



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110231372 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201910645635.X

CN 101718689 A, 2010.06.02

(22) 申请日 2019.07.17

CN 102495109 A, 2012.06.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108239467 A, 2018.07.03

申请公布号 CN 110231372 A

EP 2650116 A2, 2013.10.16

(43) 申请公布日 2019.09.13

WO 0220449 A1, 2002.03.14

(73) 专利权人 上海海事大学

CN 101303322 A, 2008.11.12

地址 201306 上海市浦东新区临港新城海
港大道1550号

CN 105467710 A, 2016.04.06

Angela Bertuna等.《Acetone Detection
by Chemical Sensors Based on Tungsten and
Titanium Oxide Nanowires》.《Proceedings》
.2017,

(72) 发明人 孙士斌 王明伟 常雪婷

孙士斌等.《分步Ag掺杂rGO/WO3纳米复合材
料的制备及气敏性能研究》.《科技创新》.2018,

(74) 专利代理机构 上海元好知识产权代理有限
公司 31323

代理人 贾慧琴 包姝晴

Swapnil B. Ambade等.《2D Ti3C2 MXene/
WO3 Hybrid Architectures for High-Rate Su
percapacitors》.《Adv. Mater. Interfaces》
.2018,

(51) Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01)

(续)

Shibin Sun等.《A wearable strain
sensor based on nanoplatelets
nanocomposite with range the ZnO/graphene
large linear working》.《J Mater Sci》.2019,
(续)

(56) 对比文件

CN 103979508 A, 2014.08.13

CN 104729997 A, 2015.06.24

CN 1254934 A, 2000.05.31

CN 105449228 A, 2016.03.30

CN 109527680 A, 2019.03.29

CN 108760833 A, 2018.11.06

WO 2015044109 A1, 2015.04.02

审查员 胡议文

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

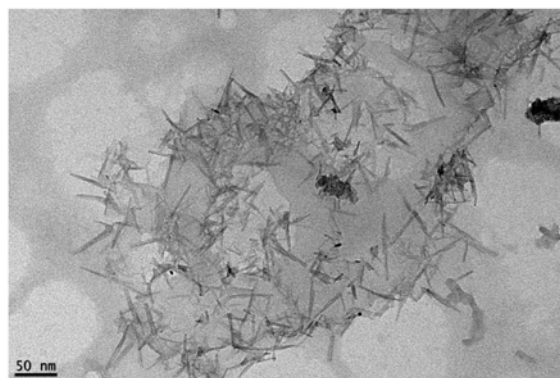
(54) 发明名称

一种用于丙酮检测的气敏传感器及其制备
方法

浓度为2ppm时也可检测,并且具备快的响应速
度,并且具备较好的重复稳定性。

(57) 摘要

本发明公开了一种用于丙酮检测的气敏传
感器及其制备方法,该气敏传感器包含:气敏传
感器本体,该气敏传感器本体上还包覆有三氧化
钨-二碳化三钛复合材料涂膜。本发明首次将二
碳化三钛材料应用到气敏传感器,通过在传统的
气敏传感器上涂覆三氧化钨-二碳化三钛复合材
料涂膜,极大的增强了传统三氧化钨对于丙酮的
气敏性能,提高了对于丙酮的选择性,具备高的
灵敏度,灵敏度最高可达25,相对传统的三氧化
钨气敏传感器灵敏度提升可达5倍,即使在气体



CN 110231372 B

[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

G01N 27/04 (2006.01)

(56) 对比文件

杨建辉等.《二维Ti₂C与Ti₃C₂表面OH、O、F、Au的吸附活性》.《物理化学学报》.2015,

1. 一种用于丙酮检测的气敏传感器,其包含:气敏传感器本体,其特征在于,该气敏传感器本体上还包覆有三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂膜。

2. 如权利要求1所述的用于丙酮检测的气敏传感器,其特征在于,所述的三氧化钨-二碳化三钛复合材料中,三氧化钨与二碳化三钛的用量比例以质量比计为1:(3~6)。

3. 如权利要求1所述的用于丙酮检测的气敏传感器,其特征在于,三氧化钨-二碳化三钛复合材料的制备方法包含:

S1、将一定量的六氯化钨超声溶解于酒精中,得到黄色透明溶液;

S2、在上述黄色透明溶液中加入微量的乙酰丙酮,得到蓝色透明溶液;

S3、在上述蓝色透明溶液中加入一定量的二碳化三钛,超声1小时,得到黑色浑浊溶液,放入反应釜在150℃的温度下水热24小时;

S4、取出并依次在乙醇和纯水中各离心两次,倒出上清液,在60℃下烘干24小时得到黑色物质,将黑色物质研磨成粉末即得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料。

