文章编号: 1007 - 4252(2022)04 - 0004 - 344 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0045

基于石墨烯基复合材料的 NH_3 气体传感器研究进展

高春苹[1],王朝霞[2],汪 涛[2],王学亮[2,*]
(1.山东化工职业学院 化学工程学院,潍坊 261108; 2. 菏泽学院 化学化工学院,菏泽 274000)

摘要: NH_3的排放对环境和人类健康有重大影响。近年来,对 NH_3的高效实时检测已成为环境监测及分析化学领域的研究热点。作为二维(2D)纳米材料的典型代表——石墨烯,以其独特的物化性能为气体的检测提供了良好的平台。石墨烯及石墨烯基复合材料已被广泛应用于 NH_3气体的检测。本文综述了近 10 年来国内外基于石墨烯基复合材料的 NH_3气体传感器的研究进展,重点介绍了几种常见石墨烯复合材料在 NH_3气体传感器中的应用。与本征石墨烯相比,金属粒子掺杂石墨烯可增强其对 NH_3的吸附能力;金属氧化物掺杂石墨烯可有效提高 NH_3气体传感的灵敏度,但响应时间长、重复性较差;有机高分子掺杂石墨烯稳定性相对较差,对环境要求较高;石墨烯三元复合材料可有效提高传感器的稳定性,改善传感选择性。最后,文章对 NH_3气体传感器的未来发展趋势进行了展望。

关键词: NH_3; 石墨烯基复合材料; 气体传感器; 研究进展
中图分类号: TP212.2 **文献标识码:** A

Research Progress of NH_3 Gas Sensors Based on the Graphene-based Composites

GAO Chun-ping[1], WANG Zhao-xia[2], WANG Tao[2], WANG Xue-liang[2,*]
(1. Shandong Chemical Engineering & Vocational College, Chemical Engineering College, Weifang 261108, China; 2. Heze University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Heze 274000, China)

Abstract: NH_3 emissions have a serious threat to the atmospheric environment and human health. In recent years, the efficient real-time detection of NH_3 has become a research focus in the field of environmental monitoring and analytical chemistry. Graphene, as a typical two-dimensional (2D) nanomaterial, provides a good platform for gas detection due to its unique physical and chemical properties. Graphene

收稿日期: 2022-05-24; **修订日期:** 2022-08-12
基金项目: 山东省自然科学基金博士基金(ZR2019BB082); 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室开放课题(2020KFKT-02).
作者简介: 高春苹(1987-),女,博士,讲师,主要研究方向为 MOFs 及其复合材料的制备和性能研究(E-mail: gcpnydnx@163.com).
通信作者: 王学亮(1977-),男,博士,教授,主要研究方向为生物传感界面的构建及生物物质的电化学检测(E-mail: yuzywxl@163.com).

and graphene-based composites have been widely used in the detection of NH_3 gas. The research progresses of NH_3 gas sensors based on the graphene-based composites in recent 10 years have been reviewed in this paper. Compared with pristine graphene, the adsorption capacity of NH_3 gas can be enhanced by metal particle doped grapheme; metal oxide-doped graphene can effectively improve the sensitivity of NH_3 gas sensing, but with a long response time and poor repetition; organic polymer-doped graphene has relatively poor stability and high environmental requirements; graphene ternary composite materials can effectively improve the stability of the sensor and improve the sensor selectivity. Finally, the future development trends of NH_3 gas sensor are briefly proposed.

Key words: NH_3; Graphene-based Composites; Gas Sensors; Research Progress

0　引言

随着人们生活质量的提高，人们对大气污染、工业废气的排放以及居住环境空气质量的监测和检测提出了更高的要求。近年来，雾霾污染已成为我国最受关注的环境污染问题之一。雾霾中最主要的污染成分是 PM2.5，即空气中空气动力学当量直径≤ 2.5 μm 的颗粒物，PM2.5 含有多种有害化学物质，其颗粒小，易吸入肺部，危害人体健康[1-2]。PM2.5 主要由大气中的气态污染物，如 SO_2、NH_3、NO_x 等，在 H_2O 和 O_2 存在的条件下，与空气中的灰尘、微生物及其他颗粒物等混合在一起而形成。氨气(NH_3)在 PM2.5 形成过程中的作用如图 1 所示[3]。

NH_3 是重要的化工原料，在化工、制药、合成纤维以及轻工等领域具有广泛的应用[4]，并可作为氢能的重要载体[5-7]。然而，NH_3 的排放对人和动物的皮肤及黏膜都具有刺激和腐蚀作用[8-9]。因此，快速实时、高选择性、高灵敏性检测 NH_3 等污染物气体具有重要的现实意义。

2004 年，英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等人首次从石墨中分离制备出单层石墨烯[10]。石墨烯是一种以 SP2 轨道杂化的正六边形晶格排布而成的具有蜂窝状的二维纳米材料[11]。因其具有最大的比表面积(所有原子都暴露于表面)、非常高的室温电子迁移率(200 000 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)和载流子浓度(~ 10^{12} cm^{-2})、很低的电子学噪声等优异性能[12]，石墨烯对外部环境的变化十分敏感，特别适合于不同气体的超高灵敏检测[13]。

当石墨烯表面吸附不同性质的气体(作为电子给体或电子受体)后，将引起石墨烯表面载流子浓度的变化进而改变石墨烯的导电性，如作为电子受体的 SO_2 可使石墨烯的电导率增加，而作为电子给体的 NH_3 则会使石墨烯的电导率降低[13]。据此，可构建基于石墨烯的高灵敏气体传感器。

然而，仅基于本征石墨烯的气体传感器存在较多的缺点和不足[14-15]，比如，本征石墨烯对混合气体的选择性较差，且往往需要加热或者在真空条件下使其解吸附; 而且温度、湿度等条件对传感的灵敏度和重复性影响较大; 另外，不同浓度的不同气体，有可能产生相同电导率的净变化。这些问题在很大程度上限制了基于石墨烯的气体传感器的应用。

自 2006 年 Stankovich 等人[16]首次报道了石墨烯复合材料以来，对石墨烯复合材料的研究引起了研究人员的广泛关注。通过化学或者物理吸附作用，使石墨烯与其他材料结合，在石墨烯表面形成氧空位，并增大材料的比表面积，可有效地提升气敏传感复合材料的灵敏性、重现性和稳定性等传感性能。

本文综述了国内外基于石墨烯基复合材料的 NH_3 气体传感器的研究进展。重点介绍了金属粒子掺杂石墨烯、金属氧化物掺杂石墨烯、有机高分子掺杂石墨烯、三元复合体系以及金属有机骨架材料/石墨烯复合材料 NH_3 气体传感器，在敏感材料和传感机理等方面进行了综合比较，归纳了各类器件的研究重点与技术难题，最后展望了 NH_3 气体传感器的未来发展趋势。

1　基于石墨烯基复合材料的 NH_3 气体传感器

近年来，为提高石墨烯的气体传感性能，通过掺杂、在表面形成缺陷以及增加官能团等方式对石墨烯功能化，进而获得高性能石墨烯复合材料已成为研究的热点。功能化修饰后的石墨烯复合材料可对不同气体呈现出不同的检测灵敏度。

