

还原温度对氧化石墨烯结构及室温下 H<sub>2</sub> 敏感性能的影响

陈浩 彭同江 刘波 孙红娟 雷德会

Effect of reduction temperature on structure and hydrogen sensitivity of graphene oxides at room temperature

Chen Hao Peng Tong-Jiang Liu Bo Sun Hong-Juan Lei De-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 080701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.080701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.080701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I8>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 <sup>87</sup>Rb 原子的大失谐光晶格的设计与操控

[Design and control of large-detuned optical lattice based on <sup>87</sup>Rb atoms](#)

物理学报.2017, 66(1): 010701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.010701>

基于本征荧光的生物气溶胶测量激光雷达性能

[Research and analysis on lidar performance with intrinsic fluorescence biological aerosol measurements](#)

物理学报.2016, 65(20): 200701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.200701>

双层 h-BN/Graphene 结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究

[First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene](#)

物理学报.2016, 65(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136101>

多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟

[Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene](#)

物理学报.2016, 65(11): 116101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116101>

一种以压力一维均匀分布为特征的长条形对顶压砧

[A strip anvil apparatus with linear uniform pressure distribution](#)

物理学报.2016, 65(10): 100701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.100701>

# 还原温度对氧化石墨烯结构及室温下H<sub>2</sub>敏感性能的影响\*

陈浩<sup>1)2)</sup> 彭同江<sup>2)3)†</sup> 刘波<sup>2)</sup> 孙红娟<sup>2)‡</sup> 雷德会<sup>1)2)</sup>

1)(西南科技大学理学院, 绵阳 621010)

2)(西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010)

3)(西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

(2016年10月10日收到; 2016年12月12日收到修改稿)

以氧化石墨烯凝胶制备的氧化石墨烯(GO)溶胶为前驱体, 在100—350 °C温度下还原获得不同还原程度的还原氧化石墨烯(rGO)样品, 并采用旋涂工艺制备还原氧化石墨烯气敏薄膜元件. 采用X射线衍射、拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱和气敏测试等手段研究还原温度对样品结构、官能团和气敏性能的影响. 结果表明: 经热还原处理的氧化石墨烯结构向较为有序的一类石墨结构转变, 还原温度为200 °C时, 样品处于GO向rGO转变的过渡阶段, 还原温度达到250 °C时, 则表现出还原氧化石墨烯特性; 无序程度随还原温度的升高先由0.85增大至1.59, 随后减小至1.41, 总体呈现增加趋势; 氧化石墨烯表面含氧官能团随还原温度的升高逐渐热解失去, 不同含氧官能团的失去温度范围不同; 热还原氧化石墨烯具有优异的室温H<sub>2</sub>敏感性能, 随着还原温度的升高, 元件灵敏度逐渐减小, 响应-恢复时间逐渐增大, 最佳灵敏度为88.56%, 响应时间为30 s.

**关键词:** 还原温度, 氧化石墨烯, 室温, H<sub>2</sub>敏感性能

**PACS:** 07.05.Fb, 61.48.Gh, 81.05.ue

**DOI:** 10.7498/aps.66.080701

## 1 引言

气体传感器作为一种能够识别气体成分、含量的装置, 在环境检测、劳动安全及工业生产等领域都有广泛的应用前景. 气敏材料是决定气体传感器性能优劣的关键部分, 目前气敏材料多采用半导体金属氧化物, 如SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>等, 但是这类气体传感器工作温度一般在200 °C左右, 对于高浓度氢气、甲烷等易燃易爆气体的检测存在严重安全隐患<sup>[1-4]</sup>. 研究可在室温下检测易燃易爆气体的传感器具有重要的意义.

石墨烯作为继碳纳米管之后的又一种新型碳材料, 完美的二维晶体结构、单个原子层厚度以及超强的导电性<sup>[5]</sup>, 使其能够达到检测单个气体

分子的水平<sup>[6]</sup>. 研究发现氧化石墨烯(graphene oxide, GO)也具有优异的气敏性能<sup>[7,8]</sup>, 这是因为GO是石墨烯的一类重要衍生物, 具备和石墨烯类似的性质, 且表面含有羟基、羧基、环氧基及羰基等含氧官能团<sup>[9]</sup>. GO表面含氧官能团的种类和数量对其气敏性能尤其是选择性起决定性作用, 理论计算表明<sup>[10-12]</sup>, H<sub>2</sub>O分子与GO中羟基(C—OH)和环氧基(C—O—C)官能团以氢键形式结合, 吸附能分别为0.259和0.201 eV; NH<sub>3</sub>分子与羟基(C—OH)吸附能达到0.529 eV, 与双羟基(C—OH—HO—C)吸附能为0.603或0.840 eV, 电荷转移量为0.073e—0.136e (*e*为电子电量); GO表面的羟基(C—OH)对NO<sub>2</sub>气体分子具有很好的选择性. 为了提高传感器灵敏度, 缩短响应恢复时间, 常采用贵金属(Pt, Pd)对石墨烯、GO进行修

\* 国家自然科学基金(批准号: U1630132, 41272051)和西南科技大学研究生创新基金(批准号: 15ycx074)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [tjpeng@swust.edu.cn](mailto:tjpeng@swust.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [sunhongjuan@swust.edu.cn](mailto:sunhongjuan@swust.edu.cn)

饰处理. Chu等<sup>[13]</sup>报道了Pt修饰石墨烯的H<sub>2</sub>敏感性能,当沉积Pt膜的厚度为5 nm,工作温度为175 °C时,可检测1% (体积分数)的H<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>)环境. Pandey等<sup>[14]</sup>报道了Pd修饰的还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)氢气传感器,在体积分数为 $5 \times 10^{-5}$ 的H<sub>2</sub>环境中,分别探讨了测试温度为30, 50, 75 °C时传感器的气敏性能. 结果表明,随着测试温度升高,响应时间可从1000 s (30 °C时)缩短至700 s (75 °C时). Anand等<sup>[15]</sup>制备了石墨烯/ZnO复合材料的氢气传感器,发现石墨烯质量分数为1.2%时气敏性能最佳,在体积分数为 $2 \times 10^{-4}$ 的H<sub>2</sub>环境中,测试温度为150 °C时,响应时间为22 s,恢复时间为90 s,灵敏度达3.5%. 可以发现,上述报道的气体传感器工作温度偏高,需要增加加热单元,且需通过与贵金属复合,增加了生产成本,这使其应用受到一定限制.

