



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108398408 A

(43)申请公布日 2018.08.14

(21)申请号 201810106666.3

(22)申请日 2018.02.02

(71)申请人 上海理工大学

地址 200093 上海市杨浦区军工路516号

(72)发明人 王现英 陈祯璐 王丁 杨俊和

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51)Int.Cl.

G01N 21/64(2006.01)

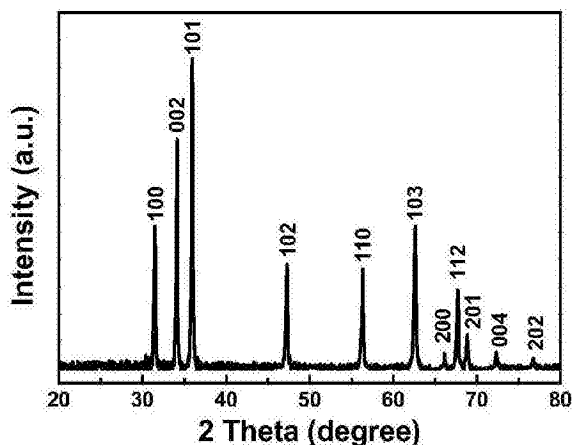
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料,由二维片状金属氧化物与石墨烯量子点材料复合而成,二维片状金属氧化物占所述复合材料的质量百分含量为70%-99.99%,石墨烯量子点材料占所述复合材料的质量百分含量为0.01%-30%。本发明还提供了上述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备方法。本发明还提供了一种气敏元件,包括一个半导体元件,在所述的半导体元件的表面均匀涂敷上述的用于甲醛气体检测的复合气敏材料。本发明还提供了上述气敏元件的制备方法。本发明的气敏元件具有对甲醛气体灵敏度较高,工作温度低,对于干扰气体选择性较好,稳定性较好及工作温度较低等优点,可应用于不同场合下的甲醛气体检测。



1. 一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料,其特征在于:由二维片状金属氧化物与石墨烯量子点材料复合而成,所述二维片状金属氧化物占所述复合材料的质量百分含量为70%-99.99%,所述石墨烯量子点材料占所述复合材料的质量百分含量为0.01%-30%。

2. 如权利要求1所述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料,其特征在于:所述二维片状金属氧化物为氧化锌、氧化锡,氧化钨等具有半导体性质的氧化物;所述石墨烯量子点材料为本征石墨烯量子点、掺杂石墨烯量子点或经表面改性的石墨烯量子点。

3. 如权利要求1所述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料,其特征在于:所述二维片状金属氧化物的尺寸大小为0.5-100 μm ,厚度为5-100nm;所述石墨烯量子点材料的尺寸大小为2-50nm,厚度为0.6-10nm。

4. 权利要求1所述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 一个制备二维金属氧化物纳米片的步骤;

2) 一个制备石墨烯量子点材料的步骤;

3) 按照质量百分比称取二维片状金属氧化物和所述石墨烯量子点材料,将所述二维片状金属氧化物和所述石墨烯量子点材料按比例复合,所述的复合方法为水热法或者超声法;得到用于甲醛气体检测的复合气敏材料。

5. 如权利要求4所述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备方法,其特征在于:所述石墨烯量子点的制备方法为水热法或者化学剥离法。

6. 如权利要求4所述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备方法,其特征在于:所述金属氧化物的制备方法为化学气相沉积法、水热法或者模板牺牲法。

7. 权利要求1所述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料在制备气敏传感器中的用途。

8. 如权利要求4所述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 以氯化锌为原料,配制浓度为0.2mol/L的氯化锌溶液;

2) 以六亚甲基四胺为原料,配制浓度为0.2mol/L的六亚甲基四胺溶液;

3) 将步骤1)的氯化锌溶液和步骤2)的六亚甲基四胺溶液按照体积比1:1均匀混合,置于60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中保温15-30min;

4) 取等摩尔量的醋酸锌和六亚甲基四胺,配制成醋酸锌浓度为0.2-0.3mol/L的溶液;

