

水合肼还原的氧化石墨烯吸附NO₂的实验研究

李闯 蔡理 李伟伟 谢丹 刘保军 向兰 杨晓阔 董丹娜 刘嘉豪 李成 危波

Adsorption of NO₂ by hydrazine hydrate-reduced graphene oxide

Li Chuang Cai Li Li Wei-Wei Xie Dan Liu Bao-Jun Xiang Lan Yang Xiao-Kuo Dong Dan-Na
Liu Jia-Hao Li Cheng Wei Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 118102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182242

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182242>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

还原温度对氧化石墨烯结构及室温下H₂敏感性能的影响

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

物理学报. 2017, 66(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.080701>

二硒化铁/还原氧化石墨烯的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

Preparation of iron diselenide/reduced graphene oxide composite and its application in dyesensitized solar cells

物理学报. 2016, 65(11): 118802 <https://doi.org/10.7498/aps.65.118802>

氧化石墨烯基功能纸的简易制备和染料吸附性能

Functional tissues based on graphene oxide: facile preparation and dye adsorption properties

物理学报. 2016, 65(14): 146802 <https://doi.org/10.7498/aps.65.146802>

双酚A在氧化石墨烯表面吸附的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations of the adsorption of bisphenol A on graphene oxide

物理学报. 2016, 65(13): 133102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.133102>

通过光致还原调制氧化石墨烯寿命并用于微纳图形制备

Lifetime modulation of graphene oxide film by laser direct writing for the fabrication of micropatterns

物理学报. 2018, 67(6): 066802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172331>

基于氧化石墨烯的瓦级调Q锁模Tm: LuAG激光器

Watt-level passively Q-switched mode-locked Tm: LuAG laser with graphene oxide saturable absorber

物理学报. 2019, 68(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182224>

水合肼还原的氧化石墨烯吸附 NO₂ 的实验研究*

李闯¹⁾ 蔡理^{1)†} 李伟伟¹⁾²⁾ 谢丹^{2)‡} 刘保军³⁾ 向兰⁴⁾
 杨晓阔¹⁾ 董丹娜¹⁾ 刘嘉豪¹⁾ 李成¹⁾ 危波¹⁾

1) (空军工程大学基础部, 西安 710051)

2) (清华大学微电子学研究所, 信息科学与技术国家实验室, 北京 100084)

3) (空军工程大学航空机务士官学校, 信阳 464000)

4) (清华大学化学工程系, 北京 100084)

(2018年12月20日收到; 2019年3月27日收到修改稿)

还原氧化石墨烯由于独特的原子结构, 作为气体检测领域有潜力的候选者引起了研究者的广泛兴趣. 本文采用水合肼作为还原剂来制备还原氧化石墨烯, 并以此作为叉指电极的气体敏感层, 研究了其对 NO₂ 气体的响应特性. 结果表明, 水合肼还原的氧化石墨烯可以实现在室温下对浓度为 1—40 ppm (1 ppm = 10⁻⁶) 的 NO₂ 气体的检测, 具有较好的响应性和重复性, 恢复率可以达到 71% 以上, 但是灵敏度只有 0.00201 ppm⁻¹, 还有较大的提升空间. 此外, 对浓度 5 ppm 的 NO₂ 的响应和恢复时间分别是 319 s 和 776 s. 水合肼还原的氧化石墨烯气体传感器的传感机制可归因于 NO₂ 分子和传感材料之间的电荷转移. 还原氧化石墨烯的突出电学特性促进了电子转移过程, 这使得传感器在室温下表现出优异的气体传感性能. 本实验研究可为石墨烯基传感器件的应用奠定一定的基础.

