

# 石墨烯负载氯化钡气敏材料的制备与性能研究

李晓龙<sup>1</sup>, 李峰<sup>1</sup>, 李哲建<sup>1</sup>, 周春生<sup>1</sup>, 钟建<sup>2</sup>, 杨超普<sup>1</sup>, 刘彦峰<sup>1</sup>, 邱友莹<sup>1</sup>

(1. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

(2. 上海海洋大学, 上海 201306)

**摘要:** 制备了一种针对 CO 的石墨烯负载氯化钡的气敏传感材料。扫描电镜分析表明, 所制备的材料具有明显的 2 种不同的形貌: 二维薄片状和三维颗粒状; 透射电镜和高分辨透射电镜照片以及选区电子衍射花样显示, 石墨烯负载的氯化钡材料颗粒粒度小于 10 nm, 为单晶材料。性能测试分析表明, 以该材料制备的电极材料制作的气敏器件, 对 CO 气体检测下限为  $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$  水平, 敏感度高, 灵敏度为  $63.34 \text{ mV}/(\mu\text{g g}^{-1})$ , 该传感器的响应时间为 8-9 s。

**关键词:** CO; 气敏; 形貌; 性能

中图分类号: TB381

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2892-05

为了检测有毒气体、环境污染气体以及工业上比较重要的气体, 对于廉价、可靠和环境友好型的气体传感器的需求变得越来越大。目前研究较多的有半导体气体传感器和电化学气体传感器。到目前为止, 半导体气体传感器的气敏性能得到了较大的提高, 比如: Rao 等人制备了 ZnO 空心微球, 并研究它的气敏性能<sup>[1]</sup>, 利用该材料制作的半导体气体传感器对丙酮和乙醇的最低响应均为  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Huang 等研究了 ZnO 纳米线的硫化-脱硫反应对高效  $\text{H}_2\text{S}$  气体检测的效果<sup>[2]</sup>; Deng 等人研究了通过水热法制备的 p 型  $\text{AgAlO}_2$  对氨气的气敏性能, 对氨气的测量极限是  $10 \mu\text{g g}^{-1}$ <sup>[3]</sup>; Hu 等人研究了橄榄形的  $\text{SnO}_2$  纳米晶基的低浓度  $\text{H}_2\text{S}$  气体传感器的气敏性能, 该半导体气体传感器对  $\text{H}_2\text{S}$  气体具有良好的选择性和稳定性, 测量下限是  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$  水平<sup>[4]</sup>。然而, 由于半导体气体传感器需要在较高的温度下工作, 能耗大, 同时, 其选择性和稳定性较差, 所以限制了其广泛应用, 尤其是在需要精确、可靠地测量痕量气体的场合。

相对于半导体气体传感器, 电化学气体传感器具有更优异的气敏性能, 比如更低的测量下限、更好的分辨率等, 较高的灵敏度、好的选择性和可靠的稳定性, 从而成为目前市场上使用最为广泛的气体传感器。电化学气体传感器的气敏性能主要取决于敏感电极材料对目标气体的敏感性, 所以制备出对目标气体具有高度响应的敏感电极材料是无数研究者的目标所在。电化学气体传感器分为电流型和电势型 2 种, 电势型气体传感器在  $550\sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下使用, 而电流型气体传感器在室温下使用。可见, 电流型气体传感器耗能

低、更具有优势。Pang 等人研究了水蒸气和交叉污染物对用于大气质量监测的电化学气体传感器气敏性能的影响<sup>[5]</sup>; 吉林大学卢革宇教授课题组用多孔双层钪稳定氧化锆材料制作了混合电势型  $\text{NO}_2$  气体传感器<sup>[6]</sup>, 并指出通过修饰所谓的三相边界(气敏材料-气体-电解质)可以提高该气体传感器对  $\text{NO}_2$  气体的气敏性能<sup>[7]</sup>; Paul 等人综述了室温下离子液体在电化学气体传感器上的应用, 对用离子液体制作下一代电化学传感器具有指导意义<sup>[8]</sup>。

同时, 相比早期的电解液气体传感器, 全固态气体传感器由于避免了电解液的泄露等问题, 从而具有更长的使用寿命, 得到了更为广泛的使用和发展<sup>[6,7,9]</sup>。