5) 将步骤3)的氯化锌溶液和步骤4)的醋酸锌溶液均匀混合,加入适量氨水,调节溶液pH值为6-8;

6) 将步骤5)的溶液转移至水热反应釜中,置于高温鼓风干燥箱中,95 $^{\circ}\text{C}$ 反应2h,自然冷却至室温;

7) 将步骤6)得到的固体粉末离心洗涤3-6遍,60-80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥8-12h,400-600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧1-2h,得到氧化锌纳米片。

9. 一种气敏元件,包括一个半导体元件,在所述的半导体元件的表面均匀涂敷上述的用于甲醛气体检测的复合气敏材料。

10. 权利要求1所述的一种气敏元件的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

- 1) 以氯化锌为原料,配制浓度为0.2mol/L的氯化锌溶液;
- 2) 以六亚甲基四胺为原料,配制浓度为0.2mol/L的六亚甲基四胺溶液;
- 3) 将步骤1)的氯化锌溶液和步骤2)的六亚甲基四胺溶液按照体积比1:1均匀混合,置于60°C油浴中保温15-30min;
- 4) 取等摩尔量的醋酸锌和六亚甲基四胺,配制成醋酸锌浓度为0.2-0.3mol/L的溶液;
- 5) 将步骤3)的氯化锌溶液和步骤4)的醋酸锌溶液均匀混合,加入氨水,调节溶液pH值为6-8;
- 6) 将步骤5)的溶液转移至水热反应釜中,置于高温鼓风干燥箱中,95°C反应2h,自然冷却至室温;
- 7) 将步骤6)得到的固体粉末离心洗涤3-6遍,60-80°C干燥8-12h,400-600°C煅烧1-2h,得到氧化锌纳米片。
- 8) 将步骤7)的氧化锌纳米片和石墨烯量子点材料按79%-99.99%:0.01%-30%的质量百分比在液相中混合后搅拌5-10min;控制频率为300-400W进行超声4-6h;最后在60-80°C温度下干燥,得到复合气敏材料。
- 9) 将步骤8)的复合气敏材料加入乙醇调成糊状,均匀涂敷在半导体元件表面,获得气敏元件。

一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体材料领域,涉及金属氧化物半导体气敏材料,具体来说是一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 甲醛作为世界上产量最高的十种化学品之一,是一种需求量很大的化学物质,它被广泛应用于日常生活中,例如在衣物布料加工过程中加入含有甲醛的助剂便可使布料具有防褶皱、防缩水和阻燃等优点;另外,它还存在于各种人工合成粘合剂中,其中由甲醛和尿素在一定反应条件下合成的脲醛树脂在木材加工业中具有不可取代的地位。但是,伴随着甲醛在各个领域的大量使用,不可避免地出现了一些令人头疼不已的副作用,即室内甲醛含量超标,这严重影响着人们的身体健康,尤其是对儿童、老人、孕妇及其他抵抗力虚弱的人群危害极大。目前,甲醛被国际癌症研究机构(IARC)列为一级致癌物,其对人体的危害已经众所周知。测定甲醛浓度的方法很多,如酚试剂法、气相色谱法、极谱法、比色法、荧光测定法和分光光度法等。相比于这些需要先收集后分析的方法,具有实时分析功能的甲醛传感器无疑是最优的选择。但是目前市面上的高灵敏甲醛传感器价格普遍太高,而价格便宜的又灵敏度较低、抗干扰能力差,无法满足家居环保产业的巨大市场需求。

[0003] 半导体氧化物传感器是目前应用最广泛的一类气体传感器,具有低成本,高灵敏度,易维护,小型化的潜力以及操作简单等优点。但是,对于一些传感器来说,它们的高操作温度要求与其他在室温下工作的其他传感器相比需要更多的成本和复杂的配置,这限制了它们的发展。

