

不同氧化程度氧化石墨烯的制备及湿敏性能研究

万 臣¹ 彭同江^{*2} 孙红娟² 黄 桥¹

(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)

摘要: 基于氧化石墨烯具有多种含氧官能团和极大的比表面积, 研究了不同氧化程度氧化石墨烯的湿敏性能。采用改进的 Hummers 法制备不同氧化程度的氧化石墨, 经过超声分散制备氧化石墨烯水相分散液后, 制成氧化石墨烯薄膜湿敏元件。采用 X 射线衍射、原子力显微镜、红外光谱、拉曼光谱和 X 射线光电子能谱对实验样品的结构和谱学特性进行表征。结果表明: 石墨烯经氧化后, 底面间距增大为 0.9 nm 左右; 随氧化剂用量的增加, 氧化石墨中石墨的衍射峰逐渐消失, 石墨相微晶尺寸逐渐减小, O/C 原子比逐渐增大, 氧化程度逐渐升高; 氧化石墨烯在水相分散液中可达单层分散, 单层氧化石墨烯厚度约为 1.3 nm; 氧化石墨烯表面接有 -OH、C-O-C、C=O 和 COOH 官能团, 且官能团含量随氧化程度的升高而增大; 氧化石墨烯薄膜元件在室温下对湿度的响应时间约 3 s, 灵敏度达 99%; 在 11.3%~93.6% 相对湿度范围内, 元件的电阻随湿度升高显著减小, 较高氧化程度的氧化石墨烯薄膜的电阻对数与相对湿度呈线性变化; 氧化程度越高, 元件灵敏度越高, 响应时间越短。

关键词: 氧化石墨烯; 不同氧化程度; 湿敏性能

中图分类号: O613.71; TB34; TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0915-07

Preparation and Humidity-Sensitive Properties of Graphene Oxide in Different Oxidation Degree

WAN Chen¹ PENG Tong-Jiang^{*2} SUN Hong-Juan² HUANG Qiao¹

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

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

Abstract: Based on the various oxygenic functional groups and huge specific surface area of graphene oxide, the humidity sensitive properties of graphene oxide with different oxidation degree has been researched. The graphite oxide samples with different oxidation degree were prepared by modified Hummers method. Then the samples were dispersed in water by ultrasonication to form homogeneous graphene oxide dispersions, and the humidity sensing elements of thin graphene oxide film were prepared. Structural and spectral analysis for the experiment process samples were carried out by X-ray diffraction, scanning probe microscopy, infrared spectrum, Raman spectrum and X-ray photo electron emission microscopy. The results shows: the basal spacing of graphite oxide is about 0.9 nm. With the increasing of oxidation degree, diffraction peak of graphite in graphite oxide were gradually disappearing, the crystallite size of graphite phase decreasing, O/C ratio increasing and the degree of oxidation going up. Monolayer graphene oxide with the thickness of 1.3 nm more or less can be dispersed in water. Functional groups of OH, C-O-C, C=O and COOH combine with graphene oxide, and the contents of them gradually increasing with the rising of oxidation degree. The response time of the humidity sensors is about 3 seconds, the sensitivity approaches to 99%. In the relative humidity of 11.3%~93.6%, the resistance of elements significantly reducing with increasing of humidity, logarithmic resistance of graphene oxide elements with higher

收稿日期: 2011-10-03。收修改稿日期: 2012-01-04。

西南科技大学博士基金(No.11ZX7135)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

degree of oxidation is linear with relative humidity. The higher the oxidation degree was, the greater the element's sensitivity was, the shorter the response time was.

Key words: graphene oxide; different oxidation degree; humidity-sensitive properties