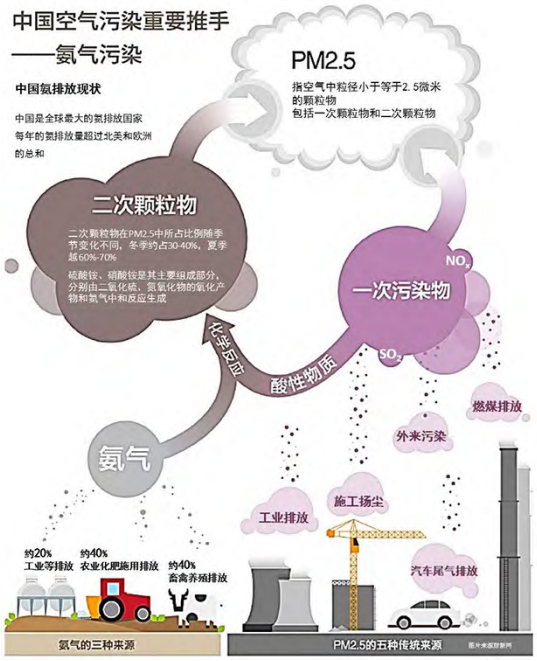

图 1 PM2.5 的形成过程[3]

Fig. 1 Formation process of PM2.5 [3]

目前，用于 NH_3 气体检测的石墨烯复合材料主要有：金属粒子掺杂石墨烯、金属氧化物掺杂石墨烯、有机高分子掺杂石墨烯、三元复合体系以及金属有机骨架材料/石墨烯复合材料。

1.1 基于金属粒子掺杂石墨烯的 NH_3 气体传感器

研究表明，多数的过渡金属（如纯 Pt、Pd、Ir、Cu、Ag 等）对 NH_3 具有良好的催化氧化作用。石墨烯可作为金属粒子的优良载体，两者结合可为电化学 NH_3 传感器的构建提供良好的平台。目前利用第一性原理研究金属粒子掺杂石墨烯复合材料与气体小分子相互作用的研究较多，而将其用于构建 NH_3 气体传感器的应用研究仍不多见。

2011 年，Zhou 等人[18] 通过模拟计算的方法研究了小分子气体 O_2、CO、NO_2 和 NH_3 在本征石墨烯和多种过渡金属掺杂的石墨烯上的吸附行为，并且从几何形状、能量、电荷转移和磁矩四个方面讨论了这些小分子气体在不同过渡金属元素嵌入石墨烯后的吸附差异性。通过理论研究发现，过渡金属元素的嵌入一般可以显著增强气体分子与石墨烯之间的相互作用。此外，对于增强金属掺杂石墨烯复合材料的催化和气敏性能，金属 Au 和 Ti 的表现最突出，可为利用金属粒子改善石墨烯性能提供良好的空间。

2012 年，Gautam 等人[19] 在铜基板上采用化学气相沉积法（CVD）制备了 Pt 修饰的石墨烯传感器，并在 25～100 ℃范围内研究了不同浓度 NH_3 分子的传感响应和时间常数及温度的关系。实验结果表明，在石墨烯表面修饰 Pt 纳米粒子，提高了器件的灵敏性和恢复时间。根据估算得到的吸附活化能和吸附热表明，Pt 修饰的石墨烯表面有两个不同的吸附位点，而本征石墨烯表面只有一个吸附位点。在 NH_3 的浓度为 15～58 ppm 时，用 Pt 修饰石墨烯制备的传感器响应比未修饰的石墨烯表面的传感响应提高了 80%～85%（见图 2（a-b））。同年，该课题组[20] 采用同样的 CVD 方法制备了 Au 掺杂的石墨烯传感器，对比了其与未修饰的石墨烯传感器的传感响应，并研究了室温条件下对不同浓度（15～58 ppm）NH_3 的响应信号及不同温度（25～100 ℃）条件下相同浓度（58 ppm）的 NH_3 的传感响应信号（见图 2（c-f））。该复合材料制备过程简单且成本低廉，为拓展石墨烯薄膜的应用提供了重要的思路。

陆天虹课题组利用石墨烯载 Ir 构建了电流型电化学 NH_3 传感器，NH_3 在 Ir/G 催化剂电极上氧化的电流密度与 NH_3 浓度呈很好的线性关系曲线，相关系数 R 为 0.99557，而且，石墨烯负载 Ir 复合材料对 NH_3 的催化氧化性能优于碳黑 VULCAN XC 72 与 Ir 的复合材料。

2017 年，Irmak Karaduman 等人[21] 系统地研究了金属粒子 Au、Pt 和 Ag 纳米粒子修饰的还原氧化石墨烯（rGO）复合材料对 NH_3 气敏性能的影响。结果表明，与 Au 和 Pt 纳米粒子修饰的传感器相比，Ag 纳米粒子修饰的传感器具有更高的灵敏度、选择性、更好的响应/恢复时间和对 NH_3 的稳定性。这是还原氧化石墨烯和金属纳米粒子优越的导电性及还原氧化石墨烯表面活性氧的催化性能共同作用的结果。

2018 年，Achary 等人[22] 首次通过简单的燃烧方法合成了一种价格低廉的 rGO-$CuFe_2O_4$ 纳米复合材料 NH_3 传感器（图 3（a））。结果表明，rGO-$CuFe_2O_4$ 纳米复合材料的 NH_3 传感性能比单纯的 rGO 和 $CuFe_2O_4$ 纳米粒子具有更高的活性和选择性。$CuFe_2O_4$ 与还原氧化石墨烯的结合增强了 $CuFe_2O_4$ 的传感能力。这种传感能力增强的行为主要归于三个方面：首先，rGO 和 $CuFe_2O_4$ 纳米粒子之

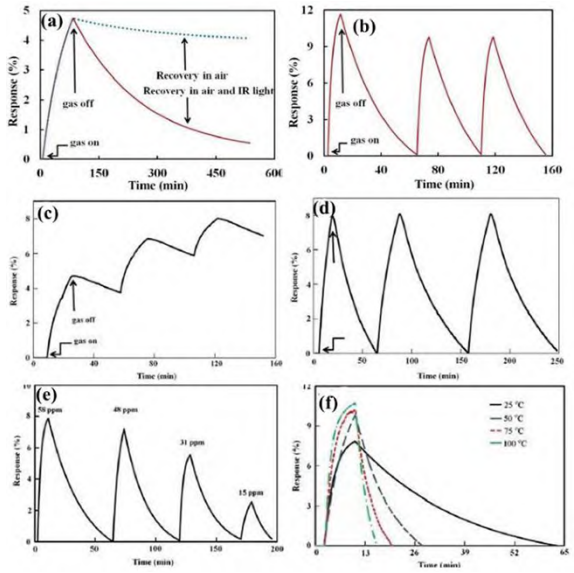

图 2　(a) 和(b) 分别为室温条件下 58 ppm 的 NH_3 在表面未修饰 Pt 的石墨烯上的响应和其在表面修饰 Pt 的石墨烯上的重复性[19]；(c) 和(d) 分别为室温下 58 ppm NH_3 在表面未修饰 Au 的石墨烯上和表面修饰 Au 的石墨烯(b) 上的传感响应[20]；(e) 为修饰 Au 的石墨烯对不同浓度的 NH_3 的传感响应; (f) 修饰 Au 的石墨烯在不同温度条件下对 NH_3 的传感响应[20]