关键词: 还原氧化石墨烯, 水合肼, 二氧化氮, 气体传感

PACS: 81.05.ue, 06.60.Ei, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.68.20182242

1 引言

自 2004 年英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等^[1]创造性地使用胶条剥离高定向热解石墨的方法制备出石墨烯片以来, 石墨烯优异的电学和力学性能引起了科学界的广泛关注^[2-9]. 相比于磁性材料^[10,11]以及其他二维材料^[12], 石墨烯具有独特的二维蜂窝状晶格结构, 在气体传感器领域表现出巨大研究潜力. 2007 年, 该研究小组在《Nature》上首次报道了石墨烯气体传感器, 并证实了石墨烯气体传感

器可以达到单个气体分子的检测精度^[13]. 后来, 研究者发现, 由于表面的羟基、羧基、环氧基等含氧官能团的存在^[14], 氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 也具有优异的气体传感性能^[15,16]. 同时这些官能团的存在也会造成氧化石墨烯的电阻值过大, 导致材料不适合用于电子器件中, 所以对材料进行进一步的化学还原或者加热还原是十分必要的. 在还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 中, 一些含氧基团在经过不完全的还原反应后仍会残留在石墨烯表面, 同时还原反应也会进一步引入空位和结构缺陷, 有利于材料对气体的吸附^[17].

* 国家自然科学基金 (批准号: 51672154, 51774191, 11405270)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200200) 和陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2017JM6072) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qianglicai@163.com

‡ 通信作者. E-mail: xiedan@tsinghua.edu.cn

到目前为止,制备石墨烯的方法主要有机械剥离法^[1,18]、还原氧化石墨烯法^[19]、外延生长法^[20]和化学气相沉积法^[21]等,其中最受关注的是rGO^[22-24],主要是由于它可以以较低的成本大规模生产^[25].石墨的氧化方法主要有三种:Brodie法^[26]、Staudenmaier法^[27]和Hummers法^[28].而Hummers法因为方法简单、耗时短、安全性高、对环境的污染较小,已成为制备氧化石墨的主要方法^[29].但此反应过程中过量的高锰酸离子会造成潜在的污染,因而需要用H₂O₂进行处理,并加以水洗和透析^[30].在还原氧化石墨烯的制备过程中,热还原是一种简单常见的还原方法.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^[31].另外,也可以使用水合肼^[32]、柠檬酸钠^[33]等还原剂来还原氧化石墨烯. Alizadeh和Soltani^[34]利用水合肼、抗坏血酸和硼氢化钠三种还原剂来还原氧化石墨烯,研究了其对甲基磷酸二甲酯(dimethyl methylphosphonate, DMMP)蒸汽的敏感性,并设计了一种用于识别DMMP蒸汽的传感器阵列.本文采用改进的Hummers方法^[28]制备氧化石墨烯,再使用水合肼制备还原氧化石墨烯,并以此作为Au平面叉指电极(interdigital electrode, IDE)的气体敏感层,制备出化学电阻型气体传感器,并研究了其对1—40 ppm (1 ppm = 10⁻⁶)NO₂气体的响应度、恢复性、重复性等气敏特性.

2 水合肼还原的氧化石墨烯吸附NO₂的实验

2.1 材料

石墨粉(> 99.8%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司.硫酸(H₂SO₄)、高锰酸钾(KMnO₄)、过氧化氢(H₂O₂)、水合肼(N₂H₄·H₂O)(> 80%)、磷酸(H₃PO₄)、盐酸(HCl)、氨水(NH₃·H₂O)(25%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,标准NO₂气体购自北京市北氧特种气体研究有限公司.所有化学品均为分析级试剂,无需进一步纯化.

2.2 制备

氧化石墨烯通过改进的Hummers方法制备^[28],将制备好的氧化石墨分散在去离子水中,形成浓度为4 mg/mL的GO悬浮液,用于进一步的实验.还原氧化石墨烯是通过使用Li的方法化学还原氧

化石墨烯分散液而获得的^[35].简言之,就是用去离子水稀释GO悬浮液,得到稳定的分散体,将稀释的GO水溶液通过超声处理10 min,然后引入NH₃·H₂O和N₂H₄·H₂O作为化学还原剂.最后,将混合溶液在油浴(95 ℃)中加热1 h以将GO还原为rGO,通过抽滤收集所获得的复合物,并用去离子水和乙醇洗涤数次,最后将粉末在环境温度下干燥48 h.

