

基于银纳米线电极-rGO 敏感材料的 柔性 NO₂ 气体传感器*

李闯¹⁾ 李伟伟¹⁾²⁾ 蔡理^{1)†} 谢丹^{2)‡} 刘保军³⁾ 向兰⁴⁾
杨晓阔¹⁾ 董丹娜¹⁾ 刘嘉豪¹⁾ 陈亚博¹⁾

1) (空军工程大学基础部, 西安 710051)

2) (清华大学微电子学研究所, 信息科学与技术国家实验室, 北京 100084)

3) (空军工程大学航空机务士官学校, 信阳 464000)

4) (清华大学化学工程系, 北京 100084)

(2019年9月14日收到; 2019年12月12日收到修改稿)

使用银纳米线作为材料制备柔性叉指电极, 用还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 作为气体敏感材料制备出柔性气体传感器, 并研究其对二氧化氮气体的响应特性以及柔韧性能. 实验结果表明, 制备的以银纳米线作为电极的 rGO 气体传感器可以实现室温下对浓度为 5—50 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) 的 NO₂ 气体的检测, 对 50 ppm 的 NO₂ 的响应能够达到 1.19, 传感器的重复性较好, 恢复率能够保持在 76% 以上, 传感器的灵敏度是 0.00281 ppm^{-1} , 对浓度为 5 ppm 的 NO₂ 气体的响应时间是 990 s, 恢复时间是 1566 s. 此外, 传感器在 0° — 45° 的弯曲角度下仍表现出优异的电学特性与气体传感性能, 所制备的器件具有相对稳定的导电性和较好的弯曲耐受性.

关键词: 银纳米线, 柔性电极, 还原氧化石墨烯, 气体传感

PACS: 81.05.ue, 06.60.Ei, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.69.20191390

1 引言

近几年来, 可穿戴技术得到了高速的发展, 各种各样的可穿戴设备层出不穷, 例如智能眼镜、健康手环、智能手表等, 同时可穿戴技术正在朝着低成本、高舒适度、结实耐用、自供电、柔性化的趋势发展. 值得注意的是, 可穿戴电子产品有望成为未来十年最活跃的研究领域之一^[1]. 而在这些可穿戴设备中, 柔性气体传感器由于能够应用于人体健康

诊断、食品检测等领域, 同时具有成本低、柔韧性好、便携轻便、可实现批量化生产等特点, 受到了研究者们广泛关注. Gao 等^[2] 分别使用单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和氧化锌量子点修饰的单壁碳纳米管这 3 种传感材料制备出了柔性纤维气体传感器, 并将其集成到面罩中, 制造出能够检测乙醇、甲醛和氨气的可穿戴智能面罩. Guo 等^[3] 通过将聚苯胺与还原氧化石墨烯进行复合, 同时在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基体上沉积, 得到了具有层次结构的纳米复合膜, 组装的柔性透明电

* 国家自然科学基金 (批准号: 51672154, 51774191, 11405270)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200204)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2017JM6072) 和空军工程大学基础部预先研究项目 (批准号: YNJC19070501) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qianglicai@163.com

‡ 通信作者. E-mail: xiedan@tsinghua.edu.cn

子气体传感器对浓度为 100 ppb ($1 \text{ ppb} = 10^{-9}$) 至 100 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) 的 NH_3 气体具有很高的传感性能. Li 等^[4] 通过水热和原位聚合的方法成功合成了 $\text{SnO}_2@ \text{PANI}$ (聚苯胺) 纳米复合材料, 并将制备的材料装载在柔性 PET 基材上, 该传感器具有检测浓度为 10—200 ppb 的 NH_3 气体的能力.

但是目前大多数的柔性气体传感器都需要将气体敏感材料转移到特殊的柔性基底上, 以便实现气体传感器的柔性化, 这就使得传感器的制备过程更加复杂, 增加了传感器制备的难度; 而且在柔性导电电极材料方面, 传统的氧化铟锡 (ITO) 材料由于易碎的特性限制了其在柔性气体传感器中的应用. 因此, 为了解决制备工艺和柔性导电电极这两个方面的问题, 迫切需要一种具有柔韧性的材料来作为气体传感器的导电电极, 通过喷涂的方法来实现柔性电极与基底的一体化制备, 以避免制备过程中的复杂转移过程. 近来研究者们发现, 银纳米线^[5] (silver nanowires, AgNWs)、石墨烯^[6]、碳纳米管^[7] 等材料可作为柔性组件的潜在候选者. 其中, 银纳米线除具有银优良的导电性之外, 由于纳米级别的尺寸效应, 还具有优异的透光性、耐曲挠性. 它为实现器件的柔性化提供了可能, 所以银纳米线^[8] 及其复合材料^[9] 已经应用于替换柔性电子设备中的导电氧化物. Choi 等^[5] 将银纳米线/还原氧化石墨烯电极线嵌入聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 基板上的聚氨酯 (PU) 电介质层中, 制备出可伸缩和透明的电容式触摸传感器. Yao 等^[10] 利用银纳米线作为电极, 制备出两种可穿戴皮肤水合传感器, 一种是用于皮肤水合感应的腕带, 另一种是多功能胸部贴片, 可用来测量皮肤表皮中的水合作用. 由此看来, 银纳米线在柔性电极的制备方面具有非常广阔的应用前景. 因此, 本文采用银纳米线来作为柔性气体传感器的电极材料, 以实现气体传感器的柔性化.

