直接导致半导体材料内部空穴浓度的增加, 这一传感机理清晰地示于图 9. 该复合材料对 NO_x 的最低检测限为 5 ppm, 而在室温条件下, 传感 100 ppm 目标气体的响应时间仅为 7.33 s, 响应强度则达到了 10.39%, 是纯 CeO_2 材料的 4.6 倍.

Yang 等人^[64]在另一篇报道中, 将制备的 CuO -

图 9 (网络版彩图) $\text{CeO}_2/\text{graphene}$ 复合材料对 NO_x 的传感机理示意图^[63]

Cu_2O /多层石墨烯材料用于对 NO_x 的传感, 其中 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 在石墨烯表面呈花状结构, 尺寸仅为 5~9 nm, 该复合材料在室温条件下对 NO_x 的最低检测限达到了 97 ppb. 复合材料对 NO_x 气体的响应-恢复动态曲线及线性变化拟合曲线分别如图 10(a)和(b)所示.

图 10 (a) $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ /多层石墨烯材料在室温条件下检测 97 ppm~97 ppb NO_x 气体时的响应-恢复动态曲线(湿度约为 26%); (b) 复合材料的响应强度随 NO_x 浓度变化拟合曲线^[64]

Deng 等人^[50]利用 Cu₂O 晶体复合石墨烯材料检测 NO₂, 该复合材料在室温条件下也展现出了较高灵敏度, 检测限仅为 64 ppb. 这两种复合材料对 NO₂ 气体的检测限均低于美国工业卫生署公布的 NO₂ 检测阈值 (200 ppb)^[65], 显示了金属氧化物/石墨烯复合材料对 NO₂ 传感的优异性能. 基于金属氧化物/石墨烯的气体传感材料还包括 SnO₂, ZnO 和 NiO 等, 如表 1 所示.

3.1.2 金属氧化物/石墨烯复合材料对氧气的检测

氧气是一种与人们日常生活息息相关的气体, 氧气传感可以应用于多个领域, 如封闭空间内氧含量检测, 环境、工业和医学分析等^[70]. Afzali 等人^[71]将氧化石墨烯分散在预先制备好的 ZnO 纳米线的表面, 经过紫外光照射, 利用 ZnO 的光催化性质将氧化石墨烯还原, 从而获得 ZnO-还原石墨烯复合材料. Afzali 等人^[71]对该复合材料对氧气的传感特性进行了研究. 结果表明, 该复合材料与单纯的 ZnO 材料在传感中表现出相反的半导体行为, 其中复合材料展现出 p 型半导体行为, 而单纯 ZnO 则表现出相反的 n 型半导体行为. 研究还发现, 该复合材料虽然在室温条件下可以对 O₂ 有响应但是恢复时间较长, 通过提高温度 (200 °C), 复合材料的恢复时间有明显下降, 同时灵敏度有很大的提高, 约为室温条件下的 2 倍多. 该文作者提出, 复合材料在高温下的传感性能还有很大的提升空间, 值得期待.

3.1.3 金属氧化物/石墨烯复合材料对湿度的检测

随着对传感研究的深入, 人们发现湿度对传感

体系的影响越来越明显, 在不同的湿度条件下可能会获得不同的传感结果. 因此, 对湿度传感的研究逐渐被人们所重视^[72]. Wang 等人^[73]利用一步微波水热法制备了修饰于还原石墨烯的海胆状 CuO 复合材料, 这种复合材料在湿度传感中展现出良好的性能. 因为湿度传感器的响应与测试频率有关, 因此在测试前首先要确定测试频率, 该文作者发现 10 Hz 是该复合材料随湿度变化最明显的工作频率. 其次, 在传感过程中, 湿度传感器的电学响应与材料表面的水吸附过程有关. 水分子的吸附分为物理吸附和化学吸附两大类, 其中化学吸附的水分子很难解吸附, 而物理吸附的水分子随着水分子浓度的降低可以快速地从化学吸附水分子层表面解吸附. 当出现物理吸附水分子时, 水合氢离子 (H₃O⁺) 成为电荷载流子, 随着相对湿度增加格罗塞斯转移可能发生, 而在更高的相对湿度条件下, 物理吸附的水分子将以液态水的形式存在, 这时 H⁺可以在其内部自由移动. 在测试频率为 10 Hz 时, 该复合材料表现出了快速的响应和恢复性能, 响应和恢复时间分别仅为 2 和 17 s, 气体动态响应对比曲线如图 11 所示. 作者将复合材料的高灵敏度和快速响应、恢复性能归结为 CuO 和 rGO 形成的肖特基结.

