



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105301061 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510609665. 7

(22) 申请日 2015. 09. 23

(71) 申请人 西南交通大学

地址 610031 四川省成都市二环路北一段
111 号西南交通大学科技处

(72) 发明人 杨维清 张磊 张海涛 靳龙
张彬彬

(74) 专利代理机构 成都信博专利代理有限责任
公司 51200

代理人 张澎

(51) Int. Cl.

G01N 27/12(2006. 01)

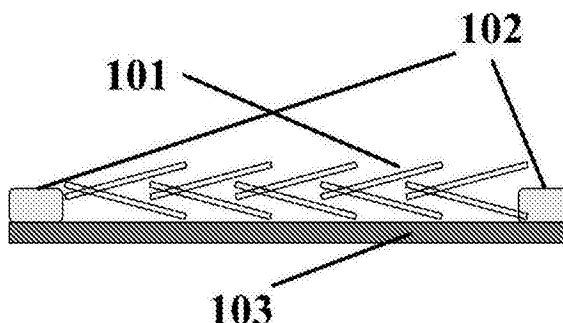
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带气敏传感器

(57) 摘要

本发明公开了一种自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带 H_2S 气敏传感器,其特征在於,所述气敏传感器所用核心 α - MoO_3 纳米带覆盖在石英基底上,石英基底的兩端敷设有铜电极;其中:网格状 α - MoO_3 纳米带具有制备过程中自组装形成的插指型纳米带结构,为 100 纳米的薄膜,铜电极为磁控溅射成膜均匀有良好的导电性的电极。本发明利用纳米带状的氧化钼不仅可以增强有效的接触面积,并通过对于 H_2S 的自组装性能能够倍增对于高毒性气体硫化氢检测的灵敏度的同时减少响应时间及恢复时间,不仅能够灵敏的检测出超低浓度 1ppm 的 H_2S 气体,同时在较低的气体浓度 100ppm 下对于 NH_3 , 甲醇, CO, 乙醇都有较好的灵敏度及表现出优异的选择性,对于人民的健康及现代工业中的可持续发展具有重要意义。



1. 一种自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带 H_2S 气敏传感器, 其特征在于, 所述气敏传感器所用核心 α - MoO_3 纳米带覆盖在石英基底上, 石英基底的两端敷设有铜电极; 其中, 网格状 α - MoO_3 纳米带具有制备过程中自组装形成的插指型纳米带结构, 为 100 纳米的薄膜, ;

铜电极为磁控溅射成膜均匀有良好的导电性的电极。

2. 根据权利要求 1 所述的自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器, 其特征在于, 所述网格状 α - MoO_3 纳米带是通过电子束气相沉积的方法获得。

3. 根据权利要求 1 所述的自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带 H_2S 气敏传感器, 其特征在于, 石英基底的两端沉积了厚度为 100 纳米铜膜电极层构成铜电极。

4. 根据权利要求 2 所述的自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带 H_2S 气敏传感器, 其特征在于, 包括网格状 α - MoO_3 纳米带通过电子气相沉积在石英基底; 铜电极通过磁控溅射在石英基底两端获得。

5. 根据权利要求 1 所述的自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带 H_2S 气敏传感器, 其特征在于, 所述的石英基底可被蓝宝石及硅基底替换。

一种自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带气敏传感器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种气敏传感器,涉及将危险或有毒气体硫化氢,氨气,一氧化碳,甲醛,乙醇等进行检测的超高灵敏度的 α - MoO_3 半导体气敏传感器。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,全球工业化的快速进行,人类对地球自然资源的消耗日益增加,对环境的污染也愈发严重。人类的生活生产活动中无时无刻不在向大气中排放各种易燃、易爆、有毒气体,如硫化氢、一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物、甲醛等等。这些气体造成的污染不仅对气候和工农业生产安全造成了极大的影响,更是严重危害着人类的健康。去年以来国内频发的大规模雾霾天气也在提醒着人们环境保护的刻不容缓。而对周围环境有害气体浓度变化进行有效监测并公开,也能让人们规避突发气体泄漏和污染事件,保护身体健康。气敏传感器是传感器技术的一个重要分支,能够感知环境中某种气体及其浓度的一种装置或器件,它能将与气体种类和浓度有关的信息转换成电信号,从而可以进行检测、监控、分析、报警。近年来,气敏传感器广泛应用于环境监测、防灾报警、化学化工等各个行业,也被列入国家高新技术发展的重点。目前的气体传感器无论在工艺上,还是在性能上,都不能满足社会发展的需求,所以研究与开发理想的气体传感器已成了当前重要的研究课题之一。