在柔性气体传感器的气体敏感材料的选择上, 相比于磁性材料^[11–14], 石墨烯^[15] 以及还原氧化石墨烯^[16,17] (rGO) 具有较大的比表面积、良好的机械性能等特点, 在气体传感器领域表现出巨大的研究潜力, 很适合作为传感器的气体敏感层的材料. 因此, 本文使用 AgNWs 材料制备叉指电极 (IDE), 用 rGO 作为气体敏感层, 设计了一种基于银纳米线电极-rGO 敏感材料的柔性气体传感器 (AgNWs

IDE-rGO), 并研究了其对 5—50 ppm 浓度的 NO_2 气体的响应度、恢复性、重复性等气敏特性以及柔韧性能.

2 实验

2.1 材料

超大长径比银纳米线 (20 mg/mL, 长度大于 200 μm)、GO 悬浮液 (2 mg/mL) 购自南京先丰纳米材料科技有限公司. 水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ($> 80\%$)、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (25%) 购自西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司. 标准 NO_2 气体 (100 ppm) (不确定度小于 2%) 购自北京市北温气体制造厂, 干燥空气作为平衡气. 所有化学品均为分析纯试剂, 无需进一步纯化.

2.2 制备

还原氧化石墨烯是通过使用 Li 的方法化学还原氧化石墨烯分散液获得^[18]. 具体来说, 首先取 1.25 mL 的 GO 悬浮液 (2 mg/mL), 加入去离子水将 GO 悬浮液稀释至 10 mL, 并将稀释的 GO 水溶液通过超声处理 10 min; 然后加入 38 μL 的氨水和 2.3 μL 的水合肼作为化学还原剂; 最后, 将混合溶液在油浴 (95 $^\circ\text{C}$) 中加热 1 h 以将 GO 还原为 rGO, 即可得到还原氧化石墨烯溶液.

AgNWs IDE-rGO 传感器的制备是采用喷涂的方法实现, 其制备过程示意图如图 1 所示. 首先, 将 AgNWs 溶液超声处理 10 min, 以形成用于遮蔽式掩模喷涂的均匀分散体. 然后将制备好的不锈钢电极掩模紧密地固定在基板 (便签纸) 上, 通过自制喷涂系统对 AgNWs IDE 进行图案化. 之后, 通过在 AgNWs IDE 上滴下 2 μL 的 rGO 传感层来沉积传感膜. 最后用银浆把制备的传感器的引脚和银线连接起来, 用于之后的传感器气敏性能测试.

图 2(a) 是制备的银纳米线叉指电极的光学图片, 图 2(b) 是单个电极的结构尺寸示意图, 制备的银纳米线叉指宽度和间距均是 200 μm . 采用喷涂的方法来制备传感器有很多好处, 比如成本低、制备方法简单等, 并且还能够避免复杂的微图案化过程. 最重要的是, 这项工艺可用于未来的柔性电子器件的制备, 实现柔性传感器阵列的大规模制备.

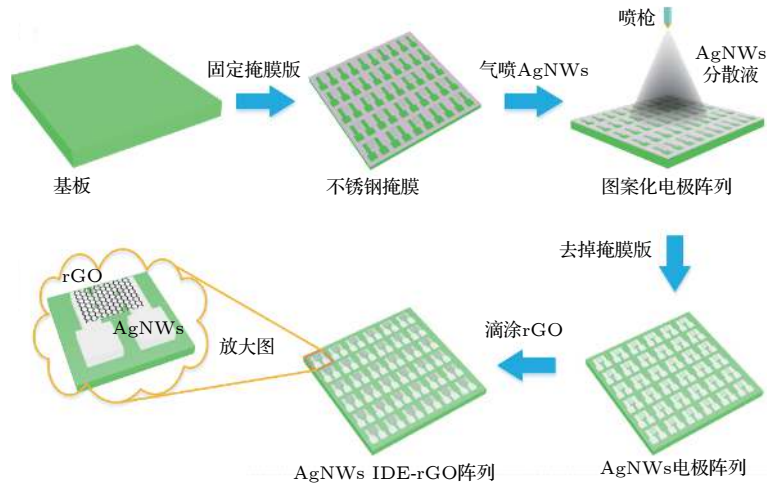


图 1 AgNWs IDE-rGO 器件的制备过程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the fabrication process of the AgNWs IDE-rGO device.