0 引言

湿度测量一直与人们的科研、生产和生活息息相关。在气象预报、农林牧、医疗卫生、工业生产、过程控制、家用电器等行业都有广泛的应用^[1-6]。

近年来,随着自动化控制和数据采集系统的发展,对湿度传感器的要求越来越高,并对湿敏材料的性能提出了更高的要求。传统的湿敏材料,如电解质电阻型^[7]和半导体陶瓷型^[8-12]等材料,存在着测量范围较窄、湿滞严重、电阻漂移、容易老化等现象。高分子型湿敏材料^[13-17]虽然解决了电解质或陶瓷型材料存在的不足,但仍存在长期稳定性不佳、高湿漂移、抗高湿能力差等问题。随着纳米科技的进步,碳纳米管^[18]、石墨烯^[19]等新型纳米材料相继被发现,它们优异的湿敏性能也逐渐被发现。Zahab等^[20]研究经热处理后碳纳米管的湿敏性能,发现H₂O分子吸附于碳纳米管表面,可以有效调变碳纳米管的导电性能,并发现碳纳米管在吸附H₂O分子后高温真空条件下可以实现脱附。Varghese等^[21]利用二茂铁和二甲苯热解法制备的碳纳米管对湿度具有较高的灵敏度,电阻随湿度增大而显著增大,其响应时间为2~3 min,但恢复时间达数小时,在低湿时湿敏响应灵敏度较低。Schedin等^[22]研究石墨烯的气敏性能,发现石墨烯对H₂O、NO₂、NH₃、CO具有良好的气敏性能,检测限可达到1 mL·m⁻³,并且响应时间在1 min内。Yao等^[23]利用氧化石墨烯制备石英晶体微天平型湿敏传感器,发现氧化石墨烯在较宽的湿度范围(6.4%~93.5% RH)内,具有灵敏度高、线性响应、稳定性好及响应时间短等优异的湿敏性能。目前,关于碳纳米材料湿敏性能的研究较多地集中在碳纳米管和石墨烯等,而有关氧化石墨烯湿敏性能的研究较少,关于氧化程度及表面官能团对氧化石墨烯湿敏性能影响的研究还未见报道。

本课题组在前期研究工作中,发现通过控制氧化条件可以得到不同氧化程度的氧化石墨,并含有多种极性官能团(如-OH、COOH等)^[24],使其亲水性大大提高,将氧化石墨经液相分散后可制备含这些极性官能团的氧化石墨烯^[25]。由于氧化石墨烯独特

的二维纳米结构,使其不仅具有极大的比表面积,而且对H₂O分子具有良好的亲和性,这使其作为湿敏材料成为可能。不同氧化程度的氧化石墨烯所含有的官能团是有区别的,因此可能会对H₂O分子表现出不同的亲和性能。基于这一认识,本文对不同氧化程度氧化石墨烯的湿敏性能进行研究,实验中通过控制氧化条件制备了不同氧化程度的氧化石墨和氧化石墨烯,以揭示氧化石墨烯的湿敏性能与氧化程度和表面官能团的关系。

1 实验部分

1.1 实验原料

细鳞片石墨(青岛申墅石墨制品厂,含碳量(90%~99.9%)),过筛200目。实验中所用试剂:浓H₂SO₄(分析纯)、KMnO₄(分析纯)、H₂O₂(纯度30%),浓HCl(纯度36.0%~38.0%),浓氨水(纯度25%~28%),Al₂O₃陶瓷片(尺寸20 mm×4 mm,纯度96%),中温银浆(武汉优乐光电科技有限公司)。实验用水为超纯水(>10 MΩ·cm)。

1.2 样品制备

不同氧化程度氧化石墨的制备:采用改进的Hummers法^[26]制备氧化石墨。将1 g石墨粉加入23 mL浓硫酸,置于冰水浴中,充分搅拌混合,再缓慢加入一定量KMnO₄,控制水浴温度在10~15℃反应2 h;移入35℃恒温水浴,继续搅拌30 min;然后向反应液中缓慢加入80 mL去离子水,并控制溶液温度在80℃左右反应15 min,再向溶液中加入一定量5% H₂O₂直至溶液中无气泡生成;趁热过滤,并以5% HCl和去离子水充分洗涤滤饼直至滤液呈中性并无SO₄²⁻(BaCl₂检测);将滤饼置于烘箱60℃下干燥48 h,即制得不同氧化程度氧化石墨样品。重复上述操作,通过加入不同质量的KMnO₄(用量分别为1、2、3、4、5 g),制得系列不同氧化程度的氧化石墨样品(编号依次为GO-1、GO-2、GO-3、GO-4、GO-5)。

不同氧化程度氧化石墨烯的制备:通过调节溶液pH值,超声分散制备氧化石墨烯的水相分散液^[27]。取氧化石墨样品0.1 g磨细,加入到100 mL pH=11的氨水中,搅拌30 min,然后置于超声波分

散装置中,设置功率为 200 W,超声分散 60 min。取出在转速 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min,去除下部少量未分散氧化石墨,制得稳定分散的氧化石墨烯水相分散液。重复上述操作,制得系列不同氧化程度氧化石墨烯样品(编号依次为 GO_x-1、GO_x-2、GO_x-3、GO_x-4、GO_x-5)。