石墨烯材料是一种二维层状、单原子厚度的碳单质, 由  $\text{sp}^2$  杂化的碳原子在二维平面上有序排列而成。它是由碳六元环形成的二维蜂窝状晶体结构, 只有一个碳原子的厚度, 是一种真正意义上的二维材料。可以用石墨烯或者和其它材料组成的复合材料来制作电极材料进而构筑生物传感器<sup>[10]</sup>、气体传感器<sup>[9]</sup>、电化学传感器<sup>[11]</sup>和锂离子电池<sup>[12-14]</sup>。石墨烯可以应用于气体传感器主要归功于其良好的导电性和大的比表面积、表面特殊功能团及其所显示的 p 型半导体的特点<sup>[15]</sup>; 而且石墨烯表面吸附气体分子, 能够诱导石墨烯电荷密度发生变化, 从而影响其导电性能, 这是它能够用于气体传感器的另一个重要原因。对于石墨烯材料制成的传感器来说, 其结构特点决定了它的电学性能受吸附物影响较小, 由缺陷等因素引起的噪声对其影响不大, 所以, 石墨烯气体传感器有望达到单分子水平。

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(21873063); 商洛学院科研基金(19SKY001)

作者简介: 李晓龙, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 商洛学院陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000, 电话: 0914-2986027, E-mail: bruce12004623@163.com

Pt/Pd 等贵金属以及化合物在气敏元件的制备过程中发挥显著作用, 可以明显改善原件性能。贵金属能够有效增加催化性能, 将贵金属或者其化合物掺杂于气敏材料中, 可以提高传感器的灵敏度和对目标气体的选择性, 故广泛应用在传感器和催化领域。Hyodo 等人调查了利用  $\text{SnO}_2$  负载钯电极和阴离子导电聚合物电解质构筑的电化学 CO 气体传感器在  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $57\%$  相对湿度下的气敏性能, 并讨论了载钯的  $\text{SnO}_2$  对 CO 的气敏性能的影响<sup>[16]</sup>。

早些时候, 课题组研究了超导碳负载的氯化钯、氯化铜作为气敏材料, 研究了其对 CO 气体的气敏性能<sup>[9]</sup>, 受此工作的启发, 结合石墨烯优异的导电性和大的比表面积等特点, 在前期工作基础上, 制备了石墨烯负载氯化钯气敏电极材料, 并研究其对 CO 气体的气敏性能。

## 1 实验

实验中所用到的药品均为分析纯, 购买自国药试剂上海有限公司。制作三电极体系所用到的高分子电解质膜 Nafion117 膜购买自杜邦中国有限公司 (厚  $0.183\text{ mm}$ )。然后把 Nafion117 膜质子化, 首先在  $1\text{ mol/L}$  的硫酸里浸泡  $1\text{ h}$ , 然后在去离子水中浸泡  $2\text{ h}$ 。将  $20\text{ mg}$  氧化石墨烯分散在 1-甲基-2-吡咯烷酮有机溶剂中, 搅拌均匀并超声分散  $1\text{ h}$ , 然后准确称取  $0.2\text{ g}$  氯化钯加入到溶液中并搅拌, 再称取  $0.08\text{ g}$  硼氢化钠加入到上述溶液中, 维持搅拌  $6\text{ h}$ , 静置  $2\text{ h}$ ; 随后离心、分离、洗涤, 对得到的粉末在真空炉中  $60\text{ }^\circ\text{C}$  保持干燥  $10\text{ h}$ , 得到纳米石墨烯负载氯化钯的气敏传感材料。

然后制作三电极体系, 用 Nafion 膜作为聚合物电解质膜, 对电极和参比电极采用纳米铂粉, 用喷枪喷涂在 Nafion 膜上, 参比电极和对电极位于 Nafion 膜的一侧, 制备的纳米石墨烯负载氯化钯作为工作电极位于 Nafion 膜的另一侧, 用导电铂丝引出作为三电极连接线以供测量。具体的三电极结构、气体浓度控制以及进气出气方式参见作者前期的工作<sup>[9]</sup>。

采用 JEOL, JSM5510LV 型场发射扫描电镜和透射电镜 (Philips Tecnai20) 观察所制备的气敏材料的微观形貌; 采用安捷伦万用表 (Agilent 34410A Digit multimeter) 来测试所制备的气敏材料对 CO 气体的响应, 并通过软件输出。