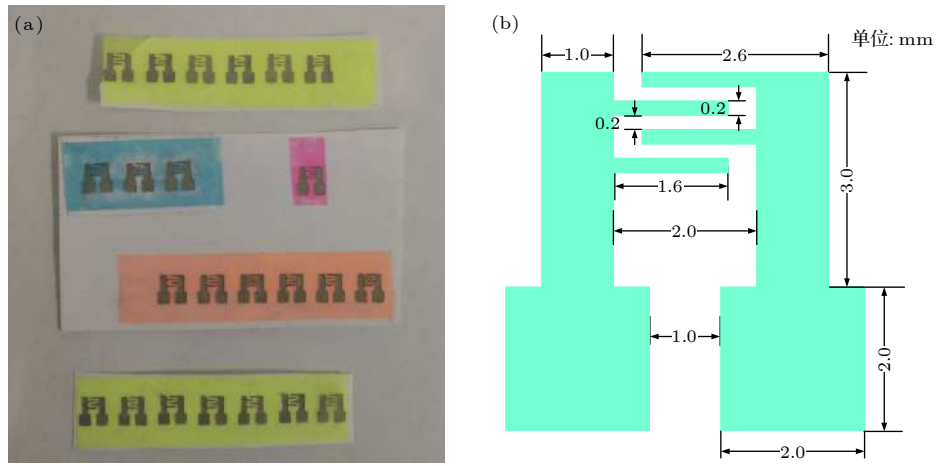


图 2 (a) 银纳米线叉指电极的光学图片; (b) 单个电极结构尺寸示意图

Fig. 2. (a) Optical image of the AgNWs IDE array on portable stickers; (b) dimensions of the single electrode structure.

2.3 测量

传感器的气敏性能测量为室温下在动态配气测试系统中进行, 如图 3 所示. 将 AgNWs IDE-rGO

传感器放入密封性良好的测试腔内, 测试前, 先通入干燥空气, 等待传感器电阻值稳定. 测试时, 数字流量控制器的一个通道通入干燥空气作为载气, 另一个通道通入 NO_2 气体, 通过改变两种气体的

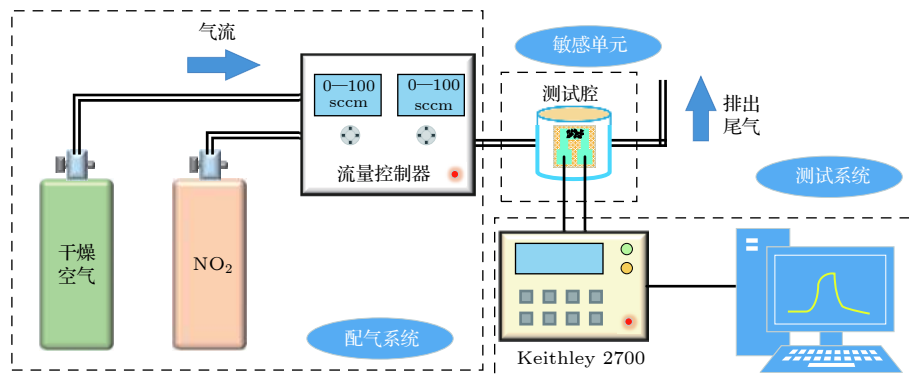


图 3 气敏测试装置示意图

Fig. 3. Schematic illustration of the gas sensing test setup.

配比来得到实验中所需的不同 NO_2 气体浓度. 将传感器交替地暴露在干燥空气和给定浓度的 NO_2 中, 将集成测试系统 (Keithley 2700) 的采集信号输入端与传感器连接起来, 测量得到气体传感器响应和恢复阶段的实时电阻变化.

3 实验结果分析与讨论

3.1 对二氧化氮气体的响应和灵敏度测试

首先, 气体传感器对气体的响应定义为 $S = R_a/R_g$ ^[19], 其中 R_a 是传感器在干燥空气中的初始电阻值, R_g 是传感器暴露在 NO_2 气体中的电阻值. 室温下, 银纳米线柔性电极石墨烯气体传感器对浓度为 5—50 ppm 的 NO_2 气体的响应性能如图 4 所示. AgNWs IDE-rGO 传感器能够响应 5—50 ppm 浓度的 NO_2 气体, 在通入 5, 15, 35, 50 ppm 浓度的 NO_2 气体时对应的响应分别为 1.056, 1.111, 1.159 和 1.190. 从图 4 中可以看出, 在气体吸附阶段, 随着 NO_2 气体的通入, 曲线逐渐上升, 表明响应 S 的数值逐渐增大. 分析其具体原因为: 二氧化氮是一种氧化性气体, 一旦与还原氧化石墨烯接触后将会夺取电子, 还原氧化石墨烯具有 p 型半导体的性质, 失去电子后空穴浓度增加, 导电性增强, 从而引起材料电阻值的减小, 造成响应 S 值的增大. 在整个气敏性能的测试过程中, 每个测试循环通入 NO_2 的持续时间设定为 20 min. 之后, 停止 NO_2 气体通入, 同时开始通入干燥空气, 进入气体解吸附的阶段, 图 4 中的响应 S 值开始下降. 这是因为随着干燥空气的通入, rGO 材料表面吸附的 NO_2 气体分子逐渐从表面解吸附, 使得 rGO 重新得到电子, 造成还原氧化石墨烯薄膜中空穴密度的减小, 导电性减弱, 从而引起材料电阻值的增大, 响应 S 值的减小.

