

石墨烯复合物在痕量气体分子检测中的应用

吴昌子¹, 宋敏², 仲兆平²

(1 江苏省环境应急与事故调查中心, 江苏 南京 210036; 2 东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要: 综述了石墨烯复合物的种类、性能与制备方法, 以及在痕量气体分子检测中的应用。石墨烯具有大的比表面积和独特的电学性质, 对一些气体分子有很强的吸附能力, 制作的传感器用于气体分子检测时灵敏度较高, 但选择性较差。氧化石墨烯巨大的比表面积和表面丰富的官能团赋予的优异的复合性能, 可提高传感器的检测灵敏度和选择性。

关键词: 石墨烯; 复合物; 传感器; 痕量气体

中图分类号: O613.74; X831 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2010)01-0016-04

Application of Graphene Composite in Gas Molecular Detection

WU Changzi¹, SONG Min², ZHONG Zhaoqing²

(1. The Centre of Environmental Emergency and Accident Investigation of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China)

Abstract It was reviewed about types, properties and preparation methods of graphene composites and its application in detection of trace gas molecular. Graphene had large specific surface area and unique electrical properties to make high sensitive sensor for gas molecular detection because it had strong capacity of absorption. The weak point of the material was poor selectivity. Graphene sensors of detection sensitivity and selectivity could be improved by composite performance of huge specific surface and abundant surface functional groups.

Key words Graphene; Composites; Sensors; Trace gas molecular

石墨烯(Graphene)于 2004 年被曼彻斯特大学研究组发现^[1], 是一种从石墨材料中剥离出的单层碳原子面材料, 由单一层碳原子构成的二维晶体, 碳原子排列与石墨的单原子层相同, 是一种结合了半导体和金属属性的碳质新材料, 具有热、力、电等优异的性能。石墨烯是零带隙半导体, 具备独特的载流子特性和优异的电学性能。除此之外, 石墨烯的拉伸模量和极限强度与单壁碳纳米管(SWCNT)相当, 且质量轻, 导热性好, 比表面积大。从石墨制备氧化石墨(Graphite Oxide, GO), 再进一步用机械方法, 如热解膨胀或溶剂中超声分散, 制备稳定的准二维氧化石墨烯悬浮液。可通过对氧化石墨烯表面改性以增强其复合性能, 并经还原反应形成石墨烯, 从而实现石墨烯在基体中的纳米级分散^[2-5]。与昂贵的富勒烯和碳纳米管相比, 氧化石墨烯价格低廉, 原料易得, 更具竞争优势。

氧化石墨烯在许多方面具有独特的优势。与

原始的石墨烯相比, 这种石墨烯衍生的氧化石墨烯经过氧化处理, 在基底上含有羟基和环氧基官能团, 在层边缘含有羰基和羧基^[6]。含氧基团的存在为修饰材料提供了可能, 因而可通过对氧化石墨烯表面改性以增强其复合性能, 提高纳米复合物的纳米包含物的分散性与电子识别的能力, 增强氧化石墨烯的电导性。文章将综述基于石墨烯的复合物及其在痕量气体分子检测领域的应用。

1 石墨烯复合物的种类与制备

1.1 石墨烯-无机纳米材料复合物

沉积无机纳米材料如金属纳米材料、半导体和绝缘纳米颗粒, 在石墨烯纳米层表面可以形成石墨烯衍生物。石墨烯与特定功能颗粒的结合, 使其在

收稿日期: 2009-07-01; 修订日期: 2009-12-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20907008)

作者简介: 吴昌子(1983), 男, 江苏东台人, 助理工程师, 硕士, 从事环境污染防治技术研究与环境应急管理。

光学、电学、催化剂、传感器等领域得到了应用^[7-8]。许多报道研究了石墨烯-金属颗粒(如 Au、Pt、Pd)复合物^[9],不同的研究方法被开发用于生产石墨烯-金属颗粒复合物,如电化学沉积、金属蒸发,以及氢还原金属盐-石墨复合物^[7-8]。Haddon 研究组合成了功能化十八烷的悬浮石墨烯层,为发展碳-金属纳米复合物作为催化剂材料提供了可能^[10]。Kamat 研究组通过化学还原石墨烯悬浮液中的氯金酸离子,合成了石墨烯-金纳米复合物,金纳米颗粒键合在十八烷基功能化的石墨烯层上,悬浮于 THF 介质中,合成步骤见图 1^[8]。

