

石墨烯基气体传感器

万树^{1,2}, 邵梓桥¹, 张弘韬¹, 杨远敏¹, 邵志勇¹, 万能^{1,3}, 孙立涛^{1,2,3*}

1. 东南大学 MEMS 教育部重点实验室, SEU-FEI 纳皮米中心, 微纳制造器件与系统协同创新中心, 南京 210096;

2. 东南大学江南石墨烯研究院, 先进碳材料联合研发中心, 常州 213100;

3. 东南大学莫纳什联合研究院, 先进材料与制造中心, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: slt@seu.edu.cn

2016-12-15 收稿, 2017-01-20 修回, 2017-01-24 接受, 2017-07-07 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2015CB352100)和国家自然科学基金(61370042, 11674053, 51420105003, 11327901, 61274114, 11525415)资助

摘要 石墨烯作为一种由单层碳原子以 sp^2 杂化方式形成的蜂窝状二维晶体材料, 拥有许多优异的力学和电学性能, 在传感领域具有很大的应用潜力. 在室温下超高的电子迁移率以及超大的比表面积这两个突出的特点, 使石墨烯有望成为一种具有超高灵敏度的气体传感器材料. 作为一种典型的二维材料, 石墨烯结构中的每个原子都可以被认为是表面原子, 因此理想情况下每个原子都可以和气体发生相互作用, 这使得基于石墨烯材料的气体传感器具有超高的传感响应以及超低检测限(甚至可以检测到1个分子). 为了进一步提升传感性能, 目前的研究主要从两个方面对石墨烯基气体传感器进行优化: (1) 设计不同工作原理的气体传感器, 满足不同的应用领域; (2) 设计不同敏感材料的气体传感器, 对石墨烯表面进行改性或与其他材料(金属、金属氧化物和有机聚合物)进行复合, 使结构具有一定的特异性, 提升气体传感器的气体选择性. 本文将从上述两个方面综述气体传感器的主要研究成果和最新研究进展, 并对未来一段时间内气体传感器的可能研究方向和重点研究内容等进行展望.

关键词 石墨烯, 气体传感器, 工作原理, 表面改性, 复合材料

石墨烯是一种具有蜂窝状二维单原子层的单晶, 是碳元素同素异形体(例如石墨、煤、碳纳米管和富勒烯)的基本组成部分. 理论上, 石墨烯可以被认为是无限大的芳香族分子, 拥有很多卓越的性能^[1].

石墨烯原子结构的理论模型早在几十年前就已经建立了. 当时的一些科学家认为单原子层的二维结构会因为热扰动变得很不稳定, 因此单原子层二维晶体被认为在自然界中是不可能存在的. 但是, 这100年以来, 石墨烯却通过铅笔的使用或者其他剥离石墨的方式以极少的产量被制备出来. 而真正意义上对单层石墨烯进行剥离和研究, 还要等到微加工技术和电子显微学技术的蓬勃发展起来之后.

1962年, 德国Boehm等人^[2]利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察到了只

有几个碳原子层厚的薄膜, 这是最早的少数层石墨烯的观测研究. 随后在70年代, 又有科学家^[3,4]报道了在Pt表面上和通过加热SiC的表面上观察到了原子级别的石墨膜. 1999年, Lu等人^[5]通过剥离高定向热解石墨(HOPG)得到了非常薄的石墨片层, 并预测通过这种机械剥离的方法, 可以得到一层或几层的单层碳原子. 2004年, Novoselov等人^[6]利用撕胶带对高定向热解石墨(HOPG)进行剥离的方法得到了少数层石墨烯, 并对这些片层进行了电学测试, 发现了这种材料在室温下具有非常高的电子迁移率($10000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$)和载流子浓度(10^{13} cm^{-2}). 这些特性远超目前的Si半导体材料, 这两位科学家也因为“对于二维材料石墨烯的开创性实验”被授予2010年的诺贝尔物理学奖, 并由此在世界范围内掀起了一股石墨烯及

引用格式: 万树, 邵梓桥, 张弘韬, 等. 石墨烯基气体传感器. 科学通报, 2017, 62: 3121–3133

Wan S, Shao Z Q, Zhang H T, et al. Graphene-based gas sensor (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3121–3133, doi: 10.1360/N972016-01404

新兴二维材料的研究热潮。

由于石墨烯具有优异的电学、热学和机械性能,因此在许多器件应用领域,例如太阳能电池、触摸屏、可穿戴设备等,有着巨大的应用潜力.考虑到石墨烯在室温下有超高的电子迁移率(理论上最高的迁移率可以达到 $150000\text{ cm}^2/(\text{V s})$ 以及超大的比表面积: $2630\text{ m}^2/\text{g}$)这两个突出的特点,使石墨烯很有希望成为一种具有超高灵敏度的气体传感器材料.因此,对于石墨烯以及石墨烯基的衍生物的气体传感特性的研究广泛兴起.本文将综述近几年以石墨烯为敏感材料的研究进展,并进一步展望未来气体传感器的可能研究方向和重点研究内容等.

1 基于石墨烯的气体传感器

气体传感器是一种集成气体敏感材料的器件,通过敏感材料对气体分子的吸附,从而导致电学性能变化,最终获得气体浓度变化与电学性能变化之间的函数关系.石墨烯作为新兴的纳米材料,近年来在气体传感器上得到了全面的发展.近期研究表明其具有工作温度低、功率消耗小、灵敏度高特点.

2007年,曼彻斯特大学Novoselov研究小组^[7]首次用石墨烯制作了单分子检测气体传感器,该器件的扫描电子显微镜(SEM)照片见图1(a).机械剥离的少层石墨烯在传感元件中起到了重要作用,被应用于 NO_2 气体的检测.通过分析漏电流-栅电压(I_d - V_g)曲线的变化,可以检测到浓度为 1 ppb ($1\text{ ppb}=10^{-9}$)的 NO_2 ,灵敏达到当前气体传感器的水平^[8~10].Novoselov认为石墨烯超高的电导率和低本征噪声是室温下气体分子检测具有超高灵敏度的原因.首先,环绕测试气体的碳原子完全暴露使碳原子和目标原子的接触面积达到最大,石墨烯中每个碳原子都是表面原子,使单位体积内的接触面积可以足够大^[11].其次,石墨烯由于具有类似金属的导电性和很低的Johnson噪声(Johnson噪声:通常所说的热噪声,是在不施加任何外加电压下,在平衡状态下的导体内部由电荷载流子热扰动而产生的电子噪声),很少量的额外电子会引起石墨烯电导显著的改变^[12].最后,通过使用四探针的方法可以测试气体传感过程中石墨烯电性能的改变,这种方法高效地消除了接触电阻的影响.然而,单层石墨烯传感器最大的缺点是其过长的恢复时间,如图1(b)所示,主要是因为气体分子在室温下被牢固地吸附在石墨烯表面.这种情况下的传

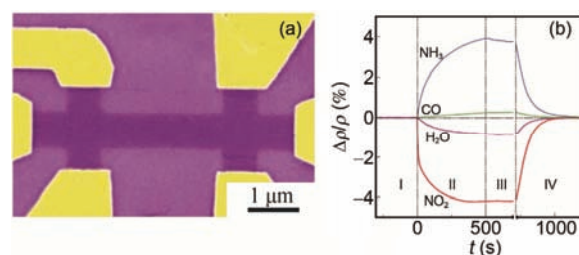


图1 (网络版彩色)单分子检测的石墨烯气体传感器. (a) 石墨烯气体传感器的SEM图^[7]; (b) 石墨烯在不同气体环境中电阻率的变化^[7]

Figure 1 (Color online) Graphene gas sensor for single molecule detection. (a) SEM image for graphene gas sensor^[7]; (b) the resistivity response in different gas^[7]

感器可以通过在真空 150°C 退火或者在紫外光辐照下实现完全恢复,这种缓慢的恢复速度与之前基于碳纳米管(CNTs)的传感性能十分类似^[7].图1(b)中石墨烯在 NO_2 和 NH_3 中电阻的变化有明显的不同,说明不同气体分子与石墨烯之间的电子作用不同.电子受体 NO_2 的吸附导致石墨烯掺杂度的提升从而增加了其导电性;相反, NH_3 作为电子供体,减少了载流子的浓度,导致石墨烯电导率的下降.