3.2 金属氧化物/石墨烯复合材料对还原性气体(电子给体)的检测

3.2.1 金属氧化物/石墨烯复合材料对硫化氢的检测

硫化氢 (H₂S) 是一种有臭鸡蛋味的毒性气体, 低

表 1 金属氧化物/石墨烯复合材料对 NO₂ 气体的传感性能比较

材料	工作温度	检测范围	响应/恢复速度	响应度(目标气体浓度)	参考文献
3D ZnO ₂ /graphene	室温	10~200 ppm	132 s/164 s	8%(50 ppm)	[49]
ZnO ₂ /graphene	室温	1~25 ppm	165 s/499 s	25.6%(5 ppm)	[66]
SnO ₂ /CNT/graphene	室温	1~100 ppm	8 s/77 s	2.53(5 ppm)	[67]
In-SnO ₂ /graphene	室温	0.3~100 ppm	-/overnight	-	[62]
3D SnO ₂ /graphene	55 °C	14~110 ppm	-/373 s	1.08(100 ppm)	[2]
SnO ₂ /graphene	50 °C	0.5~5 ppm	135 s/200 s	3.31(5 ppm)	[38]
Cu ₂ O/graphene	室温	0.4~2 ppm	-/-	67.8%(2 ppm)	[50]
NiO/graphene	200 °C	1~15 ppm	-/-	-	[68]
WO ₃ /graphene	250 °C	1~20 ppm	25 s/200 s	133(5 ppm)	[69]
WO ₃ /graphene	300 °C	25 ppb~20 ppm	-/-	202(20 ppm)	[57]

图 11 CuO (a)及其与石墨烯复合材料(b)在温度为 25℃, 湿度为 11%~98%范围内的响应-恢复动态曲线^[73]

浓度的 H_2S 气体也会损伤人的嗅觉, 而高浓度的 H_2S 气体可以麻痹嗅觉神经, 造成致命的伤害。 H_2S 具有可燃性, 与空气或氧气按适当比例混合就会发生爆炸, 因此检测 H_2S 气体的浓度在实际生产、生活中都显得极其重要^[74,75]。近期的医学研究发现, 人体呼出的气体中也含有少量 H_2S 气体, 当 H_2S 含量超出正常水平时表明人体可能患有阿耳茨海默氏病、糖尿病或肝硬化等疾病。Choi 等人^[76]报道了利用 SnO_2 纳米线/还原石墨烯复合材料在相对湿度较大条件下(85%~95%)可同时检测 H_2S 和丙酮气体。这项研究可以用来实现非接触式诊断人体可能患有的糖尿病。研究报道称, 当 H_2S 气体吸附到金属氧化物表面与氧离子反应时会形成 SO_2 和 H_2O , 同时将被束缚的电子释放回金属氧化物的导带之中, 使得复合材料的电阻值下降。研究发现, 0.01wt% rGO 负载的 SnO_2 纳米线复合材料在 200℃ 时对 H_2S (5 ppm)的响应值最高, 是在相同温度条件下纯 SnO_2 纳米线的 7.6 倍。Choi 等人^[77]还报道了 WO_3 复合石墨烯材料对 H_2S 的传感性能。

此外, Zhang 等人^[42]报道了通过“纳米晶种引导生长”水热法制备一维 SnO_2 纳米棒和二维石墨烯复合在一起的三维阵列结构复合材料, 并用于 H_2S 气体传感, 该材料的结构如图 5 所示。研究发现, 该复合材料对 H_2S 传感具有良好性能, 通过对比, 其响应度是纯 SnO_2 纳米棒的 2 倍。与多晶薄膜和其他纳米线结构相比, 该阵列结构拥有特殊的优势, 即统一的生长方向为载流子从结点到外接电极的转移提供了直接的导电通路。该复合材料在 260℃ 的工作温度下对 1 ppm 的 H_2S 气体的响应强度达到 2.1, 响应/恢复时间仅为 5 s/10 s。研究结果表明, SnO_2 纳米棒的尺寸对传感响应强度有较大影响。当 SnO_2 纳米棒的长为

130 nm, 直径为 50 nm 时, 表现出的传感特性最佳, 而纳米棒的密度过高或过低, 都会对传感性能产生影响。相似阵列式复合材料用于 H_2S 传感的研究也出现在 Cuong 等人^[47]的报道中。Cuong 等人利用 ZnO 纳米棒和化学还原石墨烯的三维阵列传感材料在室温条件实现了对 H_2S 的传感检测, 最低检测浓度为 2 ppm。该研究发现, 在氧气条件下复合材料在室温条件就具有对 H_2S 气体的传感响应, 而在氮气氛围下需要通过提高工作温度才可以实现。该文作者推测, 在高温条件下, 化学还原石墨烯薄膜释放的氧分子被 ZnO 纳米棒吸附, 形成氧离子, 从而实现了复合材料在氮气氛围中的传感。这项研究结果再次表明氧离子在气体传感过程中起到了关键作用。

在另一项研究中, Zhou 等人^[78]利用水热法制备了 3 nm 左右 Cu_2O 纳米晶功能化石墨烯复合材料, 该复合材料在室温条件下就表现出了良好的 H_2S 传感特性, 最低检测限仅为 5 ppb(响应度 11%)。该复合材料具有低检测限性能的关键是 Cu_2O 纳米晶和石墨烯在气体传感过程中产生了协同增效, 其中石墨烯扮演着导电网络和控制 Cu_2O 纳米晶成核的分子模板角色。同时, 在有其他还原气体存在的气氛下, 该复合材料也表现出对 H_2S 气体很好的传感选择性。

