

# 石墨烯材料在气体传感器中的应用

孙丰强\*, 许适溥

(华南师范大学化学与环境学院, 广东广州 510006)

**摘要:**介绍了石墨烯作为气敏材料在气体传感器中的应用特点,包括所用石墨烯的制备方法,不同方法合成的石墨烯在器件加工时的特点,不同类型的传感器对气体的检测情况,以及该类传感器的主要缺陷和改进的一些基本方法.结合作者的部分工作,指出与半导体材料复合的方式代表了石墨烯在气体传感器领域应用的一个主要方向.

**关键词:**石墨烯; 气体传感器; 气敏材料

**中图分类号:** TB381      **文献标志码:** A      **doi:** 10.6054/j.jscn.2013.09.015

石墨烯材料是一种二维层状、单原子厚度的碳单质,由  $sp^2$  杂化的碳原子在二维平面上有序排列而成.严格意义上,石墨烯材料仅指单原子厚度(单层)的碳单质,但是在实际研究中,层数较少(寡层)或者含有其它原子(如氮、氧或氢)的类似结构,也被称作石墨烯材料.石墨烯片是多种碳材料的基本构成单元,例如,石墨烯卷曲为闭合结构,即构成富勒烯;石墨烯沿着轴向卷曲,即构成 CNT;多层石墨烯平行、有序地堆叠,即构成石墨.石墨烯材料在 2004 年真正地进入了人们的视线,它有着巨大的比表面积( $2\ 630\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),高本征迁移率( $2.0 \times 10^5\ \text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[1-2]</sup>,高杨氏模量( $1.0 \sim 1.2\ \text{TPa}$ )<sup>[3]</sup>,高热导性( $\sim 5\ 000\ \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>,高光学透视率( $\sim 97.7\%$ )和高电导性<sup>[5-6]</sup>;与碳纳米管相比,石墨烯更具柔软度,生物相容性,大表面积效应和易于被化学修饰功能化的特点,这些性能使得它广泛地应用作透明电极<sup>[7-9]</sup>,能源采集储存中的活性材料<sup>[10-11]</sup>,场效应晶体管中的通道材料<sup>[12-13]</sup>,催化材料<sup>[14-15]</sup>等.

制备石墨烯材料常用的方法有机械剥离法、氧化石墨(graphite oxide)还原法、超声波剥离法、气相沉积法(chemical vapor deposition,以下简称 CVD)、碳化硅(SiC)外延生长法和催化炭化法等,不同的制备方法,最后得到的产品的结构性能及主要用途也不尽相同(表 1).在所有方法中,氧化石墨还原法(也称为 Hummer 法<sup>[16]</sup>)应用最广泛,众多有关石墨烯的研究中,都采用此种方法合成的石墨烯.气体传

感器是用于环境气体检测的常用器件之一,选择易于与环境气体吸附或反应的功能材料,大范围改变材料的电阻,提高灵敏度,一直是本领域追求的目标.近几年,随着石墨烯材料的广泛研究<sup>[17-20]</sup>,其优良的导电性能和其表面丰富的、易被修饰的功能集团非常适宜作为电阻型气体传感器,引起了本领域研究者的高度关注,许多类型的高灵敏度的器件被研究和利用,在气体检测方面有了很大的提高.本文重点介绍石墨烯在气体传感器领域应用的基本原理、现状和问题.

## 1 石墨烯类气体传感器的基本构筑方法和工作原理

石墨烯主要应用于电阻型气体传感器,该类传感器的原型如图 1 所示.制作的基本步骤是:选定特定的绝缘陶瓷衬底,在此衬底表面涂覆或生长石墨烯材料或石墨烯/半导体复合材料作为气敏材料,在气敏材料两端引出电极,电极接入检测电路即可获得一个气体传感器.工作时,传感器置于特定的气氛中,气体分子将吸附在气敏材料表面,导致电阻的变化,根据电阻的变化可对气体进行定性或定量检测.