[0004] 石墨烯/金属氧化物半导体复合材料为解决这一问题提供了新思路。首先,石墨烯通过促进电荷传输可增强复合材料的导电性,从而降低金属氧化物通常所需的工作温度。其次,石墨烯和金属氧化物可以通过在接触界面形成异质结产生强烈的电子相互作用,从而调节或影响气敏过程中的电荷转移行为。

[0005] 随着纳米技术的发展,二维结构的纳米材料制备工艺不断突破,各种具有片状结构的金属氧化物半导体材料可以通过化学气相沉积法、水热法、模板牺牲法等大量合成,与颗粒状的金属氧化物材料相比,这些片状氧化物具有更高的比表面积和更优异的电学性能,更适用于合成各种气体传感器。

[0006] 另一方面,石墨烯量子点是单层或少量层状石墨烯,横向尺寸通常小于20nm,与大片石墨烯相比,具有零维结构的石墨烯量子点在气体传感领域更具应用潜力。首先,石墨烯量子点具有更大的比表面积,表面有大量的悬键且容易官能团化,因此可大大提高对目标气体分子的吸附性能。其次,石墨烯量子点具有可调带隙,荧光性能和电子输运性能均可以通过其粒径进行调控,且易通过掺杂改变其导电性。然而,关于石墨烯量子点的气敏性能目前尚未见有相关实验报道,这主要是因为单纯的石墨烯量子点很难形成导通的网络结构,器件应用受到限制。

[0007] 综合二维金属氧化物和石墨烯量子点的优点,制备复合材料,是甲醛传感器开发

的一个方向,具有重要意义。

发明内容

[0008] 针对现有技术中的上述技术问题,本发明提供了一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料及其制备方法,所述的这种用于甲醛气体检测的复合气敏材料及其制备方法要解决现有技术中检测甲醛气体的气敏材料灵敏度、工作温度高、选择性和稳定性不佳的技术问题。

[0009] 本发明提供了一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料,由二维片状金属氧化物与石墨烯量子点材料复合而成,所述二维片状金属氧化物占所述复合材料的质量百分含量为70%-99.99%,所述石墨烯量子点材料占所述复合材料的质量百分含量为0.01%-30%。

[0010] 进一步的,所述二维片状金属氧化物为氧化锌、氧化锡、氧化钨等具有半导体性质的氧化物;所述石墨烯量子点材料为本征石墨烯量子点、掺杂石墨烯量子点或经表面改性的石墨烯量子点。

[0011] 进一步的,所述二维片状金属氧化物的尺寸大小为0.5-100 μm ,厚度为5-100nm;所述石墨烯量子点材料的尺寸大小为2-50nm,厚度为0.6-10nm。

[0012] 本发明还提供了上述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备方法,包括如下步骤:

[0013] 1) 一个制备二维金属氧化物纳米片的步骤;

[0014] 2) 一个制备石墨烯量子点材料的步骤;

[0015] 3) 按照质量百分比称取二维片状金属氧化物和所述石墨烯量子点材料,将所述二维片状金属氧化物和所述石墨烯量子点材料按比例复合,所述的复合方法为水热法或者超声法;得到用于甲醛气体检测的复合气敏材料。

[0016] 进一步的,所述石墨烯量子点的制备方法为水热法或者化学剥离法。

[0017] 进一步的,所述金属氧化物的制备方法为化学气相沉积法、水热法或者模板牺牲法。

[0018] 进一步的,上述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备方法,按照质量百分比称取二维片状金属氧化物和所述石墨烯量子点材料,将所述金属氧化物和所述石墨烯量子点材料在液相中混合后搅拌5-10min;控制频率为300-400W进行超声4-6h;最后在60-80 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥,即得所述用于甲醛气体检测的复合气敏材料。

[0019] 本发明还提供了上述的一种用于甲醛气体检测的复合气敏材料在制备气敏传感器中的用途。

[0020] 具体的,上述的用于甲醛气体检测的复合气敏材料的制备过程如下:

[0021] 1) 以氯化锌为原料,配制浓度为0.2mol/L的氯化锌溶液;