氧化石墨烯湿敏元件的制备:以 Al₂O₃ 陶瓷片作为基片,取少量中温银浆,稀释后涂于基片两端(电极间距为 2 mm),150 ℃干燥 15 min,600 ℃热处理 10 min;按相同工序 2 次重复涂银、干燥、热处理,获得银电极 Al₂O₃ 陶瓷基底。用移液器取 50 μL 上述制备的氧化石墨烯分散液,滴于 Al₂O₃ 陶瓷基片上使两电极接通,然后将基片置于 40 ℃干燥 30 min,取出后再重复镀膜 2 次。在薄膜两端银电极上焊接引线,制成氧化石墨烯湿敏元件。重复上述操作,并控制样品镀膜面积一致,制得系列不同氧化程度氧化石墨烯湿敏元件样品(编号依次为 sample-1、sample-2、sample-3、sample-4、sample-5)。

1.3 样品测试

X 射线衍射分析(XRD)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,管电压 40 kV,管电流 40 mA;连续扫描,狭缝系统 DS 1/2°,SS 0.04 rad,AAS 5.5 mm。拉曼光谱(Raman)分析用英国雷尼公司生产的 InVia 型激光拉曼光谱仪,Ar 离子激光,波长 514.5 nm,扫描范围:1 000~3 000 cm⁻¹,精度:±1 cm⁻¹。扫描探针显微镜分析(SPM)采用

日本精工生产 SPI3800N 型扫描探针显微镜,工作模式:动态力模式(DFM),扫描范围:XY:20 μm,Z:2 μm;分辨能力 XY:0.2 nm,Z:0.01 nm。红外光谱分析(FTIR)采用美国尼高力仪器公司生产的 Nicolet-5700 型红外吸收光谱仪,扫描范围:4 000~400 cm⁻¹;KBr 压片法制样。X 射线光电子能谱(XPS)分析采用英国 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪,Al 靶 (1 486.6 eV),X 光枪功率为 12 kV×15 mA,采用 FAT 方式,分析室本底真空 $2\times 10^{-7}\text{ Pa}$,数据采用污染碳 C1s(284.8 eV)校正。

氧化石墨烯元件湿敏性能测试采用不同饱和盐水溶液上方密闭空间相对湿度恒定的原理,选择以下 9 种化学纯配制饱和盐溶液,常温 25 ℃下饱和溶液平衡标准相对湿度如表 1。电阻测量用 VICTOR VC9808+型数字式万用表,采用伏安法测得。静态测试采用恒速流动的 N₂ 作脱附气体,分别测量样品在不同饱和盐溶液上方空气中稳定后的电阻值。动态测试采用实时测量样品在低湿(11.3% RH)和高湿(93.6%RH)下的响应和恢复曲线。定义灵敏度 $S=|R_t-R_0|/R_0\times 100\%$,其中: R_0 表示元件在干燥气氛(11.3% RH)下的电阻; R_t 表示 t 时刻元件的电阻。湿敏元件的响应时间定义为样品吸附 H₂O 后,电阻变化值达到 $|R-R_0|$ 的 90%所需的时间,恢复时间定义为样品脱附 H₂O 后电阻变化值达到 $|R-R_0|$ 的 90%所需的时间。其中: R 表示元件置于待测气氛平衡状态下的电阻值。

表 1 常温(25 ℃)下饱和盐水溶液平衡时上部密闭空间的标准相对湿度

Table 1 Standard equilibrium relative humidity at the confined space on the top of saturated salt solutions at the room temperature (25 ℃)

Salt	LiCl	CH ₃ COOK	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	MgNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaCl	KCl	KNO ₃
Humidity (%RH)	11.3	22.5	32.8	43.2	54.4	62.1	75.3	84.3	93.6

2 结果与讨论

2.1 不同氧化程度样品的结构及形貌特征

由石墨原样和不同氧化程度氧化石墨样品的 XRD 图(图 1)可以看出,石墨原样在 $2\theta=26^\circ$ 附近的衍射峰为 d_{002} 特征衍射峰,其对应石墨的底面间距 d 值为 0.335 nm;石墨经氧化后在 $2\theta=9^\circ$ 附近出现新的衍射峰,对应的底面间距 d 值为 0.9 nm 左右,随氧化剂用量的增加强度逐渐增大,而原石墨的 d_{002} 特征衍射峰逐渐减弱。氧化石墨比石墨的底面间距明显增大,其原因是石墨在氧化剂的作用下,