近来的一些研究表明,对GO进行热还原处理可以实现气体传感器在室温下工作<sup>[16,17]</sup>. Lu等<sup>[18]</sup>在氮气气氛下,采用一步(直接加热至200 °C)和多步(100, 200, 300 °C)加热方式,制得不同还原程度的rGO并测试其气敏性能. rGO表现出p型半导体的性质,在室温下对低浓度NO<sub>2</sub> ( $2 \times 10^{-6}$ )和NH<sub>3</sub> (1%)有很好的响应. 热还原法是一种常见且简单的还原方法,关于其中还原温度对所制备rGO的H<sub>2</sub>敏感性能影响的相关文献报道尚不多见,氧化石墨烯的还原程度对H<sub>2</sub>气敏性能的影响规律有待进一步深入研究.

本文采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯凝胶,将其超声分散制备氧化石墨烯溶胶,再以氧化石墨烯溶胶为前驱体,在空气气氛中不同温度条件下焙烧处理制备得到不同还原程度的系列还原氧化石墨烯. 采用X射线衍射仪、拉曼光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪和气敏元件测试仪对样品结构、官能团和气敏性能进行测试,以揭示还原温度对rGO的结构、含氧官能团及气敏性能的影响和内在规律.

## 2 实验

### 2.1 原料及试剂

原料:天然鳞片石墨(平度石墨制品厂,含碳质量分数90%—99.9%,200目);Ag-Pd平面叉指电极(interdigital electrode, IDE)(北京艾立特公司,13.4 mm × 7.0 mm,最小宽度0.2 mm).

试剂:高锰酸钾和浓硫酸(分析纯);双氧水(质量分数30%);盐酸(质量分数36.0%);超纯水(电导率大于10 MΩ·cm).

### 2.2 样品制备

GO水相分散液的制备:采用改进的Hummers法制备氧化石墨<sup>[19]</sup>,称取0.3 g制备好的氧化石墨加入装有100 mL, pH = 11氨水溶液的烧杯中,超声处理2 h,洗涤和离心后,得到质量浓度为3 g/L的GO水相分散液.

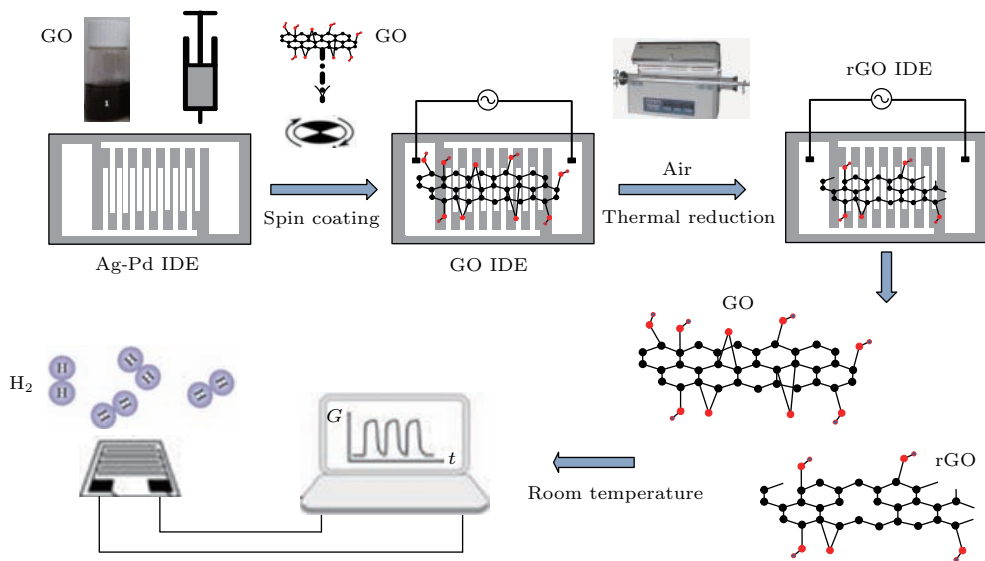


图1 (网刊彩色) rGO气敏元件制备过程

Fig. 1. (color online) Preparation process of the rGO gas sensor.

rGO薄膜的制备: 采用移液器取 50  $\mu\text{L}$ , 3 g/L GO 水相分散液涂覆在 Ag-Pd 平面叉指电极上浸润 1 min, 调节匀胶机分别以 500, 800, 1600 r/min 转速旋转 2 min, 制备得到均匀且连续的 GO 薄膜, 再将涂覆 GO 的 Ag-Pd 平面叉指电极置于管式炉中, 在空气气氛中于不同焙烧温度 (100, 150, 200, 250, 300, 350  $^{\circ}\text{C}$ ) 下热处理 60 min, 在 Ag-Pd 平面叉指电极上获得不同焙烧温度下还原处理的 rGO 薄膜, 分别将样品标记为 rGO- $T$ , 其中  $T$  为还原温度. 主要制备过程如图 1 所示.

rGO 薄膜气敏元件的制备: 将不同焙烧温度下还原处理得到的 rGO 薄膜覆盖的 Ag-Pd 平面叉指电极的两端焊接引线, 制成 rGO 薄膜气敏元件, 编号如上所述.

### 2.3 样品表征

X 射线衍射 (XRD) 分析采用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 发射狭缝 (DS) 为  $0.5^{\circ}$ , 防散射狭缝 (SS) 为  $0.04^{\circ}$ , 接收狭缝 (AAS) 为 5.5 nm, 扫描范围为  $3^{\circ}$ — $80^{\circ}$ ; 傅里叶变换-红外 (FT-IR) 光谱分析采用美国尼高力公司生产的 Nicolet-5700 型红外光谱仪, 扫描范围为  $4000$ — $400\text{ cm}^{-1}$ , KBr 压片法制样; 拉曼光谱分析采用英国雷尼绍公司生产的 InVir 型激光拉曼光谱仪.

