

基于废纸制备类石墨烯碳材料及其气敏性能的研究*

孙启花, 吴钊峰[†], 段海明, 张军

(新疆大学 物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要: 基于废纸制备了类石墨烯的碳材料, 并通过表面活性剂进行了改性, 然后将碳化的纸(CP)用洗衣粉改性的碳材料(CP/LD)运用到氨气(NH_3)和甲醛(CH_2O)的检测中. 实验结果表明: CP传感器显示出p型半导体的特性, CP/LD传感器显示出n型半导体的特性, 但是CP传感器对两种气体的响应较小, 改性之后CP/LD传感器对两种气体的响应显著提高, 响应大小分别为2.021.59%和756.73%, 提高了1.168倍和176倍, 对85%的相对湿度(85% RH)表现出较好的抗干扰性. 此外, 两种传感器都表现出良好的可重复特性.

关键词: 纸; 碳材料; 气体传感器; 表面活性剂

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2021.12.19.0001

中图分类号: O434.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2022)06-0677-04

引文格式: 孙启花, 吴钊峰, 段海明, 张军. 基于废纸制备类石墨烯碳材料及其气敏性能的研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2022, 39(6): 677-680+687.

英文引文格式: SUN Qihua, WU Zhaofeng, DUAN Haiming, ZHANG Jun. Preparation of graphene-like carbon materials based on waste paper and their gas-sensitive properties[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2022, 39(6): 677-680+687.

Preparation of Graphene-Like Carbon Materials Based on Waste Paper and Their Gas-Sensitive Properties

SUN Qihua, WU Zhaofeng, DUAN Haiming, ZHANG Jun

(School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China)

Abstract: In this paper, graphene-like carbon materials were prepared from waste paper and modified by surfactants. The carbonized paper (CP) and the carbon material modified with laundry detergent (CP/LD) were applied to the detection of ammonia (NH_3) and formaldehyde (CH_2O). The experimental results show that the CP sensor shows the characteristics of p-type semiconductor and the CP/LD sensor shows the characteristics of n-type semiconductor, but the response of CP sensor is small for both gases, and the response of CP/LD sensing for both gases is significantly improved after modification, with the response size of 2.021.59% and 756.73% respectively, which is 1.168 and 176 times better, and 85% of relative humidity (85% RH) showed better resistance to interference. In addition, both sensors exhibit good reproducible properties.

Key words: paper; carbon materials; gas sensors; surfactants

0 引言

近年来, 空气中有毒有害气体造成的人类健康问题受到越来越多的关注^[1]. 因此, 有毒有害气体的检测变得越来越重要. 其中金属氧化物半导体传感材料已经广泛应用于有毒有害气体的检测^[2-3]. 但是, 基于金属氧化物半导体材料的传感器必须在高温下工作才能获得理想的传感响应, 这导致了器件成本高、功耗大和稳定性较

* 收稿日期: 2021-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(21964016; 11664038; 11864039).

作者简介: 孙启花(1993-), 女, 博士生, 从事碳材料的气敏性能及相关第一性原理计算的研究, E-mail: sqhxjedu@163.com.

[†] 通讯作者: 吴钊峰(1983-), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 从事有机/无机纳米复合功能材料、生物质碳材料的制备及其气敏传感性能的研究, E-mail: wuzf@xju.edu.cn.

差等问题^[4]. 因此急需开发低成本、低功耗的室温传感材料. 碳材料的出现解决了金属氧化物半导体传感器高操作温度的问题, 这使得基于碳材料的气体传感器(如碳纳米管和石墨烯等)迅速发展起来^[5], 科研工作者通过表面改性^[6]、掺杂^[2]以及与金属氧化物复合^[7]等进一步提高气敏性能. 然而, 碳纳米管和石墨烯不仅需要苛刻的制备条件和昂贵的设备, 而且需要强酸、氧化剂以及催化剂, 这些碳材料还严重依赖基于化石燃料的前驱体, 不但对环境有害而且增加了成本^[8]. 纸张传感是有前途的传感平台之一, 它成本低、丰富, 而且合成碳材料的过程对环境友好^[9]. 因此, 它是合成碳材料的重要原料, 已经应用于健康诊断、环境监测和食品质量控制等领域^[10].