从图 4 可以看出, AgNWs IDE-rGO 传感器能够响应低至 5 ppm 浓度的 NO_2 气体. 而且当通入 NO_2 气体时, 传感器表现出快速响应. 此外, 在 NO_2 的浓度从 5 ppm 增加到 50 ppm 的过程中, 响应 S 的值也随之增大. 这是因为 NO_2 气体的浓度增加以后, 会有更多的 NO_2 气体分子吸附到石墨烯材料上, 从而引起还原氧化石墨烯薄膜中空穴密度的更大变化, 石墨烯的电阻值相应地变化, 最终使得响应 S 也随着浓度的增加而增大.

灵敏度也是气体传感器的一个重要参数, 它被

定义为响应与气体浓度之间拟合曲线的斜率^[20,21], 能够反映出气体传感器对气体响应的灵敏程度. 图 5 中红色的数据点代表了对应浓度下的响应, 采用最小二乘法对所有数据点进行拟合, 得到了一条蓝色的拟合直线, 它体现出了响应与浓度之间的关系. 从图 5 可以看出, 响应与浓度之间呈现出几乎线性的关系, 可以将其定量地描述为一个线性函数: $S = 0.00281C + 1.05244$, 其中 C 是二氧化氮气体的浓度, S 是气体传感器的响应, 由此能够得到传感器的灵敏度是 0.00281 ppm^{-1} .

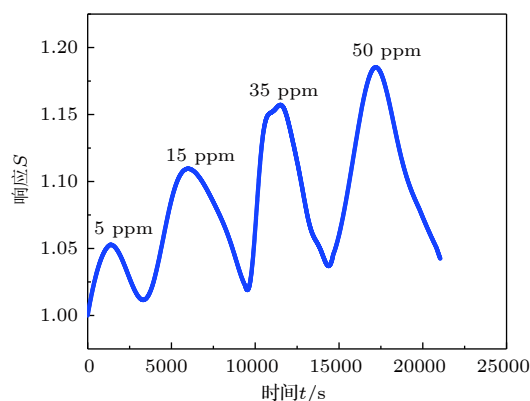


图 4 对 5—50 ppm NO_2 的实时响应曲线

Fig. 4. Real-time response curves to 5–50 ppm NO_2 .

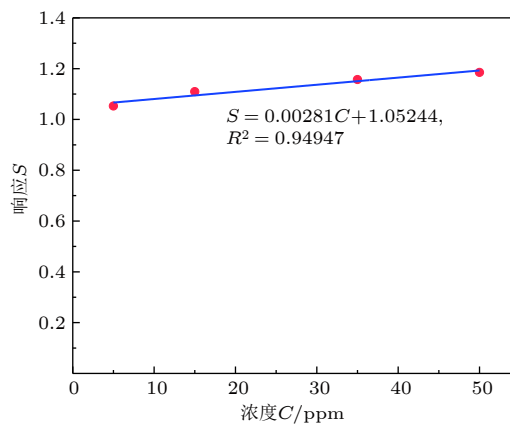


图 5 响应与浓度的关系

Fig. 5. Plot of response vs. concentration.

3.2 对二氧化氮气体的恢复特性和重复性测试

气体传感器的恢复特性也是气体传感器的一个重要参数, 可以体现出气体传感器在对气体进行响应后恢复到初始状态的能力, 对传感器的稳定性和可逆性有显著影响. 这里通过定量地计算恢复率百分比来研究 AgNWs IDE-rGO 传感器的恢复特性: $R_{ec} = (R'_a - R_g)/(R_a - R_g) \times 100\%$ ^[22], 其中 R'_a