3.2.2 金属氧化物/石墨烯复合材料对氨气的检测

氨气(NH_3)是一种无色、刺鼻、有毒的气体, 职业安全与健康署规定在氨气浓度超过 25 ppm 的环境下工作时间不能超过 8 h, 而在超过 35 ppm 氨气的工作场所下工作时间不能超过 15 min。当人体吸入过多氨气时会引起肺部肿胀, 最终导致死亡。然而, 氨气在日常生活中有着广泛应用, 包括提纯、清洗、制

造氮化肥、制备氨水、液氮等^[79]. 因此, 不论从工业安全的方面考虑, 还是从工作人员的健康考虑, 氨气检测都拥有广泛的市场. Meng 等人^[80]利用 Cu_2O 纳米棒修饰的还原石墨烯在室温条件下实现了对 NH_3 的传感. 当 NH_3 加入时复合物的电阻明显降低, 说明复合材料具有 p 型半导体特性, 与商业化、基于 Cu_2O 纳米颗粒的 NH_3 传感器相比, 该复合材料的工作温度大幅降低, 响应强度明显提高, 而且该复合材料具有很好的传感重复性. 在室温条件下, 该复合材料对 200 ppm NH_3 的传感响应/恢复时间分别为 28 s 和 206 s. 值得指出的是, 在没有外界加热条件下该复合材料的阻值可以完全恢复, 同时, 复合材料在干扰气体 (CH_4 , H_2 , 丙酮等) 存在条件下表现出对 NH_3 很好的选择性. Signh 等人^[81]和 Lin 等人^[82]也分别报道了利用 ZnO 和 SnO_2 修饰还原石墨烯传感 NH_3 的研究, 均实现了室温下的传感, 而且复合材料都表现出了良好的传感性能.

3.2.3 金属氧化物/石墨烯复合材料对氢气的检测

氢气(H_2)是一种可再生能源载体, 可以替代现有的矿物燃料作为民用和工业领域的主要能源. 氢能源可以应用于交通和太空运输工具, 但是, 由于氢气具有无色、无味、无嗅、高可燃性等特征, 一旦氢气浓度超过 4% 即可产生爆炸, 因此, 在工业设计中泄漏监测以及浓度检测成为氢能源工业设计首先要考虑的关键问题^[83]. Anand 等人^[84]报道了 ZnO /石墨烯复合材料对 H_2 的传感研究, 研究发现基于 1.2 wt% 石墨烯/ ZnO 复合材料在 150℃ 时, 对 200 ppm 的 H_2 传感性能最佳, 复合了石墨烯材料的 ZnO 在传感温度方面明显降低, 而在响应强度上明显增强. Dutta 等人^[85]报道了 p- TiO_2 /n-graphene 异质结材料应用于 H_2 检测的研究. 报道指出, 该复合材料可检测氢气的浓度为 0.5%, 最佳工作温度为 125℃, 对应的响应/恢复时间分别为 16 s 和 61 s, 稳定性测试结果显示该复合材料具有很好的稳定性. 贵金属掺杂一元金属氧化物/石墨烯材料在氢气传感过程中表现出更为优异的性能. Esfandiar 等人^[83]对比了 Pd 和 Pt 贵金属掺杂 TiO_2 /graphene 材料对 H_2 的传感性能. 研究发现, Pd/ TiO_2 /rGO 材料具有更好的传感性能, 其中 2 wt% Pd/ TiO_2 /rGO 复合材料在传感 500 ppm 氢气时响应强度达到了 92%, 响应时间仅为 18 s, 超过了 Pt/ TiO_2 /RGO 材料 45% 的响应强度和 54 s 的响应时间. 贵金

属 Pd 和 Pt 在气体传感过程中通过化学敏感性改变了 TiO_2 的氧化态, 增加了吸附氧离子能力, 因此在传感过程中表现出了高的响应强度. Esfandiar 等人^[86]的进一步研究发现, Pd- WO_3 /rGO 也是一种优异的 H_2 传感材料. 随着研究的深入, Russo 等人^[87]发现 Pt- SnO_2 /rGO 材料可以在室温下实现对 H_2 的传感, 而且响应强度要远远高于单一的 rGO, Pt/rGO 和 SnO_2 /rGO 材料, 响应和恢复时间仅为 3~7 和 2~6 s, 检测氢气的浓度范围可达 0.5%~3%.

3.2.4 金属氧化物/石墨烯复合材料对 VOCs 气体的检测

VOC 为挥发性有机化合物的缩写, 从环保的意义上讲是一类会产生极大危害的挥发性有机物. VOCs 会对人体健康产生巨大危害, 当居室内的 VOCs 浓度达到一定值时, 短时间会使人感到头痛、恶心、呕吐、乏力, 严重时伤害到人的肝脏、肾脏以及神经系统. 家装涂料是室内 VOCs 的主要来源, 发达国家规定一类涂料 VOCs 含量不得超过每升 30 g, 二类涂料不得高于每升 100 g. 中国环保总局最新发布的水性内墙涂料要求规定 VOCs 不得高于每升 100 g. 然而, 尽管 VOCs 有毒, 但是其作为调节物和主要溶剂在工业生产过程中仍然不可或缺, 因此研究 VOCs 传感材料用于其浓度的早期预测显得尤为必要^[88]. VOCs 的主要成分包括烃类、卤代烃、氧烃和氮烃, 如乙醇、丙酮、甲醛和苯等.