本实验制作的传感器为电流型气体传感器, 由于本工作中的 CO 气体传感器测量的是极低浓度的痕量气体, 输出电流较小, 一般的测试手段, 比如电化学工作站等无法满足要求, 为了测量方便, 采用安捷伦六位半万用表把输出电流转换为电压值输出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气敏材料表征

图 1a 是石墨烯负载的氯化钯纳米材料的扫描电镜照片, 从图上可以看出, 石墨烯负载的氯化钯催化剂电极材料主要由 2 种形貌组成: 二维薄片状和粘在一起的颗粒状, 它们之间有松散的孔洞。可推测薄片状材料应该是石墨烯材料多层叠加而成, 颗粒状形貌材料应该是氯化钯材料。图 1b 是石墨烯负载的氯化钯催化剂电极材料的能谱, 从图上可以看出催化剂电极材料包含碳元素和钯元素, 表明制备的催化剂电极材料没有其它杂质元素。

图 2a 是石墨烯负载的氯化钯电极材料的透射电镜照片, 从照片上可以清楚地看到氯化钯纳米粒子分散在石墨烯的表面, 氯化钯尺寸大约有几个纳米。图 2b 是制备的石墨烯负载的氯化钯催化剂电极材料的高分辨透射电镜 (HRTEM) 照片, 从照片上可以看到石墨烯和氯化钯两相清晰的界面以及氯化钯单晶的本质。

图 2c 是所制备的催化剂电极材料的选区电子衍射花样, 从照片上可以看出衍射斑点清晰的点阵, 表明了材料单晶的本质结构。

### 2.2 气敏性能测试

CO 气体传感器的应用依赖于其测量范围和灵敏度。由于对低浓度的 CO 测量一直是一个难点, 所以本工作主要针对低浓度 CO 的检测。分别选取  $5$ 、 $4$ 、 $3$ 、 $2$ 、 $1$ 、 $0.5$ 、 $0.1$  和  $0.05\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$  浓度对 CO 电化学气体传感器进行测试, 其相应电压对浓度做图, 结果如图 3 所示。

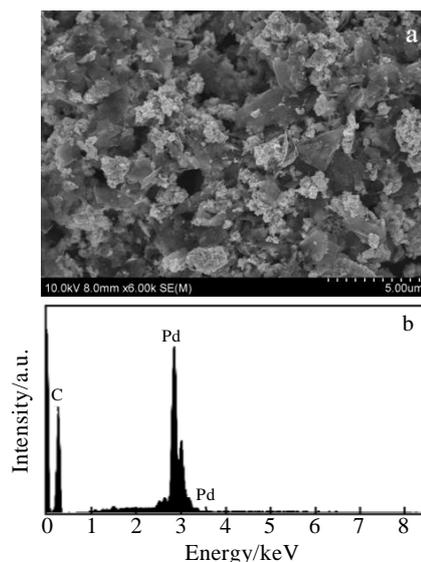


图 1 石墨烯负载氯化钯材料的 SEM 照片和 EDS 能谱  
Fig.1 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of graphene-loaded  $\text{PdCl}_2$

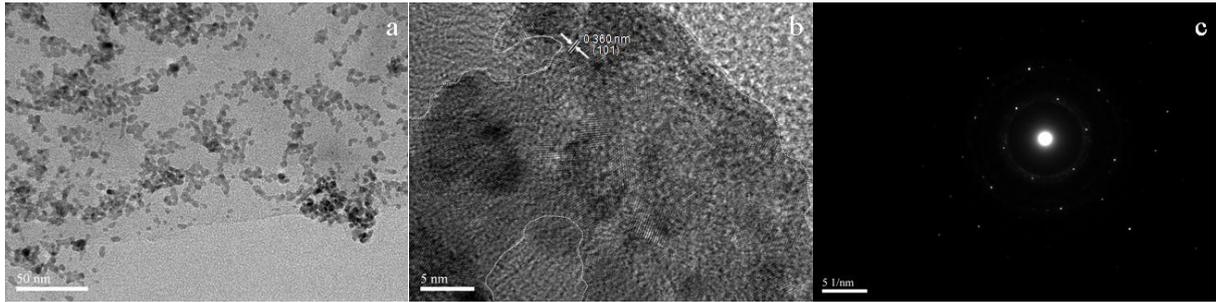


图 2 石墨烯负载氯化钯材料的 TEM、HRTEM 照片和 SAED 花样

Fig.2 TEM (a), HRTEM (b) image and SAED pattern (c) of as-prepared graphene-loaded PdCl<sub>2</sub>