阻温特性 (电阻-温度曲线) 测试步骤: 将 GO 及不同还原温度的 rGO- $T$  气敏元件放置在加热板上, 设置最高加热温度为  $80^{\circ}\text{C}$ . 在升温 and 降温过程中, 每隔  $5^{\circ}\text{C}$  依次记录气敏元件的电阻值, 测试 3 次.

气敏性能测试采用郑州炜盛仪器公司生产的 WS-30A 型气敏元件测试仪, 测试通道数为 30 路, 采集速度为  $1\text{ s}^{-1}$ , 测试电压为 5 V DC (直流), 系统综合误差小于  $\pm 1\%$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构变化

图 2 为 GO 和不同还原温度 rGO- $T$  ( $T = 100, 150, 200, 250, 300, 350^{\circ}\text{C}$ ) 的 XRD 图谱. 可以看出, 当还原温度  $\leq 150^{\circ}\text{C}$  时, 仅在  $11^{\circ}$  附近出现氧化石墨烯的衍射峰, 且随还原处理温度的升高 (60, 100, 150  $^{\circ}\text{C}$ ), 最大底面间距逐渐减小 (8.527,

8.443, 8.000  $\text{\AA}$ ,  $1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm}$ ); 当还原温度为  $200^{\circ}\text{C}$  时, 同时出现了氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的衍射峰; 当还原温度  $\geq 250^{\circ}\text{C}$  时, 仅出现还原氧化石墨烯的衍射峰, 且随着还原温度的升高 (250, 300, 350  $^{\circ}\text{C}$ ), 最大底面间距逐渐减小 (3.815, 3.769, 3.760  $\text{\AA}$ ).

综上所述, 在空气气氛下, 随着还原温度的升高, 形成的还原氧化石墨烯薄膜结构向较为有序的一类石墨结构 ( $d_{001} = 0.335\text{ nm}$ ,  $2\theta = 26^{\circ}$ ) 转变.

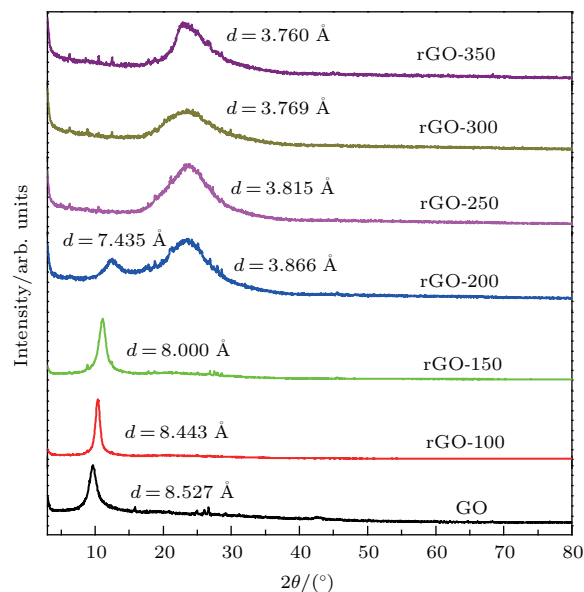


图 2 (网刊彩色) GO 和不同还原温度 rGO- $T$  的 XRD 图谱  
Fig. 2. (color online) XRD patterns of GO and rGO- $T$  samples.

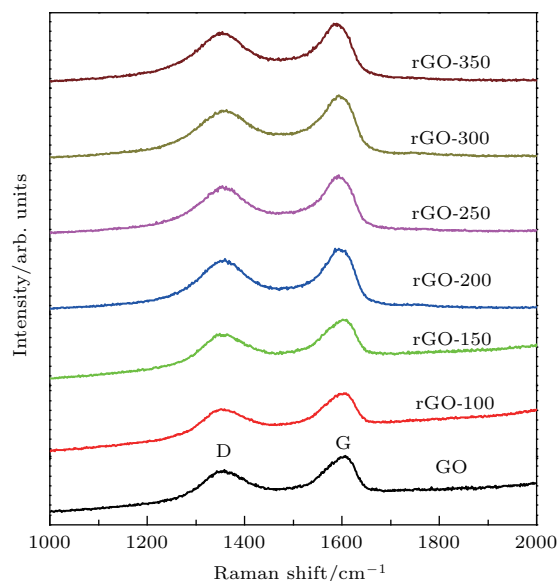


图 3 (网刊彩色) GO 和不同还原温度 rGO- $T$  的拉曼光谱  
Fig. 3. (color online) Raman spectra of GO and rGO- $T$  samples.

还原温度为 200 °C 时, 薄膜结构处于 GO 向 rGO 转变的过渡阶段, 还原温度为 250 °C 时, 则表现出还原氧化石墨烯的特性.

图 3 为 GO 和不同还原温度 rGO- $T$  ( $T = 100, 150, 200, 250, 300, 350$  °C) 的拉曼光谱. 从图中可以看出, 各样品都有两个类似的特征峰, 即在  $1350\text{ cm}^{-1}$  附近由缺陷引起的 D 峰和  $1597\text{ cm}^{-1}$  处由  $E_{2g}$  振动产生的 G 峰. 通常, D 峰和 G 峰的积分面积之比 ( $I_D/I_G$ ) 可用来表征结构的缺陷和有序

程度,  $I_D/I_G$  值越大, 结构的缺陷越多、无序度越大<sup>[20]</sup>.

表 1 为采用 Lorentz 法对样品的 D 峰和 G 峰进行拟合后获得的参数. 可以看出, 当还原温度  $\leq 150$  °C 时, 随着还原处理温度的升高 (60, 100, 150 °C),  $I_D/I_G$  值从 1.09 增大至 1.24; 当还原温度为 200 °C 时,  $I_D/I_G$  达到最大值 1.59; 当还原温度  $\geq 250$  °C 时, 随着还原处理温度的升高 (250, 300, 350 °C),  $I_D/I_G$  值从 1.57 减小至 1.41.

表 1 GO 和不同还原温度 rGO- $T$  的拉曼谱图参数

Table 1. Raman spectral parameters of GO and rGO- $T$  samples.

