

还原温度对氧化石墨官能团、结构及湿敏性能的影响

陈军刚¹ 彭同江^{*2} 孙红娟² 刘波¹ 赵二正²

(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: 基于氧化石墨具有多种官能团, 研究了还原温度对氧化石墨结构及湿敏性能的影响。在不同温度下, 对改进 Hummers 法制备的高氧化程度氧化石墨薄膜进行了还原, 制备了不同温度条件下还原的氧化石墨薄膜湿敏元件。采用 FTIR、XRD 和 Raman 对实验样品的官能团及结构变化属性进行表征分析。结果表明: 石墨被氧化后, 碳原子结构层上接入 -OH、环氧基、C=O 和 COOH 官能团, 底面间距增大至 0.908 4 nm; 利用热还原法制备石墨烯的过程中, 随着还原温度的升高, 氧化石墨官能团逐渐热解, 石墨化区域逐渐恢复但其相对尺寸减小, 缺陷增多, 氧化石墨的底面间距沿 *c* 轴方向由 0.908 4 nm 逐渐减小到 0.450 1 nm; 且不同温度还原的氧化石墨薄膜的电阻从 10.32 M Ω 减小至 41.1 Ω 。在 11.3%~93.6% 相对湿度范围内, 不同温度还原的氧化石墨薄膜湿敏元件的电阻随湿度升高而显著减小; 氧化石墨还原程度越高, 响应时间越长, 脱附时间越短; 150 $^{\circ}\text{C}$ 还原的氧化石墨薄膜湿敏元件具有最佳的湿敏性能。

关键词: 还原温度; 氧化石墨; 官能团; 结构; 湿敏性能与机理

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0779-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.153

Influence of Reduction Temperature on Functional Groups, Structures and Humidity Sensitivity of Graphite Oxide

CHEN Jun-Gang¹ PENG Tong-Jiang^{*2} SUN Hong-Juan² LIU Bo¹ ZHAO Er-Zheng²

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

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

Abstract: Based on the various functional groups of graphite oxide, the influence of reduction temperature on structures and humidity sensitivity of graphite oxide has been studied. High oxidized graphene oxide samples prepared by modified Hummers method were reduced at different temperature. And the humidity sensors were made with the reduction products. Functional groups and structures changes of the experiment process samples were carried out by FTIR, XRD and Raman spectrum. The results show that functional groups of -OH, epoxy group, C=O and COOH were combined with the structure layer of carbon atoms during oxidation process. And the basal spacing of graphite oxide is about 0.908 4 nm. As the increase of reduction temperature, functional groups were gradually thermal decomposition and the graphitization area gradually restored, but the relative sizes were decreased and the defects were increased. Furthermore, the basal spacing of graphite oxide was decreased from 0.908 4 nm to 0.450 1 nm along the *c* axis. The resistances of the graphite oxide thin film were decreased from 10.32 M Ω to 41.1 Ω . In the relative humidity of 11.3%~93.6%, the resistance of the graphite oxide thin film humidity elements was significantly reduced with increasing of humidity. The higher of the reduction degree was, the longer of element's response time was and the shorter of the element's desorption time was. The graphite

收稿日期: 2013-07-28。收修改稿日期: 2013-12-11。

国家自然科学基金资助项目(No.41272051), 西南科技大学博士基金(No.11ZX7135)。

*通讯联系人。E-mail: tjpeng@swust.edu.cn; 会员登记号: S130010901S。

oxide film humidity element of 150 °C reduction was the best humidity sensitive performance.

Key words: reduction temperature; graphite oxide; functional groups; structure; humidity-sensitive properties and mechanism

0 引言

湿敏材料是指材料的电阻值随所处环境的湿度变化而变化以功能材料,传统的湿敏材料,如半导体陶瓷型、电解质电阻型、高分子型等湿敏材料,存在测量范围窄、湿滞较大、容易老化等缺陷^[1]。氧化石墨是保留了石墨层状结构的非化学计量化合物^[1-2]。氧化石墨具有非常好的亲水性。水分子与氧化石墨结合有两种方式:一种是没有限制的吸附在氧化石墨表面上,一种是被限制在氧化石墨的层间域内^[2]。因此,氧化石墨是一种有潜力的湿敏材料。