乙醇的传感被广泛应用于多个领域, 如检测驾驶员的酒驾, 评估在食品实验过程中产生的细菌和病毒的数量以及监测化学工业生产过程中的反应进展等. Yi 等人^[48]研究了 ZnO 纳米棒阵列复合石墨烯材料对乙醇的传感性能. 结果表明, 当该复合材料暴露在 10 ppm 的乙醇气体中时, 响应强度可达 9 左右, 当乙醇气体浓度增加到 50 ppm, 响应强度提高到 90, 这一数值明显高于之前报道的一维 ZnO 对乙醇传感的响应强度. 作者指出, 该复合材料表现出高响应度的原因可能来源于 ZnO 纳米棒阵列间充足的孔隙空间, 这些孔隙可以大大增加复合材料的比表面积. 该研究结果表明, ZnO 纳米棒阵列/石墨烯复合材料可作为优异的乙醇气体传感材料.

甲醛是装修环节散发出来对人体有害的 VOC 气体, 即使其浓度仅为 ppb 量级也会对人体健康造成危害, 因此有效地监测甲醛浓度对我们健康起到非常

重要的作用。Huang 等人^[89]报道了在室温条件下使用 ZnO 量子点掺杂石墨烯的复合材料对甲醛传感的研究。在该研究中, 所制备的 ZnO 量子点的尺寸在 5 nm 以下, 其均匀地生长在石墨烯表面。与纯石墨烯材料相比, 复合材料将甲醛传感的响应强度提高了 4 倍。此外, 由该复合材料制备的甲醛传感器实现了快速响应和恢复, 时间分别为 30 和 40 s。在该研究中, 作者用原位漫反射傅里叶变化红外光谱技术(*In situ* DRIFTS)对传感中产生的电子转移情况进行了表征, 结果显示, 在 ZnO 和石墨烯之间转移的电子是由目标气体在 ZnO 表面的氧化过程中形成的。这一研究结果有力地解释了复合材料拥有快速响应和恢复特性的原因, 与此同时, 该复合材料还表现出良好的选择性和可重复性。

二元金属氧化物与石墨烯的三元复合材料应用于气体传感的研究较少。Wang 等人^[61]首次报道了 CuO-ZnO 异质结结构的二元金属氧化物与石墨烯的复合材料对丙酮气体的传感研究。该三元复合材料在对丙酮的传感中表现出了优异的性能, 对 10 ppm 丙酮气体的响应强度达到 9.4, 是 CuO-ZnO 材料的 1.5 倍, 是 ZnO/rGO 材料的 2 倍。在选择性上, 该三元复合材料可以有效地区分丙酮和乙醇、以及其他 VOCs 气体。同时, 该三元复合材料具有快速响应和恢复的特性, 在传感 10 ppm 丙酮气体时响应/恢复时间仅为 10 s 和 14 s, 而且即使经过多次重复使用后, 该复合材料的阻值仍然可以完全恢复到初始状态。

石墨烯在该三元结构材料中起到了关键的作用, 不仅起到了稳定的化学衬底的作用, 还对 CuO-ZnO 异质结的形成起到了促进作用。另外, 石墨烯和 CuO-ZnO 在气体传感过程中产生协同增效的效果。该研究结果为提高金属氧化物/石墨烯复合材料的气体传感特性提供一个全新的解决方案。其他金属氧化物/石墨烯复合材料用于 VOCs 气体传感的研究归纳于表 2。

4 结论和展望

近年来, 已有大量研究关注于金属氧化物/石墨烯复合材料的气体传感特性, 本文对近期金属氧化物/石墨烯复合材料的合成方法及其在气体传感中的应用进行了综述。与单纯的金属氧化物和石墨烯材料的传感性能相比, 复合材料不仅在最佳工作温度, 而且在响应强度以及响应/恢复速度等传感性能方面均有大幅提升。在复合材料中, 不同结构石墨烯材料的存在对其在气体传感性能提升上起到了关键作用, 使复合材料可以实现室温传感, 其不仅拓宽了复合材料的应用领域, 还使传感器的功耗及检测易燃易爆样品时的危险性大大降低。这些优越的性能赋予金属氧化物/石墨烯复合材料传感器更加光明的应用前景, 使其向商业化、实用性目标迈进了一大步。