石墨烯能够应用于气体传感器领域主要归功于其良好的导电性、大的比表面积<sup>[29]</sup>、表面特殊功能集团及其所显示的 P 型半导体的特点等.理论研究<sup>[30-31]</sup>表明,石墨烯材料作为 p 型的半导体,

表1 常用的石墨烯制备方法

Table 1 Common methods in fabrication of graphene

方法	前驱体	操作	优点	缺点	应用价值
机械剥离 <sup>[21-23]</sup>	高温热处理过的石墨	用胶带粘在石墨表面不断剥离(Scotch-tape法)	直接、简单、结构形貌优良、导电性好、低能耗	脆弱、耗时、低产率、再现性差、容易受到胶带的污染	基础理论研究;得到晶格缺陷密度低的高质量单层石墨烯
化学剥离 <sup>[24-25]</sup>	石墨	将石墨分散在有机溶剂或表面活性剂水溶液中进行剥离	直接、简单、适合大规模生产、低能耗、高产率、易于操作	耗时、产物不纯、易被所添加的表面活性和溶剂污染	适于衬底改良的一般研究;得到多层、具有一定结构缺陷的石墨烯
还原氧化石墨烯 <sup>[26]</sup>	石墨	先对石墨进行氧化剥离,再经过还原处理	操作灵活可控、产率高、低能耗、加工性能好、易于操作	所得材料具有明显结构缺陷、电学性能受到影响、难以充分地还原	适于衬底改良的一般研究;得到多层、具有一定结构缺陷的石墨烯或层数较少的没完全还原的石墨烯
CVD-外延生长 <sup>[27-28]</sup>	碳氢化合物气体	通过控制温度和压力,进行化学气相沉积	适合大规模生产、高质量、规则薄膜、可进行石墨烯的裁剪	高温、高能耗、过程复杂、产率不稳定	基础理论研究;可以根据器件需要对石墨烯进行裁剪;厚度与大小尺寸可控

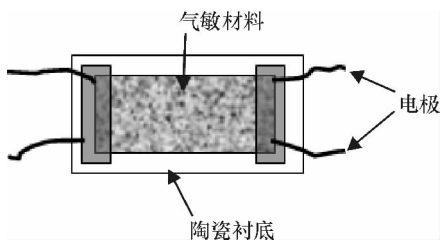


图1 电阻型气体传感器原型示意图

Figure 1 Schematic illustration of the resistance-type gas sensor

其导电性会受到吸附上来的气体分子的影响,简单地说,如果附着在石墨烯的表面气体分子具有诱导

拉电子效应的话,其表面空穴会增多而表现出导电性的上升;如果表面的气体分子具有共轭给电子效应,其表面多余的空穴则会减少而表现出导电性能下降,这一理论模型也得到了实验的验证.在实际应用时,石墨烯可以单独加工成气体传感器件,也可以与其它半导体气敏材料复合.与传统的半导体气敏材料相比,石墨烯的应用可明显提高传感器的灵敏度,缩短响应时间和回复时间,降低噪音信号<sup>[19,32]</sup>.研究发现,它对很多种气体均有响应,表2是石墨烯类气敏传感器对几种常见气体的检测情况.

表2 基于石墨烯的气体传感器对气体的检测

Table 2 Gas detection by the gas-sensors based on graphene

目标气体	材料组成	检测范围
H <sub>2</sub> <sup>[33-34]</sup>	掺钨的多层石墨烯纳米带网 化学气相沉积石墨烯薄膜	40 ~ 8 000 mg/L 25 ~ 1 0000 mg/L
H <sub>2</sub> O <sup>[29, 35]</sup>	石墨烯片 聚乙烯吡咯烷酮-还原氧化石墨烯复合材料	1 mg/L 相对湿度:30% ~ 90%
乙醇 <sup>[16]</sup>	氧化锌-石墨烯复合材料	10 ~ 40 mg/L
硫化氢 <sup>[17]</sup>	氧化锌-石墨烯复合材料	2 mg/L
氨气 <sup>[36]</sup>	三维石墨烯泡沫	20 ~ 1 000 mg/L

## 2 石墨烯材料在气体传感器中应用

石墨烯材料中有3种被广泛地应用到气敏传感器中,分别是通过剥离得到的石墨烯<sup>[37]</sup>,CVD生长的石墨烯<sup>[38]</sup>和还原氧化石墨烯<sup>[19]</sup>.为了更好地阐述石墨烯在传感器中所表现出的性能与原理,本文

重点介绍石墨烯单纯用作气敏材料的相关研究.