是暴露在干燥空气后的恢复电阻值. 图 6 显示了 AgNWs IDE-rGO 传感器在不同浓度 NO_2 气体下的恢复率曲线, 可以看出, 在 5—50 ppm 的浓度范围内, 恢复率始终保持 76% 以上, 说明该传感器具有较好的恢复性. 而且从图 6 可以看出, 恢复率随 NO_2 气体浓度的增加而逐渐减小. 这是因为随着气体浓度的增加, 响应也随着增大, 对应地有更多的 NO_2 气体分子吸附在 AgNWs IDE-rGO 传感器的表面上, 相应地在解吸附的阶段会有更多的气体分子遗留在还原氧化石墨烯材料表面, 造成恢复率的降低. 此外, 图 6 中也反映出随着气体浓度的增加, 恢复率在下降的过程中有趋于稳定的趋势. 由于还原氧化石墨烯中含氧官能团以及空位和结构缺陷的存在, 这就会造成 rGO 材料中不同位置吸附位点的强弱不同, 在解吸附阶段, 那些较弱的吸附位点上的 NO_2 分子会先离开石墨烯表面, 而那些较强的吸附位点上的 NO_2 分子还遗留在石墨烯表面. 因此, 恢复率在随气体浓度的增加而下降的过程中有趋于稳定的趋势. 但是随着时间的增加, 那些较强的吸附位点上的 NO_2 分子也会逐渐从石墨烯表面上解吸附, 只是需要更长的时间. 当然也可以通过紫外线照射^[23]或加热^[24]的方式诱导气体分子解吸附, 来加快石墨烯气体传感器的恢复速度.

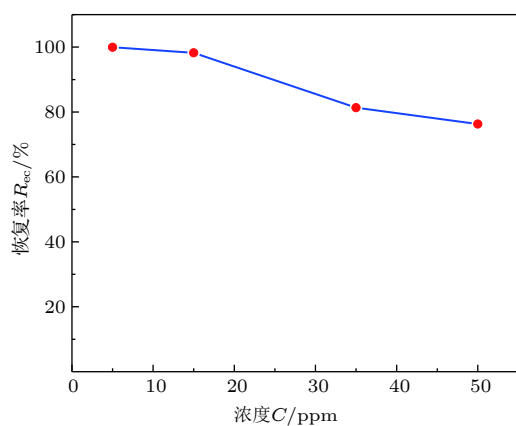


图 6 恢复率与浓度的关系

Fig. 6. Plot of recovery vs. concentration.

为了进一步测试 AgNWs IDE-rGO 传感器的重复性, 记录下传感器暴露于 15 ppm 的 NO_2 下的 3 个连续循环, 得到实时响应变化曲线, 如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 传感器的响应 S 值的变化比较有规律, 每次测试时的响应 S 变化比较接近, 没有出现基线漂移的现象, 因此, 本实验制备的传感器在室温下的重复性较好.

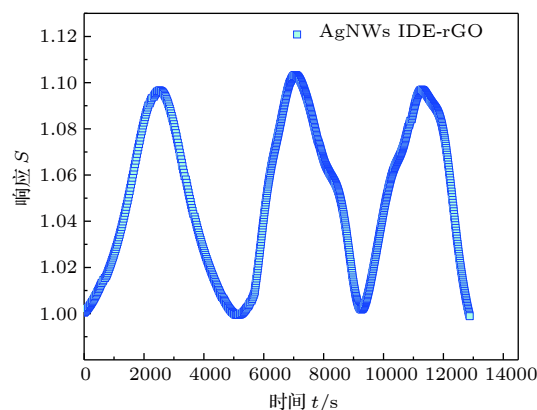


图 7 传感器对 15 ppm 二氧化氮气体响应的重复性测试

Fig. 7. Repeatability of the sensor after exposure to 15 ppm NO_2 .

3.3 对二氧化氮气体的响应/恢复时间和选择性测试

气体传感器的响应和恢复时间能够反映出传感器对气体响应和恢复的速度快慢程度. 其中, 响应时间被定义为: 从通入待测气体开始, 到传感器的电阻变化达到最大电阻变化的 90% 所需要的时间. 而传感器的恢复时间是从开始解吸附, 到传感器电阻变化达到最大电阻变化的 90% 所用的时间. 图 8 是室温下 AgNWs IDE-rGO 传感器对 5 ppm 浓度的 NO_2 的响应变化曲线, 从图 8 能够看出其响应时间是 990 s, 恢复时间是 1566 s. 可以通过把传感器放在一些固定气氛中预处理来提高响应速度, 减小响应时间, 例如将传感器置于臭氧环境^[25]中.

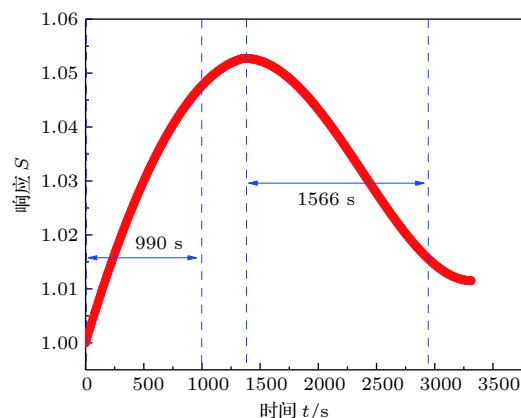


图 8 传感器对 5 ppm 二氧化氮气体的响应和恢复时间

Fig. 8. Response and recovery times of the sensor to 5 ppm NO_2 .