近年来,对于氧化石墨的制备、结构和谱学特性等方面的研究已取得较多的成果^[3-6]。同时,对(氧化)石墨烯的气敏性能的研究也有诸多报道^[1,5,9,14,16-17]。Jeong 等^[5]在氮气气氛下研究了氧化石墨的热稳定性,发现在煅烧过程中由于水分子蒸发、氢原子去除和羟基热解引起氧化石墨的层间距减小。Huang 等^[6]用改进 Hummers 法,通过改变氧化剂用量制得不同氧化程度氧化石墨,并对产物的结构和谱学特性进行表征,发现石墨经氧化后接入了-OH、-COOH 和环氧基等官能团,并随着氧化剂用量的增加,结构中的官能团含量增加,亲水性增强,碳原子 sp^2 杂化平面区域减小。Yao 等^[16]将改进 Hummers 法制备的氧化石墨烯涂覆在石英晶体微量天平上用于常温下的湿敏探测,发现该探测器在常温下较宽的湿度范围内具有较好的湿敏响应。Lu 等^[17]在氩气气氛下,通过一步(直接加热至 200 °C)和多步(100、200 和 300 °C)加热的方法,制得不同还原程度的氧化石墨烯,并对其气敏性进行研究,发现,在常温下将热还原的氧化石墨烯暴露在低浓度 NO_2 和 NH_4 的空气中,表现出 p 型半导体特性。目前,国内外研究者主要对氧化石墨的制备、结构、官能团和谱学特征等方面,以及(氧化)石墨烯的气敏性能进行较多的研究,尚未发现对氧化石墨湿敏性能研究的报道。

在前期成功制备不同氧化程度氧化石墨及氧化石墨烯,并对不同氧化程度氧化石墨烯湿敏性能研究的基础上^[1],为了揭示在热还原过程中,还原温度对氧化石墨官能团、结构及湿敏性能的影响规律,在不同温度下还原用改进 Hummers 法制备的高

氧化程度的氧化石墨薄膜,制得不同温度还原的氧化石墨薄膜及氧化石墨薄膜湿敏元件,并对氧化石墨还原产物及其薄膜湿敏元件的官能团、结构和湿敏性能进行分析研究,以查明还原温度对氧化石墨的官能团、结构及湿敏性能的影响和变化关系。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

原料:细鳞片石墨(含碳量 99.9%,200 目),产地山东南墅石墨矿。Ag-Pd 叉指电极衬底 (13.4 mm×7.0 mm,最小宽度为 0.2 mm,北京艾立特科技有限公司)。

试剂:浓 H_2SO_4 (分析纯)、 $KMnO_4$ (分析纯)、 H_2O_2 (浓度 30%),浓 HCl(浓度 36.0%),超纯水($>10\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 样品制备

(1) 氧化石墨(GO)及氧化石墨悬浊液的制备:采用改进 Hummers 法^[10]制备氧化石墨。将 1 g 石墨粉加入到盛有 23 mL 浓硫酸的烧杯中,置于冰水浴中,充分搅拌混合 30 min;控制水浴温度在 15 °C,再缓慢加入 4 g $KMnO_4$,反应 2 h;移入 35 °C 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 °C 左右反应 15 min,再向溶液中加入一定量的 5% H_2O_2 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 SO_4^{2-} ($BaCl_2$ 检测);将滤饼分散到 1 000 mL 超纯水中,获得氧化石墨悬浊液。

(2) 不同温度还原氧化石墨薄膜的制备:用移液器取 50 μL 步骤(1)中制得的氧化石墨悬浊液,滴加到 Ag-Pd 叉指电极衬底基片上使两电极接通;将基片置于烘箱中 40 °C 下干燥 30 min,后再重复镀膜 2 次;将已镀膜的氧化石墨薄膜 Ag-Pd 叉指电极置于马弗炉中,在设定温度下空气气氛中热还原 1 h,制得不同温度还原的氧化石墨薄膜,编号为 GO- t ,其中 t 为还原温度(°C), $t=40$ 、100、150、200 和 250。

(3) 不同温度还原氧化石墨薄膜湿敏元件的制备:将步骤(2)中制得不同温度还原氧化石墨薄膜 Ag-Pd 叉指电极基片两端的银电极上焊接引线,制

成不同温度还原氧化石墨薄膜湿敏元件,编号为 S-GO- t ,其中 t 为还原温度($^{\circ}\text{C}$), $t=40, 100, 150, 200$ 和 250。

1.3 样品分析

红外光谱分析(FIR)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)0.5 $^{\circ}$,防散射狭缝(SS)0.04 rad,接收狭缝(AAS)5.5 mm。拉曼光谱分析(Raman) 采用英国 Renishaw 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:100~3 500 cm^{-1} ,波数精度: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 。不同温度还原氧化石墨薄膜湿敏元件湿敏性能测试采用万臣等^[1]的测试方法。

