



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114609198 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(21) 申请号 202210521296.6

(22) 申请日 2022.05.13

(71) 申请人 兰州大学

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水南路222号

(72) 发明人 王妍蓉 吴正昆 谢二庆 冒立海 高文政

(74) 专利代理机构 兰州泽一知识产权代理有限公司 62207

专利代理师 周春雷

(51) Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01)

C01G 19/02 (2006.01)

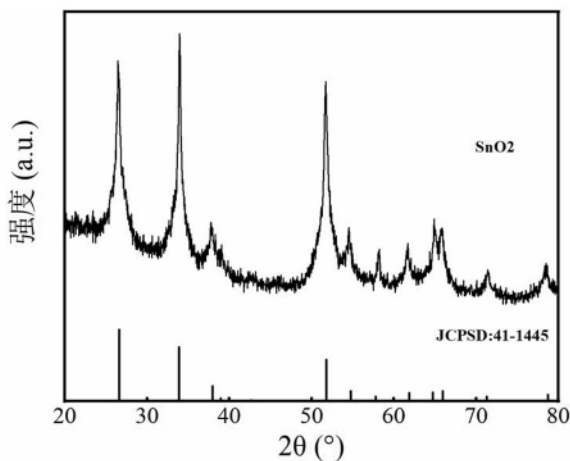
权利要求书2页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料及其制备方法、应用

(57) 摘要

本发明公开一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料及其制备方法、应用,是将锡盐和氢氧化钠溶于去离子水和无水乙醇的混合溶液中,加入PVP模板剂,室温搅拌后水热反应得到氧化锡微球,将氧化锡微球、钨盐和尿素加入到去离子水中,室温搅拌后加入贵金属化合物溶液水热反应后烘干,再在300°C-800°C下退火1-5h随炉冷却即制得基于金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。本发明材料具有良好结晶度,形貌为直径在1 μm-2 μm的球形颗粒。本发明制备方法简单,成本低廉,易批量化生产,制备方法节能环保。制得的材料制备得到的氧化锡基氢气传感器件用于对氢气的检测具有灵敏度高、选择性好,响应恢复时间短、检测下限低的优点。



1. 一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 将氢氧化钠和锡盐溶于去离子水和无水乙醇的混合溶液中或去离子水中,加入PVP模板剂,室温搅拌后水热反应得到氧化锡微球,其中水热反应温度为100-250℃,时间为10-20h;

(2) 将步骤(1)中的氧化锡微球与钷盐和尿素加入到去离子水中,室温搅拌后与贵金属化合物溶液在水热釜内胆中水热反应,其中水热反应温度为80-120℃,时间为5-20分钟,反应结束后静置、离心、洗涤,置于烘箱中烘干得到氧化锡基产物;

(3) 将步骤(2)所得氧化锡基产物在300℃-800℃下退火1-5h,热处理结束后随炉冷却即制得基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

2. 根据权利要求1所述的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,其特征在于:所述锡盐选自五水合四氯化锡、二水合氯化亚锡、硫酸亚锡中的一种。

3. 根据权利要求1或2所述的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的去离子水和无水乙醇的混合体积比为1:1;所述氢氧化钠按照质量体积比0.01-0.05g/mL加入,所述锡盐按照锡元素与钠元素摩尔比0.1664:1加入。

4. 根据权利要求3所述的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的PVP模板剂的相对分子质量为10000-130000,所述PVP模板剂按照0.01-1g:40mL加入去离子水和无水乙醇的混合溶液中或去离子水中。

5. 根据权利要求1或4所述的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,其特征在于:所述钷盐选自硝酸钷、硝酸钷水合物、六水合氯化钷、碳酸钷中的一种;所述贵金属化合物溶液为氯金酸溶液、铂氯酸溶液、氯钼酸溶液、硝酸银溶液中的一种。

6. 根据权利要求5所述的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中氧化锡微球、钷盐、尿素按照摩尔之比1:0.7:2.1加入到30mL去离子水中;所述贵金属化合物溶液中贵金属离子的浓度0.05-0.1mol/mL,所述贵金属化合物溶液按照体积比1-32mL:30mL加入去离子水中。

7. 根据上述任一权利要求所述的制备方法得到的基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

8. 根据权利要求7所述的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料在氢气传感器中的应用。

9. 使用根据权利要求7所述的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器,其特征在于:工作温度为200-250℃,对氢气浓度的检测下限值为3.6ppb,响应时间为1s-5s,恢复时间为5s-10s。

10. 根据权利要求9所述的氢气传感器的制作方法,其特征在于步骤如下:

(1) 混合浆制备:将0.1g基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料研磨10-30min,滴加2mL乙醇搅拌充分混合形成混合浆;