[0022] 2) 以六亚甲基四胺为原料,配制浓度为0.2mol/L的六亚甲基四胺溶液;

[0023] 3) 将步骤1)的氯化锌溶液和步骤2)的六亚甲基四胺溶液按照体积比1:1均匀混合,置于60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中保温15-30min;

[0024] 4) 取等摩尔量的醋酸锌和六亚甲基四胺,配制成醋酸锌浓度为0.2-0.3mol/L的溶液;

[0025] 5) 将步骤3)的氯化锌溶液和步骤4)的醋酸锌溶液均匀混合,加入适量氨水,调节

溶液pH值为6-8;

[0026] 6) 将步骤5)的溶液转移至水热反应釜中,置于高温鼓风干燥箱中,95℃反应2h,自然冷却至室温;

[0027] 7) 将步骤6)得到的固体粉末离心洗涤3-6遍,60-80℃干燥8-12h,400-600℃煅烧1-2h,得到氧化锌纳米片。

[0028] 本发明还提供了一种气敏元件,包括一个半导体元件,在所述的半导体元件的表面均匀涂敷上述的用于甲醛气体检测的复合气敏材料。

[0029] 具体的,所述的半导体元件为氧化铝陶瓷管。

[0030] 具体的,上述气敏元件的制备方法,包括如下步骤:

[0031] 1) 以氯化锌为原料,配制浓度为0.2mol/L的氯化锌溶液;

[0032] 2) 以六亚甲基四胺为原料,配制浓度为0.2mol/L的六亚甲基四胺溶液;

[0033] 3) 将步骤1)的氯化锌溶液和步骤2)的六亚甲基四胺溶液按照体积比1:1均匀混合,置于60℃油浴中保温15-30min;

[0034] 4) 取等摩尔量的醋酸锌和六亚甲基四胺,配制成醋酸锌浓度为0.2-0.3mol/L的溶液;

[0035] 5) 将步骤3)的氯化锌溶液和步骤4)的醋酸锌溶液均匀混合,加入适量氨水,调节溶液pH值为6-8;

[0036] 6) 将步骤5)的溶液转移至水热反应釜中,置于高温鼓风干燥箱中,95℃反应2h,自然冷却至室温;

[0037] 7) 将步骤6)得到的固体粉末离心洗涤3-6遍,60-80℃干燥8-12h,400-600℃煅烧1-2h,得到氧化锌纳米片。

[0038] 8) 将步骤7)的氧化锌纳米片和石墨烯量子点材料按79%-99.99%:0.01%-30%的质量百分比在液相中混合后搅拌5-10min;控制频率为300-400W进行超声4-6h;最后在60-80℃温度下干燥,得到复合气敏材料。

[0039] 9) 将步骤8)的复合气敏材料加入乙醇调成糊状,均匀涂敷在半导体元件表面,获得气敏元件。

[0040] 进一步的,对气敏元件进行焊接、老化、封装,获得用于检测甲醛的气敏器件。

[0041] 本发明通过复合石墨烯量子点材料,有效提高金属氧化物对甲醛气体的选择性和灵敏度。

[0042] 本发明的气敏元件主要技术指标如下:

[0043] 1. 检测气体浓度:1ppm-100ppm;

[0044] 2. 元件工作温度:110-160℃;

[0045] 3. 检测灵敏度(Ra/Rg):100ppm甲醛灵敏度为210;

[0046] 4. 选择性:对100ppm乙醇、丙酮、氨气、苯的灵敏度均低于对甲醛的灵敏度;

[0047] 5. 元件响应时间:小于45s;

[0048] 6. 元件恢复时间:小于5s。

[0049] 本发明和已有技术相比,其技术进步是显著的。本发明制得的气敏元件对甲醛气体具有较高的灵敏度,且对干扰气体具有良好的选择性,另外还具有稳定性好、工作温度较低,制备工艺简单,经济实惠等优点,可应用于室内外的甲醛气体检测。