碳原子结构层接入含氧官能团,这些官能团的接入引起碳原子结构层发生褶皱以及水分子插入层间,从而导致碳原子结构层间距沿 c 轴方向增大^[28]。随氧化剂用量的增加,石墨和氧化石墨的衍射峰呈现“此消彼长”的变化。这是由于氧化剂 KMnO₄ 用量较少时,石墨片层未能被完全插层氧化,沿 c 轴方向部分保留有石墨晶层结构;而随着氧化剂用量的增加,未被氧化的石墨晶层逐渐被破坏,最终全部转变为氧化石墨结构。图 1 初步表明,样品 GO-1 至 GO-5 的氧化程度随氧化剂用量增加而依次升高。

由石墨原样和系列不同氧化程度氧化石墨样

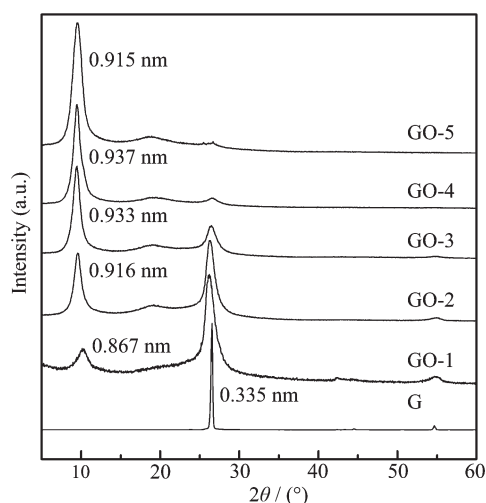


图 1 石墨原样(G)和系列氧化石墨样品(GO-1~5)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the graphite sample (G) and the graphite oxide samples (GO-1~5)

品的 Raman 图谱 (图 2) 可以看到, 样品在 1 353、1 581、2 706 和 3 248 cm^{-1} 附近的拉曼峰分别对应于 D、G、D* 和 G* 模。在碳材料研究中, D 模和 G 模的相对强度比(即 I_D/I_G)常用来表征结构的无序程度, 同时也与结构的微晶尺寸 L_a 相关, 近似有 $L_a=44(I_D/I_G)^{-1}$ [29-30]。其中, L_a 可以理解为氧化石墨结构中未连接含氧基团的 sp^2 碳原子组成的连续区域的平均尺寸 [31]。为准确描述样品的拉曼光谱, 采用 Lorentz 法对图谱进行分峰拟合处理 (其中, GO-1 样品的拟合结果示于图 2 右上角), 所得参数列于表 2。由图 2, 石墨经氧化后, 随氧化剂用量的增加, D 峰逐渐增强, D 峰和 G 峰逐渐宽化, 这表明结构的无序度逐渐增大。由表 2, 石墨经氧化后, L_a 显著减小, 随着氧化剂用量的增加, L_a 进一步减小。这是由于氧化过程中石墨的碳原子层接入了大量含氧官能团, 使其长程周期被破坏, 无序度增加, 从而导致石墨相微晶尺寸的减小。这进一步表明样品 GO-1 至 GO-5 的

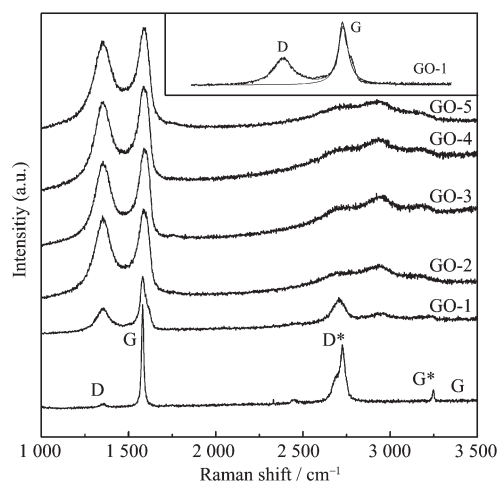


图 2 石墨原样(G)和系列氧化石墨样品(GO-1~5)的 Raman 图谱

Fig.2 Raman patterns of the graphite sample (G) and the graphite oxide samples (GO-1~5)

氧化程度随氧化剂用量的增加依次升高。

图 3 为氧化石墨烯样品 GO_{x-3} 和 GO_{x-5} 的 DFM 图, 所选区域为 $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$, 图中右上方为观察区域中所选横线位置的剖面图, 横坐标为所选直线的长度, 纵坐标为剖面图的竖直高度。Z₁ 表示图中所选左侧点对应的竖直高度, Z₂ 表示右侧点对应的竖直高度, ΔZ 表示 Z₁ 与 Z₂ 的高度差, 即所测氧化石墨烯的厚度。图中所测 2 个样品的厚度约为 1.3 nm, 远大于理想单层石墨烯的厚度(0.34 nm), 这是由基底与氧化石墨烯片层之间水溶液的蒸发和测试探针相对较大的曲率半径造成的 [32]。同时样品厚度也大于实验测得的单层石墨烯厚度(约 1 nm) [24,32], 这是由于氧化石墨烯在两侧接有含氧官能团(-OH、C-O-C 等), 增加了其单层的厚度。图 3 表明, 在 pH=11 的氨水溶液中经超声分散所制得的氧化石墨烯可达单层分散, 同时也表明经氧化后的氧化石墨烯表面接入了官能团。