(2) 陶瓷管涂覆: 将混合浆涂覆至具有Au电极的 Al_2O_3 陶瓷管外壁, 80-100°C烘干得到氢气传感器件。

一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明属于金属氧化物半导体气体传感器材料技术领域,具体涉及基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 随着现代社会对能源结构的多元化追求和传统化石燃料的有限性及其带来的温室效应和环保问题,使得清洁能源成为研究热门。氢气作为一种储量丰富、可再生、无污染的能源形式,是目前最具发展前景的二次能源。然而氢气作为一种扩散速率高、点火能量低、爆炸极限广、无色无味的气体,一旦泄露爆炸将产生严重后果。因此,开发一种具有高灵敏度,快速响应时间的氢传感器对于检测生产、储存、运输和实际应用中的氢泄漏至关重要。金属氧化物半导体气敏传感器由于具有稳定性高、操作方便、体积小、成本低廉、响应时间和恢复时间短等优点,而在氢气的检测中占据重要地位。一般而言,二氧化锡的氢气传感机制是由于氢气与二氧化锡表面吸附的氧气发生氧化还原反应,从而导致二氧化锡的电阻发生变化。而二氧化锡的气体传感器通过贵金属的掺杂,有机材料的负载等操作可以起到气体吸附的催化剂或表面位点的作用,提高了表面吸附作用,从而改善了传感器的传感性能。现有传统的氢气传感器稳定性较差、制备工艺复杂、成本较高、响应时间和恢复时间较长,对氢气的选择性差的问题,满足不了现代工业的需要。因此开发一种材料新颖,灵敏度高、反应快,选择性高,检测下限低的氢气传感器拥有重要意义。而具有贵金属和稀土元素修饰、掺杂的氧化锡基气体传感器为进一步改善氢气检测性能,避免氢气泄漏产生的安全事故提供了可能。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中的缺点而提供一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,本发明的合成方法简单、成本低廉、所用溶剂对环境友好、绿色环保,适合大规模生产。

[0004] 本发明另一目的是提供基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料在氢气传感器中的应用。

[0005] 本发明还有一目的是提供使用基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器及其制作方法,本发明对氢气的检测具有灵敏度高、选择性好,响应恢复时间短、检测下限低的优点。

[0006] 本发明通过以下技术手段解决上述技术问题:

一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,其特征在于具体步骤如下:

(1)将氢氧化钠和锡盐溶于去离子水和无水乙醇的混合溶液中去离子水中,加入PVP模板剂,室温搅拌后水热反应得到氧化锡微球,其中水热反应温度为100-250℃,时间

为10-20h;

(2)将步骤(1)中的氧化锡微球与钪盐和尿素加入到去离子水中,室温搅拌后与贵金属化合物溶液在水热釜内胆中水热反应,其中水热反应温度为80-120℃,时间为5-20分钟,反应结束后静置、离心、洗涤,置于烘箱中烘干得到氧化锡基产物;

(3)将步骤(2)所得氧化锡基产物在300℃-800℃下退火1-5h,热处理结束后随炉冷却即制得基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

[0007] 所述锡盐选自五水合四氯化锡、二水合氯化亚锡、硫酸亚锡中的一种。

[0008] 所述步骤(1)中的去离子水和无水乙醇的混合体积比为1:1;所述氢氧化钠按照质量体积比0.01-0.05g/mL加入,所述锡盐按照锡元素与钠元素摩尔比0.1664:1加入。

[0009] 所述步骤(1)中的PVP模板剂的相对分子质量为10000-1300000,所述PVP模板剂按照0.01-1g:40mL加入去离子水和无水乙醇的混合溶液中或去离子水中。

[0010] 所述钪盐选自硝酸钪、硝酸钪水合物、六水合氯化钪、碳酸钪中的一种;所述贵金属化合物溶液为氯金酸溶液、铂氯酸溶液、氯钼酸溶液、硝酸银溶液中的一种。

[0011] 所述步骤(2)中氧化锡微球、钪盐、尿素按照摩尔之比1:0.7:2.1加入到30mL去离子水中;所述贵金属化合物溶液中贵金属离子的浓度0.05-0.1mol/mL,所述贵金属化合物溶液按照体积比1-32mL:30mL加入去离子水中。

[0012] 上述制备方法得到的基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

[0013] 上述基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料在氢气传感器中的应用。

[0014] 使用基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器,其工作温度为200-250℃,对氢气浓度的检测下限值为3.6ppb,响应时间为1s-5s,恢复时间为5s-10s。

[0015] 上述氢气传感器的制作方法,步骤如下:

(1)混合浆制备:将0.1g基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料研磨10-30min,滴加2mL乙醇搅拌充分混合形成混合浆;

(2)陶瓷管涂覆:将混合浆涂覆至具有Au电极的Al₂O₃陶瓷管外壁,80-100℃烘干得到氢气传感器件。

[0016] 对本发明的一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器在老化稳定后进行氢气敏感性能测试。测试方法如下:测试气体前在空气环境下保持一段时间,测试时将待测气体通过注射器注入测试舱内。在200-250℃测试温度下,气敏元件在空气中稳定的阻值即为初始电阻,与待测气体接触后,气敏元件阻值发生改变,响应完全后,将气敏元件放置在空气中进行脱附,阻值恢复到初始状态,气敏元件与气体的响应灵敏度通过阻值的变化进行计算。本发明中灵敏度(S)计算公式为 $S=R_a/R_g$,其中R_a为在一定工作温度下,气敏元件在空气中稳定的电阻值,R_g为在一定工作温度下,气敏元件在一定浓度测试气体中的电阻值。