附图说明

[0050] 图1为本发明的氧化锌纳米片的X射线衍射图。

[0051] 图2为本发明的氧化锌纳米片的扫描电镜图。

[0052] 图3为以本发明方法制备的氧化锌纳米片复合石墨烯量子点及未复合的所制作的气敏元件对100ppm甲醛的响应恢复曲线。

[0053] 图4为复合20%石墨烯量子点和未复合石墨烯量子点所制作的气敏元件对100ppm甲醛的选择性比较图,由图可见,复合石墨烯量子点后氧化锌的灵敏度及选择性都有所提高。

[0054] 图5为复合不同比例的石墨烯量子点后所制作的气敏元件对100ppm甲醛的响应恢复曲线对比图,由图可见,复合石墨烯量子点后的气敏材料对甲醛的灵敏度均有所提高,20%石墨烯量子点和氧化锌纳米片复合性能最佳。

具体实施方式

[0055] 以下用实例对本发明作进一步说明,但不限于此。

[0056] 实施例1:

[0057] 本发明提供的复合气敏材料为金属氧化物与石墨烯量子点材料按质量百分比计算,即石墨烯量子点材料占复合物总质量百分比分别为5%,10%,20%,30%;

[0058] 所述的金属氧化物为氧化锌;

[0059] 所述的石墨烯量子点为氮掺杂石墨烯量子点;

[0060] 所述的氧化锌为规则的纳米片状结构,其尺寸大小为4-10 μm ,厚度为50-100nm;

[0061] 所述石墨烯量子点材料为圆形纳米片状结构,其尺寸大小为5-20nm,厚度为0.6-5nm。

[0062] 上述复合气敏材料的制备方法,具体包括如下步骤:

[0063] 1、采用水热法制备氧化锌纳米片

[0064] a.取4mmol氯化锌溶于20ml去离子水中,搅拌10min,使氯化锌在溶液中均匀分散;取4mmol六亚甲基四胺溶于20ml去离子水中,搅拌10min,使六亚甲基四胺完全溶解。将两溶液混合,置于60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中保温15min;

[0065] b.取8mmol醋酸锌和8mmol六亚甲基四胺溶于30ml去离子水中,搅拌15min,使醋酸锌在溶液中均匀分散,六亚甲基四胺完全溶解;

[0066] c.将步骤a与步骤b的两种溶液混合,加入适量氨水,调整溶液pH值为7;

[0067] d.将步骤c的溶液转移至100ml水热反应釜,置于高温鼓风干燥箱中95 $^{\circ}\text{C}$ 保温2h,自然冷却至室温,将得到的沉淀用水和乙醇离心洗涤6遍后,80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12h,500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧1h,得到氧化锌纳米片。

[0068] 2、以柠檬酸为碳源,尿素为氮源制备氮掺杂石墨烯量子点。

[0069] 3、复合气敏材料的制备

[0070] 将步骤1的氧化锌纳米片和步骤2的石墨烯量子点按石墨烯量子点占复合物总质量百分比为20%的比例混合加入去离子水中,搅拌10min,控制频率为400W,超声6h,然后控制温度80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2h,得到复合气敏材料,即石墨烯量子点/氧化锌复合气敏材料。