Novoselov的工作让许多科学家认识到石墨烯在气体传感方面的应用潜力,很多课题组在Novoselov的工作基础上对石墨烯传感器做了更深入的研究,对其机理有了更全面的认识,并且提升了其性能.与气味和嗅觉接受神经相似,气体分子吸附在石墨烯表面,诱导石墨烯电导的改变.气体分子与石墨烯之间的作用力有3种模式: (1) 通过重新分配电子导致石墨烯电导的改变,如 H_2O ^[7]; (2) 提供电子或空穴改变石墨烯的载流子浓度,如 NO_2 ^[13]; (3) 形成共价键^[14].由于吸收空气中的水分子,石墨烯总是显示为p型,故石墨烯的电阻会随着吸入分子的种类而改变.当检测气体是电子受体(NO_2)时,电阻减小;当检测气体是电子供体(NH_3)时,电阻升高^[15].此外,还有很多实验研究致力于气体传感的物理过程,很多课题组建立了石墨烯和不同气体分子间的相互作用模型^[16~21].这些理论的主要问题是不同的模型和方法之间产生不同的吸收能和电荷转移,因此为原子尺度的研究提供参考.2009年,Wehling等人^[14]给出了一个新的观点,当前被广泛接受.一些开壳(open-shell: 在原子轨道理论中,开壳是不完全由电子填充或者在化学反应期间没有通过与其他原子或分子的化学键给予其所有价电子的价电子壳)的吸附物,如 NO_2 或碱金属原子,在石墨烯表面产生直接的

电荷转移, 除非与石墨烯形成共价键($-H$, $-F$, $-OH$), 否则在室温下束缚力较弱并会相对运动. 而一些闭壳(closed-shell: 与开壳相反, 闭壳是一种完全由电子填充的价电子壳)吸附物, 如 H_2O 和 NH_3 , 并非直接改变石墨烯的能带结构, 而是影响石墨烯内电荷的分配及基底对石墨烯的掺杂. 吸收的水分子是一种普遍的表面杂质, 尤其吸附在石墨烯和基底之间, 会使基底的杂能带转移到石墨烯的费米能级附近, 因此导致石墨烯的非直接掺杂. 对气体传感器性能的改进, 主要是通过设计不同工作原理的器件结构和对敏感材料的表面调制两方面来完成的.

1.1 不同工作原理的传感器

石墨烯传感器的工作原理主要有以下几种: 电阻式、场效应晶体管(FET)式、质量敏感式和微机电系统(MEMS)式, 下面将具体介绍各种传感器的工作原理.

(i) 电阻式气体传感器. 目前报道的大多数气体传感器主要是以电阻模式进行工作的, 即通过直

接测试传感器随着与检测气体相互作用下电阻的改变来分析计算气体浓度^[7,22]. 这类传感器制作简单, 可直接测量. 2011年, Gautam和Jayatissa^[23]在 SiO_2/Si 基底上通过化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)生长了单层石墨烯, 用于 NH_3 和 O_2 的检测. 他们发现温度越高, 气体传感器的灵敏度越高, 测试得到的最佳操作温度为 $150\sim 200^\circ C$. 相比于金属氧化物气体传感器($k\Omega\sim M\Omega$), 石墨烯薄膜具有更低的电阻(通常数百 Ω), 石墨烯器件更易于电路的集成. 尽管石墨烯气体传感器的灵敏度要比传统的金属氧化物物低一个数量级, 但是石墨烯可以在室温下检测多种气体分子的特性使其很有市场前景. 2011年, Yakimova研究组^[22]报道了一种外延生长法单层/多层石墨烯基传感器用于 NO_2 的检测(图2(a)), 具有非常高的灵敏度. 他们发现随着 NO_2 气体浓度的增加, 单层石墨烯显示了从n型到p型的转变所报道的各类电阻式气体传感器的总结见表1^[22,23,26~44].

(ii) FET式气体传感器. FET式的传感器是利用电流对场强的依赖关系对气体进行检测, 其中FET

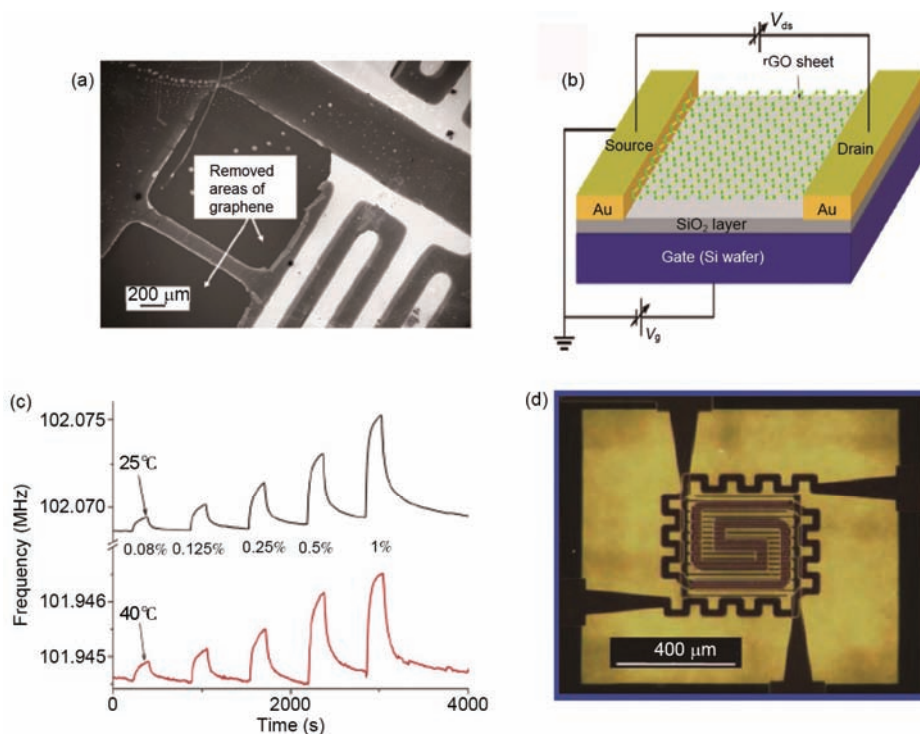


图2 (网络版彩色)不同工作原理的石墨烯基气体传感器. (a) 多层石墨烯结构的集成插指电极的SEM图^[22]; (b) rGO FET器件的结构示意图, 其中rGO作为FET的栅极^[24]; (c) 石墨烯纳米片/ $LiTaO_3$ SAW传感器对 H_2 的响应^[25]; (d) 微热盘传感器的SEM图^[26]

Figure 2 (Color online) Graphene-based gas sensor in different working principles. (a) SEM image for layered graphene covered interdigitated electrodes^[22]; (b) the schematic diagram for rGO FET. rGO was used as gate electrode^[24]; (c) the frequency response of graphene/ $LiTaO_3$ SAW sensor in H_2 ^[25]; (d) the SEM image for MHP sensor^[26]