Fig.2 (a) Response of the device for NH_3 at room temperature for 58 ppm of NH_3 when the graphene surface was not decorated with Pt; (b) repeatability of the device for 58 ppm of NH_3 when the graphene surface was decorated with Pt[19]; Response of the device for 58 ppm of NH_3 gas at room temperature from (c) as-prepared graphene surface and (d) graphene surface with AuNPs[20]; Response of the device from graphene surface with AuNPs for (e) different concentrations of NH_3 gas at room temperature (f) 58 ppm of NH_3 gas at different temperatures[20]

间有效地电子相互作用; 其次，$CuFe_2O_4$ 纳米粒子的引入避免了氧化石墨烯片的堆积，使其复合材料具有更高的表面积; 最后，更多缺陷位的存在和高表面积有助于增强 NH_3 气体分子在复合材料中的扩散，从而提高传感性能。因此，rGO 和 $CuFe_2O_4$ 之间的协同作用提高了电导率，改善了表面积，增加了 NH_3 的吸附，上述特性对纳米复合材料传感器的高传感性能起着重要作用。同时实验还测试了 rGO-$CuFe_2O_4$ 气体传感器对 50 ppm 不同挥发性溶剂响应的选择性。结果表明，在室温下，该传感器对 NH_3 有非常优异的选择性(图 3(c)) 、灵敏度(200 ppm 为 25%，5 ppm 为 2%) 较宽、响应速度快(3 s) 、恢复时间短(6 s) (图 3(b)) 。这为石墨烯基纳米复合材料的设计带来了巨大的希望，并将有望应用于真实环境中气体的检测。

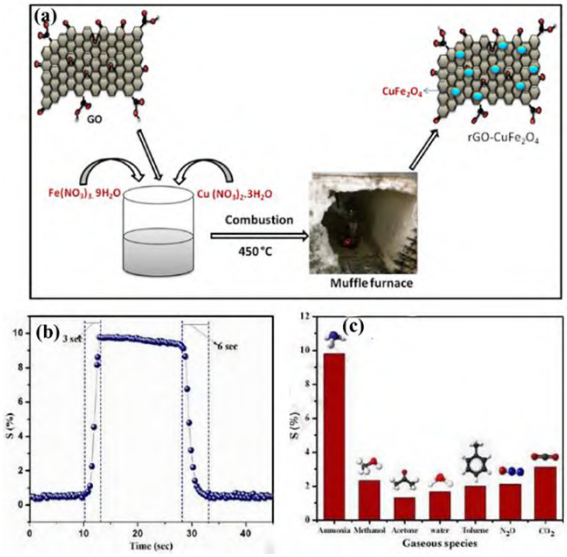

图 3　(a) 溶液燃烧法合成 rGO-$CuFe_2O_4$ 纳米复合材料示意图; (b) rGO-$CuFe_2O_4$ 气体传感器对 50 ppm NH_3 的响应和恢复时间; (c) 对 50 ppm 不同挥发性溶剂响应的选择性[21]

Fig. 3 (a) Schematic representation of the synthesis of rGO-$CuFe_2O_4$ nanocomposite through solution combustion method; (b) Response and recovery time of rGO-$CuFe_2O_4$ based gas sensor towards 50 ppm of NH_3; (c) Selectivity of the response of rGO-$CuFe_2O_4$ sensor towards 50 ppm of different organic volatile solvents[21]

表 1 比较了几种金属掺杂石墨烯复合材料对 NH_3 的气敏性能。金属粒子掺杂石墨烯复合材料可有效改善气体的吸附性能以及对混合气体的选择性。

表 1　金属粒子掺杂石墨烯对 NH_3 的传感性能比较

Table1 Comparison of sensing performance for NH_3 on metal particles doped graphene

材料	浓度 (ppm)	操作温度 (℃)	检出限 (ppm)	响应/恢复时间 (s)	文献
Graphene/AuNPs	58	室温	6	—	[20]
Graphene/PtNPs	58	室温	NA	—	[19]
rGO-$CuFe_2O_4$	50	室温	—	3/6	[22]
AgNPs/GO	0~500	室温	—	—	[23]

1.2 基于金属氧化物掺杂石墨烯的 NH_3 气体传感器

由于金属氧化物自身的氧化还原性，使其成为良好的 p 型、n 型半导体材料，并对测量气体有着良好的化学吸附和释放性能。石墨烯气敏材料被发现后，研究人员逐渐发现金属氧化物以掺杂的形式复合在石墨烯气敏材料中，可以使传感器具有更好的灵敏度、更短的响应时间和恢复时间。

2012 年 Lin 等人[24]以 GO 和 $SnCl_2$ 为前驱体，采用原位水热法制备了 SnO_2/石墨烯复合材料，GO 在水热过程中起模板作用，促进 SnO_2 纳米晶体的择优生长，防止 SnO_2 纳米颗粒发生团聚。研究该复合材料在室温下 NH_3 的传感特性，研究结果表明，GO 的量越少，其传感性能越好，在最佳反应条件下，复合材料的响应幅度高（50 ppm NH_3 的响应幅度为 15.9%）、响应速度快（响应和恢复时间<1 min），具有良好的可逆性和重复性（图 4）。此外，在 15～45 ℃范围内，该复合材料的温度系数较小。总之，SnO_2/GO 复合材料对 NH_3 优异的传感性能与其高比表面积、氧化石墨烯良好的导电率以及 SnO_2 和 GO 之间的相互作用有关。

2020 年，Tian 等人[25]通过简单的静电自组装策略制备了新型的 rGO-In_2O_3 纳米复合材料，并将其用于 NH_3 的气敏性能研究。实验结果表明，In_2O_3 纳米颗粒与 rGO 薄片之间实现了密切的界面接触，该复合材料在室温下对 NH_3 表现出高灵敏度、快速响应和优异的选择性（图 5（a-b））， 这主要归因于 rGO 和多孔的 In_2O_3 两者之间的协同效应。2021 年，Sivalingam 等人[26]通过不同的方法（水热法和湿法化学合成法）制备了 CuO: rGO 复合材料，实验结果表明，水热法制备的 CuO: rGO 复合材料对 NH_3 的响应增强，虽然 p 型 CuO 的室温传感器响应随着 rGO 的增加而提高，响应时间合理，但是检测限等参数方面还有待进一步提高，这也是将来研究的重点。

表 2 比较了近年来金属氧化物掺杂石墨烯复合材料对 NH_3 的气敏性能。由表可知，多数金属氧化物掺杂石墨烯复合材料对 NH_3 的传感性能可在室温条件下测定，测定的检测限较低，表明金属氧化物与石墨烯掺杂复合材料可有效改善气敏材料的灵敏度，但是仍存在响应/恢复时间过长和重复性较差等缺点。