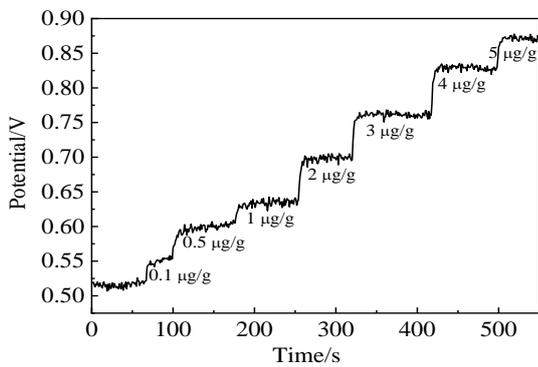


图 3 CO 电化学气体传感器的响应电压与时间的关系曲线 (25 °C, 相对湿度 60%)

Fig.3 Response transients of sensors to CO in the range from 0.05 μg g<sup>-1</sup> to 5 μg g<sup>-1</sup>, at 25 °C, 60% RH

从图中可以看出, 该传感器的最低测量浓度值为 0.1 μg g<sup>-1</sup>, 当通入 0.05 μg g<sup>-1</sup> 浓度的 CO 气体时, 没看见有明显的响应。所以该 CO 气体传感器的测量下限为 0.1 μg g<sup>-1</sup> 浓度水平, 比前期工作中的 CO 电化学气体传感器<sup>[9]</sup>更加灵敏, 后者的测量下限为 1 μg g<sup>-1</sup>。同时, 该气体传感器的测量下限也低于文献[17]报道的 CO 气体传感器, 文献中 CO 电化学气体传感器是电势型气体传感器, 测量范围是 10~1600 μg g<sup>-1</sup>。从表 1 也可以看出, 采用本工作中石墨烯负载的氯化钯作为催化剂电极材料制作的 CO 电化学气体传感器 (S1) 对相同浓度的 CO, 其响应电势高于前期工作中采用超导碳负载的氯化钯-氯化铜作为催化剂电极材料制作的 CO 电化学气体传感器 (S2)<sup>[9]</sup>。这也说明对相同浓度 CO, 采用石墨烯负载氯化钯气敏材料制作的电化学 CO 气体传感器相比以超导碳负载的氯化钯-氯化铜催化剂材料构筑的 CO 传感器更灵敏。这可能归因于: 相比超导碳材料, 石墨烯不仅具有良好的导电性和大的比表面积, 而且石墨烯表面吸附气体分子,

表 1 CO 电化学传感器对 CO 气体在不同浓度下的响应电势对比

Table 1 Contrast of the response potential versus different concentration of CO in different CO gas sensor

CO concentration/ μg g <sup>-1</sup>	Potential of sensor (S1)/V	Potential of sensor (S2)/V
5	0.87444	0.72966
4	0.83149	0.68168
3	0.76612	0.63136
2	0.69901	0.57628
1	0.63583	0.55134
0.5	0.59966	0.53583

能够诱导石墨烯电荷密度发生变化, 从而影响其导电性能; 同时, 对于石墨烯材料制成的传感器来说, 其结构特点决定了它的电学性能受吸附物影响较小, 由缺陷等因素引起的噪声对其影响不大。

此外, 从图 3 还可以得出, 该传感器的响应时间为 8~9 s, 稍微高于前期工作中的电化学 CO 气体传感器<sup>[9]</sup>, 后者是 10 s。

对于电化学电流型气体传感器, 扩散限制反应条件下的电流直接相关于发生在电极表面的电极反应速率, 电极反应速率和分析物的浓度成正比。所以, 电荷或者电流就可以作为传感器的信号, 直接相关于电流型气体传感器所对应检测的目标气体浓度<sup>[18]</sup>。从图 4 可以看出, 在 0.1~5 μg g<sup>-1</sup> 之间的 CO 浓度范围, 电压和 CO 浓度之间呈现正比例关系, 相关系数为 0.998 07, 体现了一个很好的线性关系。