[0071] 进一步的,将复合材料加入乙醇制成浆料,将浆料均匀涂敷在氧化铝陶瓷管表面,制得气敏元件。

[0072] 进一步的,按旁热式半导体气敏元件制作工艺对气敏元件进行焊接、老化、封装、制得气敏器件。

[0073] 上述所得的氧化锌纳米片通过X射线衍射进行表征,参见图1。由图1可见,该氧化锌纳米片为纤锌矿结构。参见图2(a、b),为氧化锌纳米片的扫描电镜图。由图2可见,该氧化锌纳米片尺寸约为 $6\mu\text{m}$,厚度约为 90nm 。气敏性能通过静态配气法,在CGS-8气敏元件测试系统上进行气敏性能测试。参见图3,为氧化锌纳米片复合石墨烯量子点及未复合的所制作的气敏元件对 100ppm 甲醛的响应恢复曲线。由图3可见,气敏元件对 100ppm 甲醛气体具有较快的响应恢复和较高的灵敏度。参见图4,为复合20%石墨烯量子点和未复合石墨烯量子点所制作的气敏元件对 100ppm 甲醛的选择性比较图。由图4可见,复合20%石墨烯量子点的氧化锌对甲醛气体的灵敏度和选择性均有所提高。参见图5,为复合不同比例的石墨烯量子点后所制作的气敏元件对 100ppm 甲醛的响应恢复曲线对比图,由图5可见,复合石墨烯量子点后的氧化锌对甲醛的灵敏度均有所提高,复合20%石墨烯量子点的氧化锌纳米片性能最佳。