表1 不同的石墨烯电阻式气体传感器参数的总结

Table 1 The summary of different resistive type graphene gas sensors

敏感材料	目标气体	工作温度	检测范围	灵敏度	响应时间	参考文献
外延生长的石墨烯	NO ₂	室温~300℃	500 ppb~18 ppm ^{a)}	2.5%~10%((G _a -G _g)/G _a) ^{b)}	50~100 s	[27]
机械剥离石墨烯	NO ₂	室温~100℃	2.5~50 ppm	0.005(R/R ₀)	~1 h	[22]
机械剥离石墨烯	NO ₂	室温	100~10000 ppm	9%~14%((R _a -R _g)/R _a) ^{c)}	70~100 s	[28]
纳米网状CVD	NO ₂	室温	100 ppb	4.5%~6% ppm ΔR/R ₀	4 min	[29]
还原氧化石墨烯(rGO)	NO ₂ , Cl ₂	室温	500 ppb~100 ppm	40%	150 s	[30]
磺化的GO	NO ₂	室温	3.6 ppm	0.443 ppmΔG/G ^{d)}	15 min	[26]
rGO/SnO ₂	NO ₂	室温	100 ppm	2.87	65 s	[31]
rGO	正壬醛	室温	5 ppm	2%	<100 s	[32]
rGO/Cu ₂ O	NO ₂	室温	2 ppm	67.8%	70 s	[33]
石墨烯/Pt	H ₂	175℃	1%	5% ((R _a -R _g)/R _a)	200~300 s	[34]
CVD石墨烯	H ₂	室温	0.0025%~1%	0.2%~10%((R _a -R _g)/R _a)	213 s	[35]
石墨烯/Pd	H ₂	室温	0.5%~1%	0.038 (R/R ₀)	40 s	[36]
多层石墨烯/Pd	H ₂	室温	40~8000 ppm	55%~77% ((R _a -R _g)/R _a)	10~30 s	[37]
CVD石墨烯	O ₂	150~250℃	50~150 mL/min	6%~13% ((R _a -R _g)/R _a)	1~26 min	[38]
单层剥离石墨烯	O ₂	室温	100 ppb	1.25 vol%	10 min	[39]
石墨烯片	CO ₂	室温~60℃	10~100 ppm	11%~26% ((G _a -G _g)/G _a)	~8 s	[40]
CVD石墨烯	NH ₃	150~200℃	65~75 ppm	3.8%~4.3%	9~14 min	[23]
机械剥离石墨烯	NH ₃	室温	10 ppm	0.07	7 min	[41]
rGO	DMMP	室温	5~80 ppm	5%~14.5% ((R _a -R _g)/R _a)	18 min	[42]
低温热还原rGO	NO ₂	室温	2 ppm	1.56	30 min	[43]
纳米石墨片	NO ₂	室温	<60 ppm	90%	120 s	[44]

a) 1 ppb=10⁻⁹, 1 ppm=10⁻⁶; b) G_a: 气体浓度变化之前的电导; G_g: 气体浓度变化之后的电导; c) R_a: 气体浓度变化之前的电阻; R_g: 气体浓度变化之后的电阻; d) ΔG: 由气体浓度变化导致的电导的相对改变, ΔG=G_a-G_g

的漏电流(I_{DS})与栅电压(V_g)有很大关系,在检测气体时会有显著的改变.当一个气体分子吸附在石墨烯的表面,载流子的局部浓度会发生变化,从而导致漏电流的变化^[45].石墨烯FET器件的灵敏度可以达到ppb数量级甚至可以检测单原子分子,并且由于其高电子迁移率和类金属的导电性,石墨烯FET传感器具有非常短的响应时间. Lu等人^[24]提出了一种潜在的低成本方法去批量生产石墨烯基器件:化学法制作氧化石墨烯(GO),高温还原得到石墨烯器件(图2(b)). Lu等人研究了还原氧化石墨烯(rGO)基的FET气体传感器,用于NO₂和NH₃的检测.所报道的各类FET式气体传感器的总结见表2^[24,46~54].

(iii) 质量敏感传感器. 质量敏感传感器的基本原理是器件的操作频率会随着检测气体的种类和浓度而改变.频率的变化正比于吸收的气体分子的质量.从工作方式上可以把质量敏感传感器细分为声表面波(SAW)和石英晶微天平(QCM). SAW器件是由一根延迟线组成,延迟线的信号传播路径上包裹着

一层薄膜(石墨烯)用以吸附气体分子,这会造成路径中操作频率的延迟. SAW传感器适合使用在吸附气体质量和石墨烯表面电导率同时改变的情况.声波的波速会随着质量的改变而改变,因为随着吸附气体数量增加的质量会减少频率. Arsat等人^[25]把石墨烯纳米片沉积在LiTaO₃上,制备了SAW化学传感器,发现其具有良好的气体传感性能.由还原氧化石墨烯得到的石墨烯薄层作为SAW集成传感器(IDTs)上的传感材料,用于在室温40℃下检测H₂(图2(c)).所报道的各类质量敏感式气体传感器的总结见表3^[25,55~60].

(iv) MEMS式传感器. 为了实现器件小型化、低功耗,快速的传感响应,批量生产,互补型金属氧化物半导体工艺的微机电系统(complementary metal oxide semiconductor micro-electro-mechanical system, CMOS-MEMS)技术被应用在传感器技术中.这个观点最初由Semancik等人^[61]提出,他使用CMOS工艺用微热板制备MEMS气体传感器,随后申请了专利.为实现发展高灵敏度、低工作温度、低功耗的化学传

表 2 不同的石墨烯FET式气体传感器参数的总结

Table 2 The summary of different FET type graphene gas sensors

敏感材料	目标气体	工作温度	检测范围	灵敏度	响应时间	参考文献
rGO	NO ₂	室温	2~100 ppm	1.41%~1.56% $((G_a-G_g)/G_a)$	15 min	[24]
	NH ₃	室温	1%	22.2% $((G_a-G_g)/G_a)$	30 min	
机械剥离石墨烯	乙醇	室温	—	16.5%~17.39% $((I_a-I_g)/I_a)^{a)}$	5~10 min	[46]
机械剥离石墨烯	乙醇	室温	~0.5 P/P ₀	~50% $((R_g-R_a)/R_a)$	~5 min	[47]
	甲醇	室温		-40%		
	四氢呋喃	室温		+18%		
	氯仿	室温		-25%		
	乙腈	室温		-35%		
rGO/Pd	NO ₂	室温	156 ppb	0.08	71 s	[48]
Ag-S-rGO	NO ₂	室温	50 ppm	74.6%	12 s	[49]
石墨烯/Cu _x O	NO _x	室温	97 ppm	95.1%	9.6 s	[50]
rGO/Co ₃ O ₄	NO ₂	室温	60 ppm	4%	90 s	[51]
rGO/Fe ₂ O ₃	NO ₂	室温	90 ppm	150.63%	80 s	[52]
网格状石墨烯	NH ₃	120℃	1000 ppm	30%	500 s	[53]
rGO/Ag	NH ₃	室温	10000 ppm	17%	6 s	[54]