此外, 电化学气体传感器的灵敏度是其工作曲线的斜率。从图 4 可以看出, 石墨烯负载氯化钯作为敏感电极材料制作的 CO 气体传感器工作曲线呈线性, 拟合得到公式为:  $y = 0.56966 + 0.06334x$ , 可以得到该气体传感器的灵敏度为 63.34 mV/(μg g<sup>-1</sup>), 高于前期工作<sup>[9]</sup>中电化学 CO 传感器的灵敏度, 该传感器的灵敏度是 46.2 mV/(μg g<sup>-1</sup>), 也高于混合电势型电化学 CO

气体传感器 (气敏材料是负载 Pt 的  $\text{SnO}_2$ )<sup>[16]</sup> 的灵敏度水平, 该传感器在  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  的 CO 气氛下响应电压不超过 50 mV。之所以具有较高的灵敏度, 归因于不同的催化剂电极材料以及不同的电极体系的封装方式, 尤其是纳米催化剂电极材料。SebtAhmadi 等研究表明, 如果把催化剂的尺寸减小到纳米尺度, 催化剂的表面活性增加; 纳米催化剂电极材料由于具有高的比表面积, 从而具有较大的表面能<sup>[19]</sup>。本工作中制备的催化剂材料颗粒尺寸在 10 nm 以下, 以及石墨烯材料独特的性能, 是导致气敏材料具有高气敏性能的主要原因。

考虑到石墨烯负载的氯化钡气敏材料制作的电化学气体传感器对 CO 优异的灵敏度, 接着对该传感器的选择性进行检测。图 5 是气体选择性实验结果, 实验中所选的 CO、 $\text{H}_2$ 、NO、 $\text{NO}_2$  4 种气体浓度都是  $100 \mu\text{g g}^{-1}$

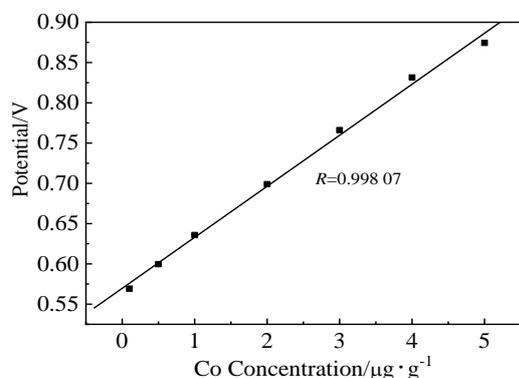


图 4 电化学气体传感器的线性拟合 CO 氧化电势与 CO 浓度曲线

Fig.4 Working curve of CO oxidation potential versus CO concentration obtained by linear fit for gas sensor

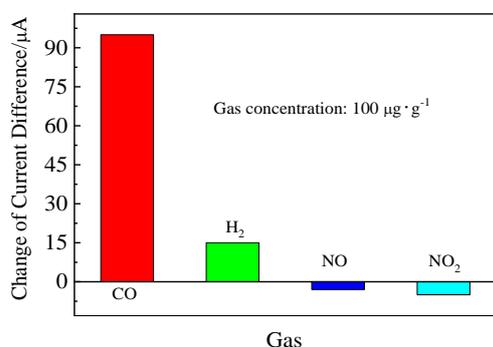


图 5 CO 电化学气体传感器在不同气体中的响应电流示意图 (25 °C, 60% RH)

Fig.5 Response current of as-fabricated CO sensor to various gases at 25 °C, 60% RH

$\mu\text{g g}^{-1}$ 。从测试结果来看, 所制备的气体传感器对 CO 气体展示了优秀的选择性。对还原性气体氢气的响应电流稍微高于  $15 \mu\text{A}$ , 对 NO、 $\text{NO}_2$  的响应电流均在  $10 \mu\text{A}$  以内, 且方向为负。根据电化学传感器的敏感机理, 对还原性气体和氧化性气体的响应方向分别为正和负。CO 和  $\text{H}_2$  为还原性气体, NO 和  $\text{NO}_2$  为氧化性气体, 所以测试结果和上述结论相一致。

本工作中对电极体系的封装以及测量环境条件还有提升的空间, 所以本电化学气体传感器的测量下限和灵敏度并非极限, 还可以继续优化。本工作为制备高灵敏度、低测量下限的 CO 电化学气体传感器提供了一种思路, 该传感器对于要求测量低浓度 CO 的应用场合, 具有巨大的应用前景。