[0003] 众所周知,一定数量的 H_2S 气体就可能会对人们的身体健康及日常生活造成巨大的破坏,甚至当 H_2S 气体浓度超过 250ppm 时,其足以致死。美国政府及工业卫生协会就 H_2S 气体已制定了相应的安全标准:10ppm。目前,对于 H_2S 等有毒气体进行检测的气敏传感器主要为阻敏半导体型气敏传感器。如白守礼等人研究的用还原氧化石墨烯去修饰三氧化钼纳米带进而去检测 H_2S 气体,尽管改善后灵敏度提高很多,但相较于本发明的自组装三氧化钼纳米带略差,且本发明的气敏响应及回复时间相对其都相对优越。目前已经发明的 H_2S 气敏传感器存在适应范围窄,灵敏度低,响应及恢复时间过长等缺点,除此之外,一些 H_2S 气敏传感器甚至对气敏机理都缺乏详细而系统的理论调研。

发明内容

[0004] 鉴于现有技术的以上不足,本发明的目的是获得一种超高毒性 H_2S 气敏传感器,在极低 H_2S 气体浓度环境中将其快速而灵敏的检测出,并能在较短的时间内快速回复,为人们的健康及良好的生活环境保驾护航。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术措施是:

[0006] 一种自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带 H_2S 气敏传感器。所述气敏传感器所用核心 α - MoO_3 纳米带覆盖在石英基底上,石英基底的两端敷设有铜电极;其中,

[0007] 网格状 α - MoO_3 纳米带具有制备过程中自组装形成的插指型纳米带结构,为 100 纳米的薄膜,;

[0008] 铜电极(导电电极)为磁控溅射成膜均匀有良好的导电性的电极。

[0009] 在实际实施时，

[0010] 所述网格状 α - MoO_3 纳米带是通过电子束气相沉积的方法获得。

[0011] 所述铜电极由石英基底的两端沉积了厚度为 100 纳米铜膜电极层构成。

[0012] 所述的石英基底可被蓝宝石及硅基底替换使应用。

[0013] 与现有技术相比，本发明具有的有益效果是：

[0014] 本发明提供一种自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器，所述气敏传感器在 H_2S 气体浓度很低的情况下（低于 1ppm）都有很高的灵敏度，不仅如此，相对于之前已发明的气敏传感器长达几分钟的响应时间及恢复时间，本发明 10 秒左右的响应及恢复时间能够连续保障人们的身体健康及良好的生活环境。除此之外，3000 次的循环测试后气敏性能仍高达初始的 92%，更是表现出优异的稳定性。

[0015] 本发明的自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器结构简单，制备方法简单，性能卓越，可以灵敏检测超高毒性的 H_2S 气体。同时在较低的气体浓度 100ppm 下对于 NH_3 ，甲醇，CO，乙醇都有较好的灵敏度及表现出优异的选择性。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明实施例一和实施例二的自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器的结构示意图；

[0017] 图 2 为网格状 α - MoO_3 纳米带放大 5000 倍后的扫描电子显微镜照片；

[0018] 图 3 为网格状 α - MoO_3 纳米带放大 20000 倍后的扫描电子显微镜照片；

[0019] 图 4 为网格状 α - MoO_3 纳米带的：a) X 射线衍射图谱。b) 透射电子显微镜图谱。c) 高分辨率透射电子显微镜图谱。d) 区域透射电子显微镜图谱。

[0020] 图 5 为网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器气敏性能测量结果对比图：(a1-c1) 分别为测试温度为 300K, 450K, 600K 下对于浓度为 1-100ppm 超高毒性 H_2S 的响应阻值变化。(a2-c2) 分别为测试温度为 300K, 450K, 600K 下对于浓度为 1-100ppm 超高毒性 H_2S 的响应灵敏度变化。