4. 如权利要求3所述的用于丙酮检测的气敏传感器,其特征在于,所述S1中,六氯化钨与酒精的质量比例为1:(300~500)。

5. 如权利要求3所述的用于丙酮检测的气敏传感器,其特征在于,所述S2中,乙酰丙酮与酒精的质量比例为1:(100-200)。

6. 如权利要求3所述的用于丙酮检测的气敏传感器,其特征在于,所述S3中,二碳化三钛与六氯化钨的质量比例为(1~2):10。

7. 一种根据权利要求1-6中任意一项所述的用于丙酮检测的气敏传感器的制备方法,其特征在于,该方法包含:在气敏传感器本体上形成三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂膜,包含以下步骤:

步骤1,将三氧化钨-二碳化三钛复合材料与酒精按照1:(3~10)的质量比例超声混合,得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料;

步骤2,在气敏传感器本体上涂覆所述涂料,干燥成膜。

8. 如权利要求7所述的用于丙酮检测的气敏传感器的制备方法,其特征在于,所述的气敏传感器包含:金电极陶瓷管。

9. 如权利要求8所述的用于丙酮检测的气敏传感器的制备方法,其特征在于,所述的涂覆方法包含:刷涂法、喷涂法、浸涂法、刮涂法和旋涂法中的任意一种。

10. 如权利要求9所述的用于丙酮检测的气敏传感器的制备方法,其特征在于,所述的涂覆方法为旋涂法,具体包含:将清洗好后的金电极陶瓷管在旋转涂膜仪上固定好,保持转速5r/min~10r/min匀速转动,打开快速干燥烤灯,用移液器量取制备好的三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料,滴于转动的金电极陶瓷管上干燥成膜,重复滴涂2~5次浆料,涂膜完成。

一种用于丙酮检测的气敏传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及气敏传感器制备的领域,特别涉及一种用于丙酮检测的三氧化钨-二碳化三钛复合材料气敏传感器。

背景技术

[0002] 丙酮为挥发性气体,丙酮气体会引起人体很多器官的病变,直接影响人体的呼吸系统,当浓度达到一定时会强烈引起人体的不适,因此对丙酮气体传感器元件的研究具有重要的意义和发展前景。

[0003] 三氧化钨气敏材料由于对二氧化氮、氨气等多种气体灵敏度高、响应/恢复时间短,且具有易于测量与控制、价格低廉等优点,受到了研究人员的广泛关注。

[0004] 但目前丙酮气敏传感器中所用的三氧化钨敏感材料对丙酮的选择性较低、灵敏度较低、稳定性较差,无法满足当前的使用需求。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种用于丙酮检测的三氧化钨-二碳化三钛复合材料气敏传感器,其对丙酮的选择性较高,灵敏度高,且具备较好的重复稳定性。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供了一种用于丙酮检测的气敏传感器,其包含:常规的气敏传感器本体,该常规的气敏传感器本体上还包覆有涂膜,该涂膜的材料为三氧化钨-二碳化三钛复合材料。此处所述“常规的”是指市售的。

[0007] 较佳地,所述的三氧化钨-二碳化三钛复合材料中,三氧化钨与二碳化三钛的用量比例以质量比计为1:(3~6)。

[0008] 较佳地,三氧化钨-二碳化三钛复合材料的制备方法包含:

[0009] S1、将一定量的六氯化钨超声溶解于酒精中,得到黄色透明溶液;

[0010] S2、在上述黄色透明溶液中加入微量的乙酰丙酮,得到蓝色透明溶液;加入乙酰丙酮可使水热生成的氧化钨长成细长条棒状的结构,可提高气敏性能;

[0011] S3、在上述蓝色透明溶液中加入一定量的二碳化三钛,超声1小时,得到黑色浑浊溶液,放入反应釜在150℃的温度下水热24小时;六氯化钨为钨源,溶解于酒精中,在150°的温度下酒精将六氯化钨氧化成氧化钨;

[0012] S4、取出依次在乙醇和纯水中各离心两次,倒出上清液,在60℃下烘干24小时得到黑色物质,将黑色物质研磨成粉末即得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料。

[0013] 较佳地,所述S1中,六氯化钨与酒精的比例为1:(300~500)。

[0014] 较佳地,所述S2中,乙酰丙酮与酒精的比例为1:(100-200),优选1:125。

[0015] 较佳地,所述S3中,二碳化三钛与六氯化钨的比例为(1~2):10。

[0016] 本发明还提供了一种根据上述的用于丙酮检测的三氧化钨-二碳化三钛复合材料气敏传感器的制备方法,该方法包含:在常规的气敏传感器本体上形成三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂膜,包含以下步骤:

[0017] 步骤1,将三氧化钨-二碳化三钛复合材料与酒精按照1:(3~10)的比例超声混合,得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料;