综上所述, 我们试图通过水热加碳化的方法将废弃的生活卷纸制备成碳材料, 进一步研究其微观结构和气敏性能. 研究发现碳化的纸(CP)具有类石墨烯的二维片状结构. 通过对氨气(NH_3)和甲醛(CH_2O)的检测发现, CP传感材料展示出p型半导体的特性. 使用表面活性剂洗衣粉(LD), 通过简单的改性方法进一步提高了对 NH_3 和 CH_2O 的气敏性能, CP/LD材料发生了由p型到n型的转变.

1 实验与方法

1.1 CP和CP/LD的制备

以卷纸为原料. 首先, 将卷纸撕成均匀的片状, 放入装有45 mL稀硫酸(H_2SO_4)的聚四氟乙烯不锈钢高压釜中并在180 °C下保持12小时, 冷却至室温后收取沉淀, 再用去离子水洗涤并干燥. 干燥好的样品用氢氧化钾(KOH)以质量比1:1彻底研磨, 并将混合物加入化学气相沉积炉(加热速率为5 °C/min), 在700 °C下碳化1小时, 最后将样品用稀盐酸和去离子水洗涤成中性并在80 °C下干燥10小时, 获得的样品命名为CP. 随后将CP研磨, 取适量的CP并滴加LD溶液, 超声均匀后在60 °C下干燥, 获得的样品为CP/LD.

1.2 CP的表征

通过X射线衍射(XRD)(Bruker D8 Advance, 使用Cu-K α 辐射)分析了样品的结晶相, 使用拉曼光谱(Renishaw PLC, 英国)测试了样品的特征峰. 使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(Bruker Vertex 70, 德国)测试样品的表面官能团, 用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本日立)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 日本)表征了样品的形貌结构, 并使用能量色散X射线光谱仪(EDS)测试了样品所含元素.

1.3 CP及CP/LD的气敏性能测试

使用光电气综合测试平台(CGS-MT, 北京)在25 °C测试室中进行了气敏性测试. 响应定义为 $(I_{\text{目标气体}} - I_{\text{空气}}) / I_{\text{空气}} \times 100\%$, 其中 $I_{\text{目标气体}}$ 和 $I_{\text{空气}}$ 分别是目标气体和空气中的电流.

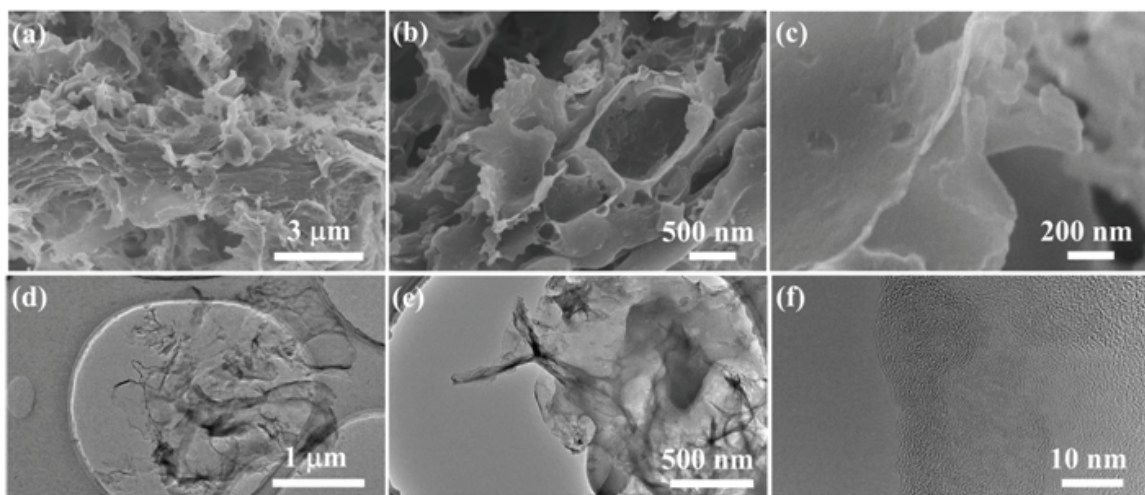


图 1 CP材料的SEM图像(a~c)和TEM图像(d~f)