[0017] 本发明的有益效果:1、本发明中基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料中掺杂钪元素来提高氢气传感性能为首次出现,钪元素、贵金属与氧化锡之间形成异质结构,促进了电子转移,从而提高了对氢气的传感性能。2、本材料的合成方法简单,成本低廉,所用溶剂对环境友好,绿色环保,适合大规模生产,其中氢氧化钠的添加用于形

成初始小晶粒,有利于材料的结晶长大。3、本发明制备得到的氧化锡基氢气传感材料是一种钷元素掺杂、贵金属修饰的具有良好结晶度的球形氧化锡,具有快速的响应恢复速度的特点,在240℃的工作温度下,对5ppm低浓度氢气的响应值为33.5,且在1s内完成响应、5s内完成恢复;具有低的检测限,测试最低浓度为125 ppb,通过数学拟合计算出的检测下限为3.6ppb;具有好的重复性和稳定性,在多次重复后仍然保持良好的响应;具有优异的选择性。

附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1中氧化锡微球的XRD图谱;

图2为本发明实施例1基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的扫描电镜图;

图3为本发明实施例1基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器的示意图;

图4为本发明实施例1基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器样品对多种气体的响应柱状图;

图5为本发明实施例1基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器在240℃下对不同浓度氢气的响应恢复曲线;

图6为本发明实施例1基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器在240℃对5ppm氢气的重复响应曲线;

图7为本发明实施例1基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器在240℃下对不同浓度氢气的响应拟合图。

具体实施方式

[0019] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0020] 实施例1

一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,具体步骤为:

(1)称取4g氢氧化钠和3.7548g二水合氯化亚锡溶于40mL去离子水和40mL无水乙醇的混合溶液中,加入1g相对分子质量1300000的PVP模板剂,室温搅拌30分钟后加入到水热釜内胆中在250℃水热反应20h,得到氧化锡微球,其中氧化锡的微球直径为1 μ m-2 μ m;

(2)将氧化锡微球1.2057g、硝酸钷水合物1.3941g和1.0080g尿素加入到30mL去离子水中,室温搅拌10分钟后加入1mL的0.1mol/mL氯钨酸溶液,在120℃水热反应20分钟,静置后离心洗涤,置于80℃烘箱中烘干;

(3)烘干后的产物在800℃下退火5h,热处理结束后随炉冷却即制得基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

[0021] 使用上述制备方法得到的基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材

料制作氢气传感器的方法,具体为:

(1)称取0.1g基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料充分研磨10min,滴加2mL无水乙醇搅拌充分混合形成混合浆;

(2)用棉签蘸取混合浆涂覆至具有Au电极的 Al_2O_3 陶瓷管外壁,80℃烘干,得到氢气传感器件。

[0022] 本实施例中的得到氢气传感器件,在240℃的工作温度下,检测范围125ppb-5ppm,响应时间为1s,恢复时间为5s,对5ppm浓度的氢气响应值为33.5。如图1所示,制备的氧化锡微球XRD衍射图符合氧化锡的晶体结构。如图2所示的扫描电镜图可以看出样品的微观尺寸属于微米级,样品形貌呈现出近球形。如图4所示,为基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器样品对多种气体的响应柱状图,测试中氢气浓度为5ppm,一氧化碳浓度为1000ppm,其他气体均100ppm,可以看出传感器对氢气响应要远高于其他气体,表明基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器对氢气具有超高的灵敏度和良好的选择性。图5为基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器在240℃下对不同浓度氢气的响应恢复曲线。可以看出,随着所测氢气浓度的增加,传感器的响应也在不断增加,并且图中在增加气体浓度时出现清晰的曲线跳跃,说明传感器对氢气具有很好的响应。如图6为基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器在240℃对5ppm氢气的重复响应曲线,可以看出在反复测试中传感器依旧表现出很好的稳定性,从重复响应曲线也可以看出传感器的响应时间为1秒,恢复时间为5秒左右。图7为基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的氢气传感器在240℃下对不同浓度氢气的响应拟合图,从图中可拟合出传感器的理论检测下限,传感器具有很好的分辨率。通过数学拟合计算出的检测下限为3.6ppb。

[0023] 实施例2

一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,具体步骤为:

(1)称取0.4g氢氧化钠和0.5834g五水合四氯化锡溶于40mL去离子水中,加入0.01g相对分子质量10000的PVP模板剂,室温搅拌5分钟后加入到水热釜内胆中在100℃水热反应20h,得到氧化锡微球,其中氧化锡的微球直径为1 μ m-2 μ m;

(2)将氧化锡微球0.12050g、六水合氯化铈0.14497g和0.10080g尿素加入到30mL去离子水中,室温搅拌5分钟后加入32mL的0.05mol/mL硝酸银溶液,在80℃水热反应20分钟,静置后离心洗涤,置于50℃烘箱中烘干;

(3)烘干后的产物在300℃下退火1h,热处理结束后随炉冷却即制得基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

[0024] 使用上述制备方法得到的基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料制作氢气传感器的方法,具体为:

(1)称取0.1g基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料充分研磨30min,滴加2mL无水乙醇搅拌充分混合形成混合浆;