[0018] 步骤2,在常规的气敏传感器本体上涂覆所述涂料,干燥成膜。

[0019] 较佳地,所述的常规的气敏传感器包含:金电极陶瓷管。

[0020] 较佳地,所述的涂覆方法包含:刷涂法、喷涂法、浸涂法、刮涂法和旋涂法中的任意一种。

[0021] 较佳地,所述的涂覆方法为旋涂法,具体包含:将清洗好后的金电极陶瓷管在旋转涂膜仪上固定好,保持转速5~10r/min匀速转动,打开快速干燥烤灯,用移液器量取制备好的三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料,滴于转动的金电极陶瓷管上干燥成膜,重复滴涂2~5次浆料,涂膜完成。

[0022] 二碳化三钛作为一种新型的金属陶瓷材料,有良好的导热和导电性,具有高的熔点、沸点和硬度,被广泛用于制造金属陶瓷,耐热合金、硬质合金、抗磨材料、高温辐射材料以及其它高温真空器件,将二碳化三钛应用到气敏传感器中目前还未有案例。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0024] (1)本发明通过制备了一种三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂膜,极大的增强了传统三氧化钨对于丙酮的气敏性能,提高了对于丙酮的选择性,具备高的灵敏度,灵敏度最高可达25,相对传统的三氧化钨气敏传感器灵敏度提升可达5倍,即使在气体浓度为2ppm时,也可检测,并且具备快的响应速度,并且具备较好的重复稳定性。

[0025] (2)本发明制备的采用的材料价格低,工艺简单,成本低。

[0026] (3)本发明首次采用二碳化三钛材料对传统的三氧化钨气敏传感器进行了改善,极大的提升了其各方面的性能。

附图说明

[0027] 图1为本发明制备的三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2的TEM(Transmission electron microscope,透射电子显微镜)图;

[0028] 图2为本发明制备不同比例的气敏传感器的灵敏度曲线图;

[0029] 图3为本发明制备的气敏传感器2对不同丙酮浓度的气敏性能曲线图;

[0030] 图4本发明制备的气敏传感器2在不同温度下对100ppm丙酮气体的灵敏度曲线图;

[0031] 图5本发明制备的气敏传感器2的重复稳定性曲线图;

[0032] 图6本发明制备的气敏传感器2对不同气体的气敏性能图。

具体实施方式

[0033] 本发明提供了一种用于丙酮检测的三氧化钨-二碳化三钛复合材料气敏传感器,为了使本发明更加明显易懂,以下结合具体实施方式对本发明做进一步说明。

[0034] 实施例一

[0035] 三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料1的制备:

[0036] 称取6毫克二碳化三钛,60毫克六氯化钨,25毫升酒精,200微升乙酰丙酮。先将60毫克六氯化钨超声溶解于25毫升酒精,得到黄色透明溶液;在黄色透明溶液中加入200微升乙酰丙酮,溶液由黄色变为蓝色;最后将6毫克二碳化三钛加入,超声1小时,得到黑色浑浊

溶液,放入反应釜在150℃的温度下水热24小时。取出上述产物,依次在乙醇和纯水中各离心两次,倒出上清液弃用;固态物在60℃下烘干24小时得到黑色物质;将黑色物质研磨成粉末,即得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料。将三氧化钨-二碳化三钛复合材料与酒精按照1:5的比例超声混合,得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料1。

[0037] 实施例二

[0038] 三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2的制备:

[0039] 称取8毫克二碳化三钛,60毫克六氯化钨,25毫升酒精,200微升乙酰丙酮。先将60毫克六氯化钨超声溶解于25毫升酒精,得到黄色透明溶液;在黄色透明溶液中加入200微升乙酰丙酮,溶液由黄色变为蓝色;最后将8毫克二碳化三钛加入,超声1小时,得到黑色浑浊溶液,放入反应釜在150℃的温度下水热24小时。取出依次在乙醇和纯水中各离心两次,倒出上清液弃用;固态物在60℃下烘干24小时得到黑色物质;将黑色物质研磨成粉末,即得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料。将三氧化钨-二碳化三钛复合材料与酒精按照1:5的比例超声混合,得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2。

[0040] 实施例三

[0041] 三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料3的制备:

[0042] 称取10毫克二碳化三钛,60毫克六氯化钨,25毫升酒精,200微升乙酰丙酮。先将60毫克六氯化钨超声溶解于25毫升酒精,得到黄色透明溶液;在黄色透明溶液中加入200微升乙酰丙酮,溶液由黄色变为蓝色;最后将10毫克二碳化三钛加入,超声1小时,得到黑色浑浊溶液,放入反应釜在150℃的温度下水热24小时。取出依次在乙醇和纯水中各离心两次,倒出上清液弃用;固态物在60℃下烘干24小时得到黑色物质,将黑色物质研磨成粉末即得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料。将三氧化钨-二碳化三钛复合材料与酒精按照1:5的比例超声混合,得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料3。