a) I_a : 气体浓度变化之前的电流; I_g : 气体浓度变化之后的电流

表 3 不同的石墨烯质量敏感式气体传感器参数的总结

Table 3 The summary of different mass-sensitive type graphene gas sensors

敏感材料	目标气体	工作温度	检测范围	灵敏度	响应时间	参考文献
石墨烯纳米片	H ₂	室温~40℃	0.06%~1%	1.7 kHz(Δf) ^{a)}	~5 min	[25]
	CO	室温~40℃	60~1000 ppm	7 kHz(Δf)	~5 min	
石墨烯/Pd	H ₂	室温	10000 ppm	17.7%	8 min	[55]
多孔石墨烯	丙酮蒸气	室温	~1 ppb	0.05	20 s	[56]
氧化石墨烯薄膜	水	室温	6.4%~93.5% RH	22.1 Hz	18 s	[57]
石墨烯/ZnO	乙醇	300℃	10~50 ppm	~90 (R_a/R_g)	~5 min	[58]
石墨烯/ZnO	CO	室温	22 ppm	24.3% (ΔG)	5 s	[59]
	NH ₃	室温	1 ppm	24% (ΔG)	6 s	
	NO	室温	5 ppm	3.5% (ΔG)	25 s	
石墨烯/ZnO	H ₂ S	室温~270℃	2 ppm	50% $((R_g-R_a)/R_a)$	1900~2000 s	[60]

a) Δf : 通入气体前后频率的改变

感器, Fowler等人^[26]用旋涂法把单层石墨烯沉积在集成电子阵列上, 其温度可以通过合理地设置微热盘(MHP)来控制. 该器件的尺寸如图2(d)所示. 该传感器用于NO₂, NH₃和二硝基甲苯的检测. 电流电压的特征曲线是线性的、电阻性的. 旋涂的石墨烯薄膜在5 ppm的干燥氮气环境中的传感响应. 基线的电阻范围为70~700 Ω , 这取决于单层/多层石墨烯的比例以及电极间的距离. 单层石墨烯具有更高的基线电阻以及更优秀的灵敏度.

1.2 不同敏感材料的传感器

2011年, Hill等人^[15]指出要进一步提升传感性能,

必须把研究重心放在石墨烯的表面修饰上. Hill等人认为高比表面积的材料会提供更多的吸附点, 器件性能会得到更大的提升, 具体体现为更短的检测响应时间以及更高的灵敏度. 之后几年的研究重点转移到石墨烯表面修饰以及与其他材料的复合上.

(i) 氧化石墨烯/还原氧化石墨烯. 缺陷的存在会加强石墨烯对气体分子的吸附能力, 从而会对传感性能有积极的影响. 基于氧化石墨烯(GO)的传感器由于化学活性高, 具有丰富的吸附位点等优势, 有利于气体分子的吸附. 基于GO的传感器多用于相对湿度的检测^[62](图3(a)). 本课题组^[62]使用GO薄膜作为湿度传感材料, 制作出电容式的湿度传感器,

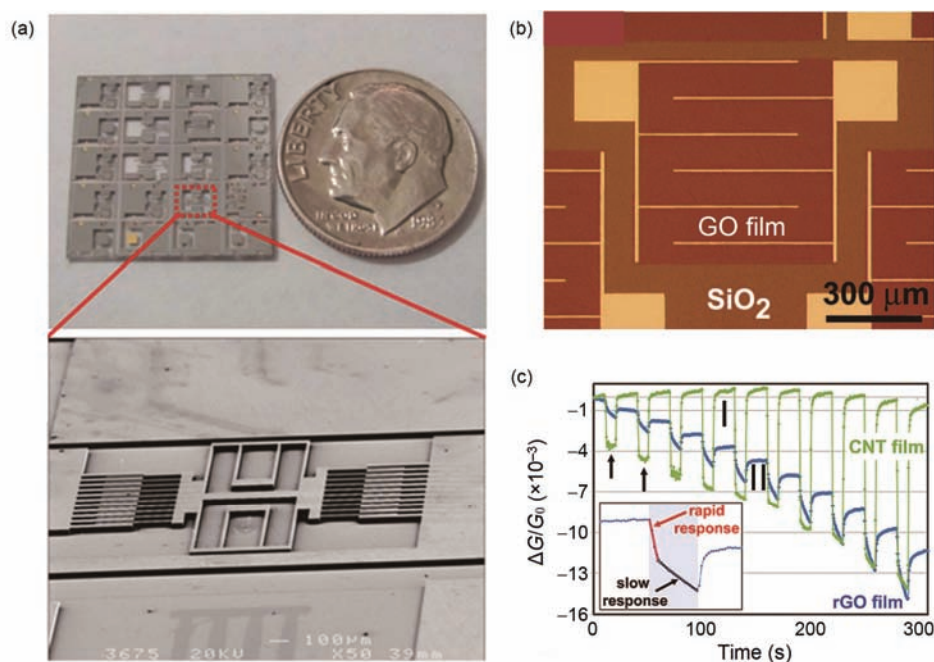


图3 (网络版彩色)氧化石墨烯/还原氧化石墨烯气体传感器. (a) 湿度传感器件的光学显微镜图和器件的SEM图^[62]; (b) 与Ti/Au电极集成在一起的GO器件的光学显微镜图像^[63]; (c) 多壁碳管(I线)和rGO(II线)随气体浓度增加的电阻响应^[63]

Figure 3 (Color online) GO/rGO gas sensor. (a) Optical microscopy image for humidity sensor and the SEM image^[62]; (b) optical microscopy image for GO sensor with Ti/Au electrode^[63]; (c) the resistive response for both multi-wall carbon nanotube (MWCNT, I line) and rGO (II line)^[63]

GO基的湿度传感器在相对湿度15%~95% RH下的灵敏度高达37800%，是最好的商用传感器的10倍。此外，该传感器具有超快的响应时间(商用的1/4)和恢复时间(商用的1/2)。

具有大量氧官能团的GO在化学/热还原后也可以制作其他的气体传感器。这里氧化官能团可以作为气体的吸附点，使气体易于吸附在GO的表面。通过在绝缘衬底上形成连续的GO薄膜，Robinson等人^[63]制作了GO气体传感器，并与多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)的气体响应作出了比较(图3(b), (c))。此外，石墨烯表面的活性氧缺陷可以选择性的检测不同类型的气体分子。例如，HCN分子相较于初始的石墨烯，与有缺陷的石墨烯之间的相互作用力会更强。通过利用不同的还原剂，可以使rGO基气体传感器的选择性得到显著的提升。用对苯二胺还原的rGO对二甲基磷酸盐(DMMP)的响应是普通还原rGO的4.7倍^[42]。此外，被抗坏血酸还原的rGO气体传感器对腐蚀性的NO₂和Cl₂有很高的选择性，检出限(LOD)分别可以达到100 ppm 和500 ppb^[30]。磺化的rGO和被乙二胺修饰的rGO相较于未修饰的rGO对NO₂的响应增加了4~16倍^[64]。但遗憾的

是，由于气体分子与rGO间的强相互作用，传感器的恢复速率要略低于初始的rGO。

Chung等人^[65]发现将石墨烯置于臭氧环境中处理使其对NO₂的传感性能有了全面的提升，如响应等级，响应时间，动态范围。Chung认为石墨烯表面氧化官能团的最优密度可以通过控制臭氧处理时间来调控。此外，电极的沉积方式在石墨烯传感中也扮演着很重要的作用。研究人员使用了两种不同的方法制作传感器件：(1) 胶带剥离出的单层石墨烯片作为传感器的敏感材料，随后通过聚焦粒子束(FIB)把纳米Pt沉积在电极上；(2) 用化学剥离的方法制备导电的石墨烯薄膜沉积在金电极上。随后用这两种方法制备的传感器检测NO₂，发现FIB的方法破坏了石墨烯的晶格结构，使器件失效；而第二种方法成功地检测出了NO₂。

(ii) 石墨烯与金属纳米颗粒。除了对石墨烯表面进行功能化，还可以把石墨烯与金属/金属氧化物纳米颗粒进行复合以提升传感器对不同气体的灵敏度。石墨烯与金属/金属氧化物的复合对气体传感器具有一种重要的协同作用，这种复合过程调节了传感器的电学性能，尤其是选择性和灵敏性。大量的工

作研究了催化型贵金属(Pd, Pt)对石墨烯基气体传感器灵敏度的影响. 这些传感器大多数采用了电阻式的设计.