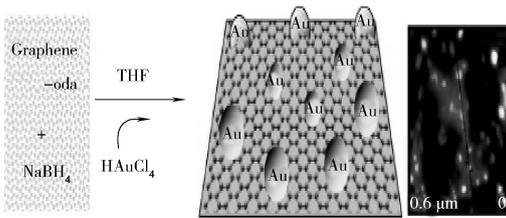


图 1 金纳米颗粒修饰石墨烯层^[8]

Fig 1 Decorating graphene sheets with gold nanoparticles^[8]

由于片状石墨烯剥落困难,合成出来的复合物不均匀,很难获得基于石墨烯的复合物。最近的研究证明,石墨烯可以通过水溶液氧化石墨烯的化学还原^[11]大量获得,然而由于范德华力的相互作用,还原的石墨烯倾向于形成不可逆的团块,通过再堆积形成石墨烯。为了获得单层石墨烯,修饰一些分子或聚合物在其表面是减少团聚的有效方法^[6]。修饰无机颗粒而不是有机材料在石墨烯表面,不仅可以阻止单层在化学还原过程中的聚集,而且能促进新的基于石墨烯的纳米复合物的形成。Kamat 研究组研究了 UV 光诱导光催化还原氧化石墨烯反应,并保持了石墨烯-半导体复合物良好的分散性, TiO₂-石墨烯复合物及其在 UV 光照射下的响应见图 2^[12]。

自组合法是建立在静电相互作用原理基础上的制备石墨烯纳米复合膜的一种新型方法。氧化石墨烯表面带有负电,在水或碱水中形成纳米级分散,利用这一特性配合重力、蒸发或流体力学等作用,可实现氧化石墨烯片的有序排列,或采用层层自组合法来制备纳米复合膜。自组合法适用于制作厚度极薄的膜状材料,制成的薄膜厚度均匀,经过脱氧还原处理后可恢复导电性,有可能应用于分

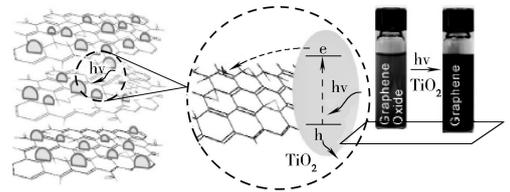


图 2 TiO₂-石墨烯复合物及其在 UV 光照射下的响应^[12]

Fig 2 TiO₂/graphene composite and its response under UV excitation^[12]

子检测、传感器等领域。有学者^[13]研究了银纳米颗粒修饰的氧化石墨烯通过层层自组合法聚集成超薄膜的技术。

1.2 氧化石墨烯-聚合物复合物

氧化石墨烯较大的比表面积和表面丰富的官能团赋予其优异的复合性能,经过改性和还原后可在聚合物基体中形成纳米级分散,从而使石墨烯片在改变聚合物基质的力学、流变、可渗透性和降解稳定性等方面具有更大的潜力。石墨烯已被广泛用作聚合物复合物的填充物。除了自组合法之外,还可以对氧化石墨烯的表面进行功能化,修饰的氧化石墨烯可以通过有机异氰酸盐处理氧化石墨烯而得到。异氰酸盐处理形成的氨基和氨基甲酸酯可以与氧化石墨烯的羧基和羟基键合,从而降低其亲水性质。异氰酸盐衍生的氧化石墨烯分散液会使氧化石墨烯与一些有机聚合物完全混合,形成石墨烯-聚合物复合物^[14]。

合成氧化石墨烯-聚合物纳米复合材料常用的聚合物基体有聚苯乙烯(PS)、聚苯胺(PANI)、聚丙烯酰胺(PMA)、聚乙烯醇(PVA)、聚己内酯(PCL)等^[15]。Xu 等^[16]将聚乙烯醇直接混入氧化石墨烯胶状悬浮液中,超声分散后真空干燥,制得聚乙烯醇/氧化石墨烯纳米复合材料。氧化石墨烯的加入能明显增强聚乙烯醇的热稳定性。Kaczmarek 等^[17]专门研究了聚乙烯醇/氧化石墨烯复合材料在紫外线辐照下的降解性能,由于聚乙烯醇高分子的表面光交联,氧化石墨烯能延缓其光降解,并稳定其热降解。石墨烯分散于聚合物形成的石墨烯复合物能较好地提高电导和热导。聚苯胺^[18]、聚吡咯(PPy)^[19]等导电聚合物与氧化石墨烯的复合也是目前研究的热点,主要是由于石墨烯与导电聚合物共轭结构的导电协同作用可增强基体导电性,同时还可实现结构增强。