2 结果与讨论

2.1 不同温度还原产物的官能团变化特征

图 1 为石墨(G)和不同温度还原氧化石墨系列样品 GO- t ($t=40, 100, 150, 200, 250$,下同)的 FTIR 谱图。GO- t 样品在 3 430 cm^{-1} 处为水分子的伸缩振动吸收峰^[7];2 333 cm^{-1} 处为样品中吸附 CO_2 的吸收峰^[6];1 724 cm^{-1} 处为羰基和羧基的 C=O 键的伸缩振动吸收峰^[8];1 587 cm^{-1} 处为碳原子 sp^2 杂化形成 C=C 键的伸缩振动吸收峰^[11];1 400 cm^{-1} 处为 C-OH

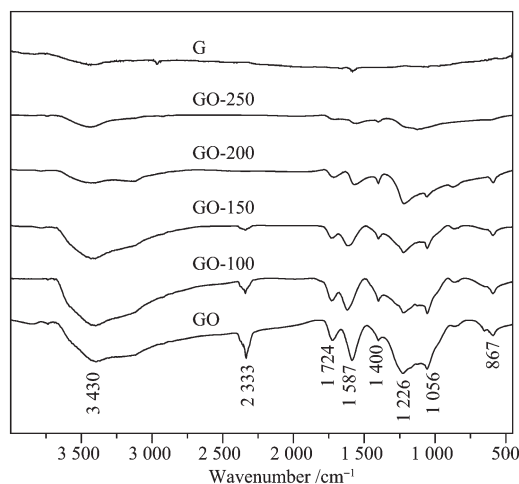


图 1 石墨(G)和不同温度还原氧化石墨系列样品 GO- t ($t=40, 100, 150, 200, 250$)的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of the graphite (G) and the graphite oxide of different temperature reduction samples GO- t ($t=40, 100, 150, 200, 250$)

的弯曲振动吸收峰^[12];1 226 cm^{-1} 处为 C-OH 的 C-O 的伸缩振动吸收峰^[13];1 056 cm^{-1} 和 867 cm^{-1} 处为环氧基的伸缩振动吸收峰^[15-16]。G 样品只在 1 587 cm^{-1} 处出现明显的 C=C 键的伸缩振动吸收峰。

相较于 GO-40 样品,GO-100~250 样品的吸附水、C=O、COOH、C=C 和环氧基的红外吸收峰均未消失,但峰强均随还原温度升高而逐渐减弱;GO-250 样品的 1 064 cm^{-1} 和 875 cm^{-1} 处吸收峰消失。而且 GO-100~150 样品的红外谱图随着还原温度的升高,其形状逐渐接近 G 样品的红外谱图。上述现象说明,氧化石墨经不同温度还原后,其氧化官能团并未完全热解(如 C=O、COOH 等),但随着还原温度的升高,氧化官能团热解的数量逐渐增多(如羟基和环氧基),氧化石墨的还原程度逐渐增强,亲水性逐渐减弱。

2.2 不同温度还原产物的结构变化特征

2.2.1 层结构变化

图 2 为石墨样品 G、不同温度还原氧化石墨系列样品 GO- t 的 XRD 谱图。G 样品出现石墨(002)晶面衍射峰,对应底面间距为 0.336 0 nm。系列样品 GO- t 均出现氧化石墨特征衍射峰,对应底面间距分别为 0.908 4、0.808 7、0.816 1、0.574 5 和 0.450 1 nm。此外,样品 GO-200 和 GO-250 均出现宽泛的石墨化衍射峰^[3-5],对应底面间距为 0.336 0 nm。随还原温度的升高,氧化石墨的特征衍射峰逐渐向高角度方向移动,且峰形变宽,表明氧化石墨被逐渐还原,沿层结构方向的无序度增大。

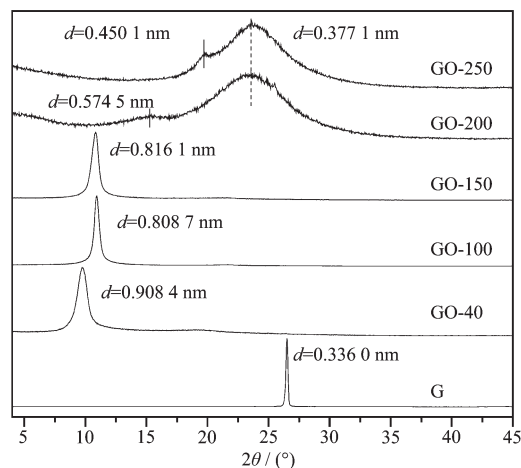


图 2 石墨 G 和不同温度还原氧化石墨系列样品 GO- t 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the graphite G and graphite oxide of different temperature reduction samples GO- t