Chu等人^[34]和Shafiei等人^[66]使用Pt修饰了石墨烯纳米片, 研究其对H₂传感性能的影响. 这里的石墨烯纳米片是通过肼还原氧化石墨烯得到的. 电流-电压曲线和传感器的动态响应在H₂含量分别为0.25%, 0.5%, 1.0%的100℃的人造空气环境下测得的. 与半导体氧化物传感器类似, Pt在这里的作用是催化已吸附的H₂快速分解, 为后面的H₂提供充足的吸附点, 这使灵敏度提高了数个数量级. Chu认为原因是石墨烯通过CVD生长在SiC衬底上, Pt掺杂在石墨烯表面, 从而提高了石墨烯的电导率.

Cui等人^[54]使用银纳米晶体和rGO的复合物实现了对氨的传感, 其中, 银纳米晶体(Ag NCs)通过给银前驱体施加电弧等离子体刻蚀的方法沉积在rGO的表面, 其中银纳米晶的厚度可以由沉积的时间来决定. 图4(a)中rGO/Ag复合物中Ag NCs均匀地分布在rGO的表面. 比较加入Ag NCs前后传感信号的改变, 发现Ag NCs对rGO传感性能的提升十分显著. 在rGO/Ag复合结构中, Ag NCs作为主要的传感单元.

NH₃的吸附和Ag NCs与NH₃之间电子的传递都很快, 促进rGO中载流子的浓度发生迅速的变化.

Ko等人^[28]把Pt/Au电极应用在石墨烯传感器用以检测NO₂. 多层石墨烯传感器在100 ppm NO₂下灵敏度达到了9%, 且具有良好的再现性(图4(b)和(c)). Nomani等人^[27]使用Pt/Ti获得了相似的灵敏度的提升, 该器件灵敏度达到了ppb的级别. 同时还具有快速响应、可恢复及良好的选择性等特点, 可以在CO₂, H₂O, NH₃和O₂的干扰下检测出NO₂, 优于已知的商用传感器.

Lange等人^[36]尝试使用多层石墨烯-钯纳米复合材料与金电极组成气体传感器检测氢气. 这种钯修饰的石墨烯被证实可以在人造空气中检测出0.5%~1%浓度的H₂. 纯的石墨烯很难去检测氢气, 加入钯材料作为修饰使灵敏度上升了数个数量级. 复合材料的灵敏度取决于石墨烯-Pd结构的层数. Lee等人^[67]制作了类似的柔性传感器, 将石墨烯CVD沉积在Cu箔上, 用于NO₂的检测.

一些在传统半导体金属氧化物基气体传感器中无催化性能的金属(如金), 被发现对石墨烯/氧化石墨烯基气体传感器的性能有很大的调制作用^[39]. 作

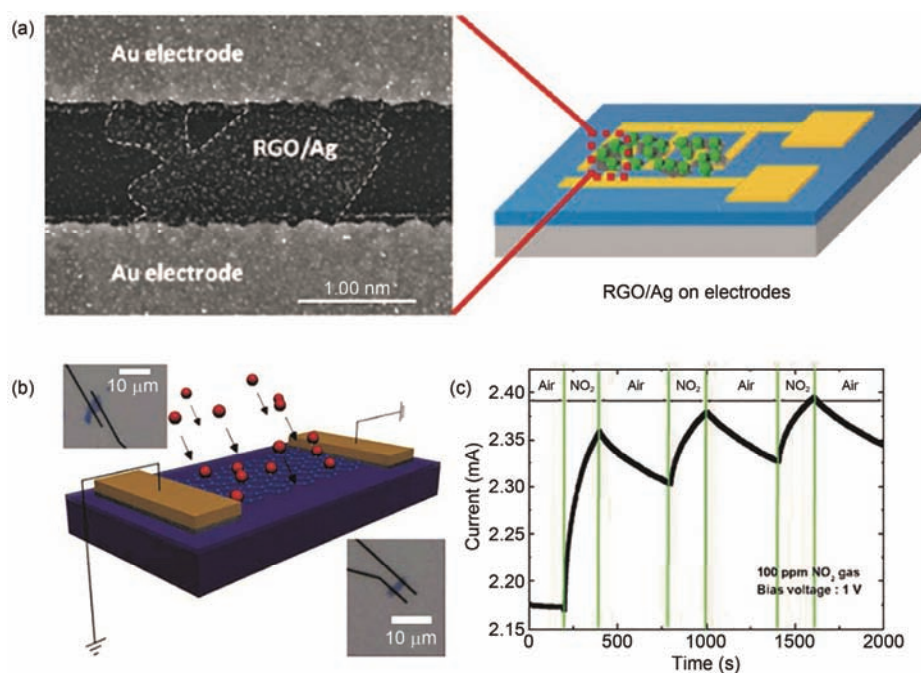


图4 (网络版彩色)石墨烯/金属纳米颗粒复合物气体传感器. (a) Ag NCs修饰的rGO作为敏感材料的rGO/Ag传感器SEM图和示意图^[54]; (b) 石墨烯基气体传感器的示意图; (c) 电阻率变化随 100 ppm NO₂ 气体分子的加入的示意曲线^[29]

Figure 4 (Color online) Graphene/metal nanoparticles composite gas sensor. (a) The SEM image and schematic diagram for Ag NC decorated rGO sensor^[54]; (b) the schematic diagram for graphene based gas sensor, inset: SEM image of this sensor; (c) the response of resistivity in 100 ppm NO₂^[29]

者同时研究了传感器器件的直流电阻和FET性质. 金属和传感层之间的肖特基势垒可以通过金电极进行调制, 从而控制吸附目标气体的数量和数目. Lu等人^[24]报道了Au修饰的氧化石墨烯传感器用于NH₃和NO₂的检测. 这里, 亲水的氧化石墨烯片均匀地沉积在金集成电极上, 显示了优秀的灵敏度(10~100 ppm).

一些非催化性金属发现可以提高对某些特定气体检测的灵敏度. Al掺杂的石墨烯被发现通过形成Al-CO键对CO分子具有强烈的吸附作用, 而不掺杂Al的石墨烯对CO基本没有响应. Al掺杂石墨烯CO灵敏度的提升归因于吸附CO后电导率发生了巨大的变化^[16].

为了提升石墨烯批量生产的能力, Wu等人^[35]在晶圆尺度上制作石墨烯H₂传感器. Wu将4 in×4 in的石墨烯薄膜转移到6 in (1 in=2.54 cm)的Si晶圆上, 每个晶圆上的石墨烯传感器的尺寸为4 mm×3 mm, 石墨烯表面沉积一层1 nm的Pd薄膜用于氢气的检测. 这里, Pd只是用来提升传感器的性能. 此工作打破了传统CVD生长石墨烯尺寸的局限性, 制作了晶圆尺寸的石墨烯薄膜.

(iii) 石墨烯与金属氧化物纳米颗粒. 与石墨烯/金属气体传感器类似, 石墨烯/金属氧化物复合材料被证实对某些特殊气体具有重要的协同作用, 这种复合材料使得传感器具有独特的电学性能, 尤其是

选择性和灵敏度.