传感膜按照如下方法制备:气体传感器是用Au平面叉指电极(指宽和间隙宽度均为50 μm)作为基板制备的.首先将rGO溶液超声处理10 min,以形成均匀的分散体,将适量的rGO的分散液滴加到IDE上,并在加热板上在60 ℃下干燥10 min,传感器在标准大气压下干燥2 h至完全干燥.最后使用银浆将Au叉指电极和银线连接起来,用于进一步的测试.

2.3 测量

传感器测量是室温下在动态配气测试系统中进行的,用干燥空气作为载气,通过数字流量控制器用干燥空气稀释已知体积的目标气体来得到实验过程中所需的各种气体浓度.通过集成测试系统(Keithley 2700)测试和记录传感器实时电阻值.将传感器固定在测试室中,并将它们交替地暴露于干燥空气和给定浓度的NO₂中,与此同时测量得到气体传感器的实时电阻值.

3 结果分析与讨论

3.1 对NO₂气体的响应和灵敏度测试

首先,对气体的响应定义为 $S = R_a/R_g$,其中 R_a 和 R_g 分别是传感器在干燥空气中的初始电阻值和暴露于NO₂气体后的电阻值.室温下,对水合肼还原的氧化石墨烯气体传感器对浓度为1—40 ppm的NO₂气体的响应性能进行了检测,如图1所示.从图中可以看出,该传感器响应了浓度为1—40 ppm的NO₂气体,随着氧化性气体NO₂的通入,传感器的电阻值逐渐减小.这是因为吸附诱导的电荷转移会导致电阻率发生变化,由于rGO材料体现出p型半导体的特性,而NO₂充当电子受体,一旦吸附在rGO的表面上就会发生电荷转移,电子从rGO上转移至NO₂上,从而引起还原氧化石墨烯薄膜中载流子密度的增加,造成

电阻值的减小, 响应 S 值的增大; 同时, 由于 NO_2 气体的吸附, 吸附体系表面的静电势能也可能受到影响 [36], 吸附表面的原子的静电势值在气体吸附后会明显增加 [37], 从而导致电阻值的减小; 另外, NO_2 是磁性分子, NO_2 气体在 rGO 上的吸附可能导致 NO_2 的磁态发生改变, 引起体系态密度的改变, 从而造成石墨烯吸附体系的电子性质的变化, 进而引起电阻值的改变 [37,38].

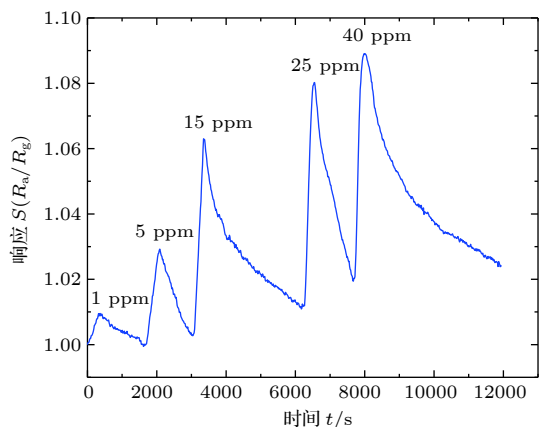


图 1 对 1—40 ppm NO_2 的实时响应曲线
Fig. 1. Real-time response curves to 1–40 ppm NO_2 .

