



以 WO₃ 为基材的 Cr₂O₃ 或 NiO 的多孔薄膜材料的制备方法及其制备气敏传感器的方法

CN 102248737 B

摘要

本发明涉及以 WO₃ 为基材的 Cr₂O₃ 或 Ni 的多孔薄膜材料的制备方法及其制备气敏传感器的方法。原料采用化学纯的钨酸 H₂WO₄ 和分析纯的 Cr(NO₃)₃·9H₂O 或 Ni(NO₃)₂·6H₂O; 以 2mol/L 柠檬酸为络合剂、30% 双氧水(H₂O₂)为分散剂、尿素为造孔剂制备 WO₃-Cr₂O₃ 或 WO₃-NiO 溶胶材料。通过溶胶-凝胶法制备的多孔薄膜型气敏传感器, 具有选择性好, 灵敏度高, 响应-恢复时间快, 稳定性好等特点。本发明可实现对低浓度特定气体的灵敏检测, 特别适合在呼吸检测, 食品质量检测, 环境检测等领域, 研究与应用价值显著, 而且具有能耗与成本低、体积小、操作简单等特点。

说明

以 WO₃ 为基材的 Cr₂O₃ 或 NiO 的多孔薄膜材料的制备方法及其制备气敏传感器的方法

技术领域

本发明属于半导体气体敏感材料工程领域, 涉及 WO₃ 基半导体多孔薄膜材料及此材料传感器的制备方法。具体的是以 WO₃ 为基材的 Cr₂O₃ 或 NiO 的多孔薄膜材料的制备方法及其制备气敏传感器的方法。

背景技术

随着社会的发展和人民生活水平的提高, 在日常生活和工业生产中人们越来越多的需要去探测各种可能接触的气体。例如在工业及公共安全领域中, 通过丙酮气敏传感器监测环境中丙酮气体的泄漏, 可对有可能造成的安全和人身健康方面的重大危害做出报警; 在呼吸诊疗中, 通过检测人体呼出气体中的丙酮浓度, 可以判断是否患有 I 型糖尿病。在酒后驾驶检测中, 通过对驾驶员呼出气体中的乙醇浓度进行检测, 可以实时判断驾驶员是否酒后驾车。在口臭检测中, 通过检测人体呼出气体中 H₂S 气体的浓度, 可以方便快捷的检测出是否患有口臭。

此前对微量气体进行定量检测的方法主要有气相或液相色谱法、固体电解质法、分光光度计法、石英晶体微量秤法、声表面波器件(SAW)、光寻址电位传感器(LAPS)法和光纤传感器法等。但是这些方法检测成本昂贵, 传感器的制备方法复杂。

近年来, 随着研究的深入, 人们应用新材料、新工艺研究开发了许多新的传感器。目前, 氧化物半导体气体传感器正逐渐成为人们关注的焦点。其优异的性能不仅取决于材料的化学组成, 更取决于材料的微观结构和制备工艺。其中以 WO₃ 为基的半导体敏感材料, 通



过选择不同的掺杂物以及制备方法等,更是具有优异的性能,在许多领域中得到了广泛的应用。

发明内容

本发明提供了一种制备以 WO_3 为基材的 Cr_2O_3 或 NiO 的多孔薄膜材料和以此材料制备气敏传感器的方法。本发明通过溶胶-凝胶方法先将 $WO_3-Cr_2O_3$ 或 WO_3-NiO 敏感材料的原料制成溶胶,采用浸渍工艺方法形成多孔薄膜型敏感材料,然后制成旁热式半导体传感器,以实现对待测特定气体的灵敏检测。本发明的气敏传感器具有选择性好、灵敏度高、响应-恢复时间快、稳定性好等特点,解决了当前气体传感器选择性差、灵敏度低的问题,大大扩展了此类气敏传感器在各领域中的应用。

本发明的技术是这样实现的:

一种以 WO_3 为基材的 Cr_2O_3 或 NiO 的多孔薄膜材料的制备方法,步骤如下:

- a)原料采用化学纯的钨酸 H_2WO_4 和分析纯的 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 或 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 以 2mol/L 柠檬酸为络合剂、30%双氧水(H_2O_2)为分散剂、尿素为造孔剂;在 50mL 的烧杯中,称取 3.7479g (0.015mol) H_2WO_4 以及 0.5g 尿素置于烧杯中,称取摩尔百分比为 0.1-10% 的 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 或 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 置于不同的烧杯中,并加入 12.5mL 去离子水和 20mL H_2O_2 ; 搅拌后超声分散,得到 $WO_3-Cr_2O_3$ 或 WO_3-NiO 溶液;
- b)在不断搅拌下,向上述 $WO_3-Cr_2O_3$ 或 WO_3-NiO 溶液中逐滴加入 2mol/L 柠檬酸 5-10mL,再逐滴加入 3mol/L 氨水调节 pH 值为 3-5,以保证溶胶的稳定性;之后将混合溶液置于加热环境中,温度控制在 70-100(°C),并不断用搅拌器搅拌,充分混合均匀,得到 $WO_3-Cr_2O_3$ 或 WO_3-NiO 溶胶材料。
- c)采用浸渍提拉的涂覆方法,将 $WO_3-Cr_2O_3$ 或 WO_3-NiO 溶胶材料涂覆到印有电极的 Al_2O_3 陶瓷管上,进行 150-200(°C)下干燥,重复上述步骤 3-6 次;
- d)将陶瓷管放入烧结炉中烧结,升温到 500° C -700° C 热处理 1-2 小时。冷却后获得多孔薄膜材料。

采用多孔薄膜材料的制备气敏传感器的方法,步骤如下:

- a)对 $WO_3-Cr_2O_3$ 多孔薄膜或 WO_3-NiO 多孔薄膜材料,采用烧结后再升温到 500°C -700° C 处理 1-2 小时。对 $WO_3-Cr_2O_3$ 多孔薄膜,采用此温度下从炉中取出至空气中急速冷却的方式处理多孔薄膜;对 WO_3-NiO 薄膜,采用以 2° C /分钟速度控制降温至 200° C 缓慢冷却的方式处理涂覆的多孔薄膜;
- b)将获得的陶瓷管焊接在基座上后,并在管中穿上镍铬丝加热丝,获得 $WO_3-Cr_2O_3$ 或 TO_3-NiO 薄膜型传感器。



采用本发明以 WO_3 为基材的 Cr_2O_3 或 NiO 为敏感材料, 通过溶胶-凝胶法制备的多孔薄膜型气敏传感器, 具有选择性好, 灵敏度高, 响应-恢复时间快, 稳定性好等特点。本发明可实现对低浓度特定气体的灵敏检测, 特别适合在呼吸检测, 食品质量检测, 环境检测等领域, 研究与应用价值显著, 能且具有能耗与成本低、体积小、操作简单等特点。

具体实施方式

实施例 1:

(1) 在 50mL 的烧杯中, 称取 3.7479g 粉末原料 H_2WO_4 , 放入烧杯中, 加入 12.5mL 蒸馏水溶解, 混合均匀; 称取 0.006g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5g 粉末原料尿素, 放入上述烧杯中, 加入 20mL 30% H_2O_2 溶液, 混合均匀后超声分散, 得到 WO_3 基混合溶液。

(2) 在磁力搅拌下, 向 WO_3 基混合溶液中逐滴加入 2mol/L 柠檬酸 6mL, 并加入 3mol/L 氨水调节 pH 值为 3, 以保证溶胶的稳定性。之后将混合溶液置于加热环境中, 温度控制在 70°C , 通过磁力搅拌器搅拌 2 小时, 充分混合均匀, 得到 Cr_2O_3 掺杂量为 0.1 % 的均匀稳定的 WO_3 基前驱体溶胶。

(3) 将长约 4mm、内外直径分别约为 0.8mm、1.2mm, 两端带有 Au 电极和 Pt 丝引线的 Al_2O_3 陶瓷管超声清洗、烘干。然后浸入上述前驱体溶胶中, 以缓慢的速度将其垂直提拉出液面, 获得溶胶薄膜, 然后在 150°C 下干燥。重复上述步骤 3 次后, 获得凝胶膜。

(4) 将陶瓷管放入烧结炉中烧结, 以缓慢的速度升温, 在 600°C 热处理 1 小时。烧结后, 采用再升温至此温度保温 1 小时, 后从炉中取出至空气中急速冷却的方式处理多孔薄膜, 获得 WO_3 基传感器薄膜。制备的 WO_3 - Cr_2O_3 多孔薄膜材料的 SEM 表面形貌如图 2 所示。