Yi等人^[58]首先尝试将气体传感器传统材料金属氧化物与石墨烯相结合以提升石墨烯传感器的性能, 将ZnO纳米棒垂直地长在底部的金属电极上, 石墨烯作为顶部导电电极, 这种结构是传统的金属氧化物气体传感器结构. 这种传感器的机械强度很优秀, 以0.8 cm的弯曲半径弯曲100次, 仍然保持着初始的电学性能. Yi给出了对乙醇蒸汽的检测结果可以达到ppm级, 空气中电阻/目标气体中电阻之比在10 ppm下为9, 在50 ppm下高达90^[68].

Mao等人^[31]使用一种新的气体传感系统, SnO₂纳米晶(NCs)修饰的rGO可调节的传感性能, 见图5(a), 该材料的气体响应以及材料的TEM照片见图5(b). 当气体分子吸附在复合物表面, 电子在复合物和气体分子(NO₂和NH₃)间快速转移导致了复合物电阻的变化. 对比单独的rGO和复合物, 可以清楚地看出rGO的传感性能可以通过SnO₂ NCs来进行调节. 数据显示, rGO在100 ppm NO₂下的灵敏度从2.16上升到了2.87, 在1% NH₃中的灵敏度从1.46下降到1.12.

Singh等人^[59]尝试使用ZnO纳米棒修饰的GO高效检测CO, NH₃, NO, 见图5(c). 这种复合结构相较于单独的GO和ZnO纳米棒, 在传感器检测具有巨大的优势. 两个不同的耗尽层同时存在, 一个在ZnO的

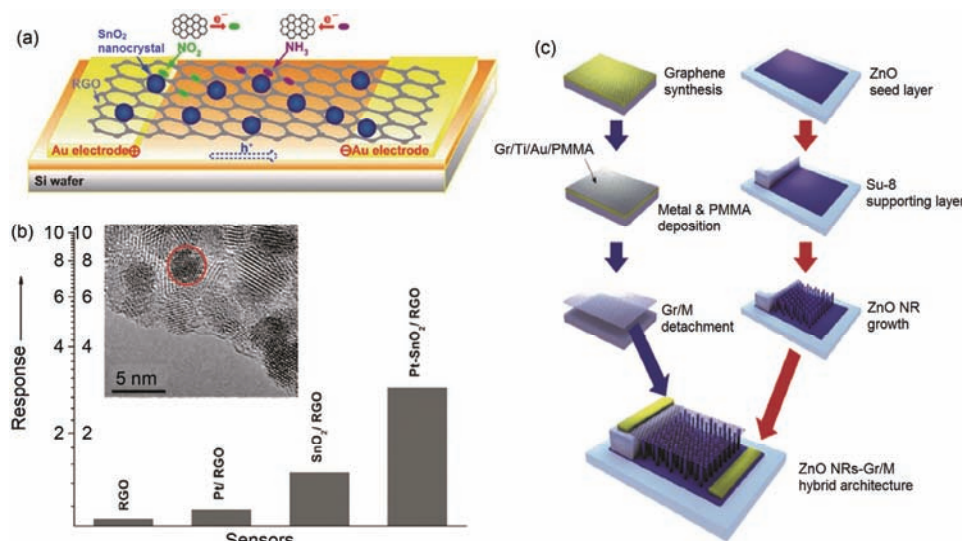


图5 (网络版彩色) 石墨烯/金属氧化物纳米颗粒复合物气体传感器. (a) rGO/SnO₂ 的气体传感器示意图; (b) rGO, Pt/rGO, SnO₂/rGO与Pt-SnO₂/rGO在1% H₂中响应的对比, 内置图是Pt-SnO₂/rGO的高分辨TEM图片^[32]; (c) 制备ZnO-Graphene传感器的结构示意图^[59]

Figure 5 (Color online) Graphene/metal oxide nanoparticles composite gas sensor. (a) The schematic diagram of rGO/SnO₂ gas sensor; (b) the response comparison of rGO, Pt/rGO, SnO₂/rGO and Pt-SnO₂/rGO in 1% H₂, inset: high resolution TEM image of Pt-SnO₂/rGO^[32]; (c) the schematic diagram for fabrication process of ZnO-graphene sensor^[59]

表面, 另一个在GO和ZnO的界面处. 从电学响应可以看出ZnO-GO是一个完整的集成系统, 提供了纯净的气体检测机制, 而不是单独器件单独工作, 可在室温下获得有效的响应.

Cuong等人^[60]把垂直排列的ZnO生长在化学法和CVD生长的石墨烯表面, 目的是为了使其表面积达到尽可能的大, 同时加速气体的传输. 此外, Cu₂O纳米线也复合在石墨烯片表面, 使2 ppm NO₂的响应从22.5%增强到67.8%^[34]. 此外, 理论计算得到的检测限为64 ppb, 比rGO和Cu₂O都要低, 展示了显著加强的选择性.

(iv) 石墨烯与有机聚合物. 石墨烯与聚合物的复合可以有效地加强石墨烯基气体传感器灵敏度和气体选择性. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是第一种用于与石墨烯复合的材料, 加强载流子散射, 很大程度上增加了电子响应, 使传感器对壬醛气体分子的检测限达到了ppm的水平^[32], 更重要的是, 信号可以在短时间内得到恢复. 此外, 聚萘(PPr)、聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)也被用于制造特殊的选择性的气体传感器^[69~71]. 利用这些技术, NO的实时气体传感器被成功地制造出来, 灵敏度达到了毫摩尔(mM)级别^[72]. 这种传感器基于血红素功能化的FET, 机械剥离的石墨烯用血红素对其功能化, 对NO有很高的结合能力

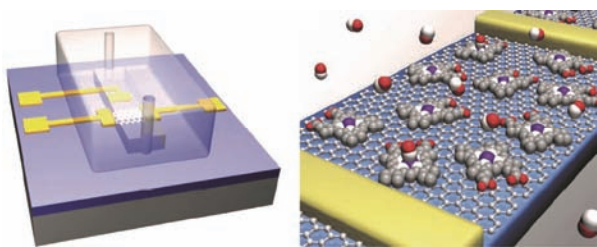


图6 (网络版彩色)实时监测从活细胞中释放出来的NO气体的结构示意图^[72]

Figure 6 (Color online) The schematic diagram for the real-time monitoring of NO gas, released from living cells^[72]

和高灵敏度. 该石墨烯-血红素传感器的面积是 0.25 mm², 检测限达到了亚纳摩尔(<nM)级别, 可以检测出0.3 nM的NO(图6).

2 总结与展望

近几年来, 石墨烯基气体传感器在优化器件结构设计以及表面改性和复合方面都取得了很多突出成果, 多种具有不同工作原理的气体传感器原型器件被制造出来. 石墨烯基气体传感器具有超高的灵敏度和选择性. 但是由于吸附的气体分子和石墨烯间的强相互作用, 恢复速度较慢^[73]. 目前, 已有研究者报道了可以通过紫外线的辐照诱导气体分子从传感层上解吸附^[74]. 此外, 加热也是快速恢复的常用方法. 将石墨烯传感器和石墨烯加热器集成在一起, 被证明可以加快石墨烯传感器的恢复速度. 相比而言, 缩短吸附过程的时间难度较大, 这也是未来提升气体传感器性能的一个方向. 从目前的发展趋势来看, 响应时间的改善可能会从以下3个方面进行: (1) 改进石墨烯基敏感材料, 这将包括增加比表面积以及更有针对性的表面修饰以及与其他纳米材料的复合; (2) 设计合理的器件结构, 这一方面主要是要减小器件的寄生效应(例如寄生电容, 寄生电感), 从而减小响应时间; (3) 在一些固定气氛中进行预处理也是一种较为可行的改进方法, 例如将石墨烯基传感器置于臭氧环境^[65]中可以使响应时间得到显著提高, 这可能是因为臭氧能够调制石墨烯表面氧化官能团的密度.