[0021] 图 6 为网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器选择性能对比图：a) 在其他毒性气体中对于超高毒性气体 H_2S 的选择性，b) 稳定性及 c) 对于 1-100ppm 不同浓度超高毒性 H_2S 气体的响应恢复时间性能测量结果；

[0022] 通过附图所示，本发明的上述及其它目的、特征和优势将更加清晰。在全部附图中相同的附图标记指示相同的部分。并未刻意按实际尺寸等比例缩放绘制附图，重点在于示出本发明的主旨。

具体实施方式

[0023] 本发明涉及一种超高毒性 H_2S 气敏传感器，涉及将在极低 H_2S 气体浓度环境中将其快速而灵敏的检测出，并能在较短的时间内快速恢复为人们的健康及良好的生活环境保驾护航。依次包括上中下网格状 α - MoO_3 纳米带、铜电极和石英基底。所述气敏传感器，气敏半导体材料的表面吸附气体后，表面态及其电子占有情况发生变化，从而导致传感材料的电导率变化，这种变化就是产生气敏特性的根源。对于金属氧化物半导体气体传感器而言，气敏特性简单来说半导体化合物跟所接触的气体（氧化性或还原性）发生反应而导致电

阻值发生变化。本发明所述的自组装的三氧化钼纳米带,首先在空气中会吸收空气中的氧气分子,形成氧基团 (O^2, O, O^2), 通 H_2S 气体后, 结构规整的网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带能够与检测气体相互接触, 会使得部分受限电子返回导带, 因而预先吸收的氧基团数量降低, 进而使得 MoO_3 的电阻降低。结构规整的网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带能使得检测气体与传感器之间更好的接触, 从而有效的提高了气敏传感器的灵敏度。

[0024] 下面结合附图详细介绍本发明的实施例。

[0025] 实施例一:

[0026] 本实施例的自组装式网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器, 磁控溅射的铜薄膜层作为气敏传感器的导电电极, 网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带作为气敏传感器的核心气敏材料, 参见图 1, 单个所述气敏传感器制备在石英基底 102 上, 所述气敏传感器依次包括通过电子气相沉积的网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带 101 及磁控溅射在两端的导电电极 102, 其中, 所述导电电极 102 成膜均匀, 导电性优异; 所述网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带 101 结构规整, 排列整齐。在工作条件下, 结构规整的纳米结构能够有效的增加与检测气体的接触面积, 从而提高气敏传感器的灵敏度。

[0027] 本实施例中的导电电极, 可以采用导电性良好的易磁控溅射成膜材料 102, 基底 103 的材料, 可以采用无机非金属材料。基底层的材料可以采用石英, 硅片或蓝宝石。

[0028] 所用气敏半导体材料的纳米结构和纳米尺寸影响与待测气体的接触面积, 接触面积越大, 气敏传感器越灵敏。

[0029] 本发明的气敏传感器中, 影响气敏传感器灵敏度的主要参数是待测气体浓度。待测气体浓度越高与气敏材料的接触也越多, 气敏传感器的灵敏度也就越大。因此, 在相同的工作条件下, 较大的待测气体浓度可显著提高气敏传感器的灵敏度。

[0030] 本实施例的气敏传感器的检测的具体过程为: 在一个密封的腔体内, 气敏材料 101 在空气中会吸收空气中的氧气分子, 形成氧基团 (O^2, O, O^2), 通 H_2S 气体后, 结构规整的网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带 101 能够与检测气体相互接触, 会使得部分受限电子返回导带, 因而预先吸收的氧基团数量降低, 进而使得 MoO_3 的电阻降低后通过导电电极 102 被检测。

[0031] 本实施例中, 导电电极层 102 可以采用具有导电性良好易磁控溅射成膜材料, 本实施例中的感应电极层 102 也是采用具有良好导电性和易磁控溅射成膜的铜金属材料。基底采用具有耐腐蚀半导体材料。在气敏传感器的实际组装过程中, 导电电极 102 镀在生长了网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带 101 的基底 103 的两端。

[0032] 实施例二:

[0033] 本实施例中, 自组装式网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器的结构与实施例一中相同, 在这里不再复述。与实施例一的区别在于, 提高了气敏传感器工作温度