在测试过程中, 每个循环的 NO_2 通入持续时间设定为 10 min. 之后随着干燥空气被引入测量室中, NO_2 气体分子逐渐从 rGO 表面上分离, 开始解吸附, 传感器的电阻值增大, 响应 S 值减小. 值得注意的是, 当 NO_2 吸附在表面上时, rGO 传感器表现出快速的响应. 干燥空气流开启时, 电阻值在短时间内开始恢复, 基于水合肼还原的 rGO 传感器在室温下具有很好的可逆性. 另外, 响应 S 随着气体浓度的增加而增加, 范围为 1—40 ppm. 可能的原因是 NO_2 浓度增加后, 更多的 NO_2 分子被吸附到 rGO 的吸附位点上, 造成更多的电子从 rGO 转移到 NO_2 分子上, 从而引起载流子密度的更大改变. 而且, 从图中可以发现, 水合肼还原的 rGO 材料可以响应低至 1 ppm 浓度的 NO_2 气体.

灵敏度是气体传感器研究的关键问题, 它是根据响应度与气体浓度的曲线的斜率来确定的. 图 2 显示了响应度对 NO_2 浓度的依赖性, 表现出它们之间几乎线性的关系. 传感器响应对浓度的依赖性可以定量描述为线性函数: $S = 0.00201C + 1.0196$, 其中 C 代表 NO_2 浓度, S 代表响应度, 因此, 其灵敏度为 0.00201 ppm^{-1} .

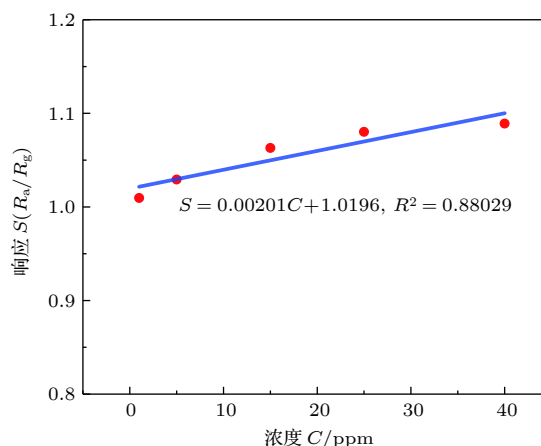


图 2 响应与浓度的关系
Fig. 2. The plot of response vs. concentration.

3.2 对二氧化氮气体的恢复特性和重复性测试

通过计算恢复率百分比来确定传感器恢复特性: $\text{Rec} = (R'_a - R_g)/(R_a - R_g) \times 100\%$ [39], 其中 R_a 是干燥空气中的初始电阻值, R_g 是在测试气体中的电阻值, R'_a 是暴露在干燥空气中的恢复后的电阻值. 传感器在不同浓度下的恢复率曲线如图 3 所示. 从图中可以看出, 制备的 rGO 传感器具有较好的恢复性, 在 1—40 ppm 的浓度范围内, 恢复率始终保持在 71% 以上. 另外, 图 3 中的恢复率随气体浓度的增加逐渐减小, 而且图中也体现了恢复率下降的斜率越来越小, 之后随着浓度逐渐增加有趋于稳定的趋势. 首先, 恢复率随气体浓度的增加逐渐减小, 这是因为气体浓度越高, 响应就越大, 电阻变化也越大, 电荷转移量也越多, 说明有更多的 NO_2 分子吸附在石墨烯上, 相应地解吸附时石墨烯上会遗留更多的气体分子, 恢复率也就更低; 另

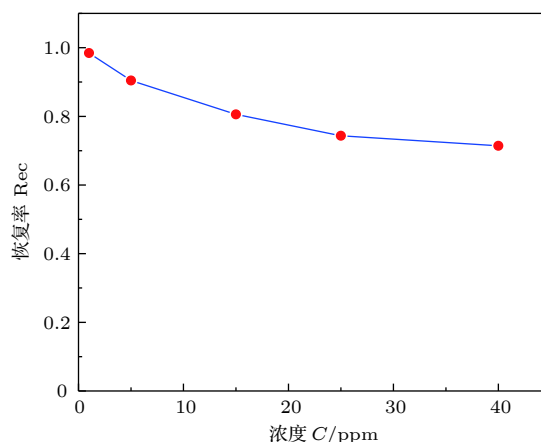


图 3 恢复率与浓度的关系图
Fig. 3. The plot of recovery vs. concentration.