通过对比 AgNWs IDE-rGO 传感器对不同气体的响应, 对其选择性进行了研究, 如图 9 所示. AgNWs IDE-rGO 传感器对 5 ppm NO_2 、50 ppm

NH_3 、100 ppm CO 、100 ppm CH_4 和 50 ppm HCHO 的响应分别为 1.053, 0.997, 0.999, 1.002 和 0.998. 从图 9 可以看出, 与较高浓度的其他气体相比, AgNWs IDE-rGO 传感器对 NO_2 的传感性能更好, 说明所制备的传感器具有较好的选择性.

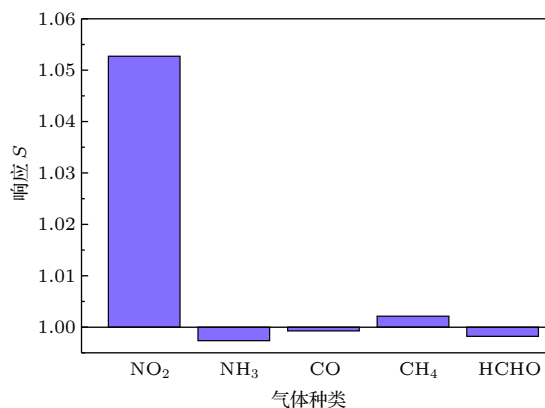


图 9 传感器对不同目标气体的选择性

Fig. 9. Selectivity of the sensor by exposing the device to different target gases.

3.4 传感器的柔韧性能测试

为了检验 AgNWs IDE-rGO 传感器在可穿戴电子设备中的应用, 需要对器件的抗弯曲性、抗疲劳性等机械性能进行测试. 我们首先测试了在不同弯曲次数下的器件电阻的变化, 如图 10(a) 所示. 可以看出, 弯曲实验中的结果与文献 [26] 中连续的机械弯曲过程会引起石墨烯电阻值增加的结果相对应, 虽然由于拉伸效应而观察到电阻值增加幅度较小, 但器件的电阻在 500 个弯曲循环后仍然保持基本相同的水平. 然后, 我们测试了在 0° , 30° 和 45° 的不同弯曲角度下, AgNWs IDE-rGO 传感器对 NO_2 气体的响应随浓度的变化, 如图 10(b) 所示. 该传感器在 0° — 45° 的弯曲角度下仍表现出优异的气体传感性能, 因此, 所制备的器件具有相对稳定的导电性和较好的弯曲耐受性. 实验结果表明, 所制备的 AgNWs IDE-rGO 传感器具有一定的机械柔韧性, 在可穿戴电子器件中具有一定的应用前景.

3.5 机理分析

本文制备的基于银纳米线电极的柔性 rGO 气体传感器的实现主要由两个部分构成. 首先, 银纳米线作为制备叉指电极的材料, 在为器件提供优异的导电性的同时, 也为器件的柔性化提供了支撑,

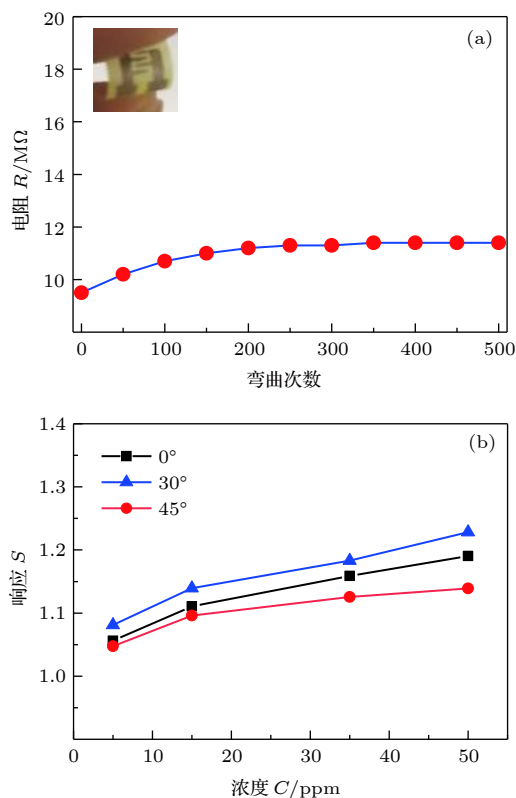


图 10 AgNWs IDE-rGO 传感器的柔韧性能测试 (a) 器件电阻随弯曲次数的变化; (b) 在不同弯曲角度下的响应与浓度的关系

Fig. 10. Flexibility of the AgNWs IDE-rGO sensor: (a) Device resistance varies with the bending cycles; (b) plot of response vs concentration at the different bending angles.