### 2.1 剥离得到的石墨烯片在气体传感器中的应用

通过机械剥离或化学剥离方式得到的石墨烯,产量低,一般只是单独用于构筑气敏器件,很少与其他半导体材料进行复合.该类石墨烯价带一般是零或者是接近于零,这就意味着表面只需吸附少量的分子,电导率就会有明显的变化,相较于宽带隙的半

导体材料其敏感度会更高,最初应用于制作气敏传感器的石墨烯材料都是通过该方式得到,可对不同气体分子产生响应<sup>[29,39]</sup>. 这类石墨烯在器件加工时,一般是将石墨烯片先附着或放置在惰性衬底上,然后通过物理方法(如金属的热蒸发、电子束蒸发或刻蚀等)在石墨烯片的两端制作电极,构筑器件. MASSERA 等<sup>[40]</sup>在惰性气体存在的条件下对膨胀石墨进行机械剥离得到高质量的少层石墨烯片,然后在石墨烯片上沉积铂电极,得到在室温下对 NO<sub>2</sub> 响应的气敏元件(图 2A). GEIM 等<sup>[29]</sup>也用机械方法剥离得到的石墨烯片构筑了传感器,该传感器对于环境中浓度低于 1 μg/L 的有毒气体(如 NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、CO 等)能有效地进行检测(如图 2B). 但在实验中发现石墨烯材料和碳纳米管相似,与目标分子的键合紧密,这意味着气体分子的解离过程会比较漫长,影响器件的重复利用. 为克服这一缺点,需要对其进行加热解离,或者通过紫外线照射来恢复其对气体的响应. 针对机械剥离和化学剥离 2 种不同方法得到的石墨烯,MASSERA<sup>[41]</sup>在通过对 NO<sub>2</sub> 检测的实验中表明,化学剥离出来的石墨烯片不但厚度均一,且更适合于作为气敏器件的原料. 尽管如此,剥离法制备石墨烯由于没有经过任何化学修饰,导致其分散性能较差,难以对其尺寸和形貌进行控制;同时,在制作器件时操作比较复杂,选定一个理想的器件不是容易的事,在实际应用时受到限制,所以该类石墨烯只能更多地用于实验理论研究.

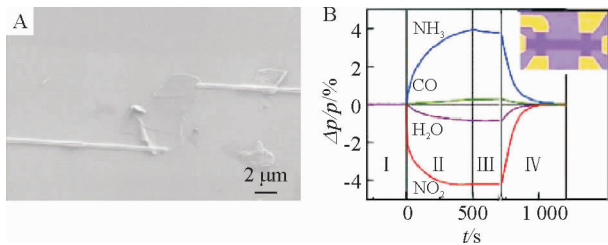


图 2 (A)一种石墨烯气体传感器 SEM 图<sup>[40]</sup>与(B)由机械剥离法获得的石墨烯组装成的传感器对不同气体的检测<sup>[29]</sup>(纵坐标表示电阻变化率,插图为该传感器 SEM 照片)

Figure 2 (A) SEM image of a kind of graphene gas-sensor; (B) Detection of different gases by the sensor assembled with graphene fabricated with mechanical stripping method (Y-axis represents the electrical resistance change; the inset shows the SEM image of the sensor)

## 2.2 CVD 生长的石墨烯在气体传感器中的应用

近几年 CVD 技术的快速发展使其被更多地应

用到石墨烯制备中,取得了很好的预期效果,在金属衬底的辅助下,产品中单层石墨烯的比例高达 95%<sup>[39]</sup>. 最近,CHU<sup>[42]</sup>等报道,CVD 外延生长的石墨烯修饰上铂之后,可检测出空气中的氢气,可是他们并没有作平行的对比,即与其他修饰有铂的碳材料作比较,深入研究石墨烯引入后所起的作用. 后来,WU 等<sup>[43]</sup>通过将 CVD 生长的石墨烯表面修饰有铂的气敏元件和纯粹的铂金属薄膜作比较,发现石墨烯的引入不仅提高了对氢气的灵敏度,也减少了反应时间和恢复时间,对氢气检测的最低限度能达到 25 mg/L. 但是,CVD 外延生长的石墨烯必须得依托固定的衬底,从而极大地制约了其在实际生活中的应用. 为实现其器件化,应尽量摆脱衬底的辅助,最近有研究者<sup>[36]</sup>借助镍骨架 CVD 得到了形貌可控的三维石墨烯泡沫(图 3),相较于传统的 CVD 制备方法,不需要基底的转移,且能够探测到比商业级别的聚吡咯传感器低一个数量级浓度的 NO<sub>2</sub> 气体,但对于满足实际生活实践中对气敏传感器的制备要求,CVD 的方法仍难以进行推广.