此外, Stankovich 研究组^[6]研究了苯基异氰酸盐处理的氧化石墨与聚苯乙烯混合, 通过化学还原形成的石墨烯 - 聚苯乙烯复合物, 研究表明单一石墨烯层能较好地分散于聚合物矩阵, 还发现化学还

原能有效地促进电导, 未还原的苯基异氰酸盐处理的氧化石墨层绝缘。石墨烯 - 聚苯乙烯复合物的 SEM 表征见图 3^[6]。

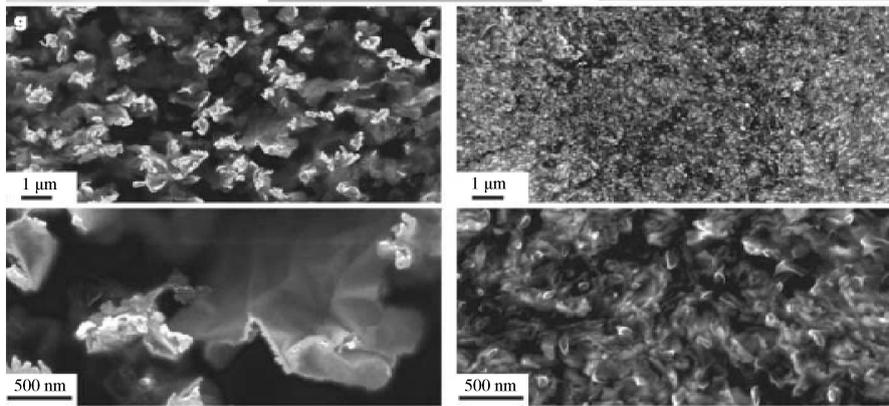


图 3 石墨烯 - 聚苯乙烯复合物的 SEM 表征^[6]

Fig 3 SEM images of graphene/polystyrene composites^[6]

2 在痕量气体分子检测中的应用

基于碳的传感器特别是碳纳米管, 由于其较高的表面体积比、较强的机械硬度和中空结构, 已经成为气体敏感材料的焦点^[20]。由于比表面积大, 碳纳米管对一些气体分子具有很强的吸附能力, 吸附的气体分子与半导体性碳纳米管相互作用, 改变了费米能级, 从而引起碳纳米管宏观电阻发生较大改变, 通过测定电阻变化即可检测气体。因此, 碳纳米管可以用来制作气体传感器, 更重要的是, 碳纳米管在室温下就表现出上述性质, 从而使室温气体检测成为可能。实际上, 基于碳纳米管的传感器对不同类型的气体和蒸气分子包括毒性气体具有较好的检测灵敏度(低至 10^{-9} 甚至 10^{-12} 数量级)。碳纳米管对无机气体敏感性的研究报道很多, 如单壁碳纳米管对 O_2 、 NO_2 、 NH_3 的气敏性, 以及多壁碳纳米管对 NO_2 、 H_2 、 NH_3 的气敏性, 其中对 NO_2 的检测限达到了 $1 @ 10^{-8}$ ^[21-22]。然而碳纳米管传感器价格昂贵, 制备复杂, 限制了其大范围使用。改性碳纳米管气体传感器还存在着一些不足, 与某些气体分子间的相互作用较弱, 检测效果不理想, 改性方法还有待完善。如何进一步提高碳纳米管气体传感器的选择性, 以便在复杂气体环境中实现选择性检测仍然是一个有待解决的问题。

在 2004 年发现石墨烯之前, 碳纳米管是唯一

被用于研究基于碳传感器的碳材料。基于石墨烯的大比表面积和独特的电学性质, 研究者已经开始研究与其相关的化学传感器^[23]。由于比表面积大, 石墨烯对一些气体分子具有很强的吸附能力, 可以用来制作气体传感器。近年来, 石墨烯已被用作检测 NO_2 分子的敏感气体传感器^[24], 该研究激起了科学家对石墨烯敏感性的理论研究。曼彻斯特大学团队发现石墨烯对气体特别是乙醇或有毒的 CO 气体非常敏感, 并制造出用于检测单个有毒气体分子的传感器^[25]。Schedin 等研究表明, 被吸附的气体分子能够增加石墨烯的电荷载体浓度, 增强材料的敏感性^[26]。

