



一种 $\text{CuWO}_4\text{-WO}_3$ 复合光助气敏元件及其制备方法

CN 105842291 A

摘要

本发明公开了一种 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合光助气敏元件及其制备方法, 其是在金叉指电极片表面经水热反应生成一层 H_2WO_4 薄膜, 然后将其浸渍于乙酸铜的醇溶液中, 使其表面镶嵌式原位生成 CuWO_4 , 再经高温焙烧后, 制备出具有 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 异质结结构的光助气敏元件。本发明可有效简化现有气敏元件的制备工艺, 且得到的光助气敏元件具有良好的稳定性和重复性, 在室温及可见光下均对 CO 气体显示出较佳的响应性能。本发明在制备半导体光助气敏传感器方面具有较好的应用前景, 且扩展了 WO_3 基光助气敏元件的材料选择范围。

说明

一种 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合光助气敏元件及其制备方法

技术领域

本发明属于气敏传感器技术领域, 具体涉及一种 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合光助气敏元件及其制备方法。

背景技术

随着科技和经济的飞速发展, 我们在获得利益的同时, 也产生了很多能源紧缺和环境污染问题。尤其是环境污染中的大气污染最为突出, 而其中无色无味的 CO 气体对于人体的危害尤为严重。(3)吸入人体后, 可以与血液中的血红蛋白(Hb)结合, 形成碳氧血红蛋白, 引起人体缺氧, 严重可致人死亡。且 CO 与空气以一定的比例混合, 会产生爆炸。面对这个无形的杀手, 如何做到防范于未然变得尤为重要。因此, 对于 CO 气体传感器的研究具有现实意义。

目前对于 CO 气体的检测, 最为普遍和简单的方法就是采用半导体气敏传感检测。半导体气敏传感器是以半导体材料合成气敏元件, 利用特定的气体在半导体材料上吸附会产生电信号响应的原理, 以此来检测气体含量的传感器。常用的半导体材料有 N 型和 P 型, 如 1102、2110、附 0、¥03, 以及多种物质的复合材料, 目前已经广泛应用于!12、乙烯、0)、乙醇等气体的检测, 具有使用方便、选择性好、可靠性高、易于携带等显著优点。但是目前多数使用的热气敏气敏传感器存在工作温度高、工艺复杂、导电率低、重复性差, 易受环境温湿度影响等缺点。所以, 人们一直致力于研究半导体气敏传感器的性能优化。

对于半导体材料来说, 在一定波长的光照条件下可以发生光电效应产生光生电子, 改变半导体材料表面的电性, 提高气敏元件的电导率, 从而有效提高半导体传感器的气敏响应。在太阳光中只有 4%的紫外光, 而可见光却有 43%, 所以, 以可见光作为光助气敏材料的激发光源具有深远的现实意义。



对于可见光激发与气敏性能的结合,关键在于如何制备性能稳定、具有可见光响应的半导体气敏元件。目前,常规的气敏元件大多以金叉指电极片为基底,通过滴覆法、旋转涂膜法、丝网印刷法在其表面负载半导体材料。但这些方法需要先制备出粉体材料、然后再制备膜气敏元件,制备过程较为繁琐,而且制得气敏元件稳定性较差、重复性较低。

在众多金属氧化物半导体中,WO₃ 自身对于可见光就有一定的响应,而 CuWO₄ 具有很窄的禁带宽度和强烈的光吸收,通过 CuWO₄ 复合材料与 WO₃ 形成异质结,可以抑制光生电子空穴的复合,增强材料的光电效应,以及有利于电子的传输。所以,使用 CuWO₄/WO₃ 复合材料制备出的膜气敏元件具有更好的光电性质和气敏响应。

发明内容

针对现有气敏元件制备技术以及光源应用上的不足,本发明的目的在于提供一种 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件及其制备方法,其方法简单、快速易行,制得的 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件的可见光光助气敏性能稳定、重复性好,具有较好的应用前景。