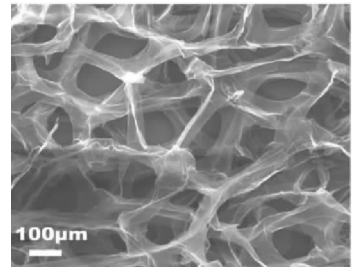


图 3 CVD 方法获得的一种三维石墨烯泡沫的 SEM 照片  
Figure 3 SEM image of the 3D graphene foam obtained by CVD method

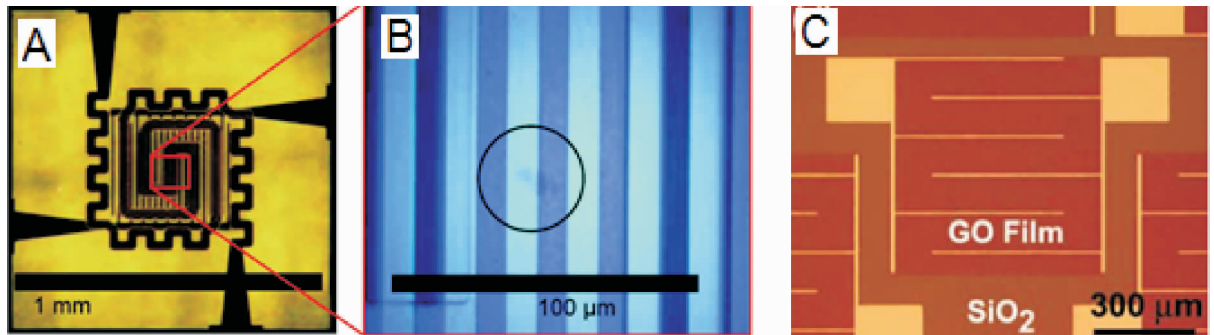
## 2.3 还原氧化石墨烯在气体传感器中的应用

还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide)较其它类型石墨烯容易获得,且产量较高,在气体传感器方面的应用形式比较灵活:可以用单独使用还原氧化石墨烯片来加工为气体传感器<sup>[43-44]</sup>,也可以利用其可溶性的优点,借助制备薄膜的技术来进行器件的加工<sup>[17,45]</sup>. 直接用还原氧化石墨烯片加工器件与剥离方法得到的石墨烯片的加工类似;薄膜技术则主要包括旋涂技术、喷墨印刷技术和电泳技术.

POWER 等<sup>[17]</sup>即利用旋涂技术,在交叉电极上覆盖还原氧化石墨烯片获得了传感器(图 4A 与 B). 这种器件对于 NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 具有不同的响应特点,其原因与石墨烯一样,以还原氧化石墨烯为基底的气敏传感器,在其本身的 P 型区域,吸电子的二氧化氮会减低其电阻,相反的,给电子的氨气会增加

其电阻.这一类化学传感器可用于检测 TNT 爆炸时产生的 DNT,精度在  $\mu\text{g/L}$  以上<sup>[41, 44]</sup>. ROBINSON 等<sup>[19]</sup>则利用了一种不同的旋涂方法,即直接利用旋涂法先制得石墨烯薄膜,然后在薄膜边缘沉积上金电极,得到以石墨烯为基底的气敏传感器(图 4B).研究发现,相较于碳纳米管气敏器件,以还原石墨烯为基底的器件具有低噪音的优点;在原理方面,与剥

离法得到的石墨烯不同,还原氧化石墨烯表面具有许多带氧官能团,这些官能团也会对检测气体分子有一定的吸附,从而导致电阻率的变化.当然,带氧官能团和  $\text{sp}^2$  杂化碳骨架对气体分子有不同的吸附速率,调节带氧官能团,原则上可有效地调节器件的灵敏度.