2 实验结果与讨论

2.1 CP的形貌结构与分析

为研究CP材料的形貌, 使用SEM和TEM表征CP的表面结构. 图1(a~c)展示的是CP的SEM图像, 从图1(a)中

可以观察到CP具有类石墨烯的片层状结构,进一步观察可以发现单层的厚度大约只有10 nm左右(图1(b~c)). 使用TEM进一步表征了CP材料的片状结构,结果如图1(d~f)所示. 从图1(d~e)中再次观察到了类石墨烯的片层状结构,这与SEM的表征结果一致. 此外,如图1(f)所示,通过高分辨率的TEM观察到无定形碳材料的晶格条纹,这也进一步证明了CP碳材料的成功制备.

2.2 CP的XRD、拉曼和元素分布表征与分析

通过XRD进一步研究了CP样品的结晶性能,如图2(a)所示,在 22.5° 和 43.7° 附近观察到两个特征峰,分别对应于石墨的(002)和(100)晶面^[11]. XRD分析证实,废卷纸通过碳化已成功转化为碳材料. 拉曼光谱进一步证实了碳的形成,如图2(b)所示,CP样品在 1345 cm^{-1} 和 1599 cm^{-1} 处显示出两个典型的特征峰,分别对应于石墨烯的无序碳(D带)和石墨碳(G带). D和G带的比值通常是评价碳材料缺陷和无序程度的主要参数, I_D/I_G 值越高,碳材料的无序程度越高. 样品CP的 I_D/I_G 值约为1.04,证明了制备的碳材料CP无序程度较高^[12]. 使用红外光谱图进一步表征了CP以及CP/LD的官能团,结果如图2(c)所示. 在 3205 cm^{-1} 处的宽峰表明了羟基(-OH)的存在,在 2925 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 处的峰代表C-H的伸缩振动,在 1552 cm^{-1} 和 1188 cm^{-1} 处的峰归因于C=C和C-OH官能团^[13-14]. 使用LD改性之后FTIR的强度发生了明显的改变,这也证明了改性成功.

如图3所示,测试了CP材料所含的元素以及元素分布的情况,从图3中可以看出,制备的CP再一次显示出与石墨烯相似的结构,CP中分别含有C、O和S元素,C、O和S元素分布均匀,较多S元素的存在可能是纸在漂白过程中的残留.

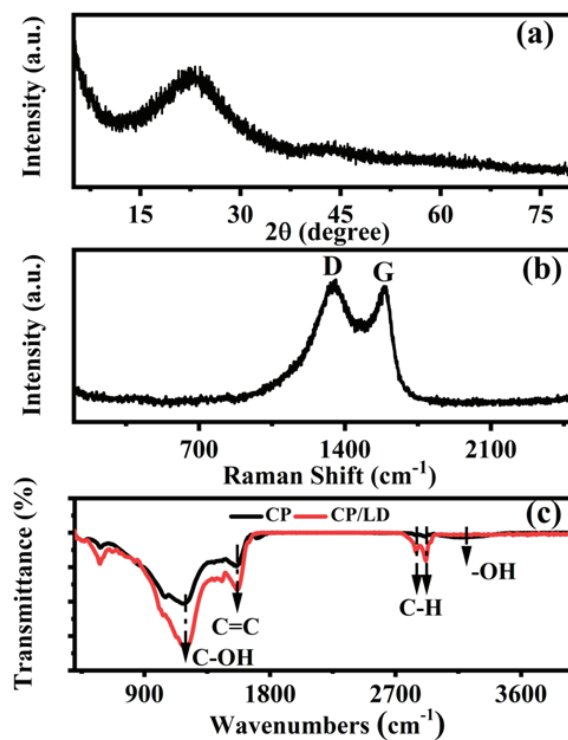


图2 CP的XRD(a),拉曼光谱图(b),CP、CP/LD的红外光谱(c)