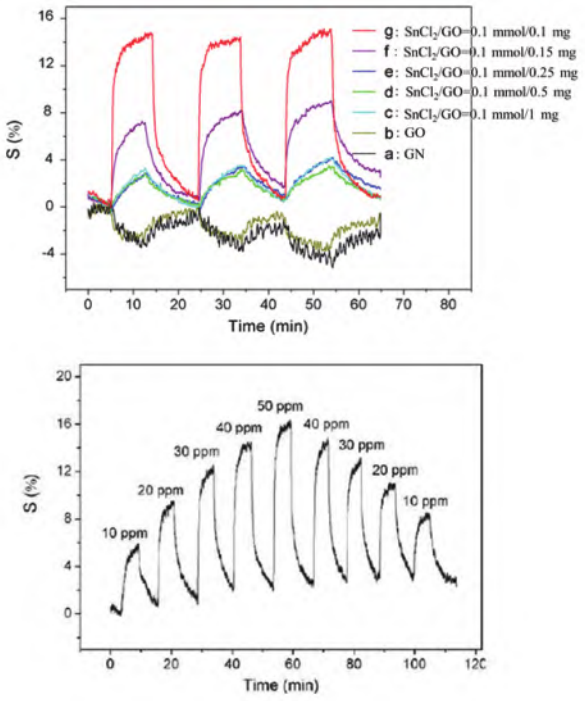

图 4 （上图）50 ppm NH_3 分别在（a）GN；（b）GO；（c）SnO_2/GN（$SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/1 mg）；（d）SnO_2/GN（$SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.5 mg）；（e）SnO_2/GN（$SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.25 mg）；（f）SnO_2/GN（$SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.15 mg）；（g）SnO_2/GN（$SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.1 mg）的传感响应；（下图）NH_3 动态传感响应[23]

Fig. 4 (Up) Response to 50 ppm of the sensors based on (a) GN; (b) GO; (c) SnCl2/GO = 0.1 mmol/1 mg; (d) $SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.5 mg; (e) $SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.25 mg; (f) $SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.15 mg; (g) $SnCl_2$/GO = 0.1 mmol/0.1 mg; (Down) Dynamic response to NH_3 with N_2 refreshing after each exposure to NH_3[23].

1.3 基于有机高分子掺杂石墨烯的 NH_3 气体传感器

有机高分子通过“Graft-from”与“Graft-to”两种方法，能接枝到石墨烯或氧化石墨烯表面。高分子链的链接，能够将石墨烯的片层分隔开来，阻止其聚集，达到分散的目的，同时氧化石墨烯的片层能够将高分子链桥连起来，不仅使石墨烯的作用得到发挥，也能提高高分子聚合物基复合材料的整体性能。

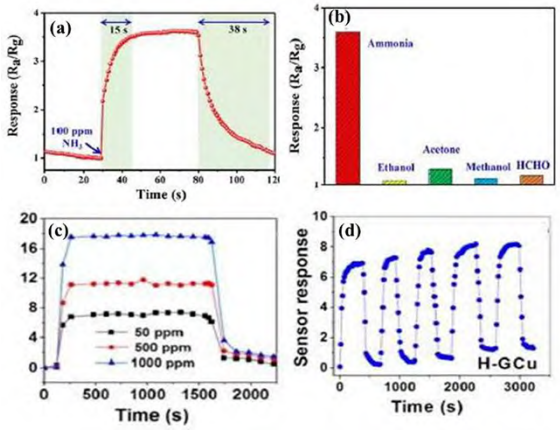

图 5　(a) 室温下 rGO/In_2O_3 纳米复合材料对 100 ppm NH_3 的响应和恢复曲线; (b) 室温下 rGO/In_2O_3 纳米复合材料对 100 ppm 不同气体的传感响应[25]; (c) H-GCu 在 50 ppm，500 ppm 和 1 000 ppm NH_3 浓度下传感响应; (d) H-GCu 连续 5 次的重复性[26]

Fig. 5 (a) Response and recovery curves of sensor based on rGO/In_2O_3 nanocomposites to 100 ppm NH_3 at room-temperature; (b) Sensor responses to different gases (100 ppm) of rGO/In_2O_3 nanocomposites at room-temperature[25]; (c) Sensor response of H-GCu at 50 ppm, 500 ppm and 1 000 ppm values of NH_3 concentration; (d) the repeatability of the H-GCu for five consecutive test runs[26]

表 2　金属氧化物掺杂石墨烯对 NH_3 的传感性能比较

Table2 Comparison of NH_3 sensing performance in metal oxide doped graphene

材料	浓度 (ppm)	操作温度(℃)	检出限 (ppm)	响应/恢复时间(s)	文献
CuO/rGO	50	RT	12	70/112	[26]
ZnO/rGO	50	RT	—	50/250	[27]
CuO/rGO	6.5	RT	6.5	40/56	[28]
WO_3/GO nanorods	100	200	—	10-15	[29]
rGO/WO_3 nanowire	100	300	138 ppb	—	[30]
rGO/WO_3	100	RT	1.14	18/24	[31]
rGO/SnO_2	50	RT	—	14	[32]
rGO/TiO_2	50	RT	—	—	[33]
rGO/WO_3	100	150	100 ppb	7/19	[34]
rGo/Co_3O_4	50	RT	—	4	[35]
rGO/In_2O_3	100	RT	—	15/38	[25]

Wu 等人[36] 采用化学氧化聚合方法制备了一种基于石墨烯/聚苯胺的纳米复合材料，用于 NH_3 气敏的电导传感。通过图 6(a-b) 可以看出，相比以纯聚苯胺制备的气敏传感器，石墨烯/聚苯胺纳米复合材料具有更高的灵敏度(约为前者的 5 倍)，在 1～6 400 ppm 的浓度范围内近似线性，展示出了更高的敏感性能。且石墨烯/聚苯胺传感器对 NH_3 的检出限(约 1 ppm) 低于聚苯胺(约 10 ppm)，这表明了石墨烯加入聚苯胺后，提高了石墨烯/聚苯胺传感器对 NH_3 的检测灵敏度。通过石英晶体微天平(QCM) 包覆的石墨烯/聚苯胺对 NH_3 的吸附量同样也大于聚苯胺。

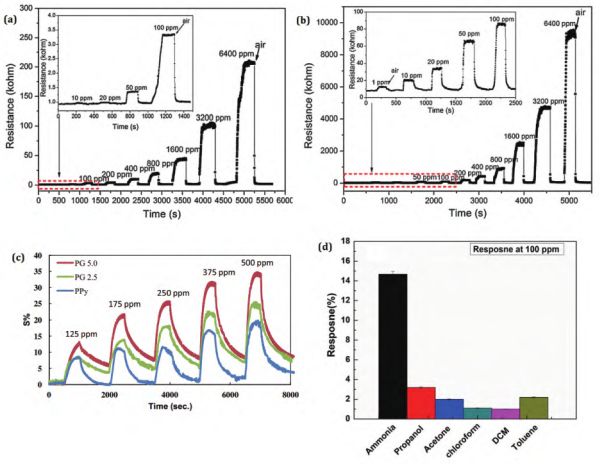

图 6　(a) 石墨烯/聚苯胺和(b) 聚苯胺在 25 ℃对不同 NH_3 浓度的电化学响应[36]; (c) 纯 PPy，PG2.5 和 PG5.0 复合材料在 125～500 ppm 下的 NH_3 传感性能[37]; (d) GO 功能化后传感器的选择性[38]