(2)用棉签蘸取混合浆涂覆至具有Au电极的 Al_2O_3 陶瓷管外壁,80℃烘干,得到氢气传感器件。

[0025] 本实施例中得到氢气传感器件,在200℃的工作温度下,检测范围为125ppb-5ppm,

响应时间为3s,恢复时间为8s,对5ppm浓度的氢气响应值为26。

[0026] 实施例3

一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,具体步骤为:

(1)称取0.72g氢氧化钠和1.05g五水合四氯化锡溶于40mL去离子水中,加入0.05g相对分子质量35000的PVP模板剂,室温搅拌20分钟后加入到水热釜内胆中在150℃水热反应15h,得到氧化锡微球,其中氧化锡的微球直径为1 μ m-2 μ m;

(2)将氧化锡微球0.1205g、硝酸铈0.1293g和0.1008g尿素加入到30mL去离子水中,室温搅拌10分钟后加入15mL的0.075mol/mL氯金酸溶液,在90℃水热反应10分钟,静置后离心洗涤,置于70℃烘箱中烘干;

(3)烘干后的产物在600℃下退火2h,热处理结束后随炉冷却即制得基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

[0027] 使用上述制备方法得到的基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料制作氢气传感器的方法,具体为:

(1)称取0.1g基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料充分研磨10min,滴加2mL无水乙醇搅拌充分混合形成混合浆;

(2)用棉签蘸取混合浆涂覆至具有Au电极的Al₂O₃陶瓷管外壁,80℃烘干,得到氢气传感器件。

[0028] 本实施例中得到氢气传感器件,在250℃的工作温度下,检测范围为125ppb-5ppm,响应时间为5s,恢复时间为10s,对5ppm浓度的氢气响应值为28。

[0029] 实施例4

一种基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料的制备方法,具体步骤为:

(1)称取4g氢氧化钠和3.5741g硫酸亚锡溶于40mL去离子水和40mL无水乙醇的混合溶液中,加入1g相对分子质量1300000的PVP模板剂,室温搅拌30分钟后加入到水热釜内胆中在250℃水热反应10h,得到氧化锡微球,其中氧化锡的微球直径为1 μ m-2 μ m;

(2)将氧化锡微球1.20570g、碳酸铈1.61223g和1.0080g尿素加入到30mL去离子水中,室温搅拌10分钟后加入1mL的0.1mol/mL铂氯酸溶液,在120℃水热反应5分钟,静置后离心洗涤,置于80℃烘箱中烘干;

(3)烘干后的产物在800℃下退火5h,热处理结束后随炉冷却即制得基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料。

[0030] 使用上述制备方法得到的基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料制作氢气传感器的方法,具体为:

(1)称取0.1g基于稀土元素掺杂、贵金属修饰的氧化锡基氢气传感材料充分研磨10min,滴加2mL无水乙醇搅拌充分混合形成混合浆;

(2)用棉签蘸取混合浆涂覆至具有Au电极的Al₂O₃陶瓷管外壁,100℃烘干,得到氢气传感器件。

[0031] 本实施例中得到氢气传感器件,在250℃的工作温度下,检测范围为125ppb-5ppm,响应时间为4s,恢复时间为7s,对5ppm浓度的氢气响应值为21。

[0032] 对比例1:本对比例与实施例1的不同之处仅在于:没有加入硝酸铈水合物。本对比例得到氢气传感器件,在240℃的工作温度下,检测范围为125ppb-5ppm,响应时间为20s,恢复时间为25s,对5ppm浓度的氢气响应值为12,与实施例1中的效果差异显著。

[0033] 对比例2:本对比例与实施例2的不同之处仅在于:加入过量氢氧化钠。氢氧化钠的加入量为5g。由于氢氧化钠的过量加入,使得溶液pH值偏大,导致制备的氧化锡的微球尺寸变小,直径为50nm;本对比例得到氢气传感器件,在200℃的工作温度下,检测范围为125ppb-5ppm,响应时间为30s,恢复时间为48s,对5ppm浓度的氢气响应值为9。与实施例2中的效果差异显著。

[0034] 对比例3:本对比例与实施例3的不同之处仅在于:没有添加氯金酸溶液。本对比例得到氢气传感器件,在250℃的工作温度下,检测范围为125ppb-5ppm,响应时间为29s,恢复时间为46s,对5ppm浓度的氢气响应值为7。与实施例3中的效果同样差异显著。

[0035] 对比例4:本对比例与实施例1的不同之处仅在于:加入80mL的过量无水乙醇。本对比例得到氢气传感器件,在240℃的工作温度下,检测范围为125ppb-5ppm,响应时间为50s,恢复时间为55s,对5ppm浓度的氢气响应值为11。检测结果远远不如实施例1。