表 2 石墨原样(G)及系列氧化石墨样品(GO-1~5)的 Raman 图谱参数

Table 2 Raman parameters of the graphite sample (G) and the graphite oxide samples (GO-1~5)

Sample	D-band / cm^{-1}		G-band / cm^{-1}		I_D / I_G	L_a / nm
	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM		
G	1 352.72	14.15	1 580.30	14.15	0.039	1 128.21
GO-1	1 353.79	93.69	1 583.72	46.03	0.905	48.62
GO-2	1 355.12	124.22	1 585.62	71.96	1.419	31.01
GO-3	1 356.17	115.90	1 588.43	68.34	1.438	30.60
GO-4	1 355.23	121.96	1 584.77	72.81	1.530	28.76
GO-5	1 356.43	137.79	1 584.16	75.97	1.549	28.41

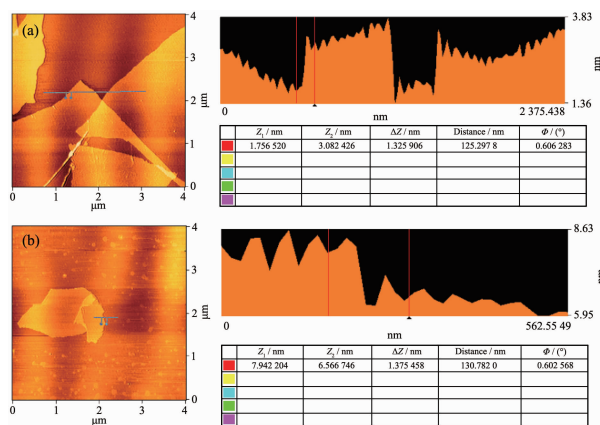


图3 氧化石墨烯样品(GOx-3(a)和GOx-5(b))的DFM图
Fig.3 DFM images of the graphene oxide samples (GOx-3 (a) and GOx-5 (b))

2.2 不同氧化程度氧化石墨烯样品官能团特征

由石墨原样与不同氧化程度氧化石墨烯样品的FTIR图(图4)可以看出,石墨原样无明显的红外吸收峰;石墨经氧化作用后,出现了新的强度不同的吸收峰,这是由于碳原子结构层接入含氧官能团所致。结合前人研究^[33-35],氧化石墨烯表面主要接有-OH、C-O-C、C=O、COOH等多种含氧官能团。分析认为,3 434、3 152、1 722、1 625、1 400和1 121 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于水分子伸缩振动 ν'_{OH} 、结构羟基OH伸缩振动 ν_{OH} 、边缘羧基或羰基C=O伸缩振动 $\nu_{\text{C=O}}$ 、水分子弯曲振动 β'_{OH} 、结构层羟基OH弯曲振动 β_{OH} 和片层中C-O-C伸缩振动 $\nu_{\text{C-O-C}}$,并且这些官能团吸收峰相对强度随氧化程度的升高而增大。由于这些官能团特别是极性官能团(如-OH)具有

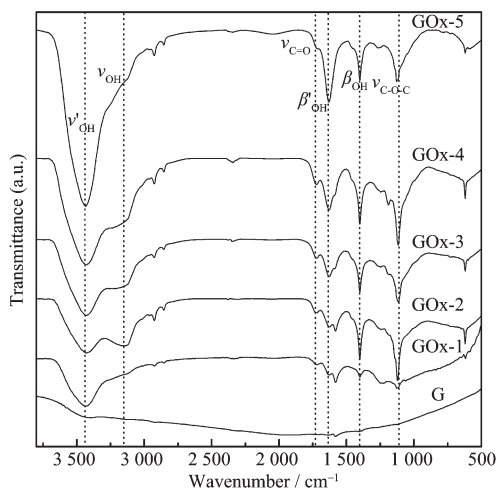


图4 石墨原样(G)和系列氧化石墨烯样品(GOx-1~5)的FTIR图

Fig.4 FTIR spectra of the graphite(G) and the graphene oxide samples(GOx-1~5)