为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:一种 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件的制备方法,其是在金叉指电极片表面经水热反应生成一层疏松多孔的 H₂WO₄ 薄膜,然后将其浸渍于乙酸铜的醇溶液中,使其表面镶嵌式原位生成 CuWO₄,再经高温焙烧,制备出具有 CuWO₄/WO₃ 异质结结构的光助气敏元件。

其具体包括以下步骤:

- 1)将金叉指电极片分别用去离子水和乙醇超声清洗后,将电极片浸泡在 piranha 溶液中 30min,以增强表面的亲水性,然后将电极片取出,洗净后烘干待用;
- 2)在磁力搅拌器上,将 0.01mol Na₂WO₄·2H₂O 加去离子水搅拌溶解后,用 HCl 调节溶液 pH 为 1-3,再加入 0.02mol (NH₄)₂SO₄ 继续搅拌 1-2h;
- 3)将步骤 1)处理过的电极片放入高压反应釜中,倒入步骤 2)所得溶液,180°C 水热反应 3~5h,然后取出电极片,洗净后烘干,即为沉积有 H₂WO₄ 膜的电极片;
- 4)将沉积有 H₂WO₄ 膜的电极片浸渍在含 Cu(CH₃COO)₂·2H₂O 浓度为 0.05mol/L 的无水乙醇中 1h,取出后洗净烘干;
- 5)将步骤 4)处理后的电极片置于马弗炉中,于 400 °C~600 °C 下煅烧 2 小时,制得 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件。

步骤 1)中所述 piranha 溶液是由体积分数为 30%的双氧水与 98%的硫酸按体积比 1:1~1:3 组成。

所述 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件还可以普通载玻片替代金叉指电极片,按上述方法进行制备后,将表面生成的 CuWO₄/WO₃ 刮剥收集下来,采用滴覆法负载在金叉指电极片上制备而成。



所制得的 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合光助气敏元件在室温及可见光条件下均对 CO 气体具有良好的气敏响应。

本发明的效果和优越性在于:

本发明在 WO_3 膜的基础上原位生长出 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料,其在可见光及室温条件下对 CO 气体具有良好的气敏响应,并具有良好稳定性和重复性,且其制备方法简单易行,为光助室温气敏传感器的研究提供了一种更优的材料及方法。同时,此方法制备的 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料经刮剥收集后,运用传统滴覆法负载在基底上,也能表现出较好的气敏响应性能。

$\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 光助气敏元件在室温、氮气中对 CO 的可见光光助气敏响应性能测定结果。

具体实施方式

为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

实施例 1 原位生长法制备 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料膜元件

1)将金叉指电极片分别用去离子水和乙醇超声清洗 20min 后,将电极片浸泡在 piranha 溶液中 30min,以增强表面的亲水性,然后将电极片取出,洗净后烘干待用;所述 piranha 溶液是由体积百分数为 30%的双氧水与 98%的硫酸按体积比 3:7 组成;

2)于磁力搅拌器上,将 3.2985g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中加 40mL 去离子水搅拌溶解,然后用浓度为 3M 的 HCl 调节溶液 pH 为 2,再加入 2.6428g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 继续搅拌 1h;

3)将步骤 1)处理过的电极片导电面朝上放入 10mL 高压反应釜中,倒入 40mL 步骤 2)所得溶液, 180°C 下水热反应 4h,然后取出电极片,洗净后 80°C 烘干,即为沉积有 H_2WO_4 膜的电极片;

4)将沉积有 H_2WO_4 膜的电极片浸渍在 1mL 含 0.1g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的无水乙醇中 1h,取出后洗净, 80°C 烘干;

5)将步骤 4)处理后的电极片置于马弗炉中,以升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500°C ,煅烧 2 小时,制得所述 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合光助气敏元件。

实施例 2 滴覆法制备 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料元件

将实施例 1 中的金叉指电极片使用普通载玻片代替,重复以上步骤,煅烧后使用刀片将表面生成的 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 材料刮剥下来收集粉末;将金叉指电极片分别用去离子水和乙醇超