Fig.6 (a) Response transients of graphene/PANI and (b) PANI thin films sensor exposed to different concentrations of NH_3 at 25 ℃[36]; (c) The ammonia sensing response of PPy, PG 2.5 and PG5.0 composite at 125～500 ppm[37]; (d) Selectivity of the functionalized GO sensor device[38]

Bai 等人[37] 采用原位化学聚合的方法将吡咯(PPy) 单体置于氧化石墨烯的水相分散液中，制备了 GO/PPy 复合水凝胶，并用于 NH_3 气敏传感性能检测，实验结果表明，当 NH_3 的浓度为 0.08%(体积分数)，GO/PPy 复合水凝胶的电阻在 600 s 内增加了 40%，而单纯的 PPy 的电阻只增加了 7%，说明石墨烯复合 PPy 之后，由于高渗透性和超薄的 PPy，使得其对 NH_3 具有较高的灵敏度(图 6(c))。而且该

方法可用于制备具有导电性和电化学活性的水凝胶，在传感和药物控释等领域具有潜在的应用前景。

2020 年，Kumar 等人[38]采用 2-氨基吡啶功能化 GO，并将酰胺化的 GO 滴镀在 SiO_2/S 基底上，制备了一种稳定、选择性好的 NH_3传感器。研究结果表明，与 GO 相比，酰胺化的 GO 传感器对 50～900 ppm 的 NH_3传感性能更优。在低浓度(50 ppm)时，酰胺化的 GO 传感器的响应值为 8.5%，在高浓度(900 ppm)时，响应值为 55.6%，而且该传感器具有良好的响应时间(20 s)和恢复时间(120 s)。此外，团队还研究了该传感器对不同气体(NH_3(14.6%)、丙醇(3.2%)、丙酮(2%)、氯仿(1.1%)、DCM(1%)和甲苯(2.2%))的选择性，发现该传感器在室温下对 NH_3具有很高选择性(图 6(d))。通过稳定性研究表明，该传感器在 30 天内表现出了良好的长期稳定性。

表 3 总结了近年来有机高分子掺杂石墨烯复合材料对 NH_3的气敏性能研究。通过研究发现，有机高分子掺杂石墨烯复合材料提高了检测的灵敏性，但是稳定性较差，对环境要求比较严格。

表 3 有机高分子掺杂石墨烯对 NH_3的传感性能比较

Table3 Comparison of NH_3 sensing performance in organic polymer doped graphene

材料	浓度(ppm)	操作温度(℃)	检出限(ppm)	响应/恢复时间(s)	文献
酰胺化的 GO	900	RT	—	20/120	[37]
PMMA/rGO	10	RT	—	—	[39]
PPy/rGO	3	250	19.8	183/—	[36]
Graphene/PEDOT: PSS	25	RT	—	—	[40]
CA/PEI/GO	—	RT	1	<10	[41]
Graphene /PANI	100	RT	1	—	[35]

1.4 基于石墨烯三元复合材料的 NH_3气体传感器

多元复合材料因其在保留各组分优点的基础上，利用协同效应，达到功能互补，性能优化的目的，逐步成为多学科交叉的研究重点。随着石墨烯基二元复合材料气敏传感器对 NH_3传感性能的研究，以及所表现出的优于石墨烯的一些物理性能，学者们又进一步把目光投向了石墨烯基三元复合材料的制备及其对 NH_3的传感性能研究。

2016 年，Su 课题组[42]采用一锅法成功制备了基于 Pd/SnO_2/rGO 三元复合膜的新型室温 NH_3气体传感器。$SnCl_2$不仅是 SnO_2的前驱体，同时还能将 GO 和 $PdCl_2$分别还原成 rGO 和 Pd 粒子。实验结果表明，rGO 和 Pd 纳米粒子的引入增强了 Pd/SnO_2/rGO 三元复合膜对 NH_3气体的响应，尤其是在较低 NH_3测试浓度(5 ppm)下也具有较高的灵敏度和良好的线性关系，具有良好的可逆性，响应时间短(7 min)、恢复时间短(50 min)、室温下稳定性高(至少 58 天)(图 7)。

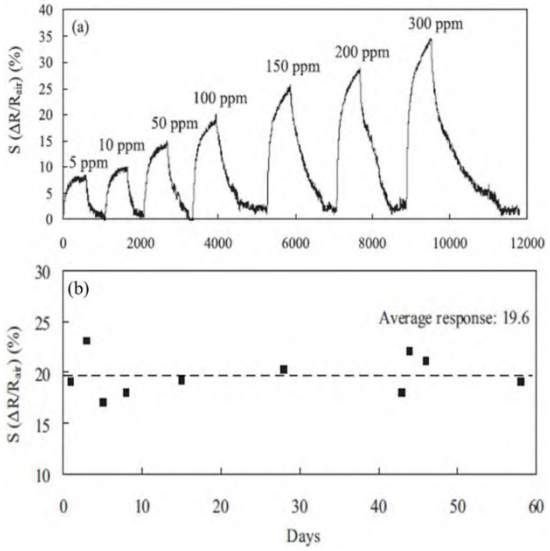

图 7 (a)不同浓度下 Pd/SnO_2/0.1 g RGO 三元纳米复合膜的 NH_3传感器响应和(b)在 100 ppm NH_3气体中响应的长期稳定性[44]

Fig.7 (a) Response of NH_3 sensor based on Pd/SnO_2/0.1 g RGO ternarynanocomposite film that was prepared by one-pot process to various concentration of NH_3 gas at room-temperature; (b) Long-term stability of response of the NH_3 gas sensor[44]

2017 年，Su 课题组[43]采用一锅法制备了 Pd 纳米粒子(Pd NPs)、TiO_2微棒(TiO_2 MRs)和还原氧化石墨烯(rGO)三元复合材料(Pd NPs/TiO_2 MRs/rGO)薄膜，rGO 和 Pd Nps 的引入，使得该三元复合材料具有良好的催化活性和电荷转移特性，在室温下能有效提高 NH_3气体的响应。尤其对低浓度的 NH_3(5 ppm)也具有较高的灵敏度(12.2%)和良好的线性关系，并且响应时间短(184 s)、重复性好、长

期稳定性好(至少 26 天)。2019 年，Morsy 等人[44]采用沉淀法制备了 CNTs/rGO/ZnO 传感器，并对 NH_3 的气敏性能进行了测试。实验结果表明，由于还原氧化石墨烯和碳纳米管的协同作用，该传感器在室温下对 NH_3 蒸汽有较好的响应，且响应速度快、恢复时间长，并且该传感器有望成为便携式室温 NH_3 传感器。