[0043] 实施例四

[0044] 三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料4的制备:

[0045] 称取12毫克二碳化三钛,60毫克六氯化钨,25毫升酒精,200微升乙酰丙酮。先将60毫克六氯化钨超声溶解于25毫升酒精,得到黄色透明溶液;在黄色透明溶液中加入200微升乙酰丙酮,溶液由黄色变为蓝色;最后将12毫克二碳化三钛加入,超声1小时,得到黑色浑浊溶液,放入反应釜在150℃的温度下水热24小时。取出依次在乙醇和纯水中各离心两次,倒出上清液弃用;固态物在60℃下烘干24小时得到黑色物质,将黑色物质研磨成粉末,即得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料。将三氧化钨-二碳化三钛复合材料与酒精按照1:5的比例超声混合,得到三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料4。

[0046] 实施例五

[0047] 基于三氧化钨-二碳化三钛复合材料的气敏传感器的制备方法:

[0048] 取4支市售金电极陶瓷管在无水乙醇的中超声清洗5min,取出后于烘箱中干燥。将清洗好后的金电极陶瓷管在旋转涂膜仪上固定好,保持转速10r/min匀速转动,打开快速干燥烤灯,用移液器分别量取制备好的三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料(1-4)各20 μ L,分别滴于转动的金电极陶瓷管上干燥成膜,重复滴涂3次浆料至全部覆盖,涂膜完成,得到气敏传感器1-4。

[0049] 采用镍铬加热丝将制备好的气敏传感器1-4分别焊接在六脚胶木基座上,采用气

敏测试仪WS-30A对其气敏性能进行测试。

[0050] 如图1所示,本发明制备的三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2,二碳化三钛呈现片状,在其上均匀分布生长纳米棒状的三氧化钨。

[0051] 图2显示本发明制备的四种不同比例的气敏传感器的在300℃下的灵敏度曲线图,加入6毫克二碳化三钛与12毫克二碳化三钛的灵敏度相比加入8毫克二碳化三钛与10毫克二碳化三钛的灵敏度较差,加入8mg二碳化三钛的灵敏度最高,最高可达25。该灵敏度的计算公式为 R_a (加入气体前的电阻) / R_g (加入气体后的电阻)。

[0052] 图3显示本发明采用三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2制备的气敏传感器2对不同丙酮浓度的气敏性能图,曲线从低到高分别表示对2、5、10、20、50、100、200、300、400和500ppm的丙酮气敏性能曲线,从图中可看出,该气敏传感器对丙酮的响应值随丙酮浓度的增加而增加,在2ppm的丙酮气体时仍具有较好的响应。

[0053] 图4显示本发明采用三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2制备的气敏传感器2在不同温度下对100ppm丙酮气体的灵敏度,从图中可见该气敏传感器在300℃时达到最大值。

[0054] 图5显示本发明采用三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2制备的气敏传感器2在300℃下对20ppm丙酮气体进行100次重复试验的灵敏度曲线图,从图中可以看出,100次重复试验中,该气敏传感器的灵敏度一直保持在10.6-10.8之间,并没有较大的波动,可见其稳定性较好。

[0055] 图6显示本发明采用三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂料2制备的气敏传感器在300℃下对20ppm浓度的丙酮、氨水、酒精和甲醛的气敏性能曲线图,从图中可以看出该气敏传感器对丙酮的响应最高与氨水、酒精和甲醛有明显的区分度,说明该气敏传感器对丙酮具备较好的气敏选择性。

[0056] 综上所述,本发明首次将二碳化三钛材料应用到气敏传感器,通过在传统的气敏传感器上涂覆三氧化钨-二碳化三钛复合材料涂膜,极大的增强了传统三氧化钨对于丙酮的气敏性能,提高了对于丙酮的选择性,具备高的灵敏度,灵敏度最高可达25,相对传统的三氧化钨气敏传感器灵敏度提升可达5倍,即使在气体浓度为2ppm时也可检测,并且具备快的响应速度,并且具备较好的重复稳定性。