未来, 许多研究方向还有待拓展, 而复合材料的性能也需要进一步提高。选择性是化学类传感器多

表 2 金属氧化物/石墨烯复合材料对 VOCs 气体的传感性能

材料	目标气体	工作温度	检测范围	响应/恢复速度	响应度(目标气体浓度)	参考文献
WO ₃ /graphene	乙醇	317℃	100~2000 ppm	-/-	5.8(100 ppm)	[90]
WO ₃ /graphene	乙醛	100℃	10~1000 ppm	250 s/225 s	5(100 ppm)	[91]
SnO ₂ /rGO	乙醇	175℃	50~400 ppm	-/-	77.3(200 ppm)	[92]
SnO ₂ /graphene	苯	室温	5~100 ppb	-/-	1.87%(5 ppb)	[40]
SnO ₂ /graphene	乙醇	300℃	0.56~1.68 ppm	5 s/9 s	22(1.12 ppm)	[93]
Ni-SnO ₂ /graphene	丙酮	350℃	2.5~200 ppm	5.4 s/2.5 min	169.7(200 ppm)	[94]
Co ₃ O ₄ /rGO	甲醇	室温	300~1000 ppm	1.5/1 min	3%(300 ppm)	[54]
Ir-Co ₃ O ₄ /GO	丙酮	300℃	120 ppb~5 ppm	-/-	2.29(5 ppm)	[95]
α-Fe ₂ O ₃ /graphene	乙醇	280℃	1~1000 ppm	-/-	30(1000 ppm)	[96]
ZnO ₂ /graphene	乙醇	340℃	10~200 ppm	5 s/20 s	93.5%(100 ppm)	[97]
ZnO ₂ /graphene	乙炔	250℃	30~1000 ppm	100 s/28 s	18.2(100 ppm)	[98]
Ag-ZnO/rGO	乙炔	150℃	1~1000 ppm	25 s/80 s	21.2(100 ppm)	[99]

年来一直面临的难题,通过在石墨烯表面修饰不同的金属氧化物来提高复合材料的选择性,尤其对多元金属氧化物/石墨烯复合材料的研究将成为一个重要研究方向.目前二元金属氧化物或贵金属掺杂一元金属氧化物复合石墨烯材料的气敏特性研究才刚刚起步,但是,通过已有的研究发现,三元材料不论在材料结构还是在材料性能方面均较前期的金属氧化物/石墨烯二元材料有所提升,而现有三元材料在结构和性能方面还有待进一步优化,选择性提高的真正原因还有待从实验和理论方面进行深入研究.新结构、新组合的三元复合材料、甚至多元材料还有待人们进行尝试.目前,半导体硫化物等新型二维材料的出现,也为复合气敏材料传感提供了一个重要研究方向.然而,基于二维硫化物半导体/石墨烯复合材料或者金属氧化物/二维硫化物/二维石墨烯的三

元复合材料的传感研究报道较少,可以预见这种大表面积的三元材料可能会带来传感性能的提高,从而为气体传感材料带来更多的选择.利用金属氧化物修饰不同结构石墨烯的复合材料的气体传感特性研究也存在一定的挑战,如何在多孔石墨烯或者纳米带状石墨烯材料上生长形状单一,分散均匀的金属氧化物,同时保证不同结构石墨烯和金属氧化物形成的复合材料在气体传感中具有协同增效的效果将成为今后一段时间具有挑战性的课题之一.

发展人工嗅觉——“电子鼻”,不断拓展复合材料气敏传感的适用范围与领域,一直是广大气体传感研究者的心愿.因此,通过设计和优化金属氧化物/石墨烯复合材料的结构,提高其传感性能,必将促进金属氧化物/石墨烯复合材料的气敏传感检测延伸到医疗、食品卫生、环境监测、国土安全等各个领域.

参考文献

- Li L, Liu M M, He S J, et al. Freestanding 3D mesoporous Co_3O_4 @carbon foam nanostructures for ethanol gas sensing. *Anal Chem*, 2014, 86: 7996–8002
- Li L, He S, Liu M, et al. Three-dimensional mesoporous graphene aerogel-supported SnO_2 nanocrystals for high-performance NO_2 gas sensing at low temperature. *Anal Chem*, 2015, 87: 1638–1645
- Li L, Zhang C, Chen W. Fabrication of SnO_2 - SnO nanocomposites with p-n heterojunctions for the low-temperature sensing of NO_2 gas. *Nanoscale*, 2015, 7: 12133–12142
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Chen D, Tang L, Li J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3157–3180
- Chen D, Zhang H, Liu Y, et al. Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1362–1387
- Zhang H, Lv X, Li Y, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano*, 2010, 4: 380–386
- Wang H, Feng H, Li J. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage. *Small*, 2014, 10: 2165–2181
- Ratinac K R, Yang W, Ringer S P, et al. Toward ubiquitous environmental gas sensors-capitalizing on the promise of graphene. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1167–1176
- Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 652–655
- Cui S M, Mao S, Lu G H, et al. Graphene coupled with nanocrystals: Opportunities and challenges for energy and sensing applications. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2441–2454
- 吕鹏, 冯奕钰, 张学全, 等. 功能化石墨烯的应用研究新进展. *中国科学: 技术科学*, 2010, 40: 1247–1256
- Forbeaux I, Themlin J M, Debever J M. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys Rev B*, 1998, 58: 16396–16406
- Wintterlin J, Bocquet M L. Graphene on metal surfaces. *Surf Sci*, 2009, 603: 1841–1852
- Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339–1339
- Brodie B C. On the atomic weight of graphite. *Phil Trans R Soc Lond*, 1859, 149: 249–259
- Poh H L, Sanek F, Ambrosi A, et al. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, 2012, 4: 3515–3522
- 徐秀娟, 秦金贵, 李振. 石墨烯研究进展. *化学进展*, 2009, 21: 2559–2567
- Feng H, Cheng R, Zhao X, et al. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide. *Nat Commun*, 2013, 4: 1539