电阻型气体传感器由于其结构简单、成本低、灵敏度高、使用方便、稳定性好等优点，被认为是检测有毒气体和挥发性有机化合物的首选气体传感器，但是，电阻型气体传感器的低选择性限制了其广泛的应用。2019 年，Yotsarayuth 等人[45]采用溶剂热法制备了锡钛白粉/还原石墨烯/碳纳米管(Sn-TiO_2@rGO/CNT)纳米复合材料的超高选择性 NH_3 气体传感器(图 8)。Sn/Ti 摩尔比为 1∶10 的 Sn TiO_2@rGO/CNT 纳米复合气体传感器对 NH_3 的响应优于其他 Sn/Ti 摩尔比以及纯 rGO/CNT 和 Sn TiO_2 气体传感器，基于 p 型 rGO/CNT 和 n 型 Sn-TiO_2 纳米颗粒通过低温氧化反应形成的 p-n 异质结，是 Sn-TiO_2@rGO/CNT 气体传感器的氨氮传感机理，该复合材料因对 NH_3 具有超高的选择性，是一种很有应用前景的材料。

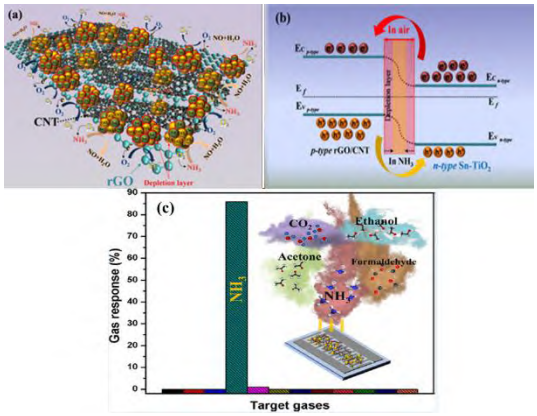

图 8　(a) NH_3 传感机理示意图；(b) Sn-TiO_2@rGO/CNT 纳米复合材料的 p-n 异质结气体传感器；(c) Sn-TiO_2@rGO/CNT 气体传感器在室温下对各种气体的选择性[45]

Fig. 8 (a) Schematic of NH_3-sensing mechanism; (b) p-n heterojunction of the Sn-TiO_2@rGO/CNT nanocomposite gas sensor and (c) Selectivity of the Sn-TiO_2@rGO/CNT gas sensor to various gases at room temperature [45]

2020 年，Albaris 等人[46]对聚吡咯(PPy)和 GO-WO_3 纳米复合材料进行化学氧化聚合，合成了 Ppy-GO-WO_3 杂化纳米复合材料。该复合材料制备的电极对 NH_3 的选择性比单独纳米材料结构制备的电极高。当气体通过电极时，气体分子被吸附在 GO-WO_3 纳米复合材料上，电阻增大。被吸附的气体分子被 PPy 主链上的电子氧化，氧化后的 NH_3 气体分子很容易从电极表面脱附，电阻变小[47]。在室温(30 ℃)、湿度 50% 的条件下，该纳米复合材料对 NH_3 的响应时间(50 s)和恢复时间(120 s)均有所缩短，灵敏度提高(58%)。所制电极的检出下限为 5 ppm。稳定性研究结果表明，50 天后，传感电极的稳定性提高(87.9%)。整体研究结果表明，PPy-GO-WO_3 杂化纳米复合材料是制备室温 NH_3 传感器器件的理想材料。

2021 年，Yuan 等人[48]制备了 MoO_3/MoO_2/rGO 复合材料，并对该复合材料的气敏性能进行了研究。实验结果表明，与纯 MoO_3 相比，MoO_3/MoO_2/rGO 在低温下大大提高了传感器对 NH_3 的响应。此外，该复合材料是一种电阻性气敏材料，其对 NH_3 的响应取决于转移电子的数量。当传感器置于空气中时，气敏材料表面的氧气吸附其中的电子，导致传感器电阻增加，电流减少。NH_3 与氧阴离子反应释放电子，这些电子将返回到气敏材料内部，导致传感器电阻下降，电流增加[49-51]。

表 4 总结了近年来基于石墨烯三元复合材料的 NH_3 气体传感器的研究进展。通过研究发现，基于石墨烯三元复合材料提高了传感器的稳定性，而且有效地改善了混合气体的选择性。

表 4　石墨烯三元复合材料对 NH_3 的传感性能比较

Table4 Comparison of NH_3 sensing performance in graphene ternary composites

材料	浓度(ppm)	操作温度(℃)	检出限(ppm)	响应/恢复时间(s)	文献
Pd/SnO_2/RGO	5~150	RT	—	7 min/50 min	[42]
PdNPs/TiO_2 MRs/RGO	5	RT	—	184	[43]
CNTs/rGO/ZnO	5	RT	—	—	[44]
Sn-TiO_2@rGO/CNT	250	RT	—	—	[45]
PPy - GO - WO_3	10	30	5	50/120	[46]
MoO_3/MoS_2/rGO	100	200	—	—	[48]

1.5 基于 MOFs/石墨烯基复合材料的 NH_3 气体传感器

金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks，MOFs)是近年来发展起来的一类由无机金属中心与有机官能团通过共价键或离子键相互连接，共同构筑的具有规整孔道结构的新型多孔材料[52-54](图9)，具有不饱和的金属配位点、可修饰的孔表官能团、较大的表面积且孔径可调等结构特点[54-55]，可为设计合成具有高选择性吸附富集气体的新型功能材料提供良好的平台。

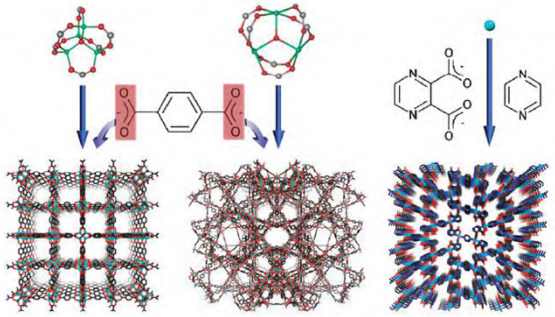

图9 金属有机骨架材料的结构[56-58]

Fig.9 Structure of Metal-Organic Frameworks[56-58]

Travlou 等人[59]将氧化石墨烯分散在 N，N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中，并在其溶液中将硝酸铜和均苯三酸混合，不仅合成 HKUST-1，而且成功地在 2D 纳米材料表面修饰了一层 MOFs 材料，一步法合成了 Cu-BTC/GO 复合材料，并将其涂在叉指电极表面，首次用于低浓度 NH_3 气体的传感器(图10(a))。实验结果表明，石墨烯基的含量越低，信号变化越大。在室温条件下，将该复合材料对 100 ppm、250 ppm 和 500 ppm 的 NH_3 进行气敏性能检测，实验结果显示，在四种样品中，MG25 对各种 NH_3 浓度的信号变化最大，其性能最好，并且器件的相对电阻与 NH_3 的浓度的变化呈良好的线性关系。