在制备氧化石墨的过程中,石墨在氧化剂的作用下,碳原子结构层接入各种官能团(如: -OH、环氧基、C=O 等),将石墨层结构撑开,使碳原子结构层发生褶皱,并获得很强的亲水性,水分子以氢键的方式进入到氧化石墨层间,导致石墨层结构的底面间距沿 c 轴方向由 0.336 0 nm 增大至 0.908 4 nm。

氧化石墨经 100 °C 热处理后,吸附在氧化石墨表面和层间的水分子脱失,使样品的底面间距减小。氧化石墨经 150 °C 热处理后,由于气氛中 O_2 的存在,使得接入碳原子结构层的官能团开始热解,并使氧化石墨层结构发生热膨胀,使其底面间距略微变大。氧化石墨经 200 和 250 °C 还原后,接入碳原子结构层的官能团大量热解,并将部分与其相结合的碳原子带走,碳原子结构层中部分 sp^2 杂化区域逐渐恢复。同时在氧化过程中所形成的缺陷周围碳原子的燃烧,也产生大量的结构缺陷。这使得还原后的氧化石墨,碳原子结构层上残留官能团插入与其相邻的碳原子结构层结构缺陷形成的孔洞中,使其底面间距沿 c 轴方向由 0.816 1 nm(GO-150)逐渐减小到 0.450 1 nm(GO-250)。并导致氧化石墨还原产物的石墨化晶体结构无法恢复。

2.2.2 结构缺陷变化

图 3 为不同温度还原氧化石墨系列样品 GO- t 的 Raman 谱图。样品 GO- t 在 1 340、1 584 cm^{-1} 附近的拉曼峰分别对应于 D 模和 G 模。D 模为无序诱导拉曼模,是由缺陷产生的声子参与的双共振拉曼散射过程所导致,G 模为布里渊区中心的 E_{2g} 声子在面内的振动模^[8-10]。

碳材料研究中,D 模与 G 模拉曼峰的积分面积比(I_D/I_G)常用来表征结构的无序程度, I_D/I_G 越大结构的无序度就越大,同时也与结构的石墨化微晶尺寸 L_a (碳原子 sp^2 杂化所形成的区域)有关^[18]。为了准确描述样品的拉曼光谱,采用 Lorentz 法对样品的 D 模与 G 模拉曼峰进行拟合处理,所得参数如表 1。

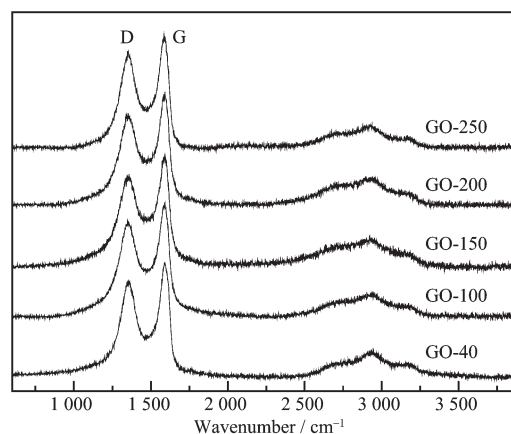


图 3 不同温度还原氧化石墨系列样品 GO- t 的 Raman 谱图

Fig.3 Raman spectra of the graphite oxide of different temperature reduction samples GO- t

随着还原温度的升高,氧化石墨的 D 模拉曼峰的半高宽逐渐变宽, I_D/I_G 逐渐变大,而 L_a 逐渐变小。这是因为石墨被氧化后,各种官能团随机的分布在氧化石墨结构层的边缘和内部,碳原子结构层被分隔成若干 sp^2 杂化区域,并形成大量缺陷,在热还原过程中,官能团热解燃烧,并将所结合的部分碳原子带走,从而使得氧化石墨层结构变得更为无序,并产生更多的缺陷。这导致碳原子结构层中 sp^2 杂化区域的相对尺寸减小,使得不同温度还原氧化石墨样品的 I_D/I_G 逐渐变大。