外,解吸附时吸附弱的位点上的气体分子会先解吸附,而那些吸附较强的位点上还遗留有气体分子,所以图中随着气体浓度逐渐增加,恢复率下降的斜率越来越小,之后有趋于稳定的趋势.但随着时间的增加,那些吸附性强的位点上气体分子也会逐渐解吸附,只是需要更长的恢复时间.

传感器的重复性可以通过记录连续暴露于 10 ppm NO₂ 后的三次循环实时响应曲线来得到,如图 4 所示.传感器在每个循环中保持几乎相同的响应和完全恢复,在室温下表现出优异的可重复特性.

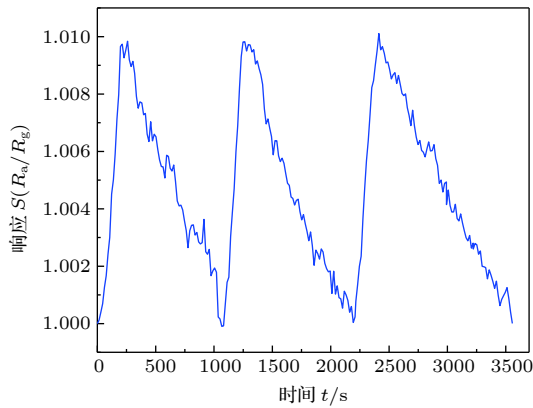


图 4 传感器对 10 ppm 二氧化氮气体响应的重复性测试
Fig. 4. Repeatability of the sensor after exposure to 10 ppm NO₂.

3.3 对 NO₂ 气体的响应和恢复时间测试

传感器的响应时间定义为:从通入待测气体开始,到传感器的电阻变化达到最大电阻变化的 90% 所用的时间.而传感器的恢复时间是从解吸附开始,到传感器电阻变化达到最大电阻变化的 90% 所需要的时间.图 5 是室温下传感器对 5 ppm 浓度的 NO₂ 的响应变化曲线,可以看出其响应和恢复时间分别是 319 s 和 776 s.

基于本实验中制备的 rGO 的传感器的气敏性

能与用于室温 NO₂ 检测的一些文献数据之间的比较总结在表 1 中.在基于石墨烯的 NO₂ 气体感测装置中,本文实验制备的传感器在其中表现出更快的响应和恢复,它对 5 ppm NO₂ 的响应时间为 319 s,这是表 1 所列传感器的最短响应时间.该工作中的 rGO 无需外部能量注入就具有快速的响应和出色的恢复性能,但是响应度较低,有待于进一步提高.

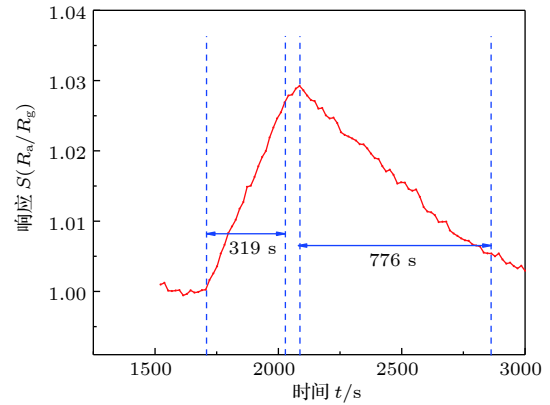


图 5 传感器对 5 ppm NO₂ 气体的响应和恢复时间

Fig. 5. Response and recovery times of the sensor to 5 ppm NO₂.