基于石墨烯的传感器用于检测单分子的 NO_2 , 通过测定吸收引起的电导变化(由电荷转移引起)。Qazi 研究组^[27]开发了一种简单、经济的高灵敏气体检测技术, 即由晶相和孔相构成的纳米石墨功能化层。纳米结构石墨是一种对电位检测技术具有较好灵敏度的敏感材料, 常温下, 纳米结构石墨功能化层能检测到 $60 @ 10^{-9}$ NO_2 。纳米结构石墨功能化层的电流和电位测量表明, 电位技术具有更快的反应, 因为它基于表面性质的修饰, 独立于分子的成束分散, 表面功能函数梯度随着电流梯度变化, 与分子浓度及表面态分数无关。

研制低成本、高灵敏度、高选择性的气体敏感

传感器是气体定量控制应用的主要目标。石墨烯气体传感器基于设备与气体分子作用时的电导率变化, 吸附在石墨烯层的气体分子可作为受体或供体, 引起设备电导的增加或降低。石墨烯气体传感器设备示意图 4

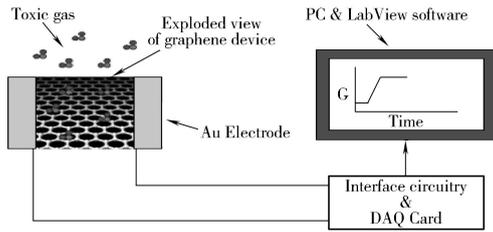


图 4 石墨烯气体传感器设备示意

Fig 4 Schematic design of generic graphene device and circuitry

为了充分发挥石墨烯的优异性能, 进一步拓展其在气体分子检测领域的应用, 还需要开发并完善新的功能化方法, 提高检测的灵敏度和选择性。例如, 需要控制功能化的基团、位点及官能团数量, 在功能化的同时尽量保持其良好的本征性质。在共价键功能化方面, 可以利用石墨烯分子边界上的不同基团(羧基、羟基、环氧基等), 与多种具有特定功能的小分子和高分子(如长链烷烃、金属卟啉、二元胺、乙二醇齐聚物和两性共聚物等)进行选择性共价键功能化。在非共价键功能化方面, 可以利用多种具有大 π 共轭结构的芳香性有机小分子(如苯、萘、蒽、苝、并五苯等化合物及其衍生物), 以及共轭聚合物(如聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯撑乙烯、聚苯撑乙炔等聚合物及其衍生物), 对石墨烯进行非共价键修饰, 利用它们之间的 π - π 相互作用, 形成稳定的分散体系, 并最大程度地发挥石墨烯本身的优异性能。

3 结语

由于具有大的比表面积和独特的电学性质, 石墨烯对一些气体分子具有很强的吸附能力, 可用来制作气体传感器。氧化石墨烯巨大的比表面积和表面丰富的官能团赋予其优异的复合性能, 且成本低廉, 原料易得, 更具竞争优势。石墨烯气体传感器用于气体分子检测时具有较高的灵敏度, 但选择性较差。与石墨烯复合物相关的气体传感器可提高气体分子检测的灵敏度和选择性, 为实现在多种

气体分子存在的复杂情况下, 对某一种气体分子的选择性检测提供了可能。

[参考文献]

- [1] NOVOSELOV K S, GEM A K, MOROZOV S V, et al Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] LI X, CAI W, AN J et al Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [3] KM K S, ZHAO Y, JANG H, et al Large scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.
- [4] ELIAS D C, NAIR R R, MOH UDDIN T M G, et al Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane[J]. Science, 2009, 323(5914): 610-613.
- [5] GEM A K. Graphene: status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [6] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286.
- [7] XU C, WANG X, ZHU J. Graphene-metal particle nanocomposites[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(50): 19841-19845.
- [8] MUSZYNSKI R, SEGER B, KAMAT P V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(14): 5263-5266.
- [9] SI Y, SAMULSKI E T. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles[J]. Chem Mater, 2008, 20(21): 6792-6797.
- [10] NIYOGI S, BEKYAROVA E, IIK S M E, et al Solution properties of graphite and graphene[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(24): 7720-7721.
- [11] ROBINSON J T, PERKINS F K, SNOW E S, et al Reduced graphene oxide molecular sensors[J]. Nano Lett, 2008, 8(10): 3137-3140.
- [12] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO_2 /graphene nanocomposites UV assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487-1491.
- [13] CASSAGNEAU T, FENDLER J H. Preparation and layer-by-layer self-assembly of silver nanoparticles capped by graphite oxide nanosheets[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(11): 1789-1793.
- [14] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S T, et al Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3342-3347.
- [15] SZABO T, SZERIA, DEKANY I. Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer[J]. Carbon, 2005, 43(1): 87-94.