较强的亲水性,从而导致氧化石墨烯样品在相同测试条件下水分子的 ν'_{OH} 和 β'_{OH} 吸收峰强度都随着氧化程度的升高而增大,表明氧化石墨烯的亲水性随氧化程度的升高而增强。

对石墨和不同氧化程度氧化石墨烯样品进行XPS分析,以研究氧化石墨烯表面官能团的含量变化及化学成键的特点。由XPS数据分析得到的石墨原样及系列氧化石墨烯样品的氧化剂用量与O/C原子比关系曲线(图5)可以看出,石墨经氧化后,O/C原子比由0.04急剧增加至约0.4,当氧化剂用量超过2 g以后,变化较为平缓,最终达0.43左右。这进一步表明,石墨经氧化后,碳原子层接入大量含氧官能团,并且随氧化剂用量的增加,氧化程度升高,官能团含量增多。由石墨原样与系列不同氧化程度氧化石墨烯样品的C1s图谱(图6)可以看出,石墨原样只在284.8 eV附近产生一 sp^2 杂化C-C峰。石墨经氧化后,谱峰宽化,并在高能区一侧(287 eV附近)出现新的吸收峰(肩)。图谱经分峰拟合后出现4个峰,对照标准C1s电子能谱表,并结合上述红外分析得到这4个峰应分别归属 sp^2 杂化C-C(284.8 eV)、羟基C-OH(286.6 eV)、环氧基C-O-C(287.5 eV)、羰基和羧基的C=O(288.8 eV)。拟合数据表明,在氧化石墨中,C-OH含量最高,C-O-C含量次之,C=O和COOH含量较低。石墨经氧化后,C-OH含量迅速升高,并出现少量C-O-C、C=O和COOH;随着氧化程度的升高,这4种含氧基团含量逐渐增加,其中C-O-C含

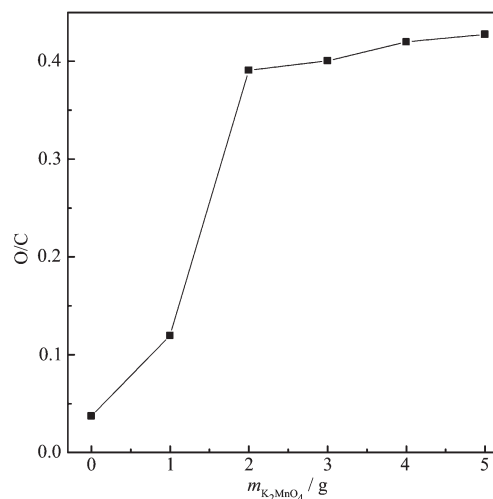


图5 石墨原样(G)及系列氧化石墨烯样品(GO-1~5)的氧化剂用量与O/C原子比关系曲线

Fig.5 Curve of relationship between the mass of oxidant (K_2MnO_4) and O/C atom ratio for the samples of the graphite and graphite oxide

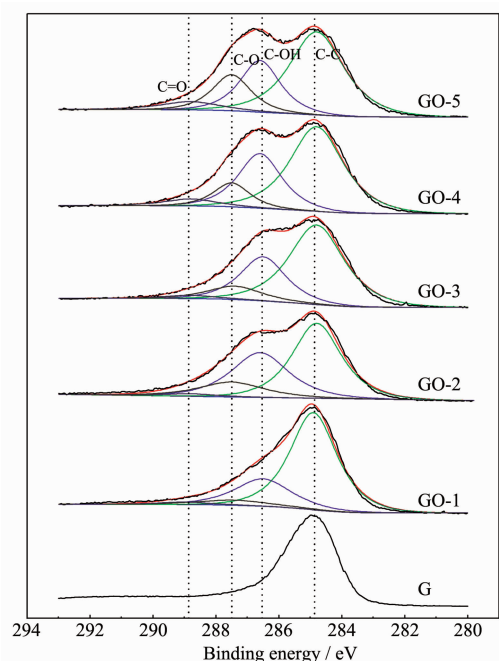


图 6 石墨原样(G)和系列氧化石墨烯样品(GO-1~5)的 C1s 图谱及拟合曲线

Fig.6 C1s spectra and curve-fitting of the graphite sample (G) and the graphite oxide samples (GO-1~5)