[0036] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

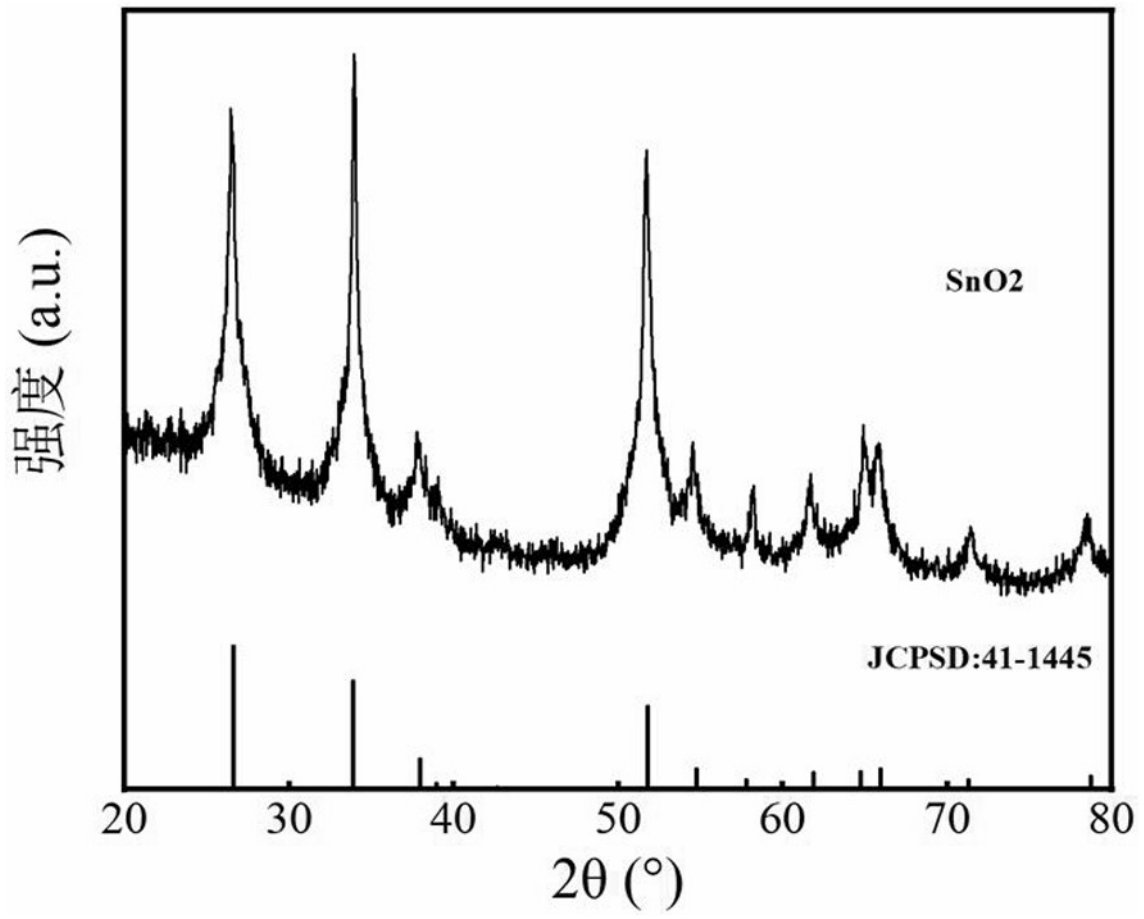