MOFs 材料具有较大的比表面积，自身不具有导电性，将其与石墨烯基独特的电化学响应优势相结合，利用两者协同作用，可构建用于原位富集、高选择性、高灵敏的 NH_3 气体传感器。但是 Cu-BTC 是一种刚性 MOFs 材料，其结构易被破坏，进而 Cu-BTC/石墨烯基复合材料用于低浓度 NH_3 传感器时，通过 XRD 表征显示，Cu-BTC 结构发生坍塌(图10(b))，这样进一步限制了该复合材料在气体传感领域中的应用。

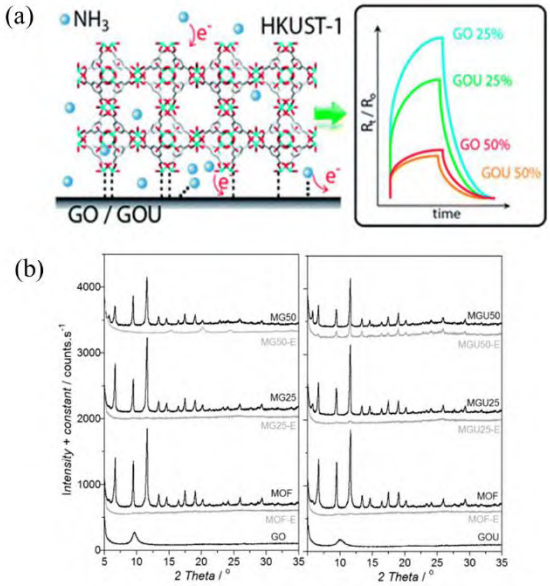

图10 (a) Cu-BTC/GO 复合材料对 NH_3 的传感机理及其传感性能；(b) MOF(HKUST-1)，MOF-GO 和 MOF-GOU 复合材料的 XRD 图[59]

Fig.10 (a) Sensing mechanism and performance of Cu-BTC/GO composite for NH_3; (b) XRD of MOF (HKUST-1), MOF-GO and MOF-GOU hybrid materials[59]

2 结论与展望

本文重点总结了近 10 年来用于 NH_3 检测的石墨烯基复合材料，包括金属粒子掺杂石墨烯、金属氧化物掺杂石墨烯、有机高分子掺杂石墨烯、三元复合体系以及金属有机骨架材料(MOF)/石墨烯复合材料等在 NH_3 气体传感器中的应用进展。金属氧化物掺杂石墨烯有效改善了气敏材料的灵敏度，但存在响应时间过长和重复性较差的缺点。金属粒子掺杂石墨烯有效提高了气敏传感器的气体吸附能力。有机高分子掺杂石墨烯的主要优点是提高了石墨烯的选择性和灵敏性，但稳定性相对较差，而且对环境要求也较为严格。金属有机骨架材料(MOFs)/石墨烯复合材料是近几年研究的热点，由于金 MOFs 有着大比表面积、可调控的孔结构、高孔隙率等独特的结构特性，在电化学传感领域表现出了非凡的应用潜能。借助 MOFs 材料自身的优点和石墨烯基的导电性，对应构建高灵敏的电化学传感平台具有协同效应，可应用于多种实际样品的检测。石墨烯/MOFs

复合材料的设计和构建为广大科研人员提供了新的思路，也助力高性能电化学传感体系的开发。

目前，基于石墨烯纳米复合气敏传感器的研究还处于实验室阶段，真正用于真实环境中还需很长的研究过程。其中，气敏材料的选择非常重要，不仅要求对目标气体具有吸附性，而且还要容易在材料表面与气体产生电子或者带电粒子的转移，要求在多次重复使用或者更换环境后材料自身的性质不发生改变并能有效地脱附带电粒子。这是提高气敏材料使用寿命的重要方法。

参考文献:

[1] 胡　睿，银　燕，陈　魁，等. 南京雾、霾期间含碳颗粒物理化特征变化分析 [J]. 中国环境科学，2017，37(6)：2007-2015.

[2] 穆　泉，张世秋. 2013 年 1 月中国大面积雾霾事件直接社会经济损失评估 [J]. 中国环境科学，2013，33：2087-2094.

[3] Behera S N，Sharma M. Transformation of atmospheric ammonia and acid gases into components of PM 2.5: an environmental chamber study [J]. Environmental science and pollution research，2012，19(4)：1187-1197.

[4] 陈　杨. 柔性金属有机骨架材料的合成及可逆氨吸附研究 [D]. 太原: 太原理工大学，2018.

[5] Timmer B，Olthuis W，Berg Avd. Ammonia sensors and their applications—a review [J]. Sensors and Actuators B: Chemical，2005，107：666-677.

[6] Johnson S R，David W I F，Royse D M，et al. The Monoammoniate of Lithium Borohydride，Li(NH3) BH4: An Effective Ammonia Storage Compound [J]. Chemistry-An Asian Journal，2009，4：849-854.

[7] Christensen C，Johannessen T，Norskov J，et al. Use of An Ammonia Storage Device In Production of Energy: U.S. 10/593，519 [P]. 2007-9-6.

[8] Wang G，Mitsos A，Marquardt W. Conceptual design of ammonia-based energy storage system: System design and time-invariant performance [J]. AIChE Journal，2017，63(5)：1620-1637.

[9] Tsujii M，Kawano S，Tsuji S，et al. Mechanism of gastric mucosal damage induced by ammonia [J]. Gastroenterology，1992，102：1881-1888.

[10] 杨连润，余冬梅. 浅谈氨对人体的危害及防护 [J]. 贵州化工，2003，28：49-51.

[11] Novoselov K，Geim A，Morozov S，et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science，2004，306(5696)：666-669.

[12] 杨全红，吕　伟，杨永岗，等. 自由态二维碳原子晶体-单层石墨烯 [J]. 新型炭材料，2008，23(2)：97-103.

[13] 刘锦淮，黄行九. 纳米科学与技术: 纳米敏感材料与传感技术 [M]. 科学出版社，2015.

[14] Yavari F，Koratkar N. Graphene-based chemical sensors [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters，2012，3：1746-1753.

[15] Schedin F，Geim A K，Morozov S V，et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. Nature materials，2007，6：652-655.

[16] Stankovich S，Dikin D A，Dommett G H，et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature，2006，442：282-286

[17] Zhou M，Lu Y H，Cai Y Q，et al. Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors [J]. Nanotechnology，2011，22：385502.

[18] Gautam M，Jayatissa A H. Adsorption kinetics of ammonia sensing by graphene films decorated with platinum nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics，2012，111(9)：652-662.

[19] Gautam M，Jayatissa A H. Ammonia gas sensing behavior of graphene surface decorated with gold nanoparticles [J]. Solid-State Electronics，2012，78：159-165.

[20] Karaduman K I，Engin an C K. Huseyin，et al. Room-temperature ammonia gas sensor based on reduced graphene oxide nanocomposites decorated by Ag，Au and Pt nanoparticles [J]. Ournal of Alloys and Compounds，2017，722：569-578.

[21] Achary L S K，Kumar A，Barik B，et al. Reduced graphene oxide-$CuFe_2O_4$ nanocomposite: A highly sensitive room temperature NH_3 gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical，2018，272：100-109.

[22] Kavinkumar T，Manivannan S. Uniform decoration of silver nanoparticle on exfoliated graphene oxide sheets and its ammonia gas detection [J]. Ceramics International，2016，42(1)：1769-1776.