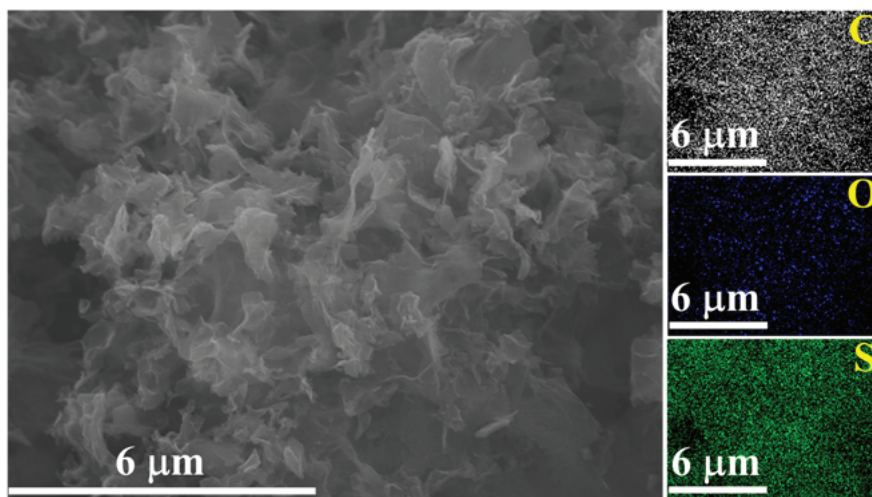


图3 CP的EDS元素映射分布图

2.3 CP和CP/LD的气敏性能测试与讨论

如图4(a)所示,是CP对 500×10^{-6} 浓度的 NH_3 和 1000×10^{-6} 浓度的 CH_2O 的动态响应曲线. 从图4中可以清楚地观察到CP传感器对还原性气体 NH_3 和 CH_2O 都表现出向下的响应行为,这显示了CP传感材料p型半导体的特

性. 此外, 由 NH_3 和 CH_2O 的三个良好循环曲线证明传感器CP具有良好的可重复特性. 如图4(b)所示, 通过LD改性后, 传感器CP/LD的灵敏度得到了显著提升. 值得注意的是, 传感器CP/LD对 NH_3 和 CH_2O 都表现出向上的响应行为, 发生了从p型到n型的转变, 并显示出良好的可重复特性, 发生这种转变的可能原因是表面活性剂对材料的影响^[15-16]. 传感器对湿度良好的抗干扰特性也是检验是否有潜在应用价值的重要指标. 因此, 测试了85%的相对湿度(85% RH), 测试结果如图4所示, 传感器CP对85% RH也显示出良好的重复性, 响应大小略高于 NH_3 , 并未显示出对85% RH良好的抗干扰特性. 值得注意的是, 改性后CP/LD传感器对85% RH的抗干扰特性得到了有效提高.