使得制备的传感器具有一定的机械柔韧性. 其次, AgNWs IDE-rGO 传感器的气敏性能的实现主要是依靠水合肼还原的还原氧化石墨烯材料来实现. 传感器的传感机制可以归因于还原氧化石墨烯材料和二氧化氮气体分子之间的直接电荷转移. 由于还原氧化石墨烯表现为典型的 p 型半导体特性, 而二氧化氮气体又充当电子受体, 所以 NO_2 气体分子一旦吸附到还原氧化石墨烯材料上便会发生电荷转移, 电子从 rGO 转移至 NO_2 气体分子, 从而造成 rGO 空穴密度的增大, 使得 rGO 的导电性增强, 电阻变小. 而且由于还原氧化石墨烯上含氧官能团和结构缺陷的存在, 相比于纯石墨烯, 还原氧化石墨烯可以提供更多的吸附位点, 更有利于吸附气体. 另外, Ag 作为一种常用的催化剂材料, 它的高度催化活性和优异的导电性也有可能对还原氧化石墨烯材料的气敏性能的提高起到促进作用, Ag 纳米颗粒能够作为气体吸附的有效位点, 它与氧化性气体 NO_2 的相互作用可以促进石墨烯中的空穴的掺杂和空穴迁移率的提高 [27].

4 结 论

实验结果表明, 本文制备的基于银纳米线电极-rGO 敏感材料的柔性气体传感器可以实现室温下对浓度为 5—50 ppm 的 NO₂ 气体的检测, 对 50 ppm 的 NO₂ 的响应能够达到 1.19, 传感器的重复性较好, 恢复率能够保持在 76% 以上, 传感器的灵敏度是 0.00281 ppm⁻¹. 制备的 AgNWs IDE-rGO 传感器对浓度为 5 ppm 的 NO₂ 气体的响应时间是 990 s, 恢复时间是 1566 s. 此外, 传感器在 0°—45° 的弯曲角度下仍表现出优异的气体传感性能, 所制备的器件具有相对稳定的导电性和较好的弯曲耐受性. 综上所述, 本文制备的基于银纳米线电极-rGO 敏感材料的柔性气体传感器对实现气体传感器的柔性化有所帮助, 为柔性气体传感器在可穿戴领域中的进一步应用奠定了基础, 可为柔性可穿戴设备的实现提供一定的借鉴.

参考文献

- [1] Singh E, Meyyappan M, Nalwa H S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 34544
- [2] Gao Z Y, Lou Z, Chen S, Li L, Jiang K, Fu Z L, Han W, Shen G Z 2018 *Nano Res.* **11** 511
- [3] Guo Y, Wang T, Chen F, Sun X, Li X, Yu Z, Wan P, Chen X 2016 *Nanoscale* **8** 12073
- [4] Li S, Liu A, Yang Z, He J, Wang J, Liu F, Lu H, Yan X, Sun P, Liang X 2019 *Sens. Actuator B: Chem.* **299** 126970
- [5] Choi T Y, Hwang BU, Kim BY, Trung T Q, Nam Y H, Kim DN, Eom K, Lee NE 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 18022
- [6] Qi W Z, Li W W, Sun Y L, Guo J H, Xie D, Cai L, Zhu H W, Xiang L, Ren T L 2019 *Nanotechnology* **30** 345503
- [7] Li W W, Teng C J, Sun Y L, Cai L, Xu J L, Sun M X, Li X, Yang X K, Xiang L, Xie D Ren T L 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 34485
- [8] Khaligh H H, Liew K, Han Y, Abukhdeir N M, Goldthorpe I A 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132** 337
- [9] Yun C D, Hyun Wook K, Hyung Jin S, Soo K S 2013 *Nanoscale* **5** 977
- [10] Yao S, Myers A, Malhotra A, Lin F, Bozkurt A, Muth J F, Zhu Y 2017 *Adv. Healthcare Mater.* **6** 1601159
- [11] Liu J H, Yang X K, Cui H Q, Wei B, Li C, Chen Y B, Zhang M L, Li C, Dong D N 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **491** 165607
- [12] Liu J H, Yang X K, Cui H Q, Wang S, Wei B, Li C, Li C, Dong D N 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **474** 161
- [13] Liu J H, Yang X K, Zhang M L, Wei B, Li C, Dong D N, Li C 2019 *IEEE Electron Dev. Lett.* **40** 220
- [14] Dong D N, Cai L, Li C, Liu B J, Li C, Liu J H 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 295001
- [15] Schedin F, Geim A, Morozov S, Hill E, Blake P, Katsnelson M, Novoselov K 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [16] Li W W, Li X, Cai L, Sun Y L, Sun M X, Xie D 2018 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18** 7927
- [17] Li W W, Guo J H, Cai L, Qi W Z, Sun Y L, Xu J L, Sun M X, Zhu H W, Xiang L, Xie D, Ren T L 2019 *Sens. Actuator B: Chem.* **290** 443
- [18] Dan L, Marc B M, Scott G, Richard B K, Gordon G W 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 101
- [19] Vuong D D, Sakai G, Shimanoe K, Yamazoe N 2005 *Sens. Actuator B: Chem.* **105** 437
- [20] Ye Z, Tai H, Xie T, Yuan Z, Liu C, Jiang Y 2016 *Sens. Actuator B: Chem.* **223** 149
- [21] Hotovy I, Rehacek V, Siciliano P, Capone S, Spiess L 2002 *Thin Solid Films* **418** 9
- [22] Ko K Y, Song JG, Kim Y, Choi T, Shin S, Lee C W, Lee K, Koo J, Lee H, Kim J 2016 *ACS nano* **10** 9287
- [23] Chen G, Paronyan T M, Harutyunyan A R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 053119
- [24] Choi H, Choi J S, Kim J S, Choe J H, Chung K H, Shin J W, Kim J T, Youn D H, Kim K C, Lee J I 2014 *Small* **10** 3685
- [25] Chung M G, Kim D H, Lee H M, Kim T, Choi J H, kyun Seo D, Yoo JB, Hong SH, Kang T J, Kim Y H 2012 *Sens. Actuator B: Chem.* **166** 172
- [26] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn JH, Kim P, Choi JY, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [27] Tjoa V, Jun W, Dravid V, Mhaisalkar S, Mathews N 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15593