[23] Lin Q，Li Y，Yang M. Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature [J]. Sensors and actuators B: chemical，2012，173：139-147.

[24] Tian Z，Song P，Yang Z，et al. Reduced graphene oxide-porous In_2O_3 nanocubes hybrid nanocomposites for room-temperature NH_3 sensing [J]. Chinese Chemical Letter，

2020, 31(8): 2067-2070.

[25] Sivalingam M M, Olmos-Asar J A, Vinoth E, et al. Copper Oxide Nanorod/Reduced Graphene Oxide Composites for NH_3 Sensing [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(12): 12977-12985.

[26] Wang T, Sun Z, Huang D, et al. Studies on NH_3 gas sensing by zinc oxide nanowire-reduced graphene oxide nanocomposites [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2017, 252: 284-294.

[27] Bhuvaneshwari S, Gopalakrishnan N. Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 422-428.

[28] Salama T M, Morsy M, Shahba R, et al. Synthesis of Graphene Oxide Interspersed in Hexagonal WO_3 Nanorods for High-Efficiency Visible-Light Driven Photocatalysis and NH_3 Gas Sensing [J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 1-14.

[29] Chu M H, Dat D Q, Duy N V, et al. Facile synthesis of ultrafine rGO/WO_3 nanowire nanocomposites for highly sensitive toxic NH_3 gas sensors [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 125(5): 110810.

[30] Jeevitha G, Abhinayaa R, Mangalaraj D, et al. Porous reduced graphene oxide (rGO) /WO_3 nanocomposites for the enhanced detection of NH_3 at room temperature [J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(5): 1799-1811.

[31] Feng Q, Li X, Wang J. Percolation effect of reduced graphene oxide (rGO) on ammonia sensing of rGO-SnO_2 composite based sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 243: 1115-1126.

[32] Li X, Zhao Y, Wang X, et al. Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO_2 microspheres for selective room-temperature gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 230: 330-336.

[33] Punetha D, Pandey S K, Sensitivity Enhancement of Ammonia Gas Sensor Based on Hydrothermally Synthesized rGO/WO_3 Nanocomposites [J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 20(4): 1738-1745.

[34] Feng Q, Li X, Wang J, et al. Reduced graphene oxide (rGO) encapsulated Co_3O_4 composite nanofibers for highly selective ammonia sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 864-870.

[35]. Wu Z, Chen X, Zhu S, et al. Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 178: 485-493.

[36] Bai H, Sheng K, Zhang P, et al. Graphene oxide/conducting polymer composite hydrogels [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 18653-18658.

[37] Tiwari D C, Atri P, Sharma R. Sensitive detection of ammonia by reduced graphene oxide/polypyrrole nanocomposites [J]. Synthetic Metals. 2015, 203: 228-234.

[38] Kumar R, Kumar A, Singh R, et al. Selective room temperature ammonia gas detection using 2-amino pyridine functionalized graphene oxide [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 110: 104920-104929.

[39] Mishra S K, Tripathi S N, Choudhary V, et al. SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 199: 190-200.

[40] Seekaew Y, Lokavee S, Phokharatkul D, et al. Low-cost and flexible printed graphene-PEDOT: PSS gas sensor for ammonia detection [J]. Organic Electronics, 2014, 15(11): 2971-2981.

[41] Jia Y, Yu H, Zhang Y, et al. Cellulose acetate nanofibers coated layer-by-layer with polyethylenimine and graphene oxide on a quartz crystal microbalance for use as a highly sensitive ammonia sensor [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 148: 263-269.

[42] Su P G, Yang L Y. NH_3 gas sensor based on Pd/SnO_2/RGO ternary composite operated at room-temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 223: 202-208.

[43] Su P G, Chen F Y, Wei C H. Simple one-pot polyol synthesis of Pd nanoparticles, TiO_2 microrods and reduced graphene oxide ternary composite for sensing NH3 gas at room temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 254: 1125-1132.

[44] Morsy M, Yahia I S, Zahran H Y, et al. Portable and Battery Operated Ammonia Gas Sensor Based on CNTs/rGO/ZnO Nanocomposite [J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48: 7328-7335.

[45] Seekaew Y, Pon-On W, Wongchoosuk C. Ultrahigh Selective Room-Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Tin-Titanium Dioxide/reduced Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposites by the Solvothermal Method [J]. ACS Omega, 2019, 4(16): 16916-16924.

[46] Albaris H, Karuppasamy G. Investigation of NH3 gas sensing behavior of intercalated PPy-GO-WO_3 hybrid nanocomposite at room temperature [J]. Materials Science and Engineering: B, 2020, 257: 114558-114567.

[47] Jang W K，Yun J M，Kim H I，et al. Improvement in ammonia gas sensing behavior by polypyrrole/multi－walled carbon nanotubes composites [J]. Carbon Letters，2012，13：88－93.

[48] Yuan Z，Liu Y，Zhang J，et al. Rose－Like MoO/MoS/rGO Low－Temperature Ammonia Sensors Based on Multi－gas Detection Methods [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement，2021：1.

[49] Cheng X，Zhang X，Sui L，et al. A novel coral－shaped Dy_2O_3 gas sensor for high sensitivity NH_3 detection at room temperature [J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2018，255：1308－1315.

[50] Tshabalala Z P，Shingange K，Cummings F R，et al. Ultra-sensitive and selective NH3 room temperature gas sensing induced by manganese－doped titanium dioxide nanoparticles [J]. Journal of Colloid & Interface Science，2017：371－386.

[51] Shaad A M，Avishek B，Anamika K，et al. Multifunctional hierarchical 3－D ZnO superstructures directly grown over FTO glass substrates：enhanced photovoltaic and selective sensing applications [J]. Journal of Materials Chemistry A，2018，6(32)：15868－15887.

[52] Eddaoudi M，Moler D B，Li H，et al. Modular chemistry：secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal－organic carboxylate frameworks [J]. Accounts of chemical research，2001，34：319－330.

[53] Rowsell J L，Yaghi O M. Metal－organic frameworks：a new class of porous materials [J]. Microporous and mesoporous materials，2004，73：3－14.

[54] Li J R，Kuppler R J，Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal－organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews，2009，38：1477－1504.

[55] Khan N A，Hasan Z，Jhung S H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs)：a review [J]. Journal of hazardous materials，2013，244：444－456.

[56] Li H，Eddaoudi M，O'Keeffe M，et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal－organic framework [J]. Nature，1999，402(6759)：276－279.

[57] Kitaura R，Kitagawa S，Kubota Y，et al. Formation of a one－dimensional array of oxygen in a microporous metal－organic solid [J]. Science，2002，298(5602)：2358－2361.

[58] Férey G，Mellot－Draznieks C，Serre C，et al. A chromium terephthalate－based solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. Science，2005，309(5743)：2040－2042.

[59] Travlou N A，Singh K，Rodríguez－Castellón E，et al. Cu－BTC MOF－graphene－based hybrid materials as low concentration ammonia sensors [J]. Journal of Materials Chemistry A，2015，3：11417－11429.