[0057] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

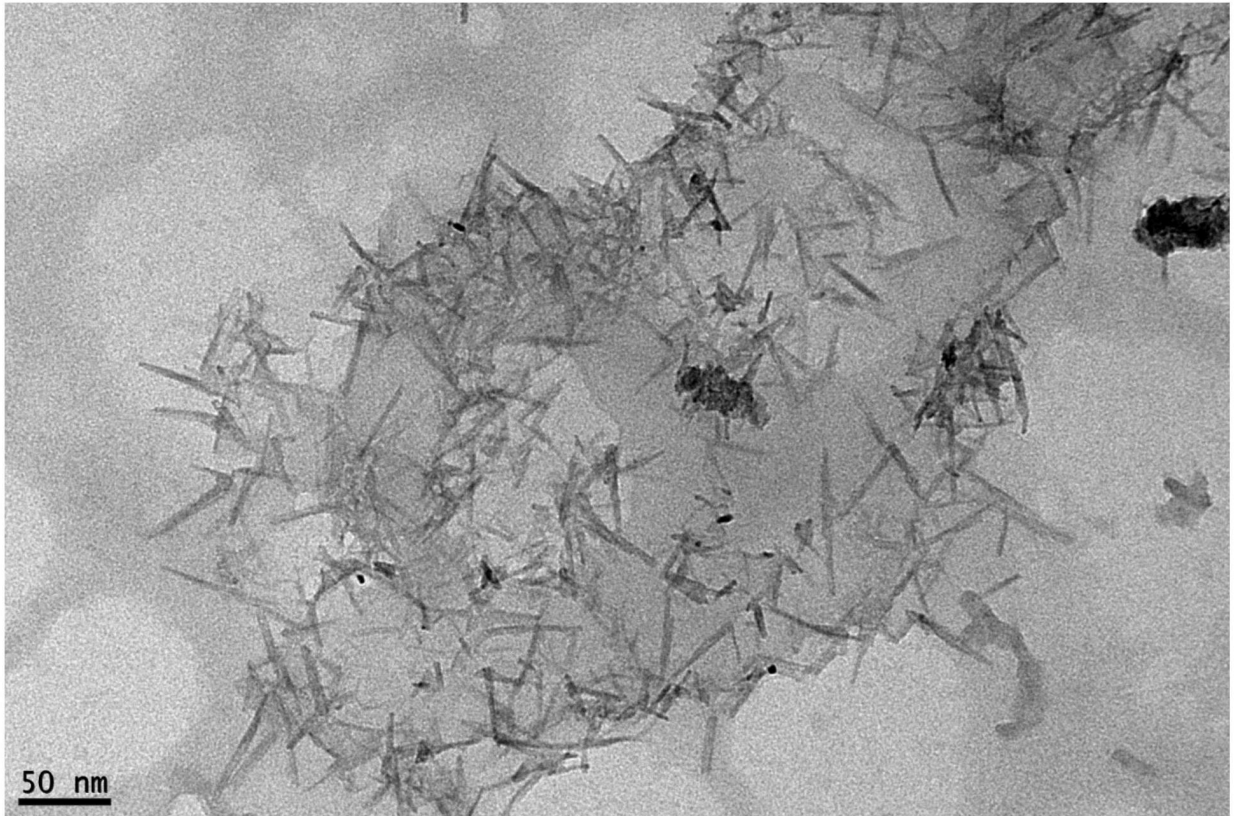