Sample	D-band		G-band		$I_D/I_G$
	Raman shift/ $\text{cm}^{-1}$	FWHM/ $\text{cm}^{-1}$	Raman shift/ $\text{cm}^{-1}$	FWHM/ $\text{cm}^{-1}$	
GO	1359	105	1595	72	1.09
rGO-100	1357	113	1593	73	1.21
rGO-150	1358	112	1594	72	1.24
rGO-200	1358	152	1592	71	1.59
rGO-250	1358	148	1590	71	1.57
rGO-300	1360	164	1593	76	1.55
rGO-350	1357	128	1585	70	1.41

注: FWHM 为谱峰半峰全宽.

出现这种结果的主要原因是低温时还原能力较弱, 大部分含氧官能团还没有去除, 缺陷较少, 因而具有较小的  $I_D/I_G$  值; 当温度升高至 200 °C 及以上时, 还原能力变强, 含氧官能团大量热解脱去, 并将所结合的部分碳原子带走, 形成缺陷,  $I_D/I_G$  值逐渐增大. 但当 GO 还原程度增加时, 石墨烯片层之间易堆叠成较为有序的结构, 因而出现  $I_D/I_G$  值减小的趋势<sup>[21,22]</sup>.

### 3.2 含氧官能团变化

图 4 为 GO 和不同还原温度 rGO- $T$  ( $T = 100, 150, 200, 250, 300, 350$  °C) 的 FT-IR 光谱. 可以看出, GO 结构中含有羟基、环氧基、羧基等含氧官能团, 且随着热还原温度升高, 含氧官能团的数量逐渐减少. 其中,  $1730\text{ cm}^{-1}$  处 C=O 的伸缩振动峰在 250 °C 还原温度时基本消失;  $1630\text{ cm}^{-1}$  处水分子中 C—OH 的弯曲振动峰明显减弱;  $1400\text{ cm}^{-1}$  处羧基中 C—OH 的弯曲振动峰在 250 °C 以上还原温度时减弱更为明显, 但最终并未完全消除;  $1228\text{ cm}^{-1}$  处 C—O—C 伸缩振动峰和  $1048\text{ cm}^{-1}$  处 C—OH 伸缩振动峰在还原温度大于 150 °C 后逐渐消失.

图 4 结果表明 GO 结构中不同含氧官能团失去

的温度范围是有区别的<sup>[23]</sup>, 各含氧官能团吸收峰逐渐减弱, 但并未完全消失. GO 含氧官能团在脱去过程中, 随着温度的升高存在规律变化: 在低温 (100—200 °C) 阶段, 主要脱去 C—OH, 其次是 C—O—C; 在高温 (250—350 °C) 阶段, 主要脱去 C—O—C 和部分 C=O.

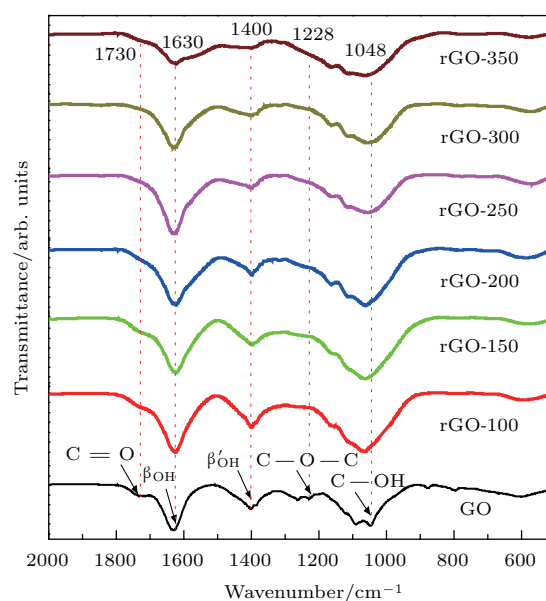


图 4 (网刊彩色) GO 和不同还原温度 rGO- $T$  的 FT-IR 图谱  
Fig. 4. (color online) FT-IR spectra of GO and rGO- $T$  samples.

### 3.3 热分析

图5为GO的TG-DTA曲线. 可以看出, 样品的失重可分为五个阶段: 第一阶段为室温至100 °C, 在DTA曲线上60 °C处有一明显的吸热谷, 对应TG曲线上产生质量损失的阶段, 失重率为14%, 这是由于样品失去未直接连接含氧官能团的吸附水分子; 第二阶段为100—165 °C, 失重率为4.5%, 主要是样品失去与含氧官能团直接以氢键连接的水分子; 第三阶段为165—250 °C, 失重率为22%, 这是因为部分含氧官能团热分解, 主要是C—OH, 其次是C—O—C; 第四阶段为250—450 °C, 失重率为5.7%, 主要是C—O—C和部分C=O的热分解; 第五阶段为450—620 °C, 失重率为54%, 在DTA曲线上560 °C处出现一个强而尖锐的放热峰, 这是由样品的碳骨架燃烧分解所致. 结果表明样品在100—350 °C还原温度下可失去以氢键结合的水分子和含氧官能团, 还原温度高于450 °C时样品发生燃烧.

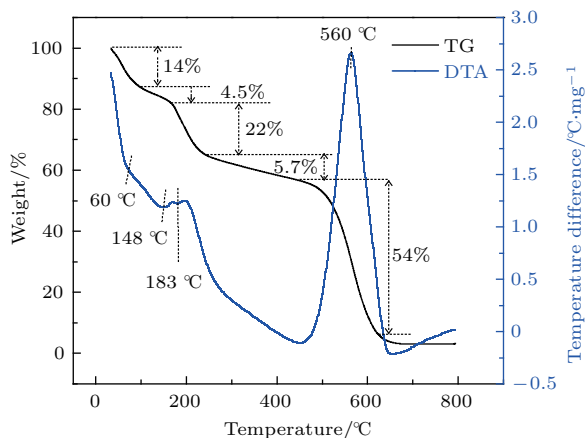


图5 (网刊彩色) 氧化石墨烯样品的TG-DTA曲线

Fig. 5. (color online) TG-DTA curves of GO sample.

### 3.4 元件伏安特性

图6为GO和不同热还原温度rGO- $T$  ( $T = 100, 150, 200, 250, 300, 350$  °C) 的电流-电压( $I$ - $V$ )特性曲线. 可以看出, 所有样品的 $I$ - $V$ 特性曲线

均呈现良好的线性关系, 相关系数分别为0.9988, 0.9987, 0.9980, 0.9993, 0.9991, 0.9971和0.9979.