图1

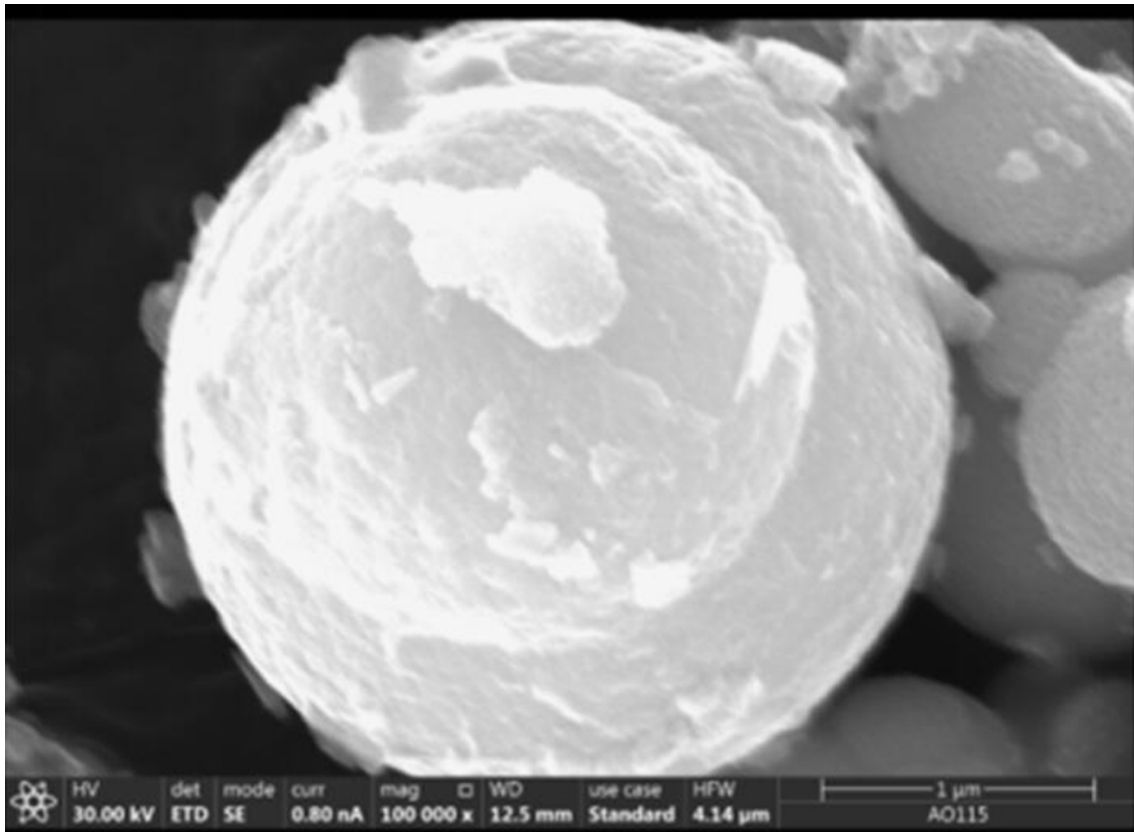


图2

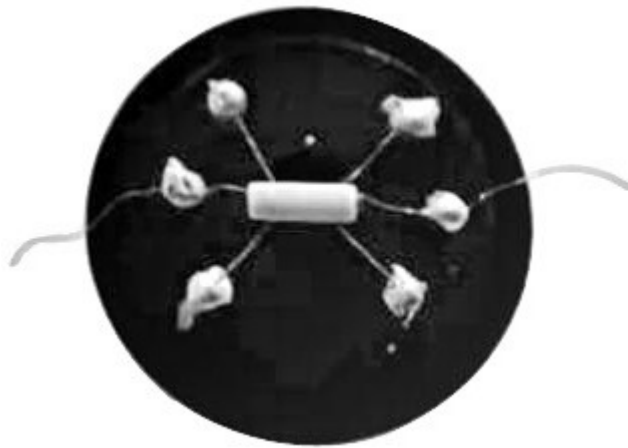