(A) 先加工电极再旋涂上还原氧化石墨烯

(B) A 传感器的放大图

(C) 先旋涂制备还原氧化石墨烯薄膜再加工电极

图 4 利用不同旋涂法构筑的气体传感器

Figure 4 Gas sensors constructed with different spin-coating methods

利用还原氧化石墨烯可在溶液里加工的特性,采用喷墨印刷技术也可以加工基于还原石墨烯的传感器.最近, DUA 等<sup>[46]</sup>就利用附有表面活性剂的还原氧化石墨烯水溶液作为墨水原料,在 PET 薄膜上印出还原氧化石墨烯通道.与其它方法获得的以还原氧化石墨烯为基底的传感器不同,该类传感器中的还原氧化石墨烯薄膜要薄很多,所制得的气敏传感器对  $\text{NO}_2$  的检测数量级预计达到  $400 \mu\text{g/L}$ .

除此以外,有研究者<sup>[47]</sup>提出借助制作碳纳米管电子器件的交流介电电泳法来制备以还原氧化石墨烯为通道的气敏传感器.首先将金属 Ni 附在  $\text{SiO}_2$  衬底两边, Ni 作为催化剂,利用 CVD 方法在 Ni 表面沉积一层石墨烯,将附有石墨烯的 Ni 作为电极,通以交流电.将掺有钨的还原氧化石墨烯悬浮液滴加在两电极中间,石墨烯因表面带有电荷,在交流电场作用下将向两极移动,从而在两电极之间形成导电薄膜.这样,衬底、电极、还原氧化石墨烯即组成了一个气体传感器,钨颗粒附着在石墨烯表面可提高灵敏度.该器件对环境中的  $2 \sim 400 \mu\text{g/L}$  的 NO 气体有非常好的响应.

## 2.4 主要缺陷及一些解决方法

近几年石墨烯作为气敏材料,应用到对气体的高灵敏度检测的确很受关注,但还是存在着很多挑战,主要问题是:(1)石墨烯本身总会存在一定的缺陷,器件的稳定性会受到严重影响;(2)恢复时间太

长,有时长达数小时<sup>[17]</sup>;(3)几乎都限于理论研究,器件的加工流程复杂,成本高,缺少实际的应用.

研究者也在不断改进石墨烯的制备方法,改善石墨烯的结构形态以及器件的加工方式以期达到理想的结果.例如,大面积的、高质量的、均一的石墨烯薄膜的合成一直受到人们的重视<sup>[41]</sup>;最近, DONG 等<sup>[48]</sup>构筑了还原氧化石墨烯的网状结构,在测试对目标分子的响应时,发现比碳纳米管的网状结构更具优势;而 LU 等<sup>[49]</sup>在石墨烯通道上偶联了单链的 DNA 作为增敏剂来对目标分子进行检测,其表现出来的性能较原先有极大的提高;一些研究者也在不断尝试利用商用气体传感器的加工方法来加工石墨烯类气体传感器.

另外一个比较重要的应用方法是将石墨烯作为改良剂与半导体材料复合,这是目前研究中的一大方向,也是石墨烯类材料在传感器领域应用的重要方向,有助于推动石墨烯器件的实用化.本课题组结合自己传统的研究优势,有序孔薄膜相关的研究<sup>[50-53]</sup>,将氧化石墨烯直接与半导体材料( $\text{SnO}_2$ )复合,直接在商用陶瓷管上构筑了单层有序多孔薄膜气体传感器(本课题组构筑的石墨烯- $\text{SnO}_2$  单层有序孔薄膜气体传感器见图 5).由于氧化石墨烯的加入,多孔薄膜的导电性有了质的飞跃,而未添加氧化石墨烯的薄膜导电性极差以至于不能进行敏感性测试.更重要的是,该器件的响应时间非常短

而灵敏度很高,在测试 100 mg/L 的甲醛气体时,响应时间仅有 5 秒,灵敏度则达到 22,这些性能显然比单纯的石墨烯器件优良很多,对于克服目前石墨烯器件的缺陷具有重要意义。