此外, 也可以通过 $I$ - $V$ 特性曲线来判断电接触类型, 元件的电流-电压满足良好的线性关系, 说明接触面的电阻值远小于半导体本身的电阻, 因此可以判断叉指电极和GO薄膜的电接触类型为典型的欧姆接触.

### 3.5 元件阻温特性

图7为GO和不同热还原温度rGO- $T$  ( $T = 100, 150, 200, 250, 300, 350$  °C) 的电阻-温度曲线. 可以看出, 当还原温度 $\leq 150$  °C时, GO, rGO-100和rGO-150的阻值随着测试温度的升高而逐渐增大; 当还原温度为200 °C时, rGO-200的阻值随着测试温度的升高变化不明显, 总体呈现减小趋势; 当还原温度 $\geq 250$  °C, rGO-250, rGO-300和rGO-350的阻值随着测试温度的升高而逐渐减小.

对于GO样品, 因结构中含有含氧官能团而具有良好的亲水性能<sup>[24]</sup>, 并在石墨烯片之间吸附水分子层, 含氧官能团C—OH、羧基中的羟基水解出 $H^+$ 并进入水分子层. 因此, 样品的电导率是氧化石墨结构层的电导和层间域中含 $H^+$ 水分子膜电导的共同作用. 室温下测试时样品吸附空气中大量的水分子, 导电性好, 电阻小<sup>[25]</sup>, 随着测试温度升高, GO会脱去吸附的水分子, 导电能力减弱, 电阻增大. 这说明rGO-100和rGO-150未被还原或还原程度极低, 仍表现出GO的阻温特性. 样品rGO-200的电阻值略有减小, 相比之下变化并不明显. 样品rGO-250, rGO-300和rGO-350的电阻值随着测试温度的升高逐渐减小, 表现出负相关的阻温关系, 具有典型的半导体特性<sup>[26]</sup>. 这是因为随着测试温度的升高, 价带中的电子因热激发而获得高能量到达导带, 使得导电能力增强, 电阻值变小<sup>[27]</sup>. 从表2还可以看出, 样品的阻温曲线呈现良好的线性关系, 且随还原温度升高线性相关系数( $R^2$ )增大.

表2 GO和不同还原温度rGO- $T$ 电阻-温度曲线线性相关性

Table 2. The linear regression coefficients of resistance-temperature curves of GO and rGO- $T$  samples.

Sample	GO	rGO-100	rGO-150	rGO-200	rGO-250	rGO-300	rGO-350
$R^2$	0.7750	0.9153	0.8324	0.9106	0.9807	0.9840	0.9881

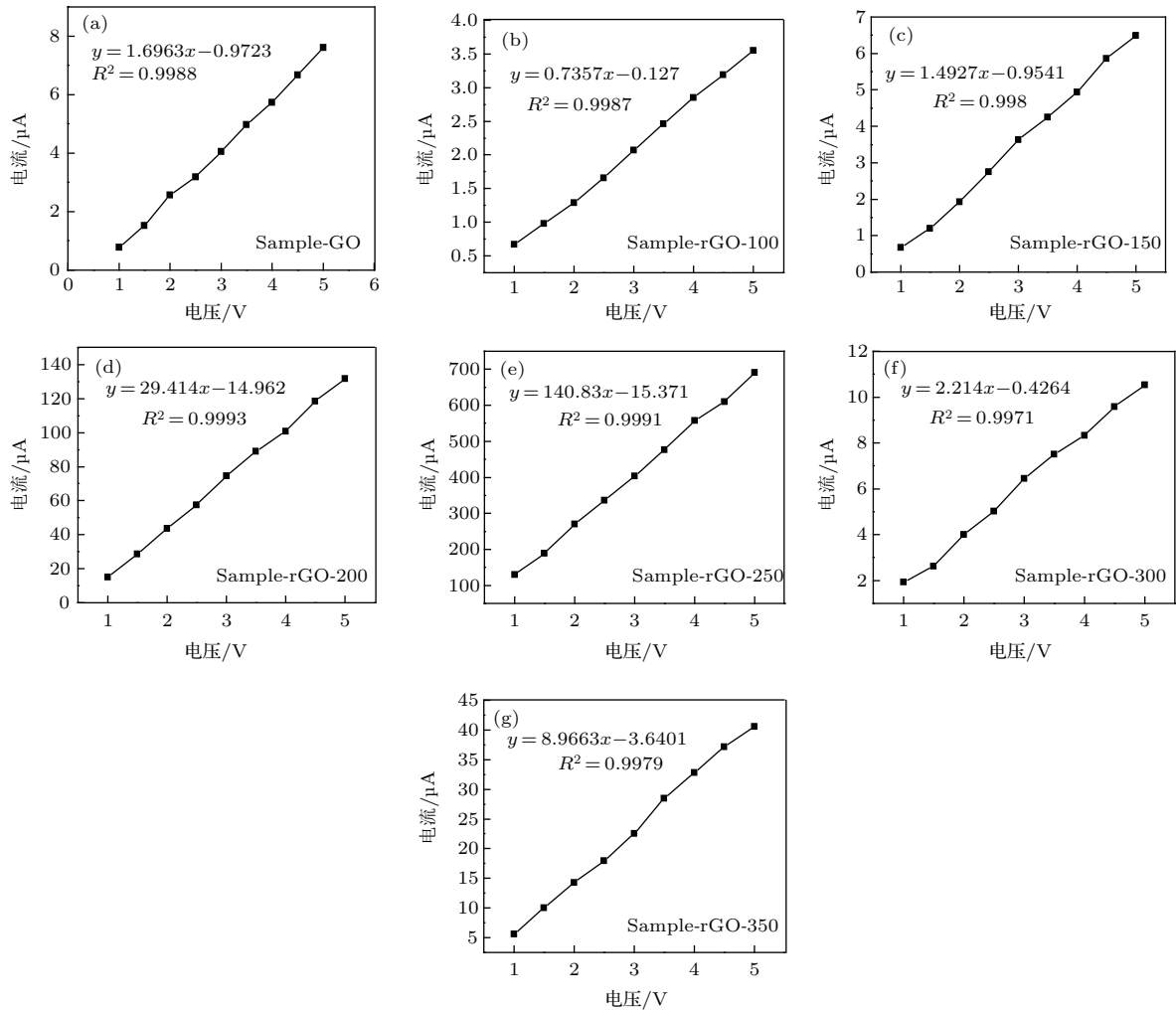


图6 GO和不同还原温度rGO-T的I-V特性曲线

Fig. 6. Voltage-current characteristic curves of GO and rGO-T samples.