[0034] 工作温度的提高, 可使得待检测气体的在腔体内更剧烈地做无规则运动, 同时也有效地提高了网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带的表面活性, 因此, 提高器件的工作温度能够提高本发明的气敏传感器的灵敏度。

[0035] 以铜为导电电极材料, 基底选用石英材料, 具体介绍本实施例的自组装式网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器的制备过程。

[0036] 参见图 1, 将刚玉管作为整个气敏传感器的测试腔体; 首先通过电子束气相沉积的方法将网格状 $\alpha-MoO_3$ 纳米带 101 沉积在石英基底 103 上面, 然后在通过磁控溅射将均

匀导电铜膜 102 溅射在石英基底 103 的两端形成导电电极

[0037] 气敏传感器的工作温度对气敏性能有较大的影响,一般认为,经过工作温度的增加,可使得待检测气体的在腔体内更剧烈地做无规则运动,同时也有效地提高了网格状 α - MoO_3 纳米带的表面活性,参见图 5,在 300K, 450K, 600K 的测试条件下发现:测试温度有效的提高了本气敏传感器对于超高毒性 H_2S 气体的响应及检测的灵敏度得到有效的提升,以 450K 尤为明显。

[0038] 实施例三:

[0039] 本实施例中,在相同的工作温度及待测气体浓度的条件下,对自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器进行了关于 H_2S , NH_3 , CO , 甲醇及乙醇的测量,结果如图 6 所示,图 6(a) 为自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器关于 H_2S , NH_3 , CO , 甲醇及乙醇的关于不同气体的灵敏度的测量,从实验结果可以看到,自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器对于不同毒性气体的灵敏度是不相同的, H_2S 的灵敏度远高于其他毒性气体,对于超高毒性 H_2S 有着及其优秀的选择性,因此在混合毒性气体中也能迅速检测出 H_2S 。同时,图 6(b) 为为自组装式网格状 α - MoO_3 纳米带关于超高毒性 H_2S 气敏传感器关于 H_2S 气体检测稳定性的表征,由此可看出即使循环工作 3000 次后本发明的气敏传感器的灵敏度仍达到初始值的 92%,有非常优异的工作稳定性。图 6(c) 为本发明对于 1-100 不同浓度超高毒性 H_2S 气体的响应及回复时间,本发明对于极低浓度 1ppm 的 H_2S 气体都能做出迅速的响应和回复,为快速响应和持续循环工作做出了保障。

[0040] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围情况下,都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均仍属于本发明技术方案保护的范围内。