[0074] 综上所述,所得的氧化锌纳米片与石墨烯量子点的复合材料相较于纯的氧化锌材料对甲醛气体具有更高的灵敏度,对干扰气体具有更好的选择性,石墨烯量子点对甲醛气体检测具有良好的增敏作用。

[0075] 本发明的复合气敏材料仅以金属氧化物氧化锌和氮掺杂石墨烯量子点复合所得的材料为例,但并不限制其他金属氧化物和其他石墨烯量子点材料所得的复合气敏材料。

[0076] 实施例2:本实施例与实施例1基本相同,所不同的是:步骤3中石墨烯量子点占复合物总质量百分比为5%。

[0077] 实施例3:本实施例与实例1基本相同,所不同的是:步骤3中石墨烯量子点占复合物总质量百分比为10%。

[0078] 实施例4:本实施例与实例1基本相同,所不同的是:步骤3中石墨烯量子点占复合物总质量百分比为30%。

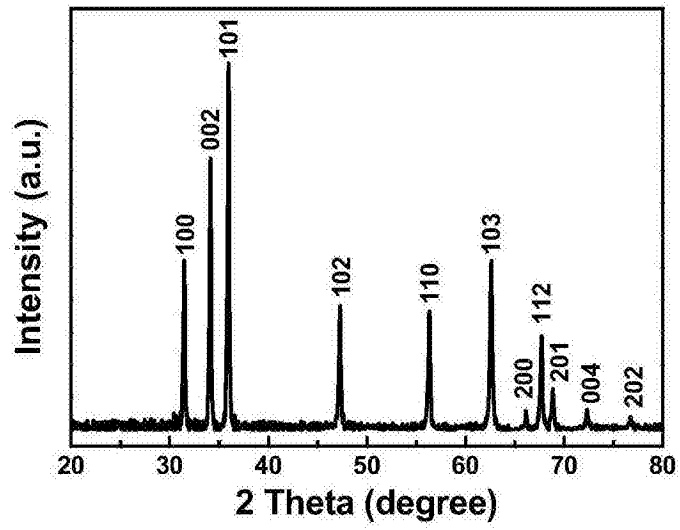
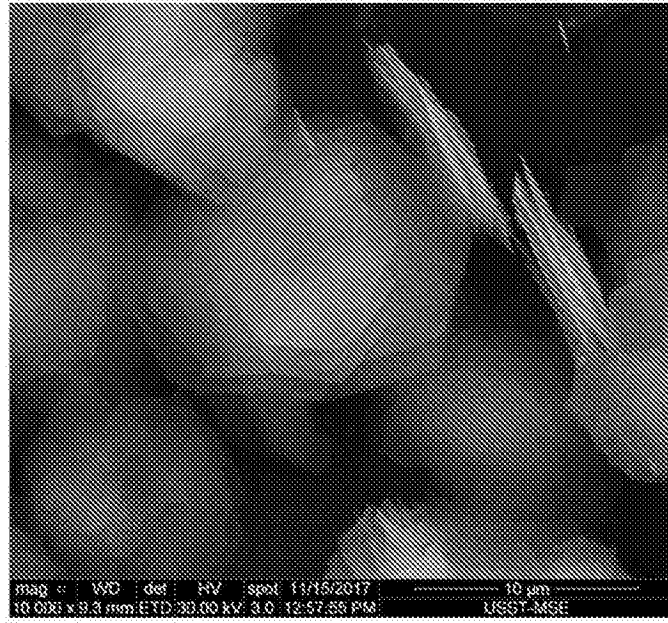
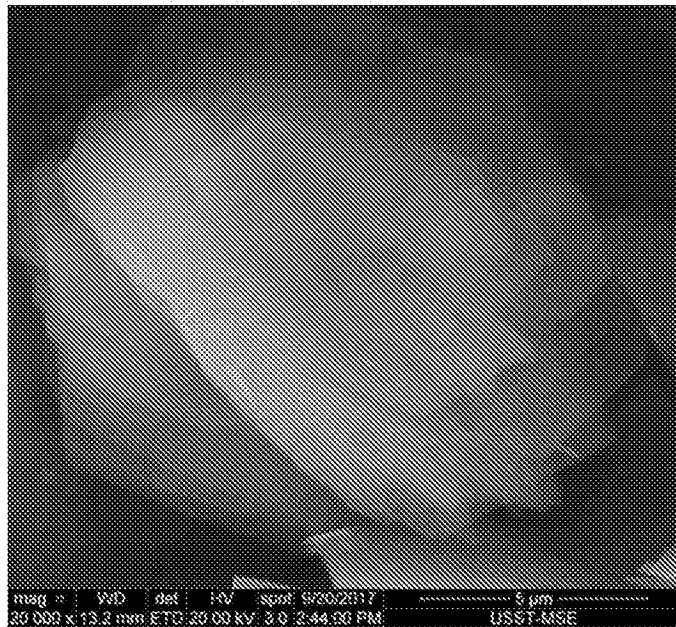