量增加较快。

2.3 不同氧化程度样品湿敏性能及机理分析

由常温下不同氧化程度氧化石墨烯湿敏元件在不同湿度条件下的电阻-湿度静态响应曲线(图 7)看出,在干燥(低湿度)条件下,氧化石墨烯样品的电阻率随氧化程度的升高而增大。这是因为石墨经氧化后,碳原子结构层成键逐渐由 sp^2 向 sp^3 转变,共轭 π 键被破坏,从而导电性降低。随着湿度的升高,氧化石墨烯湿敏元件的电阻迅速降低,变化达 3~4 个数量级。这是因为氧化石墨烯表面的极性基团如 -OH、COOH 等,迅速吸附 H_2O 分子,并随着吸附 H_2O 分子的增多,进而凝聚形成 H_2O 分子膜。同时,由于氧化石墨烯表面官能团如 COOH 电离产生 H_3O^+ 离子^[36],从而导致 H_2O 分子膜在氧化石墨烯表面形成导电通道,最终表现为氧化石墨烯薄膜电阻下降。由图 7 中右上角湿度-电阻对数曲线看出,氧化程度较高的氧化石墨烯湿敏元件的电阻对数与湿度具有良好的线性关系,并且随着氧化程度升高,斜率增大。这是由于氧化程度较高的氧化石墨烯具有更多的亲水官能团,和更多的可电离官能团,所以随环境湿度的增大,薄膜元件电阻下降更快。

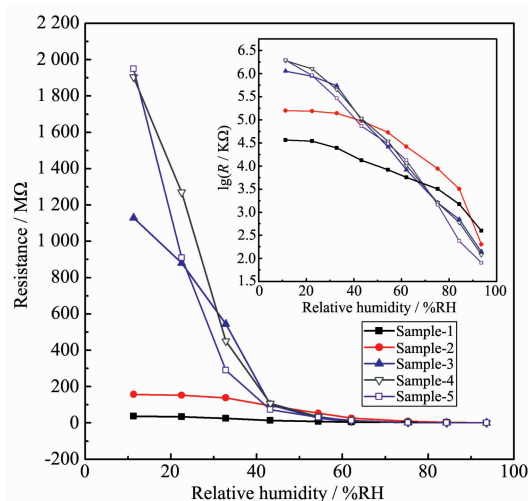


图 7 系列氧化石墨烯湿敏元件样品的电阻-湿度静态响应曲线

Fig.7 Relative humidity-resistance static response curves of the graphene oxide humidity sensing element samples

由不同氧化程度氧化石墨烯在高湿和低湿环境下的灵敏度响应恢复曲线(图 8)看出,氧化石墨烯湿敏元件的响应时间短(约为 3 s),灵敏度高(90%~99.9%)。这表明氧化石墨烯表面的亲水性极强、可电离官能团十分丰富,能迅速吸附大量 H_2O 分子,并显著提高湿敏元件的导电能力。图 8 中还可以看到,随着氧化程度的提高,样品灵敏度随之增大,响应时间随之减少,但脱附时间却随之升高,仅氧化程度较低的 sample-1 和 sample-2 可以较快恢复(约 5 s)。这是因为当氧化程度较高的氧化石墨烯薄膜

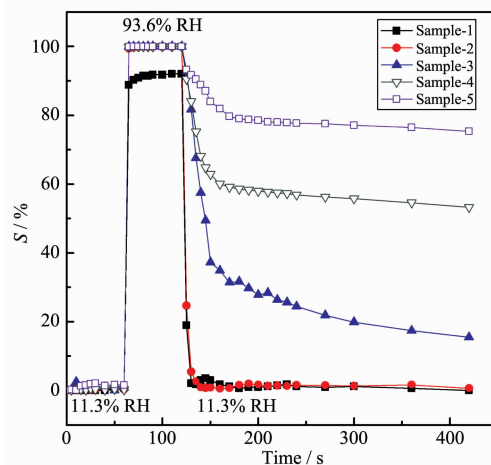


图 8 系列氧化石墨烯湿敏元件样品的灵敏度-时间响应恢复曲线

Fig.8 Sensitivity-time response and recovery curves of the graphene oxide humidity sensing element samples

湿敏元件置于高湿环境下时,氧化石墨烯薄膜表面及内部吸附结合了过多的水分子,尽管电阻进一步降低,灵敏度进一步提高,但脱附这些水分子则需要更多的时间。

3 结 论

(1) 实验成功制备了不同氧化程度的氧化石墨、可达单层分散的氧化石墨烯水相分散液和氧化石墨烯薄膜湿敏元件。氧化石墨烯表面含有-OH、C-O-C、C=O 和 COOH 极性含氧官能团。随着氧化程度的升高,氧化石墨烯表面含氧官能团的含量逐渐增大,亲水性增强。