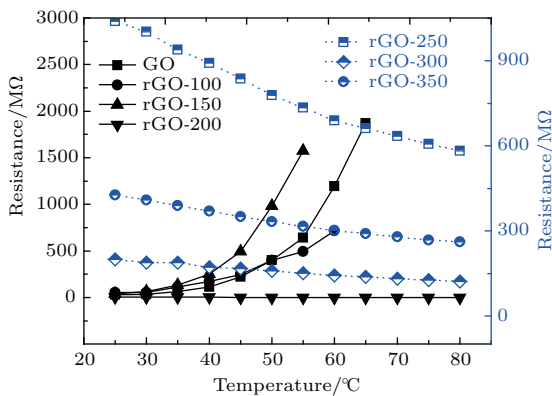


图7 (网刊彩色) GO和不同还原温度rGO-T的电阻-温度曲线  
Fig. 7. (color online) Resistance-temperature curves of GO and rGO-T samples.

### 3.6 气敏性能

#### 3.6.1 静态灵敏度分析

灵敏度定义为  $S = (\Delta R/R) \times 100\%$ , 其中  $R$  为样品在空气环境下稳定时的电阻值,  $\Delta R$  为  $H_2$

气氛下电阻与  $R$  的差值, 气敏性能测试均在室温条件下进行. 图8为不同还原温度rGO-T的灵敏度-浓度曲线. 可以看出, 当还原温度  $\leq 200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品 rGO-100, rGO-150 和 rGO-200 的灵敏度均随  $H_2$  浓度的升高而增加, 且变化规律明显; 当还原温度  $\geq 250\text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品 rGO-250, rGO-300 和 rGO-350 变化规律不明显, 这是因为随着还原温度升高, GO 表面大量的含氧官能团热解消除, 气敏性能有所减弱. 此外, 从图8还可以看出, 在室温测试条件下, 样品 rGO-100 的最大灵敏度可达 88.56%, 具有优异的  $H_2$  敏感性能.

#### 3.6.2 动态响应分析

图9(a)为样品 rGO-150 在  $10^{-4}$  氢气浓度下的响应-恢复动态曲线. 可以看出, rGO-150 在响应过程中样品的阻值呈现上升趋势, 而恢复过程中阻值呈现下降趋势, 且在室温下基本可以恢复至初始状态; 图9(b)为样品 rGO-200 在  $10^{-4}$  氢气浓度下的

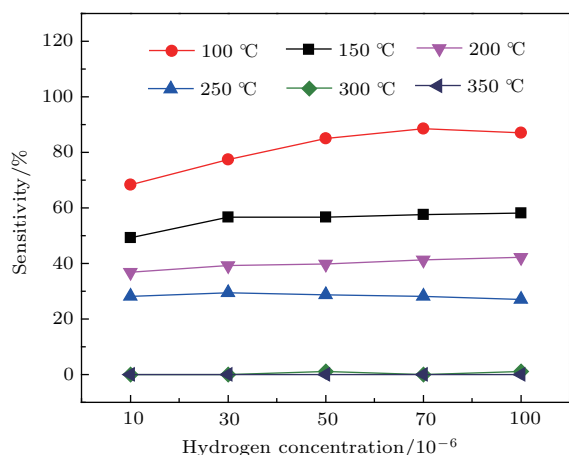


图8 不同还原温度 rGO-T 的灵敏度-浓度曲线

Fig. 8. Sensitivity-concentration curves of rGO-T samples.

动态相应曲线. 在响应过程中, 样品阻值呈现先减小后增大的趋势, 变化较明显; 图9(c)为rGO-350在 $10^{-4}$ 氢气浓度下的响应-恢复动态曲线. 在响应阶段, 样品阻值呈现减小趋势, 但室温下很难恢复至初始状态.

已有研究表明, GO具有典型的半导体性质, 而且在热还原过程中半导体性质会发生改变[28]. 通过吸附气体时材料本身电阻值的变化可以间接判断其半导体类型, 对于n型半导体, 吸附还原性气体分子时, 电子由还原性气体分子传递到半导体, 导致n型半导体的电阻变小; 当吸附氧化性气体分子时, 电子则由半导体表面转移到氧化性气体分子, 导致电阻变大. 对于p型半导体, 结果与之相反.

由图9可以看出, 样品rGO-150表现出典型的p型半导体性质; 样品rGO-200表现出双极型性质, 说明此时空穴和电子同时参与导电. 这是因为还原温度不仅会影响 $sp^2/sp^3$ 的值, 还会影响带隙的态密度[29]. 当还原温度为200 °C时, 样品具有低态密度的施主能级和高态密度的受主能级; 样品rGO-350表现出典型的n型半导体性质, 但室温下很难恢复至初始状态. 这是因为在350 °C还原温度下, GO表面含氧官能团基本完全消除, 主要是缺陷边缘活跃C原子对 $H_2$ 产生吸附, 且难于脱附[30,31]. 此外, 还可以看出样品rGO-350的初始电阻约为40 k $\Omega$ , 说明还原效果很好.