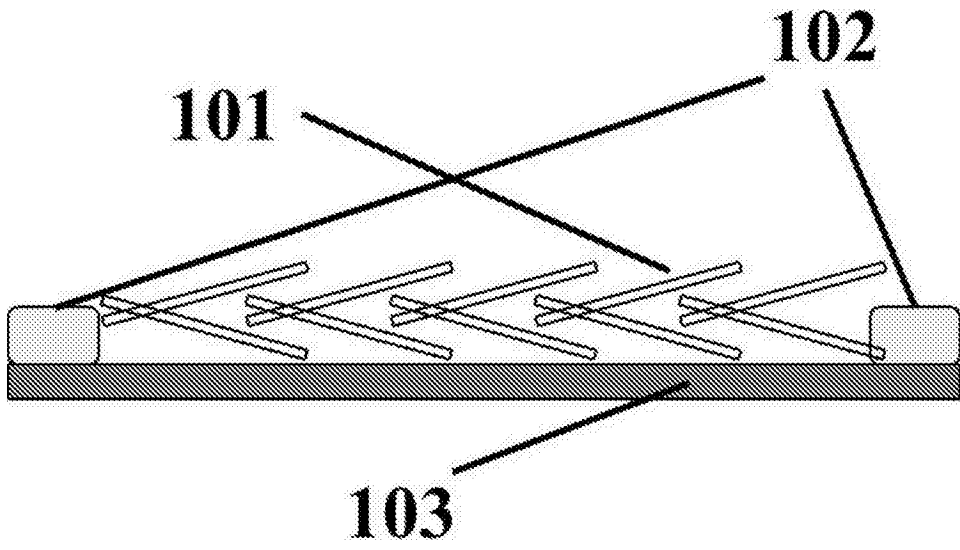


图 1

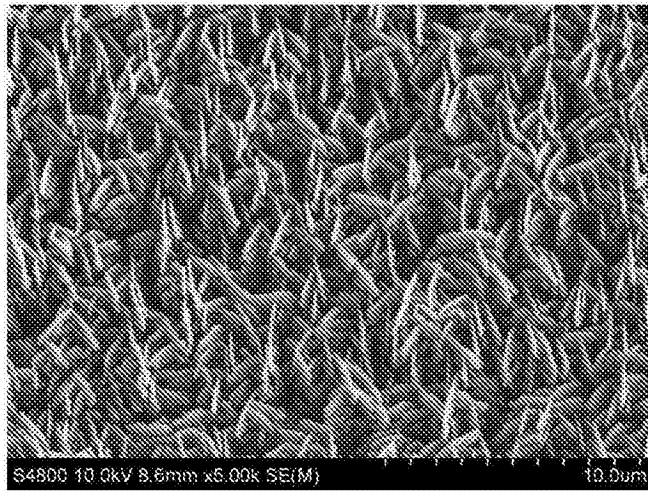


图 2