此外, 未来气体传感器的研究还会向多种气体传感器以及气体传感器和其他种类的传感器(例如温度, 压力, 应变等传感器)的集成的方向发展. 而对气体传感机理方面进行科学解释, 研究气体分子与石墨烯敏感材料界面之间的相互作用则是一个基础科学问题, 这可能需要借助特殊的原位(*in-situ*)样品操作杆在TEM中进行研究^[75].

参考文献

- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nature*, 2007, 6: 183–193
- Boehm H P, Clauss A, Fischer G, et al. Surface properties of extremely thin graphite lamellae. In: *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*. Oxford, London, New York and Paris: Pergamon Press, 1962. 73–80
- May J W. Platinum surface LEED rings. *Surf Sci*, 1969, 17: 267–279
- van Bommel A J, Crombeen J E, van Tooren A. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surf Sci*, 1975, 48: 463–472
- Lu X K, Yu M F, Huang H, et al. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, 1999, 10: 269–272

- 6 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 7 Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 652–655
- 8 Capone S, Forleo A, Francioso L, et al. Solid state gas sensors: State of the art and future activities. *Chem Inform*, 2004, 35: 1335–1348
- 9 Park C O, Fergus J W, Miura N, et al. A Solid-state electrochemical gas sensors. *Ionics*, 2009, 15: 261–284
- 10 Bondavalli P, Legagneux P, Pribat D. Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review. *Sens Actuators B*, 2009, 140: 304–318
- 11 Yavari F, Koratkar N. Graphene-based chemical sensors. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 1746–1753
- 12 Kong J, Franklin N R, Zhou C, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287: 622–625
- 13 Choi H, Jin S C, Kim J S, et al. Flexible electronics: Flexible and transparent gas molecule sensor integrated with sensing and heating graphene layers. *Small*, 2014, 10: 3685–3691
- 14 Wehling T O, Katsnelson M I, Lichtenstein A I. Adsorbates on graphene: Impurity states and electron scattering. *Chem Phys Lett*, 2009, 476: 125–134
- 15 Hill E W, Vijayaraghavan A, Novoselov K. Graphene sensors. *J IEEE Sens*, 2011, 11: 3161–3170
- 16 Ao Z M, Yang J, Li S, et al. Enhancement of CO detection in Al doped graphene. *Chem Phys Lett*, 2008, 461: 276–279
- 17 Huang B, Li Z, Liu Z, et al. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 13442–13446
- 18 Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Paramagnetic adsorbates on graphene: A charge transfer analysis. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 243125–243128
- 19 Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. *Phys Rev B*, 2008, 77: 125416–125422
- 20 Wehling T O, Novoselov K S, Morozov S V, et al. Molecular doping of graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 173–177
- 21 Zhang Y H, Chen Y B, Zhou K G, et al. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: A first-principles study. *Nanotechnology*, 2009, 20: 185504
- 22 Pearce R, Iakimov T, Andersson M, et al. Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection. *Sens Actuators B Chem*, 2011, 155: 451–455
- 23 Gautam M, Jayatissa A H. Gas sensing properties of graphene synthesized by chemical vapor deposition. *Mater Sci Eng C*, 2011, 31: 1405–1411
- 24 Lu G, Ocola L E, Chen J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology*, 2009, 20: 19351–19360
- 25 Arsat R, Breedon M, Shafiei M, et al. Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications. *Chem Phys Lett*, 2009, 467: 344–347
- 26 Fowler J D, Allen M J, Tung V C, et al. Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS Nano*, 2009, 3: 301–306
- 27 Nomani M W K, Shishir R, Qazi M, et al. Highly sensitive and selective detection of NO₂, using epitaxial graphene on 6H-SiC. *Sens Actuators B Chem*, 2010, 150: 301–307
- 28 Ko G, Kim H Y, Ahn J, et al. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. *Curr Appl Phys*, 2010, 10: 1002–1004
- 29 Paul R K, Badhulika S, Saucedo N M, et al. Graphene nanomesh as highly sensitive chemiresistor gas sensor. *Anal Chem*, 2012, 84: 8171–8178
- 30 Dua V, Surwade S P, Ammu S, et al. All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2154–2157
- 31 Mao S, Cui S, Lu G, et al. Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1009–11013
- 32 Dan Y, Ye L, Kybert N J, et al. Intrinsic response of graphene vapor sensors. *Nano Lett*, 2008, 9: 1472–1475
- 33 Deng S, Tjoa V, Fan H M, et al. Reduced graphene oxide conjugated Cu₂O nanowire mesocrystals for high-performance NO₂ gas sensor. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4905–4917
- 34 Chu B H, Lo C F, Nicolosi J, et al. Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC. *Sens Actuators B Chem*, 2011, 157: 500–503
- 35 Wu W, Liu Z, Jauregui L A, et al. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing. *Sens Actuators B Chem*, 2010, 150: 296–300
- 36 Lange U, Hirsch T, Mirsky V M, et al. Hydrogen sensor based on a graphene-palladium nanocomposite. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 3707–3712
- 37 Johnson J L, Behnam A, Pearton S J, et al. Hydrogen sensing using Pd-functionalized multi-layer graphene nanoribbon networks. *Adv Mater*, 2010, 22: 4877–4880
- 38 Hwang S, Cho J H, Lim J, et al. Graphene based NO₂ gas sensor. In: *Proceeding of 2010 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC 2010)*. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2010. 18–21