### 3.6.3 响应-恢复时间

图10为不同还原温度的rGO-T样品在室温下 $H_2$ 浓度为 $10^{-4}$ 时的响应和恢复时间. 响应时间可

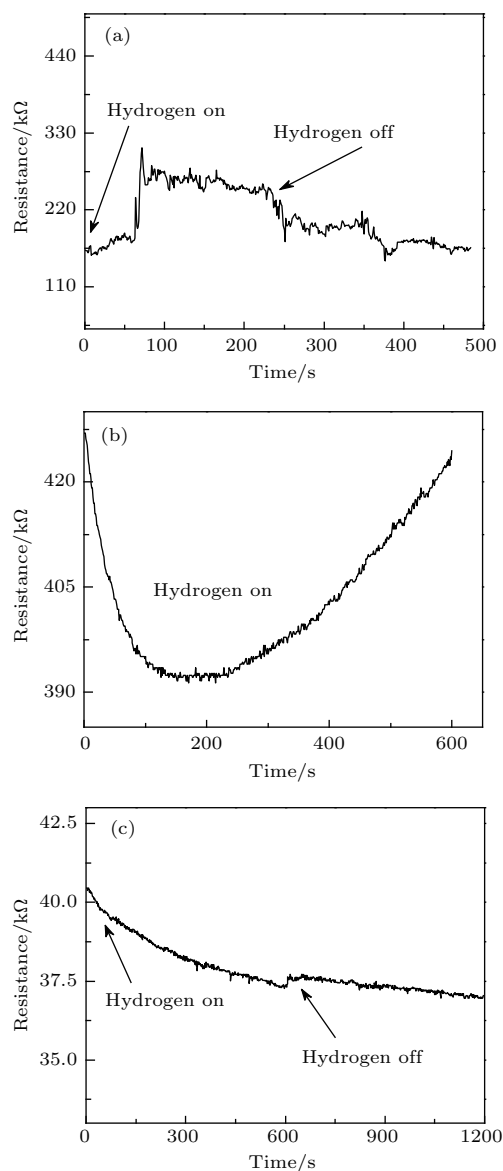


图9 样品在 $10^{-4}$ 氢气浓度下的动态响应-恢复曲线 (a) rGO-150; (b) rGO-200; (c) rGO-350

Fig. 9. Response-recovery curves of samples at the hydrogen concentration of  $10^{-4}$ : (a) rGO-150; (b) rGO-200; (c) rGO-350.

以描述吸附 $H_2$ 分子所需要的时间, 恢复时间则描述脱附 $H_2$ 分子所需要的时间, 通常响应和恢复时间定义为电阻变化值达到 $\Delta R \times 60\%$ 所需的时间. 可以看出, 随着还原温度升高, 样品的响应时间和恢复时间逐渐增大, 响应时间依次约为30, 62, 98, 152, 178, 285 s, 恢复时间依次约为124, 185, 236, 295, 356,  $\infty$  s. 这是因为还原程度较高的氧化石墨烯含氧官能团数量少, 对 $H_2$ 的敏感性降低,  $H_2$ 分子主要以物理吸附的形式与C原子结合, 尤其是还原程度高的样品(rGO-350)很难在室温下恢复至初始状态.



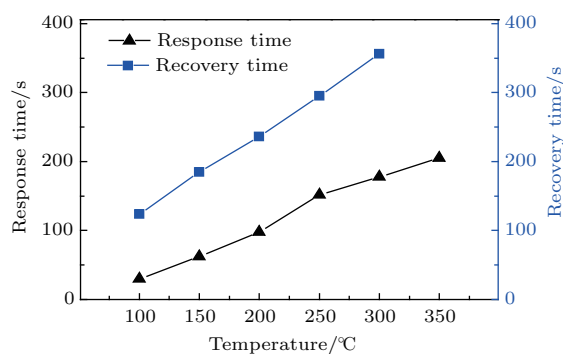


图10 室温下不同还原温度 rGO-T 的响应和恢复时间

Fig. 10. Response and recovery time of GO and rGO-T samples at room temperature.

## 4 结 论

还原温度对氧化石墨烯结构有显著影响. 经热还原处理的氧化石墨烯结构向较为有序的一类石墨结构转变, 还原温度为 200 °C 时为 GO 向 rGO 转变的过渡阶段, 还原温度达到 250 °C 时, 样品表现出还原氧化石墨烯的特性.

还原温度对氧化石墨烯含氧官能团含量有显著影响. 随着还原温度的升高, 氧化石墨烯含氧官能团逐渐热解消失, 在低温阶段 (100—200 °C), 主要脱失 C—OH, 其次是 C—O—C; 在高温阶段 (250—350 °C), 主要是 C—O—C 和 C=O 的消除过程.

还原温度对氧化石墨烯的半导体性质有显著影响. 当还原温度  $\leq 150$  °C 时样品仍表现氧化石墨烯性质, 还原温度  $\geq 250$  °C 时则表现还原氧化石墨烯性质. 还原温度为 150, 200, 350 °C 时样品分别表现出 p 型、双极型和 n 型半导体性质.

随着还原温度升高, 元件的 H<sub>2</sub> 敏感性逐渐降低. 室温下, 还原程度低的还原氧化石墨烯气敏元件对 H<sub>2</sub> 表现出较高的响应和灵敏度, 灵敏度为 88.56%, 响应时间为 30 s.