图3

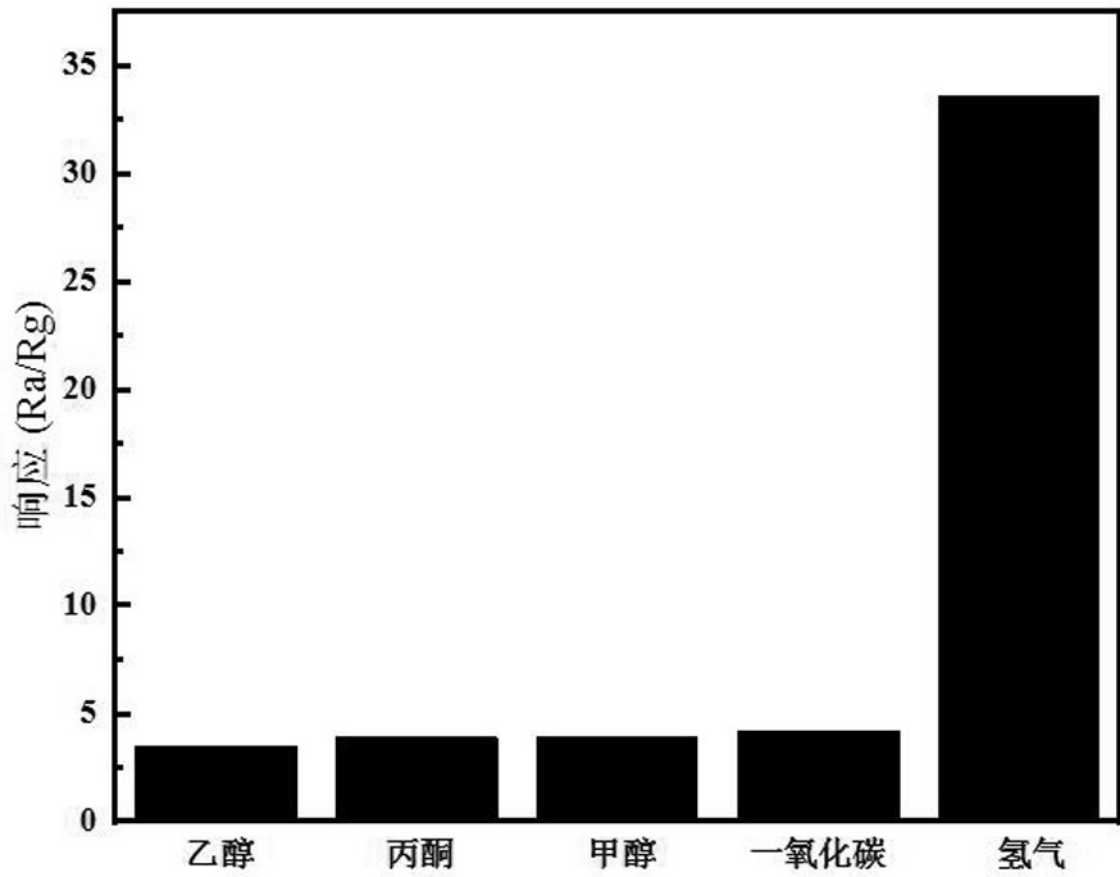


图4

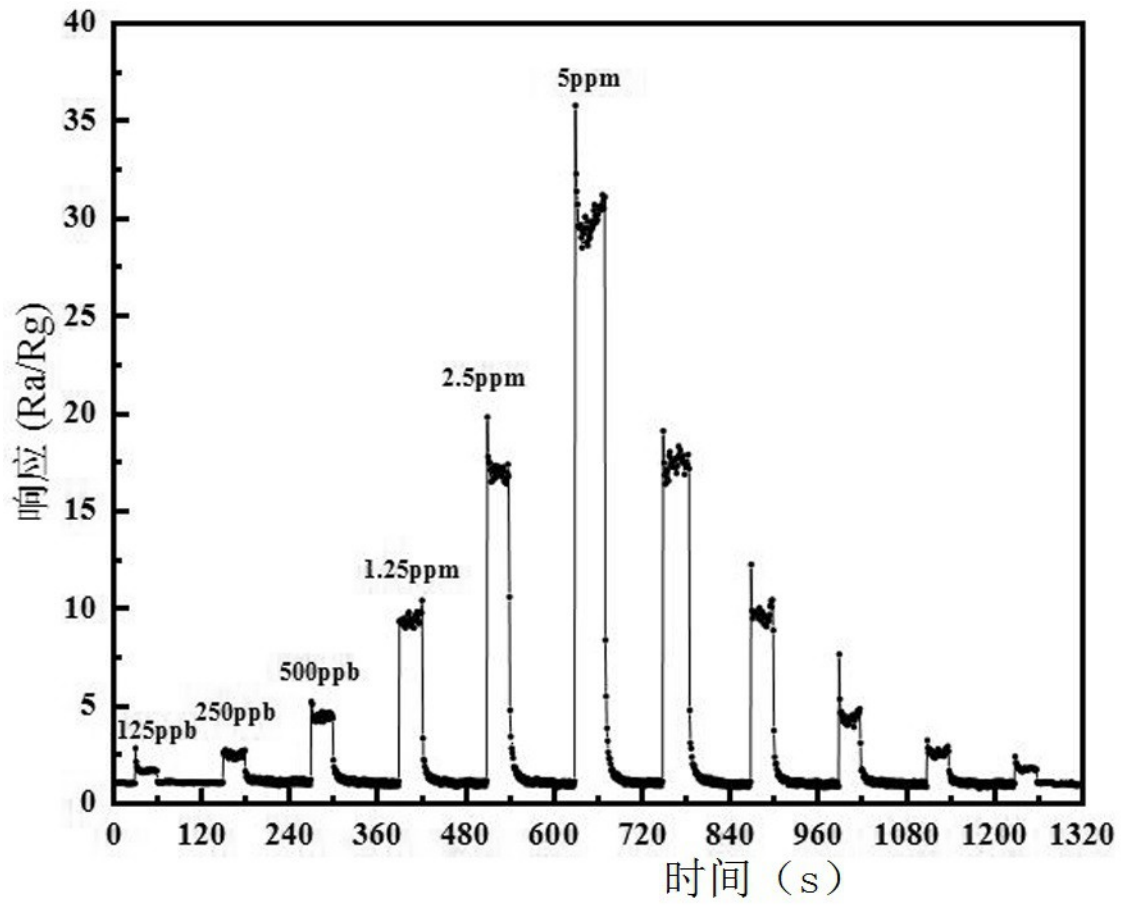