3.4 水合肼还原的氧化石墨烯吸附 NO₂ 气体的传感机理分析

首先,水合肼还原的 rGO 气体传感器的传感机制可归因于一旦目标气体分子被吸收到膜表面上,NO₂ 分子和传感材料之间的直接电荷转移.rGO 的突出电学特性促进了电子转移过程,这使得传感器在室温下表现出优异的气体传感性能.由于 rGO 表现为典型的 p 型半导体,并且氧化性气体 NO₂ 充当电子受体,因此 NO₂ 气体的吸附导致 rGO 的空穴密度和电导率的增强.第二个原因是石墨烯片上缺陷和含氧官能团的存在.一些含氧基

表 1 不同石墨烯基气体传感器检测 NO₂ 性能对比
Table 1. Graphene based gas sensors for NO₂ detection.

敏感材料	浓度	响应度	响应时间	恢复时间	文献
rGO	5 ppm	1.03 (R_a/R_g)	~5.3 min	~13 min	本文
低温热还原rGO	2 ppm	1.56 ($G_g - G_a$)/ G_a	~30 min	>30 min	[40]
机械剥离石墨烯	2.5 ppm	0.005 (R_g/R_a)	~1 h	~2.5 h	[41]
CVD石墨烯	10 ppm	15% ($\Delta R/R_a$)	~30 min	~45 min	[42]
外延生长的石墨烯	15 ppm	7.50% [$(G_g - G_a)/G_a$]	~7.5 min	~17 min	[43]

注: a) 1 ppb = 10⁻⁹; b) G_a , 在干燥空气中的电导; G_g , 在测试气体中的电导; c) R_a , 在干燥空气中的电阻; R_g , 在测试气体中的电阻; d) ΔR , 由气体浓度变化导致的电阻的相对改变, $\Delta R = R_a - R_g$.

团在经过不完全的还原反应后仍会残留在石墨烯表面,与纯石墨烯相比,rGO在表面上残留有羟基和环氧基,这些官能团会使材料功能化并有利于吸附气体.同时还原反应也会进一步引入空位和结构缺陷,提供更多反应位点,有助于材料进一步地吸附气体.