## 参考文献

- [1] Wada K, Egashira M 2000 *Sens. Actuators B* **62** 211
- [2] Park S J, Park J, Lee H Y, Moon S E, Park K H, Kim J, Maeng S, Udrea F, Milne W I, Kim G T 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 3385
- [3] Moon S E, Lee H Y, Park J, Lee J W, Choi N J, Park S J, Kwak J H, Park K H, Kim J, Cho G H, Lee T H, Maeng S, Udrea F, Milne W I 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 3189
- [4] Miyazaki H, Hyodo T, Shimizu Y, Egashira M 2005 *Sens. Actuators B* **108** 467
- [5] Yu Z, Dang Z, Ke X Z, Cui Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 248103 (in Chinese) [禹忠, 党忠, 柯熙政, 崔真 2016 物理学报 **65** 248103]
- [6] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [7] Chung M G, Kim D H, Lee H M, Kim T, Choi J H, Seo D K, Yoo J B, Hong S H, Kang T J, Kim Y H 2012 *Sens. Actuators B* **166-167** 172
- [8] Yasaei P, Kumar B, Hantehzadeh R, Kayyalha M, Baskin A, Reppin N, Wang C, Klie R F, Chen Y P, Král P, Salehi-Khojin A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4911
- [9] Venugopal G, Krishnamoorthy K, Mohan R, Kim S J 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 29
- [10] Guo L, Jiang H B, Shao R Q, Zhang Y L, Xie S Y, Wang J N, Li X B, Jiang F, Chen Q D, Zhang T, Sun H B 2012 *Carbon* **50** 1667
- [11] Peng Y, Li J H 2013 *Front. Environ. Sci. Eng.* **7** 403
- [12] You R C, Yoon Y G, Choi K S, Kang J H, Shim Y S, Kim Y H, Chang H J, Lee J H, Park C R, Kim S Y, Jang H W 2015 *Carbon* **91** 178
- [13] Chu B H, Lo C F, Nicolosi J, Chang C Y, Chena V, Strupinskic W, Pearton S J, Rena F 2011 *Sens. Actuators B* **157** 500
- [14] Pandey P A, Wilson N R, Covington J A 2013 *Sens. Actuators B* **183** 478
- [15] Anand K, Singh O, Singh M P, Kaur J, Singh R C 2014 *Sens. Actuators B* **195** 409
- [16] Hou R N, Peng T J, Sun H J 2015 *J. Funct. Mater.* **46** 16079 (in Chinese) [侯若男, 彭同江, 孙红娟 2015 功能材料 **46** 16079]
- [17] Lipatov A, Varezchnikov A, Wilson P, Sysoev V, Kolmakov A, Sinitskii A 2013 *Nanoscale* **5** 5426
- [18] Lu G, Ocola L E, Chen J 2009 *Nanotechnology* **20** 19351
- [19] Yang Y H, Sun H J, Peng T J, Huang Q 2011 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **27** 736 (in Chinese) [杨永辉, 孙红娟, 彭同江, 黄桥 2011 物理化学学报 **27** 736]
- [20] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [21] Wang J D, Peng T J, Sun H J 2014 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **30** 2077 (in Chinese) [汪建德, 彭同江, 孙红娟 2014 物理化学学报 **30** 2077]
- [22] Ferrari A C 2007 *Solid State Commun.* **143** 47
- [23] Chen J G, Peng T J, Sun H J 2014 *J. Inorg. Chem.* **30** 779 (in Chinese) [陈军刚, 彭同江, 孙红娟 2014 无机化学学报 **30** 779]
- [24] Bi H, Yin K, Xie X, Ji J, Wan S, Sun L T, Terrones M, Dresselhaus M 2013 *Sci Rep.* **3** 2714
- [25] Rimeika R, Barkauskas J, Čiplies D 2011 *Appl Phys Lett.* **99** 051915
- [26] Shang D, Lin L B, He J 2005 *J. Sichuan University* **42** 523 (in Chinese) [尚东, 林理彬, 何捷 2005 四川大学学报 (自然科学版) **42** 523]
- [27] Hou R N, Peng T J, Sun H J 2014 *J. Synthe. Cry.* **43** 2656 (in Chinese) [侯若男, 彭同江, 孙红娟 2014 人工晶体学报 **43** 2656]
- [28] Wang J, Kwak Y, Lee I Y, Maeng S, Kim G H 2012 *Carbon* **50** 4061
- [29] Xu Z, Xue K 2010 *Nanotechnology* **21** 19
- [30] Boukhalov D W, Katsnelson M I 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10697
- [31] Zhang Y H, Chen Y B, Zhou K G, Liu C H, Zeng J, Zhang H L, Peng Y 2009 *Nanotechnology* **20** 185504

# Effect of reduction temperature on structure and hydrogen sensitivity of graphene oxides at room temperature\*

Chen Hao<sup>1)2)</sup> Peng Tong-Jiang<sup>2)3)†</sup> Liu Bo<sup>2)</sup> Sun Hong-Juan<sup>2)‡</sup> Lei De-Hui<sup>1)2)</sup>

1) (School of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

2) (Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

3) (Analytical and Test Centre, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

( Received 10 October 2016; revised manuscript received 12 December 2016 )

## Abstract

As precursors exfoliated from graphite oxide gels, graphene oxide thin films are annealed in a temperature range of 100 °C to 350 °C to obtain a series of reduced graphene oxide samples with different reduction degrees. For the gas sensing experiments, the reduced graphene oxide thin film gas sensing element is prepared by spin coating with Ag-Pd integrated electronic device (Ag-Pd IED). The functional groups, structures, and gas sensing performance of all the samples are investigated by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and gas sensing measurement. The results show that the structure of the graphene oxide samples are transformed to the graphitic structure after reduction at different thermal treatment temperatures. When the reduction temperature is lower than 150 °C, materials exhibit features of graphite oxide. When the reduction temperature reaches about 200 °C, the samples show characteristics transformed from graphite oxide to reduced graphite oxide gradually. When the temperature is higher than 250 °C, materials show features of reduced graphite oxide. During the reduction process, the disorder degree increases from 0.85 to 1.59, and then decreases slightly to 1.41 with the rise of temperature. Additionally, the oxygen containing functional groups are removed with the increasing reduction temperature, and these functional groups can be removed at specific temperatures. In the lower temperature stage (100–200 °C), the first kind of oxygen containing functional group removed is the hydroxyl group (C—OH) and the epoxy group (C—O—C) is the second. In the higher temperature stage (250—350 °C), the main removed oxygen containing functional groups are the epoxy group (C—O—C) and the carbonyl group (C=O). The materials treated at 150, 200, 350 °C exhibit n-type, ambipolar, and p-type behaviors, respectively, while rGO-200 exhibits considerable increase in resistance upon exposure to hydrogen gas. rGO-200 exhibits very small decrease of resistance at room temperature and moderate increase of resistance at elevated temperatures upon exposure to hydrogen gas, while rGO-350 exhibits considerable decrease of resistance at room temperature upon exposure to hydrogen gas. These results indicate that the reduction temperature affects the distribution of density of states (DOS) in the band gap as well as the band gap size. The graphene oxide and the reduced products at low temperature show good sensitivity to hydrogen gas. With the increasing reduction temperature, the sensitivity fades while the response time and recovery time increases. The gas sensor exhibits high sensitivity (88.56%) and short response time (30 s) when exposed to the  $10^{-4}$  hydrogen gas at room temperature.

**Keywords:** reduction temperature, graphene oxide, room temperature, hydrogen gas sensing

**PACS:** 07.05.Fb, 61.48.Gh, 81.05.ue

**DOI:** 10.7498/aps.66.080701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1630132, 41272051) and the Post-graduate Innovation Fund of Southwest University of Science and Technology, China (Grant No. 15ycx074).

† Corresponding author. E-mail: [tjpeng@swust.edu.cn](mailto:tjpeng@swust.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [sunhongjuan@swust.edu.cn](mailto:sunhongjuan@swust.edu.cn)