2.2.3 氧化石墨及其还原产物的结构变化模型

综合 FTIR、XRD 和 Raman 研究结果,建立了氧化与热还原过程中氧化石墨及其还原产物的结构变化模型,如图 4。石墨被氧化后,碳原子结构层接入各种官能团,并在层间域中吸附水分子,将石墨层结构的底面间距从 0.336 0 nm 撑大至 0.908 4 nm;经 100 °C 处理后,氧化石墨层间域中水分子脱失,氧化石墨层结构的底面间距从 0.908 4 nm 减小至 0.808 7 nm;经 150 °C 还原后,氧化石墨的官能团

表 1 不同温度还原氧化石墨系列样品 GO- t 的 Raman 谱图参数

Table 1 Raman parameters of the graphite oxide of different temperature reduction samples GO- t

Sample	D-band / cm^{-1}		G-band / cm^{-1}		I_D/I_G	L_a / nm
	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM		
GO-40	1 353	123	1 592	94	1.10	3.996
GO-100	1 348	136	1 588	97	1.20	3.662
GO-150	1 353	156	1 588	107	1.46	3.022
GO-200	1 353	159	1 589	91	1.81	2.436
GO-250	1 353	165	1 589	110	2.23	1.970

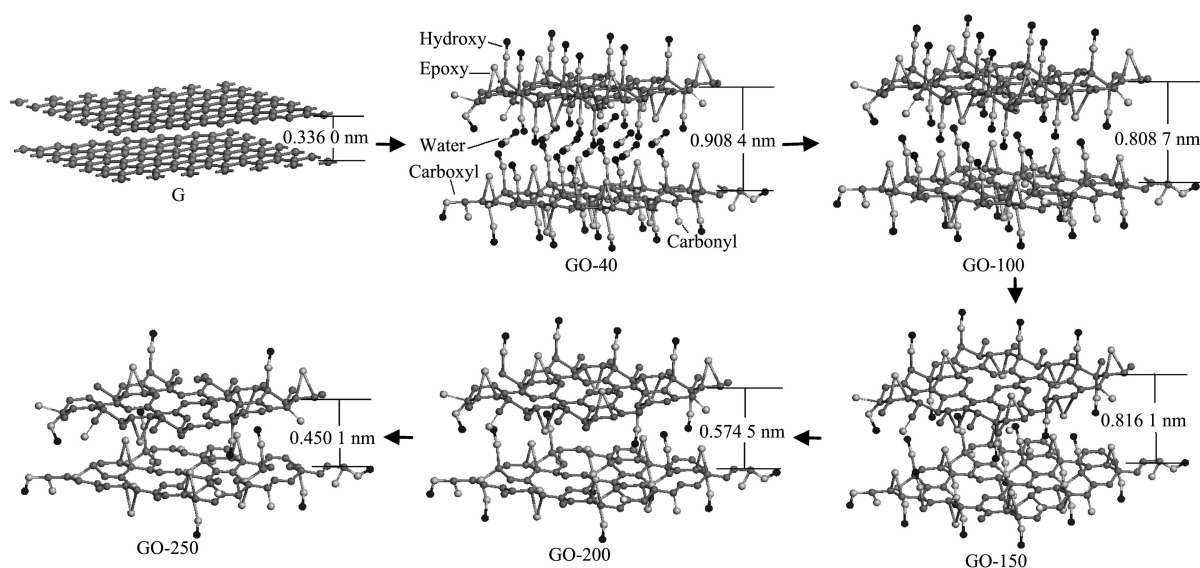


图4 氧化与热还原过程中氧化石墨及其还原产物的结构变化模型

Fig.4 Structural change model of graphite oxide and reduction products in oxidation and thermal reduction process

开始热解,并产生轻微的热膨胀,使其底面间距由0.808 7 nm 略微增大至0.816 1 nm;经200℃和250℃还原后,氧化石墨的官能团大量热解去除,并带走部分与官能团结合的碳原子,结构缺陷增多,碳原子结构层中部分碳原子恢复 sp^2 杂化结构,碳原子结构层上残留官能团插入与其相邻的碳原子结构层结构缺陷形成的孔洞中,使其底面间距由0.816 1 nm 逐渐减小至0.450 1 nm。

2.3 不同温度还原氧化石墨薄膜湿敏元件的湿敏性能

2.3.1 静态吸附和脱附过程

表2为不同温度还原氧化石墨薄膜湿敏元件系列样品S-GO- t 在相对湿度为11.3% RH的空气中的电阻(R_0)和在静态吸附和脱附过程中的湿滞(H)^[19]。