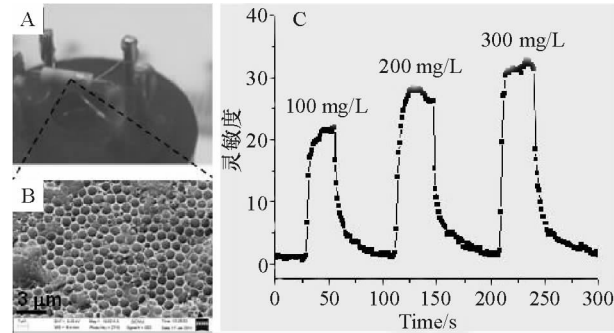


图 5 石墨烯-SnO<sub>2</sub> 单层有序孔薄膜气体传感器

Figure 5 Graphene-SnO<sub>2</sub> monolayer ordered porous film gas sensor

### 3 总结与展望

近 5 年石墨烯材料在气敏传感器里的应用研究非常广泛,和碳纳米管、纳米硅线等纳米材料相比,石墨烯材料更适合被构筑为通道材料,因为其本身具有的低声噪,易于被功能化修饰,易于加工。特别是还原氧化石墨烯在通道材料里的应用,由于其方便加工,且表面有很多易于修饰的化学基团,除单独应用作气体传感器外,最近几年对其复合材料的研究也有很多,比如,高聚合物-还原氧化石墨烯复合材料<sup>[35]</sup>,生物大分子-还原氧化石墨烯复合材料<sup>[49]</sup>,纳米无机颗粒-还原氧化石墨烯复合材料<sup>[54]</sup>等,这些新型的复合材料都具有较好的气敏性能,而未来的工作也将更侧重于在高效率的条件下生产出形貌可控、可以重复利用的气敏传感器。石墨烯材料作为一种新兴的材料运用于传感器,还需要更彻底了解它的作用机理,才能更有效地提高它的气敏性能。

#### 参考文献:

[1] BOLOTIN K L, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(9/10): 351-355.

[2] MOROZOV S V, NOVOSELOV K S, KATSNELSON M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(1): 016602-016606.

[3] LEE C G, WEI X D, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.

[4] BALANDIN A A, BAO W Z, CALIZO I, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(3): 902-907.

[5] CAI W W, ZHU Y W, LI X, et al. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(12): 123115-123118.

[6] LI X, ZHU Y, CAI W W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4359-4363.

[7] HU L B, KIM H S, LEE J Y, et al. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2955-2963.

[8] BAE S, KIM H, LEE Y B, et al. Roll-to-roll production of 30 inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 574-578.

[9] WU S X, YIN Z Y, HE Q Y, et al. Nucleation mechanism of electrochemical deposition of Cu on reduced graphene oxide electrodes[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(32): 15973-15979.

[10] SUN Y Q, WU Q, SHI G Q. Graphene based new energy materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1113-1132.

[11] PUMERA M. Graphene-based nanomaterials for energy storage[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 668-674.

[12] REDDY D, REGISTER L F, CARPENTER G D, et al. Graphene field-effect transistors[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2011, 44: 313001.

[13] BURGHARD M, KLAUK H, KERN K. Carbon-based field-effect transistors for nanoelectronics[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(25/26): 2586-2600.

[14] ZHANG J T, XIONG Z G, ZHAO X S. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3634-3640.

[15] XU T G, ZHANG L W, CHENG H Y, et al. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 101(3/4): 382-387.

[16] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339-1339.

[17] CUONG T V, PHAM V H, CHUNG J S, et al. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor

- [J]. *Mater Lett*, 2010, 64(22): 2479–2482.
- [18] KANIYOOR A, JAFRI R I, AROCKIADOSS T, et al. Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor[J]. *Nanoscale*, 2009, 1: 382–386.
- [19] ROBINSON J T, PERKINS F K, SNOW E S, et al. Reduced graphene oxide molecular sensors[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(10): 3137–3140.
- [20] AO Z M, YANG J, LI S, et al. Enhancement of CO detection in Al doped grapheme [J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 461: 276–279.
- [21] GEIM A K, NOVOSELOV K S, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [22] CHEN D, TANG L, LI J. Graphene-based materials in electrochemistry[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3157–3180.
- [23] RÜMMELI M H, ROCHA C G, ORTMANN F, et al. Graphene: Piecing it together[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(39): 4471–4490.
- [24] SOLDANO C, MAHMOODI A, DUJARDIN E. Production, properties and potential of graphene[J]. *Carbon*, 2010, 48(8): 2127–2150.
- [25] LOTYA M, HERNANDEZ Y, KING P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(10): 3611–3620.
- [26] BROWNSON D A C, BANKS C E. Graphene electrochemistry: An overview of potential applications[J]. *Analyst*, 2010, 135: 2768–2778.
- [27] CHEN X M, WU G H, JIANG Y Q, et al. Graphene and graphene-based nanomaterials: The promising materials for bright future of electroanalytical chemistry[J]. *Analyst*, 2011, 136: 4631–4640.
- [28] LI X S, MAGNUSON C W, VENUGOPAL A, et al. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(9): 2816–2819.
- [29] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 652–655.
- [30] WEHLING T O, NOVOSELOV K S, MOROZOV S V, et al. Molecular doping of graphene[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(1): 173–177.
- [31] ZHANG Y H, ZHOU K G, XIE K F, et al. Effects of stone-wales defect on the interactions between  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  and graphene [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2010, 10(11): 7347–7350.
- [32] HOOGE F N.  $1/f$  noise sources[J]. *IEEE Trans Electron Dev*, 1994, 41(11): 1926–1935.
- [33] JOHNSON J L, BEHNAM A, PEARTON S J, et al. Hydrogen sensing using Pd-functionalized multi-layer graphene nanoribbon networks[J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 4877–4880.
- [34] WU W, LIU Z H, JAUREGUI L A, et al. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing[J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 2010, 150(1): 296–300.
- [35] ZHANG J L, SHEN G X, WANG W J, et al. Individual nanocomposite sheets of chemically reduced graphene oxide and poly (N-vinyl pyrrolidone): Preparation and humidity sensing characteristics[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10824–10828.
- [36] YAVARI F, CHEN Z P, THOMAS A V, et al. High sensitivity gas detection using a macroscopic three-dimensional graphene foam network[J]. *Sci Rep*, 2011, 1: 166.
- [37] DAN Y, LU Y, KYBERT N J, et al. Intrinsic response of graphene vapor sensors[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(4): 1472–1475.
- [38] DONG X, SHI Y, HUANG W, et al. Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(14): 1649–1653.
- [39] LI X S, CAI W, AN J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312–1314.
- [40] MASSERA E, FERRARA V L, MIGLIETTA M, et al. Gas sensors based on grapheme[J]. *Chemistry Today*, 2011, 29: 39–41.
- [41] HE Q, WU S, YIN Z, et al. Graphene-based electronic sensors[J]. *Chem Sci*, 2012, 3: 1764–1772.
- [42] CHU B H, LO C F, NICOLOSI J, et al. Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC[J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 2011, 157(2): 500–503.
- [43] LU G, OCOLA L E, CHEN J. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(8): 083111–083114.
- [44] FOWLER J D, TUNG V C, YANG Y, et al. Practical chemical sensors from chemically derived graphene[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(2): 301–306.
- [45] MAO S, CUI S, LU G, et al. Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11009–11013.
- [46] DUA V, AMMU S, AGNIHOTRA S R, et al. All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide

- [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(12): 2154 – 2157.
- [47] LI W W, GUO Y, RONG J, et al. Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive nitric oxide detection[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6955 – 6961.
- [48] LIU Y X, DONG X C, CHEN P. Biological and chemical sensors based on graphene materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2283 – 2307.
- [49] LU Y, GOLDSMITH B R, KYBERT N J, et al. DNA-decorated graphene chemical sensors [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(8): 083107 – 083110.
- [50] SUN F Q, CAI W P, LI Y, et al. Direct growth of mono and multilayer nanostructured porous films on curved surfaces and their application as gas sensors[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(23): 2872 – 2877.
- [51] SUN F Q, YU J C. Photochemical preparation of two-dimensional gold spherical pore and hollow sphere arrays on a solution surface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(5): 773 – 777.
- [53] HUANG Z X, SUN F Q, ZHANG Y. Temperature-assisted photochemical construction of CdS-based ordered porous films with photocatalytic activities on solution surfaces [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 365(2): 783 – 789.
- [54] CAO X H, HE Q Y, SHI W H, et al. Graphene oxide as a carbon source for controlled growth of carbon nanowires [J]. *Small*, 2011, 7(9): 1199 – 1202.

## Application of Graphene Material in Gas-Sensor

SUN Fengqiang\*, XU Shipu

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** This paper introduced the characters of graphene when it was used as a gas-sensing material in the gas-sensor. The fabrication methods of graphene, the construction characters of devices composed of graphene prepared with different methods, the gas detection with different types of sensors, and the principal defects of the sensors were discussed and analyzed. Some fundamental methods were also suggested to improve the performances of the sensors. Referring the authors' part works, it was pointed out that the method constructing composite with semiconductor represented one of main trends for the application of graphene in the gas-sensor field.

**Key words:** graphene; gas-sensor; gas-sensing material

【中文责编:成文 英文责编:李海航】