图5

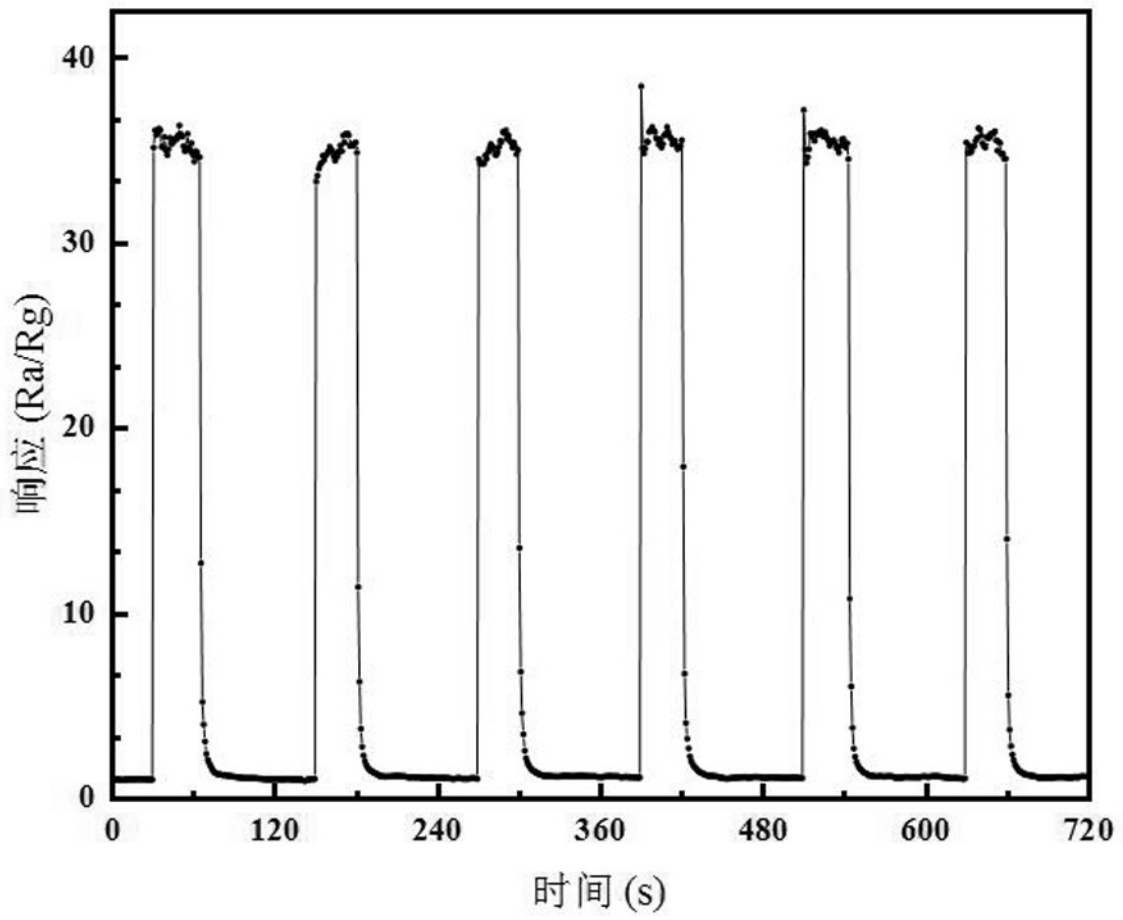


图6

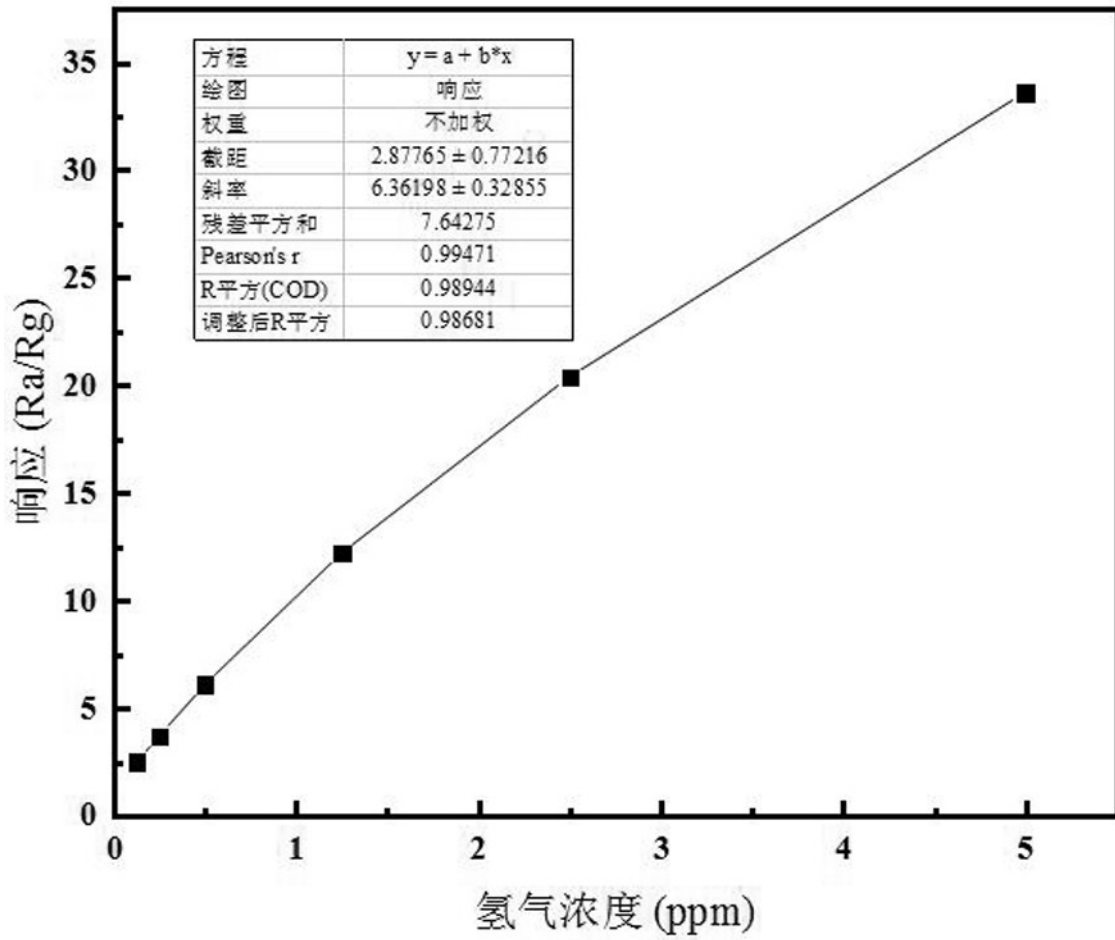


图7