4 结 论

实验研究表明,利用水合肼还原的氧化石墨烯可以实现在室温下对1—40 ppm浓度的NO₂气体的检测,具有较好的响应性和重复性,通入干燥空气后可以恢复到初始状态,没有基线漂移现象,恢复率可以达到71%以上,但是灵敏度只有0.00201 ppm⁻¹,还有较大的提升空间.另外,对5 ppm浓度的NO₂的响应和恢复时间分别是319 s和776 s.总的来说,本文的实验研究对于利用水合肼作为还原剂来还原氧化石墨烯的机理和特性研究具有一定的意义,可为下一步的石墨烯基传感器的应用提供借鉴.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Sun J P, Liao Y M, Cao X C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036301 (in Chinese) [孙建平, 缪应蒙, 曹相春 2013 物理学报 **62** 036301]
- [3] Wei X L, Chen Y P, Wang R Z, Zhong J X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057101 (in Chinese) [魏晓林, 陈元平, 王如志, 钟建新 2013 物理学报 **62** 057101]
- [4] Choudhuri I, Patra N, Mahata A, Ahuja R, Pathak B 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 24827
- [5] Gavani J N, Hasani A, Nouri M, Mahyari M, Salehi A 2016 *Sens. Actuator B: Chem.* **229** 239
- [6] Ye Z, Tai H, Xie T, Yuan Z, Liu C, Jiang Y 2016 *Sens. Actuator B: Chem.* **223** 149
- [7] Matsuba K, Wang C, Saruwatari K, Uesasaki Y, Akatsuka K, Osada M, Ebina Y, Ma R, Sasaki T 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700414
- [8] Pour M M, Lashkov A, Radocea A, Liu X, Sun T, Lipatov A, Korlacki R A, Shekhirev M, Aluru N R, Lyding J W 2017 *Nat. Commun.* **8** 820
- [9] Singh E, Meyyappan M, Nalwa H S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 34544
- [10] Liu J H, Yang X K, Zhang M L, Wei B, Li C, Dong D N, Li C 2019 *IEEE Electron Device Lett.* **40** 220
- [11] Liu J H, Yang X K, Cui H Q, Wang S, Wei B, Li C, Li C, Dong D N 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **474** 161
- [12] Zhang T, Ma Y D, Huang B B, Dai Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 6104
- [13] Schedin F, Geim A, Morozov S, Hill E, Blake P, Katsnelson M, Novoselov K 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [14] Venugopal G, Krishnamoorthy K, Mohan R, Kim S J 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 29
- [15] Yasaei P, Kumar B, Hantehzadeh R, Kayyalha M, Baskin A, Repnin N, Wang C, Klie R F, Chen Y P, Král P 2014 *Nat. Commun.* **5** 4911
- [16] Chung M G, Kim D H, Lee H M, Kim T, Choi J H, Kyun Seo D, Yoo J B, Hong S H, Kang T J, Kim Y H 2012 *Sens. Actuator B: Chem.* **166** 172
- [17] Yavari F, Koratkar N 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1746
- [18] Novoselov K, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V, Morozov S, Geim A 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 10451
- [19] Park S, Ruoff R S 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 217
- [20] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N 2006 *Science* **312** 1191
- [21] Han L Z, Zhao Z X, Ma Z Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 248103 (in Chinese) [韩林芷, 赵占霞, 马忠权 2014 物理学报 **63** 248103]
- [22] Dua V, Surwade S P, Ammu S, Agnihotra S R, Jain S, Roberts K E, Park S, Ruoff R S, Manohar S K 2010 *Angew. Chem.* **122** 2200
- [23] Li W, Li X, Cai L, Sun Y, Sun M, Xie D 2018 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18** 7927
- [24] Li W, Teng C, Sun Y, Cai L, Xu J L, Sun M, Li X, Yang X, Xiang L, Xie D 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 34485
- [25] Hu N, Wang Y, Chai J, Gao R, Yang Z, Kong E S W, Zhang Y 2012 *Sens. Actuator B: Chem.* **163** 107
- [26] Brodie B 1860 *Ann. Chim. Phys.* **59** e472
- [27] Staudenmaier L 1898 *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31** 1481
- [28] Hummers Jr W S, Offeman R E 1958 *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339
- [29] Hong F, Zhou L Q, Huang Y, Song H J, Wang T, Luo X R, Wu Z 2012 *Chem. Bioeng.* **29** 31 (in Chinese) [洪菲, 周立群, 黄莹, 宋荷娟, 王婷, 罗辛茹, 伍珍 2012 化学与生物工程 **29** 31]
- [30] Compton O C, Nguyen S T 2010 *Small* **6** 711
- [31] Lipatov A, Varezchnikov A, Wilson P, Sysoev V, Kolmakov A, Sinitiskii A 2013 *Nanoscale* **5** 5426
- [32] Ren P G, Yan D X, Ji X, Chen T, Li Z M 2010 *Nanotechnology* **22** 055705
- [33] Wan W B, Zhao Z B, Hu H, Zhou Q, Fan Y R, Qiu J S 2011 *Carbon* **8** 2878
- [34] Alizadeh T, Soltani L H 2016 *Sens. Actuator B: Chem.* **234** 361
- [35] Li D, Müller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 101
- [36] Cho B, Hahm M G, Choi M, Yoon J, Kim A R, Lee Y J, Park S G, Kwon J D, Kim C S, Song M 2015 *Sci. Rep.* **5** 8052
- [37] Jin C, Tang X, Tan X, Smith S C, Dai Y, Kou L 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 1099
- [38] Yang L, Cai Z, Hao L, Ran L, Xu X, Dai Y, Pan S, Jing B, Zou J 2018 *Electrochim. Acta* **283** 448
- [39] Ko K Y, Song J G, Kim Y, Choi T, Shin S, Lee C W, Lee K, Koo J, Lee H, Kim J 2016 *ACS Nano* **10** 9287
- [40] Lu G, Ocola L E, Chen J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 083111
- [41] Pearce R, Iakimov T, Andersson M, Hultman L, Spetz A L, Yakimova R 2011 *Sens. Actuator B: Chem.* **155** 451
- [42] Yavari F, Castillo E, Gullapalli H, Ajayan P M, Koratkar N 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 203120
- [43] Qazi M, Nomani M W, Chandrashekhara M, Shields V B, Spencer M G, Koley G 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 075101