由表2可以看出,在11.3% RH的空气中,样品S-GO- t 的电阻 R_0 随还原温度的升高而减小,变化达到4个数量级,表明还原温度对氧化石墨的导电性有明显影响,还原温度越高其导电性越好(即电阻越小)。

图5为不同温度还原氧化石墨薄膜湿敏元件

系列样品S-GO- t 的湿滞回线。样品经40、100、150及200℃处理后,其电阻均随湿度的增大而显著减小(如图5a~5d)。当还原温度低于100℃时,样品的电阻在低湿阶段变化较大,高湿阶段变化较小;而当还原温度高于150℃时,样品的电阻在低湿阶段变化较小,高湿阶段变化较大。相对来讲,当还原温度为150℃时,样品的电阻与相对湿度呈现出较好的线性关系。由图5e,经250℃还原的样品其电阻随湿度的变化仅在0.1 Ω 的范围内发生无规律的小幅波动,表明样品由于官能团的大量热解去除而失去湿敏性能。

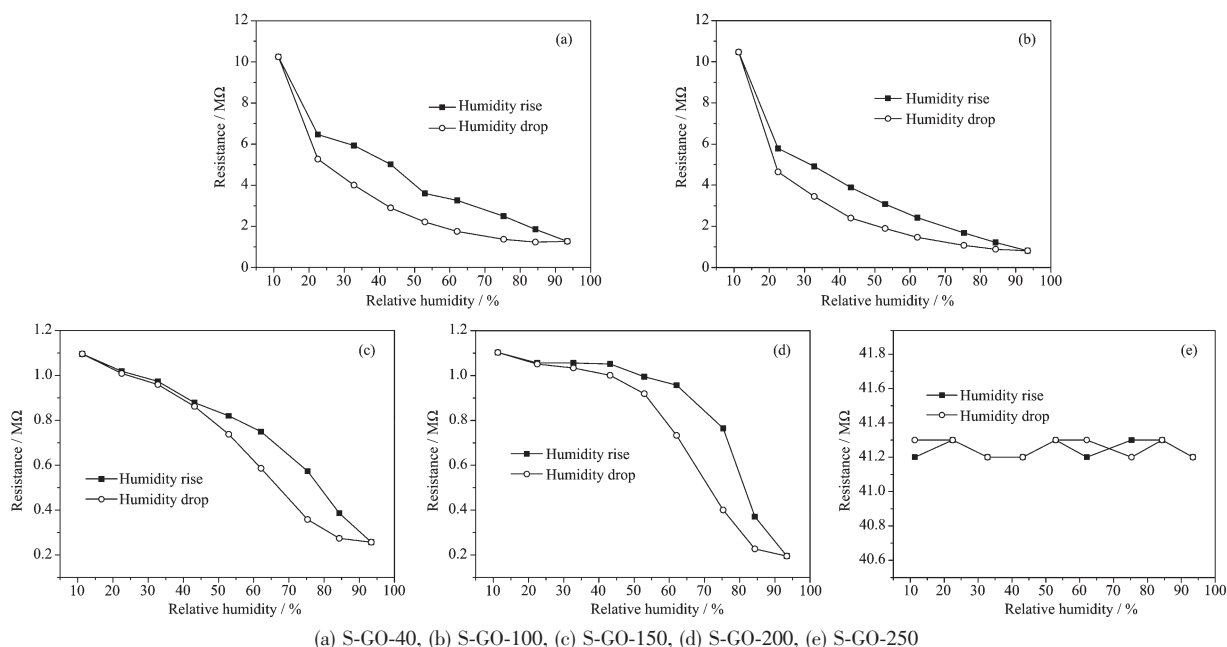
由表2,经40、100、150及200℃热还原的样品的湿滞(H)先逐渐减小后又小幅增大。元件的湿滞越小,其湿敏性能越好^[19],而经150℃还原的样品(S-GO-150)湿滞最小,具有较佳的湿敏性能。

2.3.2 动态吸附和脱附过程

湿敏元件的湿敏响应灵敏度 $S=|R-R_0|/R_0 \times 100\%$,其中: R_0 为元件在相对湿度为11.3% RH的空气中的最大电阻; R 为元件在不同湿度的空气中达到平衡时的电阻;湿敏元件的响应时间定义为元件吸附水分子后,电阻变化值达到 $|R-R_0|$ 的60%所

表2 样品S-GO- t 的电阻(R_0)和湿滞(H)Table 2 Resistances (R_0) and the humidity hysteresis (H) of samples S-GO- t