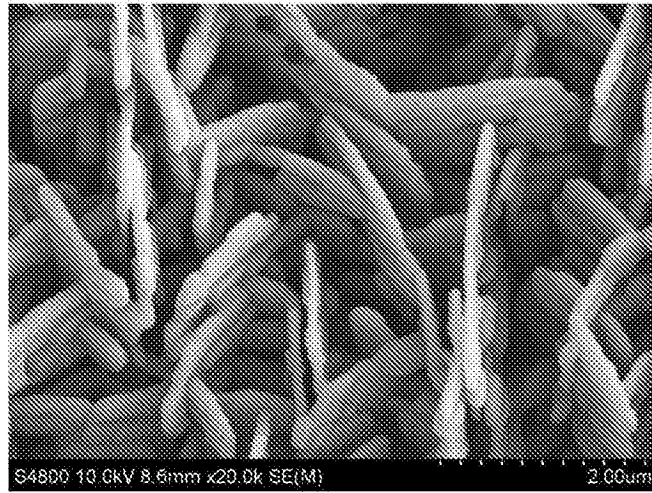


图 3

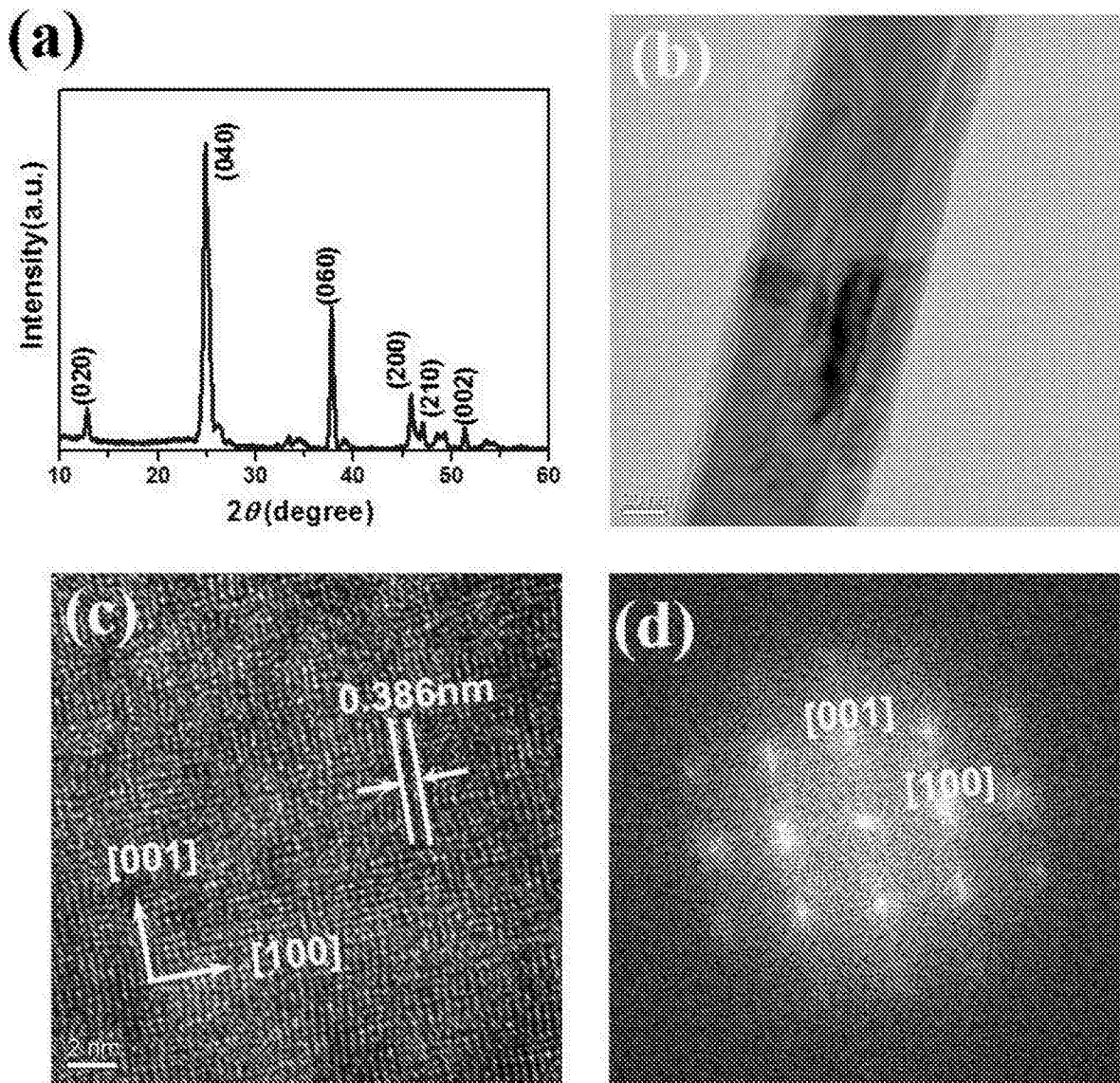


图 4