- 20 Du Z Z, Ai W, Zhao J F, et al. Synthesis and characterization of amphiphilic graphene. *Sci China Tech Sci*, 2014, 57: 244–248
- 21 He S, Chen W. 3D graphene nanomaterials for binder-free supercapacitors: scientific design for enhanced performance. *Nanoscale*, 2015, 7: 6957–6990
- 22 Li C, Shi G. Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 2012, 4: 5549–5563
- 23 Luo B, Zhi L. J. Design and construction of three dimensional graphene-based composites for lithium ion battery applications. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 456–477
- 24 Mao S, Lu G, Chen J. Three-dimensional graphene-based composites for energy applications. *Nanoscale*, 2015, 7: 6924–6943
- 25 Yavari F, Chen Z, Thomas A V, et al. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network. *Sci Rep*, 2011, 1: 166
- 26 Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, 2010, 4: 4324–4330
- 27 Xu P T, Yang J X, Wang K S, et al. Porous graphene: Properties, preparation, and potential applications. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 2948–2955
- 28 Yuan W J, Chen J, Shi G Q. Nanoporous graphene materials. *Mater Today*, 2014, 17: 77–85
- 29 Kuhn P, Forget A, Su D, et al. From microporous regular frameworks to mesoporous materials with ultrahigh surface area: Dynamic reorganization of porous polymer networks. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13333–13337
- 30 Zhao Y, Hu C G, Song L, et al. Functional graphene nanomesh foam. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1913–1918
- 31 Fasoli A, Colli A, Lombardo A, et al. Fabrication of graphene nanoribbons via nanowire lithography. *Phys Status Solidi B-Basic Solid State*, 2009, 246: 2514–2517
- 32 Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009, 458: 872–876
- 33 Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 2010, 466: 470–473
- 34 Chen L, Du R, Zhu J, et al. Three-dimensional nitrogen-doped graphene nanoribbons aerogel as a highly efficient catalyst for the oxygen reduction reaction. *Small*, 2015, 11: 1423–1429
- 35 Chen Z, Pan D, Li Z, et al. Recent advances in tin dioxide materials: Some developments in thin films, nanowires, and nanorods. *Chem Rev*, 2014, 114: 7442–7486
- 36 Wang H K, Rogach A L. Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent advances in design, synthesis, and applications. *Chem Mater*, 2014, 26: 123–133
- 37 Lee J H, Katoch A, Choi S W, et al. Extraordinary improvement of gas-sensing performances in SnO₂ nanofibers due to creation of local p-n heterojunctions by loading reduced graphene oxide nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3101–3109
- 38 Zhang H, Feng J C, Fei T, et al. SnO₂ nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO₂ sensing at low operating temperature. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 190: 472–478
- 39 Neri G, Leonardi S G, Latino M, et al. Sensing behavior of SnO₂/reduced graphene oxide nanocomposites toward NO₂. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 179: 61–68
- 40 Meng F L, Li H H, Kong L T, et al. Parts per billion-level detection of benzene using SnO₂/graphene nanocomposite composed of sub-6 nm SnO₂ nanoparticles. *Anal Chim Acta*, 2012, 736: 100–107
- 41 Ding S, Luan D, Boey F Y, et al. SnO₂ nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium storage properties. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47: 7155–7157
- 42 Zhang Z Y, Zou R J, Song G S, et al. Highly aligned SnO₂ nanorods on graphene sheets for gas sensors. *J Mater Chem*, 2011, 21: 17360–17365
- 43 Cai D P, Yang T, Liu B, et al. A nanocomposite of tin dioxide octahedral nanocrystals exposed to high-energy facets anchored onto graphene sheets for high performance lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13990–13995
- 44 Cai D P, Yang T, Wang D D, et al. Tin dioxide dodecahedral nanocrystals anchored on graphene sheets with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2015, 159: 46–51
- 45 Liu X, Cui J S, Sun J B, et al. 3D graphene aerogel-supported SnO₂ nanoparticles for efficient detection of NO₂. *RSC Adv*, 2014, 4: 22601–22605
- 46 Xu F, Lu Y, Sun L, et al. A novel ZnO nanostructure: Rhombus-shaped ZnO nanorod array. *Chem Commun (Camb)*, 2010, 46: 3191–3193
- 47 Cuong T V, Pham V H, Chung J S, et al. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor. *Mater Lett*, 2010, 64: 2479–2482
- 48 Yi J, Lee J M, Park W I. Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sensor*