图1

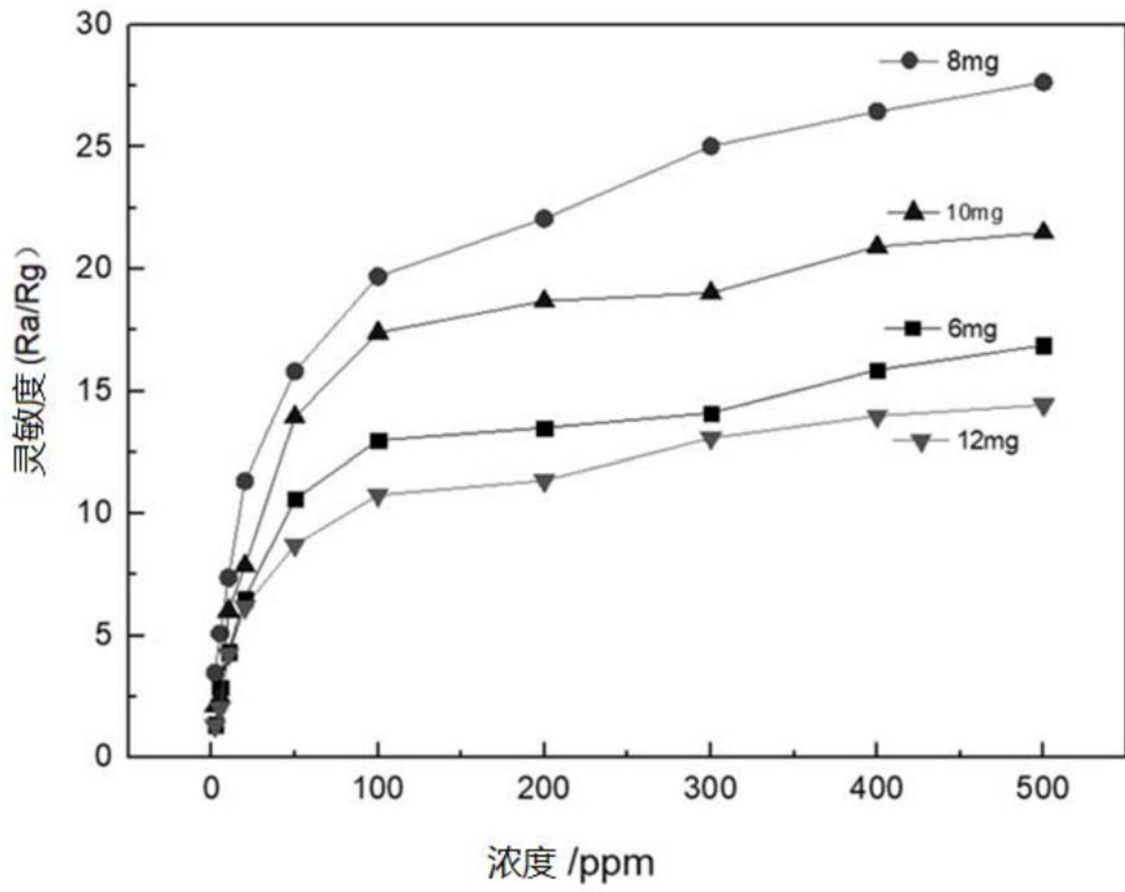


图2