(5) 将 WO_3 基薄膜连同基片焊接在传感器的底座中, 经老化处理, 形成薄膜型旁热式传感器, 进行气敏特性的测试。在 5V 工作电压下, 该实施例制备的传感器对 20ppm 乙醇的灵敏度为 2.08。

实施例 2:

制备工艺步骤与实施例 1 相同, 所不同的是在上述(I)中将称取 0.006g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 改为称取 0.3g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中; 在上述(2)中向 WO_3 基混合溶液中逐滴加入 2mol/L 柠檬酸 5mL, 并加入 3mol/L 氨水调节 pH 值为 4, 将混合溶液置于加热环境中, 温度控制在 80°C , 最后得到 Cr_2O_3 掺杂量为 5% 的均匀稳定的 WO_3 基前驱体溶胶; 在上述(3)中将陶瓷管在 170°C 下干燥, 并重复上述步骤 4 次; 在上述(4)中将干燥后的薄膜在 500°C 热处理 1.5 小时, 烧结后, 采用再升温至此温度保温 1.5 小时; 在上述(5)中待测气体为丙酮, 灵敏度为 8.91。

实施例 3:

制备工艺步骤与实施例 1 相同, 所不同的是在上述(I)中将称取 0.006g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 改为称取 0.6g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中; 在上述(2)中向 WO_3 基混合溶液中逐滴加入 2mol/L 柠檬酸 10mL, 并加入 3mol/L 氨水调节 pH 值为 5, 将混合溶



液置于加热环境中, 温度控制在 100°C , 最后得到 Cr_2O_3 掺杂量为 10% 的均匀稳定的 WO_3 基前驱体溶胶; 在上述(3)中将陶瓷管在 200°C 下干燥, 并重复上述步骤 6 次; 在上述(4)中将干燥后的薄膜在 700°C 热处理 2 小时, 烧结后, 采用再升温至此温度保温 2 小时。在上述

(5)中待测气体为氨气, 灵敏度为 1.27。

实施例 4:

制备工艺步骤与实施例 1 相同, 所不同的是在上述(I)中将称取 0.006g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 改为称取 0.0044g 粉末原料 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中, 最后得到 NiO 掺杂量为 0.1 % 的均匀稳定的 WO_3 基前驱体溶胶; 在上述(4)中将烧结后薄膜再升温至烧结温度并保温后, 采用以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 速度控制降温至 200°C 缓慢冷却的方式处理涂覆的多孔薄膜; 制备的 $\text{WO}_3\text{-NiO}$ 多孔薄膜材料的 SEM 表面形貌如图 3 所示; 在上述(5)中待测气体为乙醇, 灵敏度为 1.67。

实施例 5:

制备工艺步骤与实施例 2 相同, 所不同的是在上述(I)中将称取 0.3g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 改为称取 0.0436g 粉末原料 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中, 最后得到 NiO 掺杂量为 1 % 的均匀稳定的 WO_3 基前驱体溶胶; 在上述(4)中将烧结后薄膜再升温至烧结温度并保温后, 采用以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 速度控制降温至 200°C 缓慢冷却的方式处理涂覆的多孔薄膜; 在上述(5)中待测气体为丙酮, 灵敏度为 5.83。

实施例 6:

制备工艺步骤与实施例 3 相同, 所不同的是在上述(I)中将称取 0.6g 粉末原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 改为称取 0.4362g 粉末原料 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中, 最后得到 NiO 掺杂量为 10% 的均匀稳定的 WO_3 基前驱体溶胶; 在上述(4)中将烧结后薄膜再升温至烧结温度并保温后, 采用以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 速度控制降温至 200°C 缓慢冷却的方式处理涂覆的多孔薄膜; 在上述(5)中待测气体为氨气, 灵敏度为 1.10。

注:灵敏度(S)定义为传感器在空气气氛中的电阻值 R_a 与在待测气体气氛中的电阻值 R_g 之比。

本发明公开和提出的所有材料、方法和制备技术, 本领域技术人员可通过借鉴本文内容, 适当改变原料和工艺路线等环节实现, 尽管本发明的方法和制备技术已通过较佳实施例子进行了描述, 相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和技术路线进行改动或重新组合, 来实现最终结果。特别需要指出的是, 所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的, 他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。