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode*

Li Chuang¹⁾ Li Wei-Wei¹⁾²⁾ Cai Li^{1)†} Xie Dan^{2)‡} Liu Bao-Jun³⁾
 Xiang Lan⁴⁾ Yang Xiao-Kuo¹⁾ Dong Dan-Na¹⁾
 Liu Jia-Hao¹⁾ Chen Ya-Bo¹⁾

1) (*Department of Basic Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China*)

2) (*Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*The First Aeronautic Institute, Air Force Engineering University, Xinyang 464000, China*)

4) (*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 14 September 2019; revised manuscript received 12 December 2019)

Abstract

In recent years, flexible gas sensors have aroused wide interest of researchers due to their enormous potential applications in wearable electronic devices. In this paper, a flexible gas sensor is prepared. We use silver nanowires as flexible interdigital electrodes for gas sensors and reduced graphene oxide as gas-sensing materials. We also study its gas sensitivity and flexibility properties such as responsiveness, recovery, and repeatability to nitrogen dioxide. The experimental results show that the silver nanowire flexible electrode and the reduced graphene oxide gas sensor prepared can detect the NO₂ gas with a concentration of 5—50 ppm at room temperature. The response (R_a/R_g) of the sensor to 50 ppm NO₂ is 1.19. It demonstrates high response ability and repeatability. The recovery rate can be kept above 76%. The sensitivity of the sensor is 0.00281 ppm⁻¹. The response time and recovery time of the prepared AgNWs IDE-rGO sensor for 5 ppm NO₂ gas are 990 s and 1566 s, respectively. At the same time, the sensor still exhibits excellent gas sensing performance at a bending angle in range from 0° to 45°. The device has relatively stable conductivity and good bending tolerance. The sensing mechanism of the sensor can be attributed to the direct charge transfer between the reduced graphene oxide material and NO₂ gas molecules. In addition, the high catalytic activity and excellent conductivity of Ag that is a common catalyst material, may also play an important role in improving the gas sensitivity of reduced graphene oxide materials. Silver nanowires, as a material for interdigital electrodes, provide excellent conductivity for device as well as support for the flexibility of device. It provides the fabricated sensor for good mechanical flexibility. And the gas-sensing performance of the AgNWs IDE-rGO sensor is mainly achieved by the use of reduced oxidized graphene material reduced by hydrazine hydrate. In summary, the silver nanowire flexible electrode and the graphene gas sensor prepared in this work are helpful in realizing the flexibility of the gas sensor. It lays a foundation for the further application of flexible gas sensors and has great application prospects in wearable electronic equipments.

Keywords: silver nanowires, flexible electrodes, reduced graphene oxide, gas sensing

PACS: 81.05.ue, 06.60.Ei, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.69.20191390

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51672154, 51774191, 11405270), the National Key Research and Development Plan, China (Grant No. 2016YFA0200204), the Natural Science for Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2017JM6072), and the Pre-Research Foundation of Department of Science in Air Force Engineering University, China (Grant No. YNJC19070501).

† Corresponding author. E-mail: qianglicai@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: xiedan@tsinghua.edu.cn