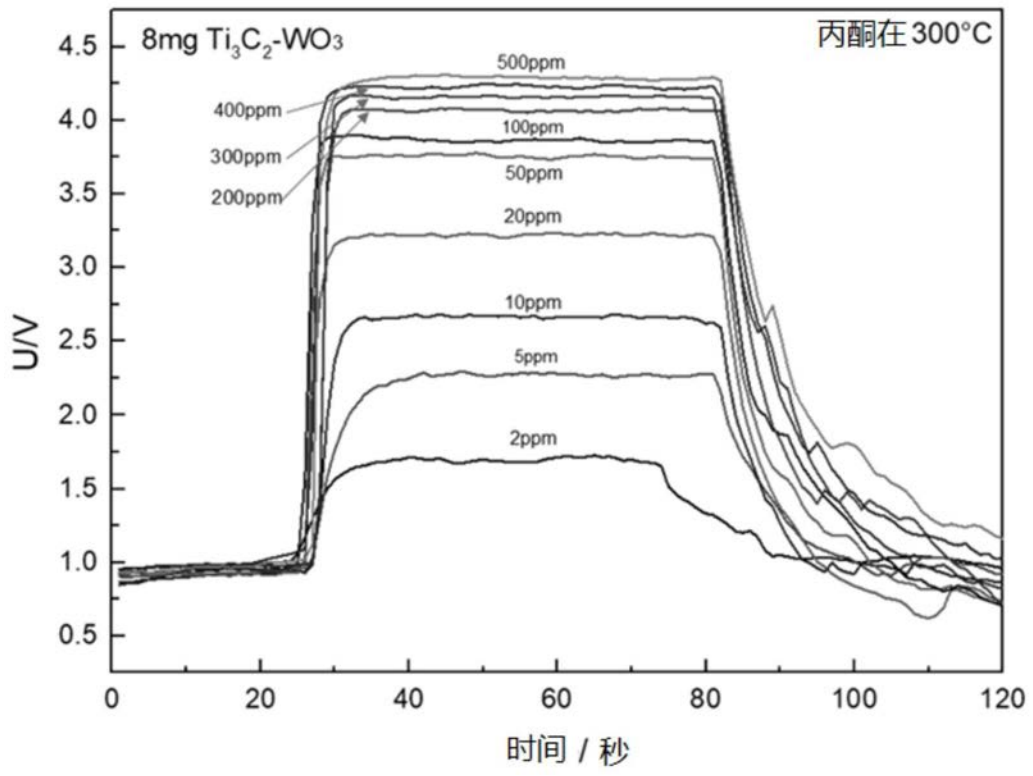


图3

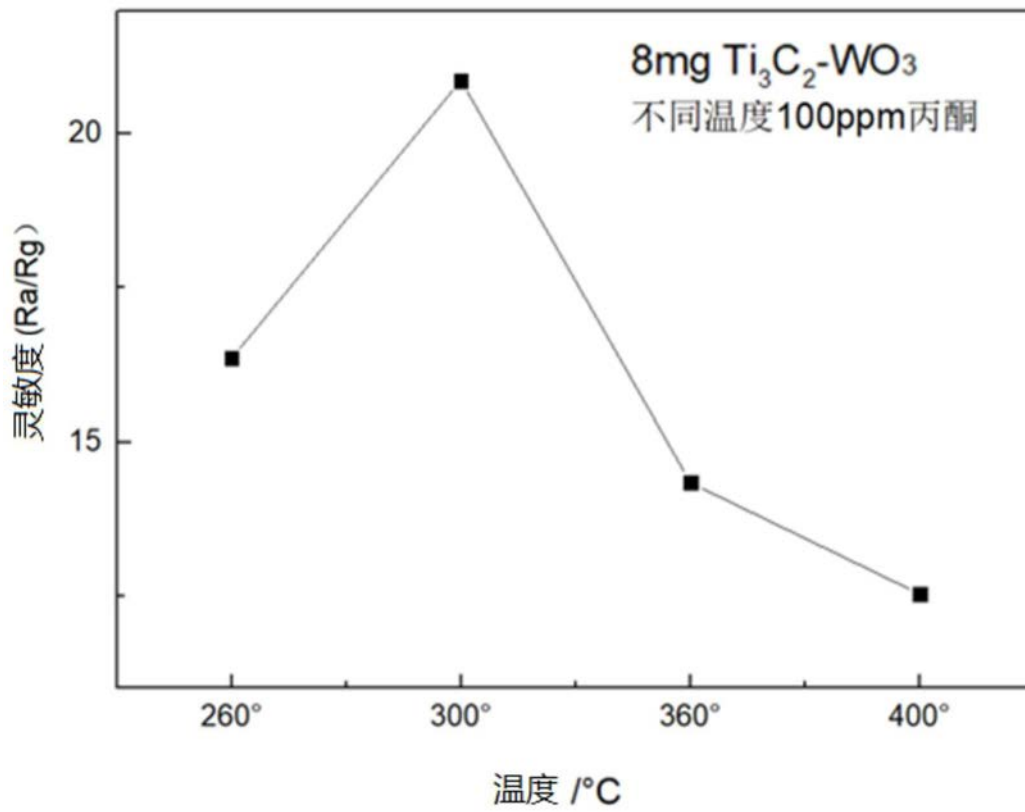


图4