- Actuat B-Chem, 2011, 155: 264–269
- 49 Liu X, Sun J, Zhang X. Novel 3D graphene aerogel-ZnO composites as efficient detection for NO₂ at room temperature. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 211: 220–226
- 50 Deng S, Tjoa V, Fan H M, et al. Reduced graphene oxide conjugated Cu₂O nanowire mesocrystals for high-performance NO₂ gas sensor. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4905–4917
- 51 Chen Y, Song B, Tang X, et al. One-step synthesis of hollow porous Fe₃O₄ beads-reduced graphene oxide composites with superior battery performance. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17656
- 52 Huang K, Li Y H, Lin S, et al. One-step synthesis of reduced graphene oxide-CeO₂ nanocubes composites with enhanced photocatalytic activity. *Mater Lett*, 2014, 124: 223–226
- 53 Yang S, Gao L. Controlled synthesis and self-assembly of CeO₂ nanocubes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9330–9331
- 54 Chen N, Li X G, Wang X Y, et al. Enhanced room temperature sensing of Co₃O₄-intercalated reduced graphene oxide based gas sensors. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 188: 902–908
- 55 Hou J, Wu R, Zhao P, et al. Graphene-TiO₂(B)nanowires composite material: Synthesis, characterization and application in lithium-ion batteries. *Mater Lett*, 2013, 100: 173–176
- 56 Tang Q W, Wang L, Zhu K L, et al. Synthesis and electrochemical properties of H-MoO₃/graphene composite. *Mater Lett*, 2013, 100: 127–129
- 57 An X Q, Yu J C, Wang Y, et al. WO₃ nanorods/graphene nanocomposites for high-efficiency visible-light-driven photocatalysis and NO₂ gas sensing. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8525–8531
- 58 Johra F T, Jung W G. RGO-TiO₂-ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 491: 52–57
- 59 Han S, Jiang J, Huang Y, et al. Hierarchical TiO₂-SnO₂-graphene aerogels for enhanced lithium storage. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 1580–1584
- 60 Zhao J, Shan W, Xia X, et al. SnO₂-CuO/graphene nanocomposites for high performance Li-ion battery anodes. *Sci China Tech Sci*, 2014, 57: 1081–1084
- 61 Wang C, Zhu J, Liang S, et al. Reduced graphene oxide decorated with CuO-ZnO hetero-junctions: Towards high selective gas-sensing property to acetone. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 18635–18643
- 62 Cui S M, Wen Z H, Mattson E C, et al. Indium-doped SnO₂ nanoparticle-graphene nanohybrids: Simple one-pot synthesis and their selective detection of NO₂. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4462–4467
- 63 Yang Y, Tian C G, Sun L, et al. Growth of small sized CeO₂ particles in the interlayers of expanded graphite for high-performance room temperature NO_x gas sensors. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12742–12749
- 64 Yang Y, Tian C, Wang J, et al. Facile synthesis of novel 3D nanoflower-like Cu_xO/multilayer graphene composites for room temperature NO_x gas sensor application. *Nanoscale*, 2014, 6: 7369–7378
- 65 Yuan W, Huang L, Zhou Q, et al. Ultrasensitive and selective nitrogen dioxide sensor based on self-assembled graphene/polymer composite nanofibers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 17003–17008
- 66 Liu S, Yu B, Zhang H, et al. Enhancing NO₂ gas sensing performances at room temperature based on reduced graphene oxide-ZnO nanoparticles hybrids. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 202: 272–278
- 67 Liu S, Wang Z Y, Zhang Y, et al. High performance room temperature NO₂ sensors based on reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotubes-tin oxide nanoparticles hybrids. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 211: 318–324
- 68 Hoa L T, Tien H N, Luan V H, et al. Fabrication of a novel 2D-graphene/2D-NiO nanosheet-based hybrid nanostructure and its use in highly sensitive NO₂ sensors. *Sensor Actuat B-Chem*, 2013, 185: 701–705
- 69 Srivastava S, Jain K, Singh V N, et al. Faster response of NO₂ sensing in graphene-WO₃ nanocomposites. *Nanotechnology*, 2012, 23: 205501
- 70 Ramamoorthy R, Dutta P K, Akbar S A. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *J Mater Sci*, 2003, 38: 4271–4282
- 71 Afzali P, Abdi Y, Arzi E. Directional reduction of graphene oxide sheets using photocatalytic activity of ZnO nanowires for the fabrication of a high sensitive oxygen sensor. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 195: 92–97
- 72 Wang G, Wang Q, Lu W, et al. Photoelectrochemical study on charge transfer properties of TiO₂-B nanowires with an application as humidity sensors. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 22029–22034
- 73 Wang Z, Xiao Y, Cui X, et al. Humidity-sensing properties of urchinlike CuO nanostructures modified by reduced graphene oxide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 3888–3895