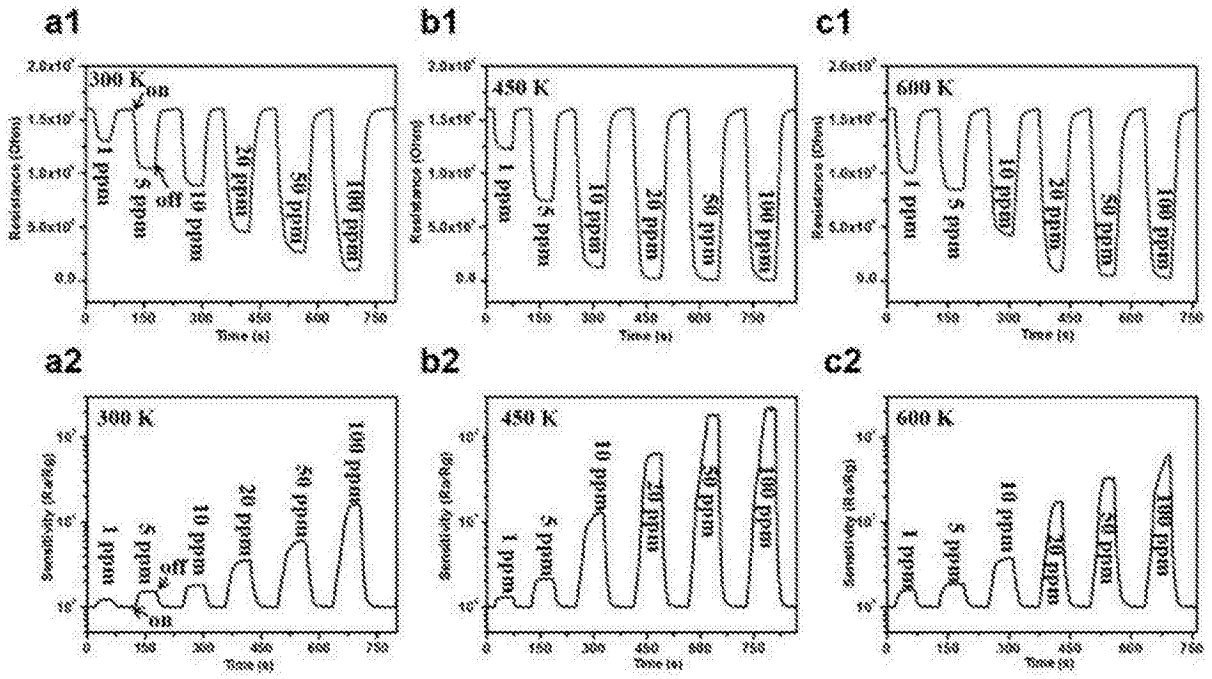


图 5

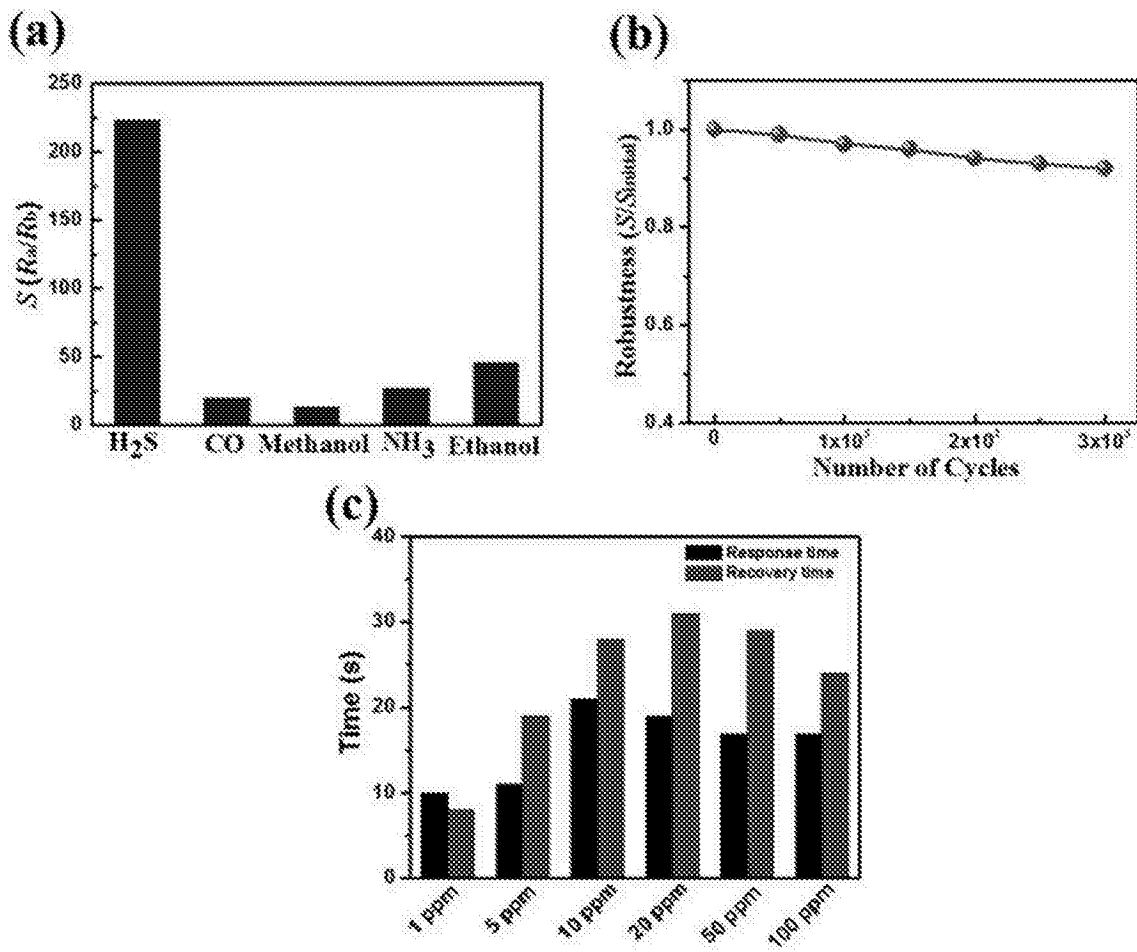


图 6