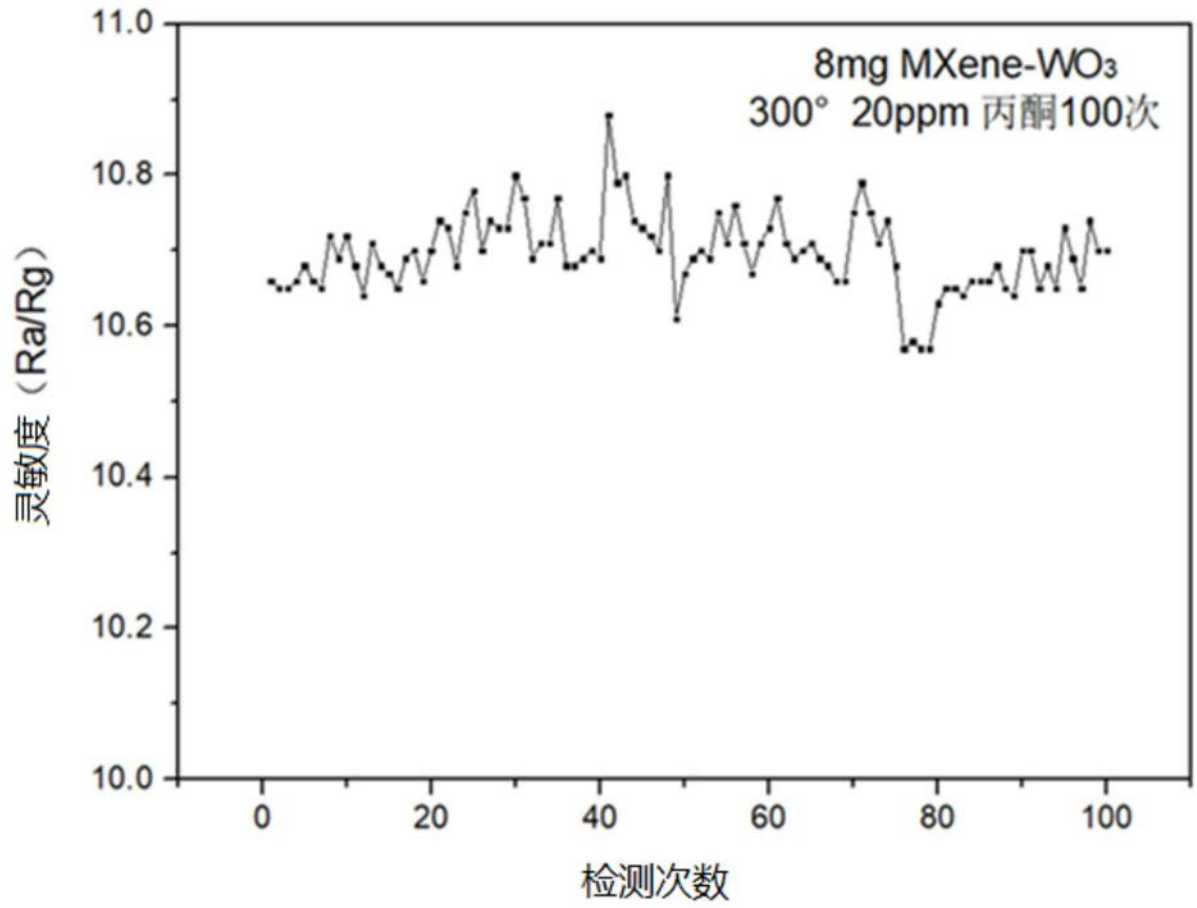


图5

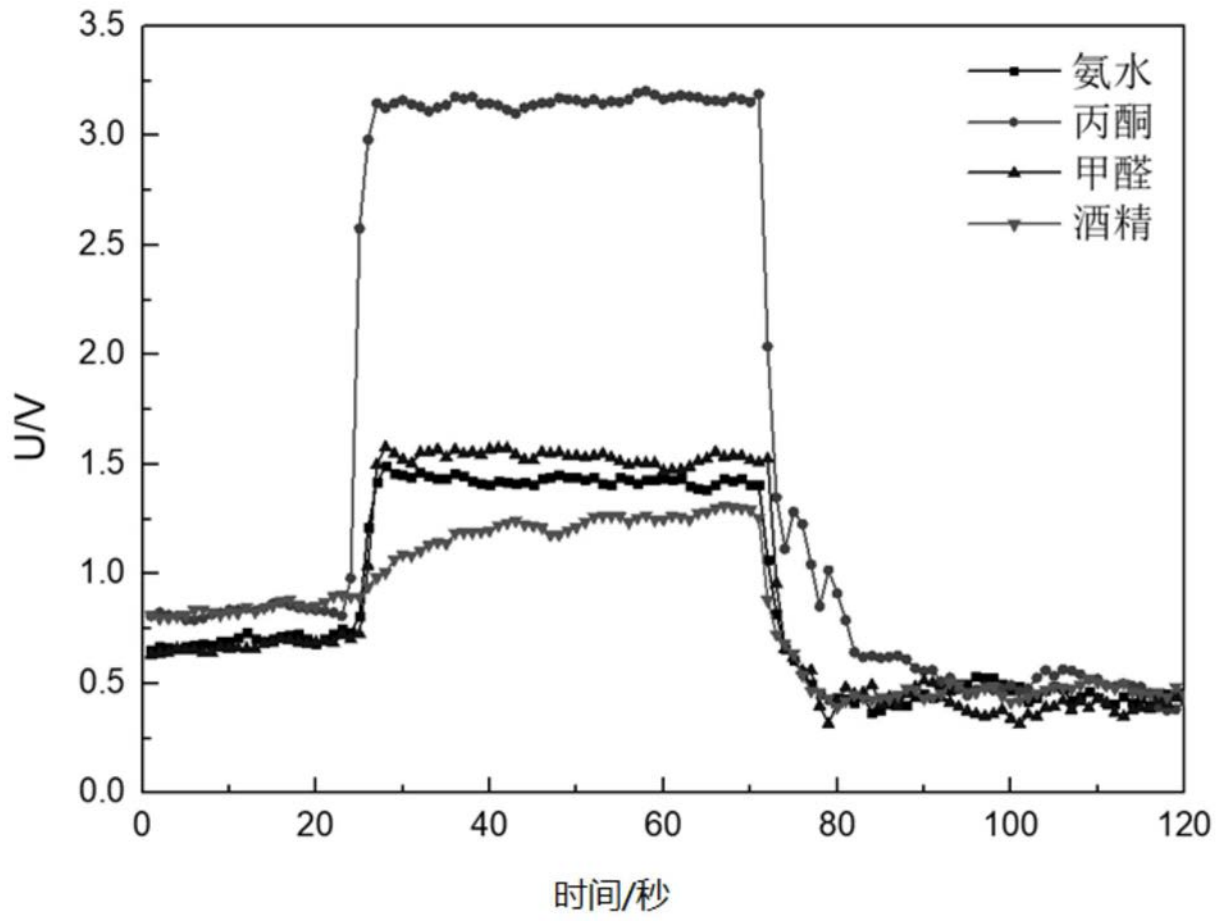


图6