声洗涤、烘干后待用;称取 30mg 粉末超声分散在 1mL 乙二醇中,待超声混合均匀后,使用移液枪移取 50yL 滴在洁净的电极片上,待其均匀铺展开后于 80°C 烘干,最后将电极片置于马弗炉中,以升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500°C ,煅烧 2 小时,制得 $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ 复合光助气敏元件。



图 1 为本发明 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件的制备及测试流程图。

图 2 为所得 CuWO₄/WO₃ 粉末的 XRD 谱图。从图 2 可以看出, 与标准卡 JCPDS#70-1732 和 PDF#71-2141 进行对比, JCPDS#70-1732 的 XRD 图中都可以找到相应的特征峰, 说明 CuWO₄ 与 WO₃ 成功复合且基本上没有杂峰存在。

图 3 为本发明所得 CuWO₄/WO₃ 及 WO₃ 粉末的 DRS 谱图。从图 3 可以看出, 与 WO₃ 相比, CuWO₄/WO₃ 材料的吸收光谱很明显向可见光区扩展了 24nm 波长, 且可以看到在 650nm_800nm 也有出现了可见光吸收。

图 4 为本发明所得 CuWO₄/WO₃ 气敏元件和 WO₃ 膜的表面 SEM 图, 其中, 图 A 为 10000 倍率下的 WO₃, 图 B 为 50000 倍率下的 WO₃, 图 C 为 10000 倍率下的 CuWO₄/WO₃, 图 D 为 50000 倍率下的 CuWO₄/WO₃。从图 4 可以看出, 单纯水热在片上生长的 WO₃ 膜是疏松多孔的堆积结构, 而 CuWO₄/WO₃ 中的 CuWO₄ 为棱形柱状, 并以镶嵌的形式与 WO₃ 结合在一起, 这种镶嵌的形式更有利于光照时电子从 CuWO₄ 传递给 WO₃, 及 WO₃ 产生的空穴传递给 CuWO₄, 因而降低了电子空穴的复合机率, 有效的增强了材料的光电效应。

实施例 3 气敏性能的测试

将实施例 1 和 2 制得的 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件在 JF02E 型气敏测试系统(昆明贵研金峰科技公司)中进行响应测试:将气敏元件置于 10mL 不锈钢制的密闭气室(上有石英窗)中进行测试, 由四排 LED3528 灯珠提供光源, 使用 420nm 带通片滤光。以高纯 N₂ 作为背景气, 向气室内通入待测 CO 气体, 控制总流量为 250mL/min。用电阻变化来表示气敏元件对于气体的响应, 工作电压为 8.5V。气敏元件装入气室后进行预处理, 首先加热至 200 ° C, 在背景气氛中吹扫一定时间, 以除去表面吸附的水及其他气体, 然后降至室温切换待测气体进行测试。

图 5 为实施例 1 和 2 所得的 CuWO₄/WO₃ 复合光助气敏元件在室温、氮气中对 CO 的可见光光助气敏响应性能测定结果。从图 5 可以看出, 无论是直接原位生长在电极片上, 还是原位生长后滴覆的元件, 在室温可见光、氮气背景气中对于 CO 都有一定的响应, 且在循环实验中, 虽然响应值都有下降, 但是多次实验仍然会对 CO 有所响应, 说明此方法制备的材料, 无论是滴覆还是直接原位生长都具有相对较好的稳定性和重复性。这就说明了此原位生长的 CuWO₄/WO₃ 复合材料作为室温下可见光光助气敏材料是可行的, 通过控制制备条件直接在金叉指电极片上原位生长复合膜材料是可行的, 且直接在电极片上原位生长更为简单易行, 利于光助气敏传感器制备方面的应用, 并对其他气敏材料的制备也提供了新的思路与方向。

以上所述仅为本发明的较佳实施例, 凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰, 皆应属本发明的涵盖范围。