图1



a



b

图2

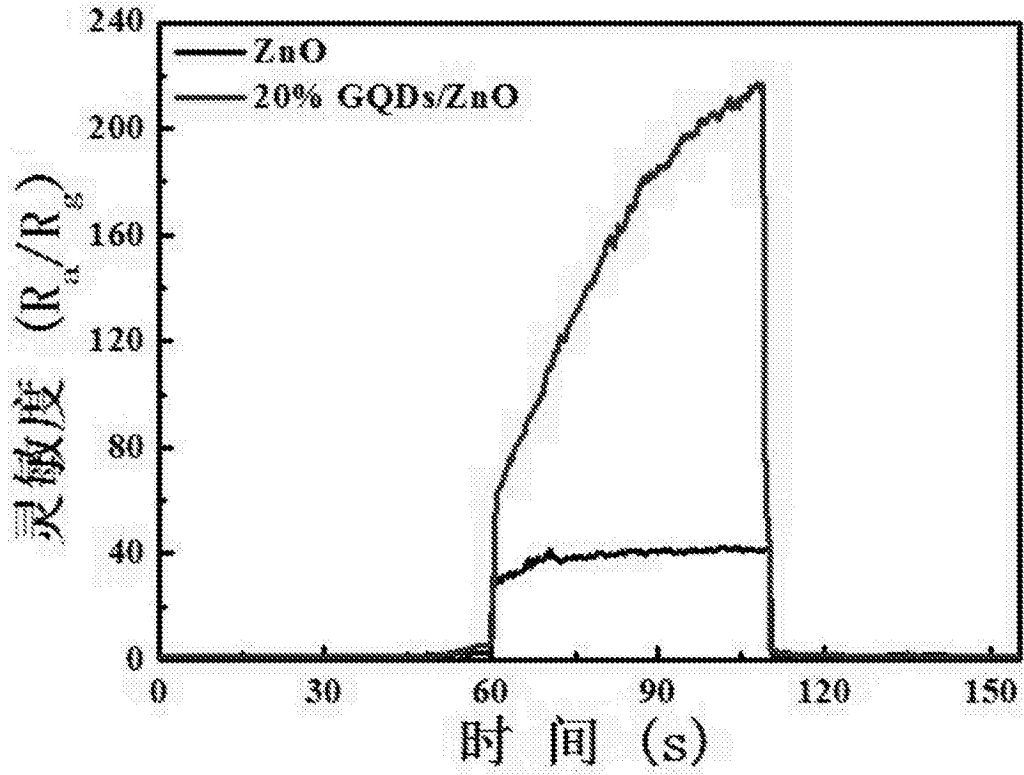


图3

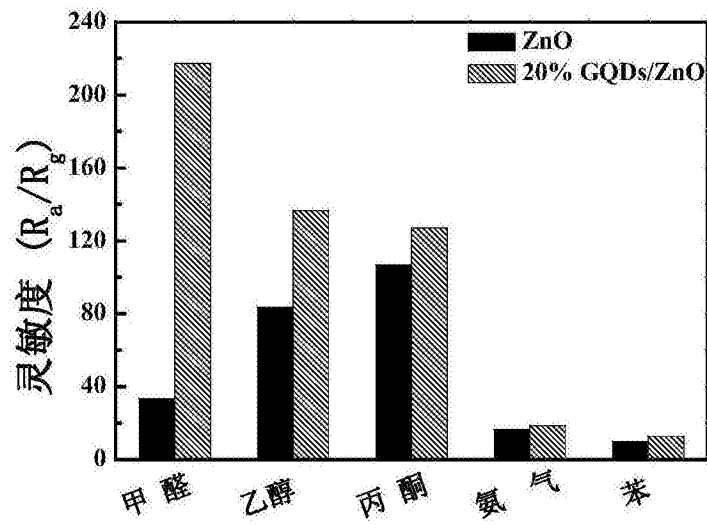


图4

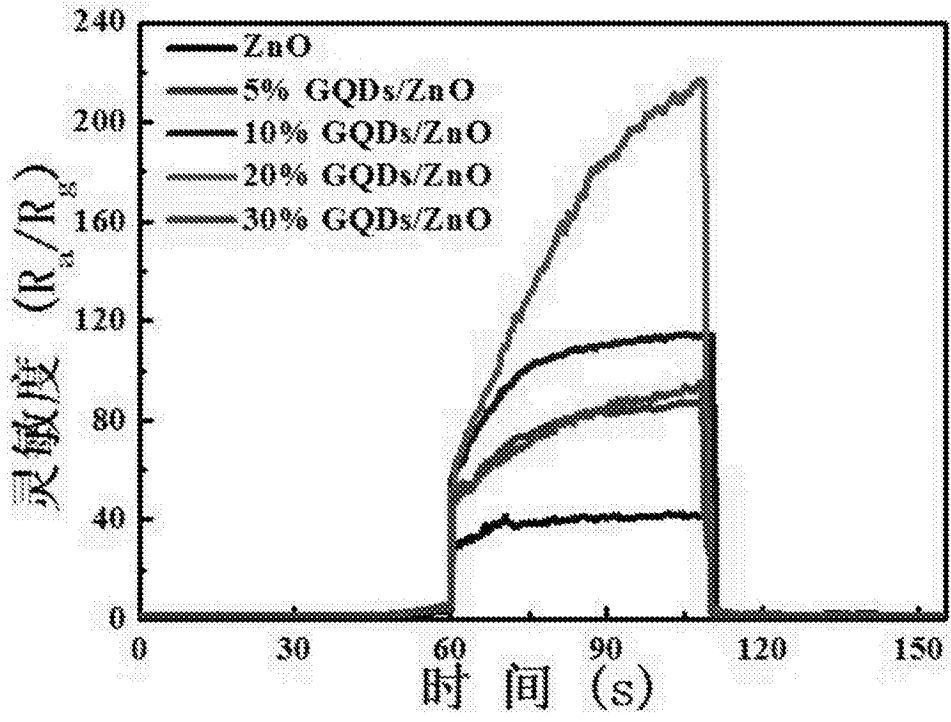


图5