Sample	S-GO-40	S-GO-100	S-GO-150	S-GO-200	S-GO-250
$R_0 / M\Omega$	10.32	10.30	1.15	1.12	4.11×10^{-4}
$H / \%$	30.22	24.17	9.84	13.74	—

图 5 样品 S-GO-*t* 的湿滞回线Fig.5 Typical humidity hysteresis loop of samples S-GO-*t*

需时间;恢复时间定义为元件脱附水分子后电阻变化值达到 $|R-R_0|$ 的 60%所需时间^[19]。经 40、100、150 和 200 °C 热处理的氧化石墨薄膜湿敏元件样品 S-GO-*t* 的灵敏度-时间响应和恢复曲线如图 6。

由图 6 可以看出,在较低温度(40 和 100 °C)还原的样品的最大灵敏度与响应速度均大于在较高温度(150 和 200 °C)还原的样品;但脱附速度却相反。由图 6 数据经计算可得,样品 S-GO-*t* 的吸附时间分别约为 18 s、15 s、33 s 和 51 s,脱附时间分别约为 240 s、240 s、78 s 和 60 s。对比样品的吸附和脱附时间可知,随着还原温度的升高,元件的吸附时间逐渐变长,脱附时间逐渐变短。相较而言,经 150 °C 还原的样品(S-GO-150)的吸附和脱附时间适中。

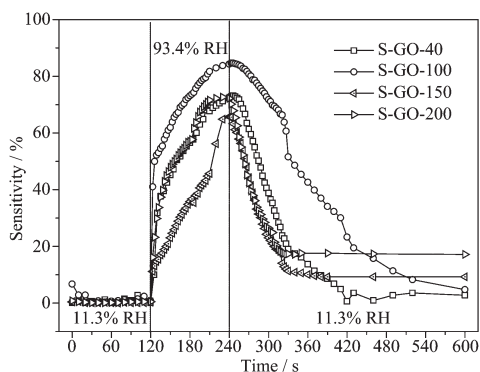


图 6 样品 S-GO-*t* 的灵敏度-时间响应和恢复曲线
Fig.6 Time-sensitivity response and recovery curves of samples S-GO-*t*

2.4 湿敏机理讨论

氧化石墨所具有的极性官能团(如-OH、COOH)在环境湿度增大时将以氢键的方式吸附水分子,随着吸附量的增加,可凝聚形成水分子薄膜;而氧化石墨官能团(如 COOH 等)电离时产生 H_3O^+ ,这将导致水分子薄膜在氧化石墨表面形成导电通道^[3,18],进而引起元件的导电率增大(即电阻变小)。已有文献报道,氧化石墨烯在热还原过程中产生的缺陷,使其导带底和价带顶不再相交于费米能级上,结果产生带隙,并表现出 p 型半导体特性;而热还原的氧化石墨烯吸附的水分子和氨气分子会降低空穴的浓度,造成氧化石墨烯价带远离费米能级,并引起电阻变大^[10,17]。还原氧化石墨与还原氧化石墨烯应具有相似的能带结构与电学性质。

当还原温度较低时(≤ 100 °C),对氧化石墨不产生还原作用,仅使其吸附水脱失,官能团没有发生热解。当环境湿度增大时,氧化石墨仍能快速吸附水分子并接近吸附平衡,表现为元件电阻急剧减小;随后即使继续增加环境的湿度,氧化石墨对水分子吸附量的增加很小,元件的电阻的减小量也很小;由于氧化石墨含有较多的亲水性官能团,因而当环境湿度降低后,水分子难以快速脱附。所以在较低还原温度条件下制备的样品,其电阻在低湿阶段变化较大,高湿阶段变化较小,吸附时间较短,而脱附时间较长,湿滞大。

当还原温度较高(200 °C)时,氧化石墨产生了显著的还原作用,官能团大量热解去除,并将与其相结合的部分碳原子带走,使结构缺陷增多;或使部分碳原子的 sp^2 杂化结构恢复,价带与费米能级的距离减小,并引起电阻减小。在氧化石墨官能团热解去除后,样品的亲水性随之降低。因而在低湿度条件下,随湿度的增加,元件对水分子的吸附量增加较小,电阻减小较缓慢,达到吸附平衡所需时间较长;而对水分子的脱附较容易,脱附时间较短,湿滞较小。而在较高湿度条件下,随湿度的增加,元件吸附水分子的量增加较大,电阻减小较快,达到吸附平衡所需时间较短;而对水分子的脱附较困难,湿滞较大。此外,较高温度还原的氧化石墨还原产物,吸附的水分子部分进入碳原子缺失的位置补偿还原过程中产生的空穴^[10,20],使氧化石墨还原产物的价带远离费米能级,造成元件电阻增大,也是引起元件在高湿阶段湿滞较大的原因。