(下转第 24 页)

技术, 成功模拟了河流污染物浓度随时空变化的扩散规律。

(3) 基于 GIS 建立了事故现场监测方案自动生成模块, 实现了河流污染应急监测方案的自动生成。

一维水质模型比较简单, 它与 GIS 的集成相对容易实现。而适用于大型河流的二维、三维水质模型相对比较复杂, 与 GIS 的集成也较困难, 特别是基于 GIS 的三维空间可视化的表达形式、表达技术等还有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] BAKUCZ P. Water pollution control with help of pattern analysis in GIS [J]. Global Resource Information Database 1994 1 (3): 9- 13.
- [2] BOSFOCK EH A. GIS approach to potable water protection on the Lower Mississippi River [J]. American Water Resources Association Technical Publication Series TPS 1991, 1(3): 29 - 34.
- [3] 张超. 地理信息系统 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995
- [4] 张强, 丰江凡, 阎国年, 等. 环境应急监测最短路径分析系统的开发与实现 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(3): 35 - 38.
- [5] MICHAEL Z. Modeling our world: ESRI guide to geodatabase design [M]. Beijing: People's Telecom Publishing House, 2004
- [6] 王宏勇, 卢战伟. 嵌入式 GIS 最短路径分析中 Dijkstra 法改进 [J]. 测绘学院学报, 2005, 22(1): 43- 45
- [7] 孙耀, 杨武年, 李刚. 基于 GIS 技术的河流污染动态模拟系统 [J]. 测绘科学, 2007, 32(3): 86- 87.
- [8] 许强, 张琪. 基于多维参数估计的河流水质数学模型研究 [J]. 科学技术与工程, 2009, 9(16): 4865- 4867.
- [9] 陈锁忠, 陶芸, 陆海英. 基于 WebGIS 的一维水质模型研究 [J]. 水文, 2003, 23(2): 11- 14.
- [10] 陈玲. 基于 GIS 的湖泊水源地突发性污染事故应急预案自动生成研究 [D]. 以昆山市傀儡湖为例 [D]. 南京: 南京师范大学, 2007
- [11] 韩龙喜, 陆建华. 基于均匀混合假设的天然河流水质模拟方法 [J]. 水文, 2002, 22(4): 5- 7.
- [12] 金鑫, 张丹宁. 提升应对突发性环境污染事故处置能力的思考 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 4- 61
- [16] XU JY, HU Y, SONG L, et al Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol) /graphite oxide nanocomposite [J]. Carbon, 2002, 40(3): 450- 451.
- [17] KACZMAREK H, PODGORSKI A. Photochemical and thermal behaviours of poly(vinyl alcohol) /graphite oxide composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(6): 939 - 946
- [18] BISSESSUR R, LIU P K Y, WHITE W, et al Encapsulation of polyanilines into graphite oxide [J]. Langmuir, 2006, 22(4): 1729- 1734.
- [19] HAN Y, LU Y. Preparation and characterization of graphite oxide/polypyrrole composites [J]. Carbon, 2007, 45(12): 2394 - 2399
- [20] 丁宗庆, 吕丽丽, 徐晖. 纳米材料在痕量重金属离子测定中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 14- 17.
- [21] VALENTINI L, CANTALINI C, ARMENTANO J et al Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4- 8): 1301- 1305.
- [22] LEE JH, KIM J, SEOH W, et al Bias modulated highly sensitive NO₂ gas detection using carbon nanotubes [J]. Sensors and Actuators B, 2008, 129(2): 628- 631
- [23] ARSAT R, BREEDON M, SHAFIEM, et al Graphene like nanosheets for surface acoustic wave gas sensor applications [J]. Chemical Physics Letters, 2009, 467(4- 6): 344- 347
- [24] HUANG B, LI Z, LIU Z, et al Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(35): 13442 - 13446
- [25] SCHEDIN F, GEM A K, MOROZOV S V, et al Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(9): 652- 655
- [26] ZENG Z, WANG K, ZHANG Z, et al The detection of H₂S at room temperature by using individual indium oxide nanowire transistors [J]. Nanotechnology, 2009, 20(4): 045503 - 045507
- [27] QAZIM, VOGT T, KOLEY G. Trace gas detection using nanostructured graphite layers [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(23): 233101- 233104.

本栏目责任编辑 姚朝英