- 39 Chen C W, Hung S C, Yang M D, et al. Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 243502–243503
- 40 Yoon H J, Jun D H, Yang J H, et al. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sen Actuators B Chem*, 2011, 157: 310–313
- 41 Romero H E, Joshi P, Gupta A K, et al. Adsorption of ammonia on graphene. *Nanotechnology*, 2009, 20: 10830–10832
- 42 Hu N, Wang Y, Chai J, et al. Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide. *Sen Actuators B Chem*, 2012, 163: 107–114
- 43 Lu G, Ocola L E, Chen J. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 083111–083113
- 44 Qazi M, Vogt T, Koley G. Trace gas detection using nanostructured graphite layers. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 233101–233103
- 45 Ohno Y, Maehashi K, Matsumoto K. Chemical and biological sensing applications based on graphene field-effect transistors. *Biosens Bioelectron*, 2010, 26: 1727–1730
- 46 Chen B, Liu H, Li X, et al. Fabrication of a graphene field effect transistor array on microchannels for ethanol sensing. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 1971–1975
- 47 Rumyantsev S, Liu G, Shur M S, et al. Selective gas sensing with a single pristine graphene transistor. *Nano Lett*, 2012, 12: 2294–2298
- 48 Li W, Geng X, Guo Y, et al. Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive nitric oxide detection. *ACS Nano*, 2011, 5: 6955–6961
- 49 Huang L, Wang Z, Zhang J, et al. Fully printed, rapid-response sensors based on chemically modified graphene for detecting NO₂ at room temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 7426–7433
- 50 Yang Y, Tian C, Wang J, et al. Facile synthesis of novel 3D nanoflower-like Cu_xO/multilayer graphene composites for room temperature NO_x gas sensor application. *Nanoscale*, 2014, 6: 7369–7378
- 51 Chen N, Li X, Wang X, et al. Enhanced room temperature sensing of Co₃O₄-intercalated reduced graphene oxide based gas sensors. *Sen Actuators B Chem*, 2013, 188: 902–908
- 52 Wan P, Yang W, Wang X, et al. Reduced graphene oxide modified with hierarchical flower-like In(OH)₃, for NO₂, room-temperature sensing. *Sen Actuators B Chem*, 2015, 214: 36–42
- 53 Yavari F, Chen Z, Thomas A V, et al. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional, graphene foam network. *Sci Rep*, 2010, 1: 7374–7378
- 54 Cui S, Mao S, Wen Z, et al. Controllable synthesis of silver nanoparticle-decorated reduced graphene oxide hybrids for ammonia detection. *Analyst*, 2013, 138: 2877–2882
- 55 Phan D T, Chung G S. Surface acoustic wave hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles incorporated with a Pt catalyst. *Sens Actuators B Chem*, 2012, 161: 341–348
- 56 Siegal M P, Yelton W G, And D L O, et al. Nanoporous carbon films for gas microsenors. *Langmuir*, 2004, 20: 1194–1198
- 57 Yao Y, Chen X, Guo H, et al. Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 7778–7782
- 58 Yi J, Lee J M, Park W I. Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sen Actuators B Chem*, 2011, 155: 264–269
- 59 Singh G, Choudhary A, Haranath D, et al. ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature. *Carbon*, 2012, 50: 385–394
- 60 Cuong T V, Pham V H, Jin S C, et al. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor. *Mater Lett*, 2010, 64: 2479–2482
- 61 Semancik S, Cavicchi R E, Gaitan M, et al. Temperature-controlled, micromachined arrays for chemical sensor fabrication and operation. *US Patent*, 5345213, 1994
- 62 Bi H, Yin K, Xie X, et al. Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide. *Sci Rep*, 2013, 3: 2714–2720
- 63 Robinson J T, Perkins F K, Snow E S, et al. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Lett*, 2008, 8: 3137–3140
- 64 Yuan W, Liu A, Huang L, et al. High-performance NO₂ sensors based on chemically modified graphene. *Adv Mater*, 2013, 25: 766–771
- 65 Chung M G, Kim D H, Lee H M, et al. Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene. *Sens Actuators B Chem*, 2012, 166–167: 172–176
- 66 Shafiei M, Arsat R, Yu J, et al. Pt/graphene nano-sheet based hydrogen gas sensor. In: *Proceeding of Sensors*, 2009 IEEE. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2009. 295–298
- 67 Lee C, Ahn J, Lee K B, et al. Graphene-based flexible NO₂, chemical sensors. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 5459–5462
- 68 Bhattacharyya P, Basu P K, Saha H, et al. Fast response methane sensor based on Pd(Ag)/ZnO/Zn MIM structure. *Sen Lett*, 2006, 4: 371–376

- 69 Almashat L, Shin K, Kalantarzadeh K, et al. Graphene/polyaniline nanocomposite for hydrogen sensing. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16168–16173
- 70 Zhang L, Li C, Liu A, et al. Electrosynthesis of graphene oxide/polypyrrole composite films and their applications for sensing organic vapor. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8438–8443
- 71 Bai H, Sheng K, Zhang P, et al. Graphene oxide/conducting polymer composite hydrogels. *J Mater Chem*, 2011, 21: 18653–18658
- 72 Jiang S, Cheng R, Wang X, et al. Real-time electrical detection of nitric oxide in biological systems with sub-nanomolar sensitivity. *Nat Commun*, 2013, 4: 375–381
- 73 Su P G, Lee C T, Chou C Y, et al. Fabrication of flexible NO₂ sensors by layer-by-layer self-assembly of multi-walled carbon nanotubes and their gas sensing properties. *Sens Actuators B Chem*, 2009, 139: 488–493
- 74 Chen G, Paronyan T M, Harutyunyan A R. Sub-ppt gas detection with pristine graphene. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 053119–053123
- 75 Shen Y, Sun L. Setting up a nanolab inside a transmission electron microscope for two-dimensional materials research. *J Mater Res*, 2015, 30: 3153–3176

Summary for “石墨烯基气体传感器”

Graphene-based gas sensor

WAN Shu^{1,2}, SHAO ZiQiao¹, ZHANG HongTao¹, YANG YuanMin¹, SHAO ZhiYong¹,
WAN Neng¹ & SUN LiTao^{1,2,3*}

¹ Collaborative Innovation Center for Micro/Nano Fabrication, Device and System, SEU-FEI Nano-Pico Center, Key Laboratory of MEMS of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China;

² Center for Advanced Carbon Materials, Jiangnan Graphene Research Institute, Southeast University, Changzhou 213100, China;

³ Center for Advanced Materials and Manufacture, Joint Research Institute of Southeast University and Monash University, Suzhou 215123, China

* Corresponding author, E-mail: slt@seu.edu.cn

Graphene, a honeycomb structure with single layer sp^2 hybridization carbon atom, has extraordinary mechanical and electrical properties, exhibiting great potential in sensing area. The ultrahigh electron mobility in room temperature as well as the ultrahigh specific surface area, endows graphene a promising candidate for ultrasensitive gas sensor. As a typical two dimensional material, every atom in graphene can be regarded as surface atom. Therefore, every atom will be able to interact with gas molecule, which provides an ultrahigh sensitivity and the ultralow detection limit (as low as for single molecule detection). The current researches for improvement of gas sensing mainly focus on two aspects: (1) Design of different working principle devices; (2) surface modification on graphene and composite with other materials (i.e. metal, metal oxide and organic polymer). The specific adsorption sites can be achieved, resulting the improvement of selectivity. This review will present and summarize recent achievements of graphene-based gas sensor in both aspects and also predict the potential research direction in the future.

According to different working mechanism, graphene-based gas sensor can be classified as resistive type, field-effect-transistor (FET) type, mass sensitive type, and micro-electromechanical system (MEMS) type. Each kind has its advantages. Thanks to the simple manufacture process, resistive gas sensor is investigated broadly. Compared to passive resistive sensor, the active FET sensor exhibits better performance in sensitivity and stability generally. As for mass sensitive sensor, the unique mechanism can provide a new device structure different from the other three types. However, concerning the compatibility with integrated circuits (IC) manufacture, MEMS sensor can be a good choice.

Materials with high specific surface area are able to provide more adsorption sites. Consequently, sensor performance can be improved sharply. Therefore, surface modification on graphene and composite with other materials attracts broad attention recently. By changing the density and the type of functional groups on graphene surface, specific adsorption sites can be achieved. Hence, the ability for selective gas detection is enhanced. Besides, graphene-based composite with other materials (i.e. metal, metal oxide and organic polymer) is another effective strategy to optimize sensor performance.

In conclusion, lots of achievements and big breakthroughs for graphene-based gas sensor have been made in recent years. Especially the obvious enhancement for sensitivity (as low as for single molecule detection) and gas selective detection, graphene-based gas sensor exhibits great advantage compared with traditional sensors. However, the time-consuming process of gas adsorption and desorption hampers the real-time measurements due to the long response and recover time. Therefore, improvement in response and recover performance will be a potential research direction in the future. In addition, the integration of different kinds of gas sensors even other types of sensors will be a trend. Also, it will be a desirable fundamental research to give explanations for the sensing mechanism as well as to investigate the dynamic interaction between gas molecules and graphene. Recently, it is believed that with the help of special *in-situ* holder, researchers can launch experiments in transmission electron microscope (TEM) to explore this fundamental study.

graphene, gas sensor, working principle, surface modification, composite material

doi: 10.1360/N972016-01404