当还原温度适当(为 150 °C)时,对氧化石墨产生的还原作用适宜,所保留的官能团的量及缺陷的量与分布适宜,这使价带与费米能级的距离适中。因而,在湿度逐渐增大的过程中,氧化石墨上未热解的极性官能团逐渐吸附水分子,元件的电阻逐渐减小,并与湿度变化呈现出较好的线性关系。其达到平衡吸附所需时间适中,脱附时间相对较短,湿滞较小。

3 结 论

(1) 还原温度对氧化石墨官能团的含量有显著影响。还原温度较低(40~100 °C)时,对氧化石墨不产生还原作用,其官能团并未热解去除,仅使其吸附水脱失;还原温度较高(150~250 °C)时,随还原温度的增加,对氧化石墨的还原作用增强,官能团逐渐被去除,含量逐渐减少,使部分碳原子的 sp^2 杂化区域恢复,电阻逐渐减小。

(2) 还原温度对氧化石墨还原产物的湿敏性能有显著影响。不同温度还原的氧化石墨薄膜湿敏元件的电阻随环境湿度的增加显著减小;还原温度越高,元件的响应时间越长,脱附时间越短。150 °C时还原的氧化石墨薄膜湿敏元件的电阻与湿度具有良好的线性关系,响应和脱附时间较短,湿滞较小,具有最佳的湿敏性能。

(3) 在 FTIR、XRD 和 Raman 表征分析的基础上,建立了氧化与热还原过程中氧化石墨及其还原

产物的结构变化模型。对解释还原温度对氧化石墨还原产物的官能团、结构变化及湿敏性能变化的影响规律和其湿敏机理具有重要的意义。

参考文献:

- [1] WAN Chen(万臣), PENG Tong-Jiang(彭同江), SUN Hong-Juan(孙红娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(5):915-921
- [2] Buchsteiner A, Lerf A, Pieper J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(45):22328-22338
- [3] XIAO Min(肖敏), DU Xu-Sheng(杜续生), MENG Yue-Zhong(孟跃中), et al. *New Carbon Mater.* (新型炭材料), **2004**, **19**(2):92-96
- [4] ZOU Yan-Hong(邹艳红), LIU Hong-Bo(刘洪波), FU Ling(傅玲), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), **2006**, **34**(3): 318-323
- [5] Jeong H K, Lee Y P, Jin M H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, **470**(4):255-258
- [6] HANG Qiao(黄桥), SUN Hong-Juan(孙红娟), YANG Yong-Hui(杨勇辉). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**, **27**(9):1721-1726
- [7] Xu J, Hu Y, Song L, et al. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2001**, **73**(1):29-31
- [8] Wang X, Dou W. *Thermochim. Acta*, **2012**, **529**:25-28
- [9] Tulliani J M, Cavalieri A, Musso S, et al. *Sensor Actuat. B-Chem.*, **2011**, **152**(2):144-154
- [10] Akhavan O. *Carbon*, **2010**, **48**(2):509-519
- [11] WANG Ya-Ling(王亚玲), GAO Peng(高鹏), WU Xiao-Jing(吴晓婧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(2):391-397
- [12] HAN Zhi-Dong(韩志东), WANG Jian-Qi(王建祺). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2003**, **19**(5):459-461
- [13] LIU Xiu-Ying(刘秀影), SONG Ying(宋英), LI Cun-Mei(李存梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**, **27**(11):2128-2132
- [14] Cerveny S, Barroso-Bujans F, Alegria A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(6):2604-2612
- [15] Acik M, Mattevi C, Gong C, et al. *ACS Nano.*, **2010**, **4**(10): 5861-5868
- [16] Yao Y, Chen X, Guo H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, **257**(17):7778-7782
- [17] Lu G, Ocola L E, Chen J. *Nanotechnology*, **2009**, **20**(44): 445502
- [18] Ferrari A C. *Solid State Commun.*, **2007**, **143**(1):47-57
- [19] WANG Zhi-Min(王智民), HAN Ji-Xin(韩基新), LIU Jing-Bo(刘静波). *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2002**, **17**(6):1187-1193
- [20] Marliere C, Poncharal P, Vaccarini L, et al. *MRS Proceedings*. Boston: Cambridge University Press, **1999**, **593**(1):173-179