为了进一步综合评价传感器CP和CP/LD的传感性能, 统计了CP和CP/LD传感器的响应大小、响应时间和恢复时间, 见图5. 如图5(a)所示, CP传感器对 500×10^{-6} 浓度的 NH_3 和 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 浓度的 CH_2O 的响应大小为-1.73%和-4.32%, 而CP/LD传感器对 500×10^{-6} 浓度的 NH_3 和 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 浓度的 CH_2O 的响应大小为2\ 021.59%和756.73%, 响应提高了1\ 168倍和176倍, 进一步说明改性有效地提高了灵敏度, 并有效改善了对85% RH抗干扰特性. CP传感器对所测试的目标气体都显示出相对较短的响应时间, 对 NH_3 的响应时间最短(1.62 s), 对85% RH的响应时间最长(25 s). 但是CP/LD传感器只缩短了对85% RH的响应时间, 对 NH_3 和 CH_2O 显示出相对较长的响应时间. 相比较而言, 传感器CP和CP/LD都显示出较短的恢复时间, 在10.2 s以内. CP/LD传感器的灵敏度提高的可能原因是添加表面活性剂之后, 表面活性剂的存在会提供更多的活性位点, 而活性位点的存在有利于目标气体的吸附^[17]. 因此, CP/LD传感器对目标气体的响应有了显著的提高.

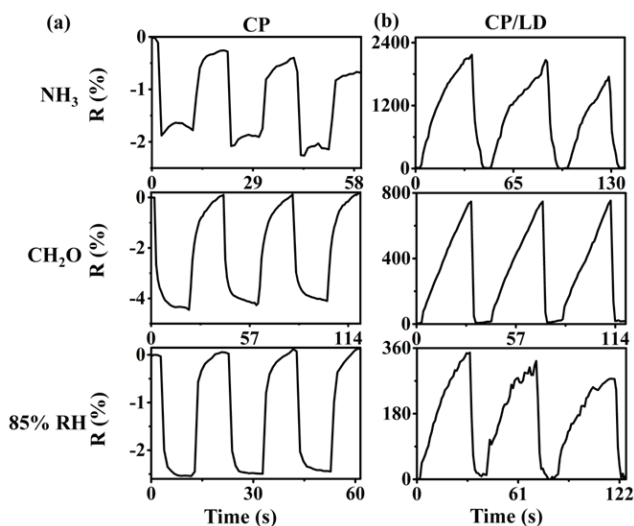


图 4 CP(a)和CP/LD(b)传感器对 500×10^{-6} 浓度的 NH_3 、 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 浓度的 CH_2O 和85% RH的动态响应曲线

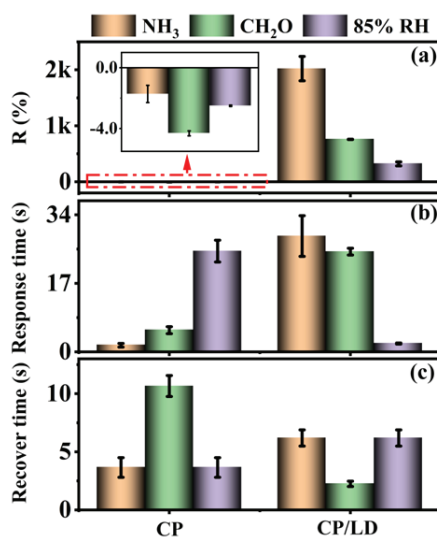


图 5 CP和CP/LD传感器的响应大小(a)、响应时间(b)和恢复时间(c)的统计

3 结论

研究以废纸为原料, 制备了纸基碳材料并运用到 NH_3 和 CH_2O 的检测中, 虽然制备的CP对 NH_3 和 CH_2O 检测的灵敏度较低, 但是使用表面活性剂LD改性有效提高了CP的气敏性能. 与CP传感器相比, CP/LD传感器对 NH_3 和 CH_2O 的响应提高了1\ 168倍和176倍, 表面活性剂为气体的吸附提供了更多的活性位点, 因此响应得到了明显的提高. 此外, 两个传感器都显示出良好的可重复性, 并显示出较好的恢复能力(小于10.2 s). 以废纸为原材料制备的气敏碳材料环保、成本低, 而且改性手段简单, 这为气敏材料的制备和改性提供了一种可能.

参考文献:

- [1] YIN F F, LI Y, YUE W J, et al. $\text{Sn}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ heterostructure as a material for formaldehyde gas sensor with a wide detecting range and low operating temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 312: 127954.