- 74 Qi G, Zhang L, Yuan Z. Improved H₂S gas sensing properties of ZnO nanorods decorated by a several nm ZnS thin layer. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 13434–13439
- 75 Xu Z, Duan G, Li Y, et al. CuO-ZnO micro/nanoporous array-film-based chemosensors: New sensing properties to H₂S. *Chemistry*, 2014, 20: 6040–6046
- 76 Choi S J, Jang B H, Lee S J, et al. Selective detection of acetone and hydrogen sulfide for the diagnosis of diabetes and halitosis using SnO₂ nanofibers functionalized with reduced graphene oxide nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 2588–2597
- 77 Choi S J, Fuchs F, Demadrille R, et al. Fast responding exhaled-breath sensors using WO₃ hemitubes functionalized by graphene-based electronic sensitizers for diagnosis of diseases. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 9061–9070
- 78 Zhou L, Shen F, Tian X, et al. Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity. *Nanoscale*, 2013, 5: 1564–1569
- 79 Ye Z B, Jiang Y D, Tai H L, et al. The investigation of reduced graphene oxide@ SnO₂-polyaniline composite thin films for ammonia detection at room temperature. *J Mater Sci-Mater El*, 2015, 26: 833–841
- 80 Meng H, Yang W, Ding K, et al. Cu₂O nanorods modified by reduced graphene oxide for NH₃ sensing at room temperature. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1174–1181
- 81 Singh G, Choudhary A, Haranath D, et al. ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature. *Carbon*, 2012, 50: 385–394
- 82 Lin Q Q, Li Y, Yang M J. Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature. *Sensor Actuat B-Chem*, 2012, 173: 139–147
- 83 Esfandiar A, Ghasemi S, Irajizad A, et al. The decoration of TiO₂/reduced graphene oxide by Pd and Pt nanoparticles for hydrogen gas sensing. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 15423–15432
- 84 Anand K, Singh O, Singh M P, et al. Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 195: 409–415
- 85 Dutta D, Hazra S K, Das J, et al. Studies on p-TiO₂/n-graphene heterojunction for hydrogen detection. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 212: 84–92
- 86 Esfandiar A, Irajizad A, Akhavan O, et al. Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 8169–8179
- 87 Russo P A, Donato N, Leonardi S G, et al. Room-temperature hydrogen sensing with heteronanostructures based on reduced graphene oxide and tin oxide. *Angew Chem-Int Edit*, 2012, 51: 11053–11057
- 88 Zhou X, Lee S, Xu Z, et al. Recent progress on the development of chemosensors for gases. *Chem Rev*, 2015, 115: 7944–8000
- 89 Huang Q, Zeng D, Li H, et al. Room temperature formaldehyde sensors with enhanced performance, fast response and recovery based on zinc oxide quantum dots/graphene nanocomposites. *Nanoscale*, 2012, 4: 5651–5658
- 90 Qin J W, Cao M H, Li N, et al. Graphene-wrapped WO₃ nanoparticles with improved performances in electrical conductivity and gas sensing properties. *J Mater Chem*, 2011, 21: 17167–17174
- 91 Chu X, Hu T, Gao F, et al. Gas sensing properties of graphene-WO₃ composites prepared by hydrothermal method. *Mater Sci Eng B*, 2015, 193: 97–104
- 92 Xu S, Sun F, Yang S, et al. Fabrication of SnO₂-reduced graphite oxide monolayer-ordered porous film gas sensor with tunable sensitivity through ultra-violet light irradiation. *Sci Rep*, 2015, 5: 8939
- 93 Chang Y H, Yao Y F, Wang B, et al. Reduced graphene oxide mediated SnO₂ nanocrystals for enhanced gas-sensing properties. *J Mater Sci Technol*, 2013, 29: 157–160
- 94 Singkammo S, Wisitsoraat A, Sriprachubwong C, et al. Electrolytically exfoliated graphene-loaded flame-made Ni-doped SnO₂ composite film for acetone sensing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3077–3092
- 95 Choi S J, Ryu W H, Kim S J, et al. Bi-functional co-sensitization of graphene oxide sheets and Ir nanoparticles on p-type Co₃O₄ nanofibers for selective acetone detection. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 7160–7167
- 96 Liang S, Zhu J, Wang C, et al. Fabrication of α -Fe₂O₃@graphene nanostructures for enhanced gas-sensing property to ethanol *Appl Surf Sci*, 2014, 292: 278–284
- 97 Song N, Fan H, Tian H. PVP assisted in situ synthesis of functionalized graphene/ZnO (FGZnO)nanohybrids with enhanced gas-sensing property. *J Mater Sci*, 2014, 50: 2229–2238
- 98 Uddin A S M I, Chung G S. Synthesis of highly dispersed ZnO nanoparticles on graphene surface and their acetylene sensing properties. *Sensor Actuat B-Chem*, 2014, 205: 338–344
- 99 Iftekhhar Uddin A S M, Phan D T, Chung G S. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 207: 362–369

Recent progress on the development of metal oxides/graphene composites for gas sensing

LI Lei^{1,2} & CHEN Wei¹

¹ State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

² College of Electrical and Electronic Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

Semiconductor metal oxides, a type of important sensing materials used extensively in the field of gas sensing, have excellent electrochemical, catalytic and impedance alternating properties, which make them suitable for sensing all kinds of oxidation and reduction gases. Meanwhile, graphene, a kind of unique two-dimensional and single-atom thick carbon material with sp^2 bonded carbon atoms, shows excellent physical-chemical properties and attracts increasing attention in recent years. Great attention has been focused on the application of metal oxide/graphene hybrids in the field of gas sensing by taking advantages of the excellent gas sensing properties of metal oxides and the unique electrical, mechanical and thermal properties of graphene. This review summarizes the applications of different morphologies of metal oxides hybridized with different structured graphene composites in gas sensing field. Here, gas sensing properties of different metal oxide/graphene hybrids for the same target gas and the latest research progress of metal oxide/graphene hybrid materials are also highlighted. Finally, a brief conclusion and an outlook on the application of metal oxide/graphene composites in the field of gas sensing are discussed.

gas sensing, gas sensor, metal oxides, graphene, hybrid materials

doi: 10.1360/N092015-00220