### 3 结论

1) 制备了石墨烯负载的氯化钡的气敏催化剂电极材料, 该材料呈现 2 种明显不同的形貌, 二维片状和三维颗粒状。可推测二维片状材料应该是石墨烯材料的多层叠加构成, 而颗粒状材料应该为氯化钡材料。由透射电镜照片可以看出, 氯化钡均匀地分散在石墨烯上, 氯化钡颗粒为纳米量子点, 尺寸不超过 10 nm。HRTEM 和 SAED 研究表明, 所制备的催化剂电极材料为单晶。

2) 气敏性能测试表明, 该 CO 气体传感器的测量下限是  $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ , 在  $0.1\sim 5 \mu\text{g g}^{-1}$  的浓度范围内工作曲线线性度良好, 灵敏度为  $63.34 \text{ mV}/(\mu\text{g g}^{-1})$ 。

### 参考文献 References

- [1] Rao Jun, Yu Ang, Shao Changlin *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(10): 5346
- [2] Huang Haiyun, Xu Pengcheng, Zheng Dan *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(12): 6330
- [3] Deng Zanhong, Meng Gang, Fang Xiaodong *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 52
- [4] Hu Jun, Yin Guilin, Chen Junchen *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(32): 20537
- [5] Pang Xiaobing, Shaw Marvin D, Gillot Stefan *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2018, 266: 674
- [6] Yin Chengguo, Guan Yingzhou, Zhu Zhe *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2013, 183: 474
- [7] Liang Xishuang, Yang Shiqi, Li Jianguo *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2011, 158(1): 1
- [8] Paul Anirban, Muthukumar Sriram, Prasad Shalini. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2020, 167: 037 511
- [9] Li Xiaolong, Xuan Tianmei, Yin Guilin *et al.* *Journal of Alloys*

- and Compounds*[J], 2015, 645: 553
- [10] Kuila Tapas, Bose Saswata, Khanra Partha *et al. Biosensors and Bioelectronics*[J], 2011, 26: 4637
- [11] Yuan Caixia, Fan Yanru, Zhang Tao *et al. Biosensors and Bioelectronics*[J], 2014, 58: 85
- [12] Wu Guiliang, Wu Mingbo, Wang Ding *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 315: 400
- [13] Wu Guiliang, Li Zhongtao, Wu Wenting *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 615: 582
- [14] Yang Yang, He Kuangchi, Yan Peng *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 138: 481
- [15] Sun Fengqiang(孙丰强), Xu Shipu(许适溥). *Journal of South China Normal University, Natural Science Edition*(华南师范大学学报, 自然科学版)[J], 2013, 45(6): 92
- [16] Hyodo Takeo, Goto Toshiyuki, Takamori Mari *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2019, 300: 127 041
- [17] Park Junyoung, Azad Abdulmajeed, Song Sunju *et al. Journal of American Ceramics Society*[J], 2010, 93(3): 742
- [18] Stetter Joseph R, Li Jing. *Chemical Review*[J], 2008, 108(2): 352
- [19] SebtAhmadi S S, Yaghmaee M S, Raissi B *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2019, 285: 310

## Study on the Preparation and Gas-sensing Properties of Graphene-loaded PdCl<sub>2</sub> Materials

Li Xiaolong<sup>1</sup>, Li Feng<sup>1</sup>, Li Zhejian<sup>1</sup>, Zhou Chunsheng<sup>1</sup>, Zhong Jian<sup>2</sup>, Yang Chaopu<sup>1</sup>, Liu Yanfeng<sup>1</sup>, Di Youying<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

(2. Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** The novel gas-sensing material of graphene-loaded PdCl<sub>2</sub> was prepared by the facile method without the use of any additive or organic active agent. The as-prepared electrode material is consisted of two different morphologies: thin sheets and small particles with the size of several nanometers. In order to investigate its gas sensing properties, it was used to fabricate a whole solid-state planar electrochemical carbon monoxide sensor. The results show that the sensor has a practical-use level: response time is 8~9 s; detect of limit is 0.1 μg g<sup>-1</sup>; sensitivity is 63.34 mV/(μg g<sup>-1</sup>).

**Key words:** CO; gas-sensing; morphology; properties

---

Corresponding author: Li Xiaolong, Ph. D., Associate Professor, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, P. R. China, Tel: 0086-914-2986027, E-mail: bruce12004623@163.com