Adsorption of NO₂ by hydrazine hydrate-reduced graphene oxide*

Li Chuang¹⁾ Cai Li^{1)†} Li Wei-Wei¹⁾²⁾ Xie Dan^{2)‡} Liu Bao-Jun³⁾
Xiang Lan⁴⁾ Yang Xiao-Kuo¹⁾ Dong Dan-Na¹⁾ Liu Jia-Hao¹⁾
Li Cheng¹⁾ Wei Bo¹⁾

1) (*Department of Basic Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China*)

2) (*Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*The First Aeronautic Institute, Air Force Engineering University, Xinyang 464000, China*)

4) (*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 20 December 2018; revised manuscript received 27 March 2019)

Abstract

Reduced graphene oxide, as a candidate for gas detection due to its unique atomic structure, is arousing the wide interest of researchers. In this paper, hydrazine hydrate is used to reduce graphene oxide prepared by the modified Hummers method. A chemical resistance gas sensor is fabricated. The prepared reduced graphene oxide is used as a gas sensitive layer of Au planar interdigital electrode. The gas sensing characteristics such as responsivity, recovery and repeatability of NO₂ gas are studied. The results show that the graphene oxide reduced by hydrazine hydrate can detect the NO₂ gas at a concentration of 1–40 ppm under room temperature. It has good responsivity and repeatability. The recovery rate can reach more than 71%. However, the sensitivity is only 0.00201 ppm⁻¹, and there is much room for improvement. In addition, the response time and recovery time for NO₂ at 5 ppm concentration are 319 s and 776 s, respectively. The sensing mechanism of the hydrazine hydrate-reduced graphene oxide gas sensor can be attributed to charge transfer between the NO₂ molecule and the sensing material. The outstanding electrical properties of the reduced graphene oxide promote the electron transfer process. This allows the sensor to exhibit excellent gas sensing performance at room temperature. The reduced graphene oxide appears as a typical p-type semiconductor and the oxidizing gas NO₂ acts as an electron acceptor. Therefore, the adsorption of NO₂ gas leads to the enhancement of the hole density and conductivity of the reduced graphene oxide. Another reason is the presence of defects and oxygen-containing functional groups on graphene sheets. Some oxygen-containing groups remain on the graphene surface after an incomplete reduction reaction. Compared with pure graphene, the reduced graphene oxide has hydroxyl groups and epoxy groups remaining on the surface. These functional groups will functionalize the material and promote the adsorption of gases. At the same time, the reduction reaction will further produce vacancies and structural defects. This will provide more reaction sites and thus conduce to the material further adsorbing the gas. In summary, the experimental research in this paper is of significance for studying the mechanism and characteristics of the reduced graphene oxide by using hydrazine hydrate as a reducing agent, and it can provide reference and lay a foundation for the applications of future graphene sensors.

Keywords: reduced graphene oxide, hydrazine hydrate, nitrogen dioxide, gas sensing

PACS: 81.05.ue, 06.60.Ei, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.68.20182242

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51672154, 51774191, 11405270), the National Key Research and Development Plan, China (Grant No. 2016YFA0200200), and the Natural Science for Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2017JM6072).

† Corresponding author. E-mail: qianglicai@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: xiedan@tsinghua.edu.cn