(2) 氧化石墨烯薄膜湿敏元件在较宽的湿度范围(11.3%~93.6%RH)内,具有良好的湿敏性能。随湿度的增加,元件的电阻显著减小(变化达 3~4 个数量级)。元件的灵敏度高(达 90%以上),响应时间短(约 3 s),较高氧化程度的氧化石墨烯湿敏元件电阻对数与湿度呈良好的线性关系。

(3) 氧化程度对氧化石墨烯薄膜的湿敏性能有较大影响。氧化程度越高,元件的灵敏度越高,响应时间越短,脱附时间越长。石墨用量与氧化剂用量质量比为 1:2 时制得的氧化石墨烯薄膜湿敏元件具有最佳的响应和脱附性能。

(4) 氧化石墨烯具有良好的湿敏性能,可实现常温下对环境湿度的有效测量,是一种极具潜力的湿敏材料。

参考文献:

- [1] Fujita T, Maenaka K. *Sens. Actuators A*, **2002**,**97**(8):527-534
- [2] Chen C. *Trans. ASABE*, **2001**,**44**(5):1241-1245
- [3] Keek T, Leiacker R, Heinrich A, et al. *Rhinology*, **2000**,**38**(4):167-171
- [4] Patissier B. *Sens. Actuator B*, **1999**,**59**:231-234
- [5] Ha N T T, An D K, Phong P V, et al. *Sens. Actuator B*, **2000**,**66**:200-202
- [6] Cunningham M J. *Build Environ.*, **1998**,**34**:349-352
- [7] Dunmore F W. *Res. Nat. Bur. Std.*, **1938**,**20**:723-744
- [8] XIAO Shun-Hua(肖顺华), LI Long-Yu(李隆玉), JIANG Wei-Fen(姜卫粉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(8):1369-1374
- [9] SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江), LIU Hai-Feng(刘海峰), et al. *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2011**,**25**(2):70-73
- [10] Biju K P, Jain M K. *Thin Solid Films*, **2008**,**516**:2175-2180
- [11] Wang X H, Zhang J, Zhu Z Q, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**,**253**:3168-3173
- [12] Shah J, Kotnala R K, Singh B, et al. *Sens. Actuators B*, **2007**,**128**:306-311
- [13] GENG Wang-Cheng(耿旺昌), LI Ming-Fu(李明富), SUN Zhi-Yong(孙志永), et al. *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2011**,**25**(5):62-68
- [14] Ducéré V, Bernès A, Lacabanne C. *Sens. Actuators B*, **2005**,**106**:331-334
- [15] Matsuguchi M, Yoshida M, Kuroiwa T, et al. *Sens. Actuator B*, **2004**,**102**:97-101
- [16] Lee C W, Park H S, Kim J G, et al. *Sens. Actuator B*, **2005**,**109**:315-322
- [17] Li Y, Chen Y S, Zhang C, et al. *Sens. Actuator B*, **2007**,**125**:131-137
- [18] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56-58
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**,**306**:666-669
- [20] Zahab A, Spina L, Poncharal P. *Phys. Rev. B*, **2000**,**62**:10000-10003
- [21] Varghess O K, Kichambre P D, Gong D, et al. *Sens. Actuators B*, **2001**,**81**:32-41
- [22] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. *Nat. Mater.*, **2007**,**6**:652-655
- [23] Yao Y, Chen X D, Guo H H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**:7778-7782
- [24] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(11):2083-2090
- [25] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(03):736-742
- [26] Hummers W S Jr, Richard E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**(6):1339-1339
- [27] Park S, An J, Piner R D, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:6592-6594
- [28] He H Y, Klinowski J, Forster M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**287**:53-56
- [29] Tuinstra F, Koenig J L. *J. Compos. Mater.*, **1970**,**20**(2):392-401
- [30] Thomsen C, Reich S. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**,**85**:5214-5217
- [31] HUANG Qiao(黄桥), SUN Hong-Juan(孙红娟), YANG Yong-Hui(杨勇辉). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(9):1721-1726
- [32] Geng Y, Wang S J, Kim J K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**,**336**:592-598
- [33] Titelman G I, Gelman V, Bron S, et al. *Carbon*, **2005**,**43**(3):641-649
- [34] Fuente E, Menendez J A, Diez M A, et al. *J. Phys. Chem B*, **2003**,**107**:6350-6359
- [35] Szabó T, Berkesi O, Forgó P, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:2740-2749
- [36] Szabó T, Tombácz E, Illés E, et al. *Cabon*, **2006**,**44**:537-545