



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114348999 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210074839.4

(22) 申请日 2022.01.21

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

(72) 发明人 孙金华 段佩玉 金凯强 段强领
肖华华 彭庆魁 王青松

(74) 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责
任公司 11251

代理人 李晓莉

(51) Int. Cl.

C01B 32/198 (2017.01)

C01B 32/194 (2017.01)

C01G 19/02 (2006.01)

G01N 27/12 (2006.01)

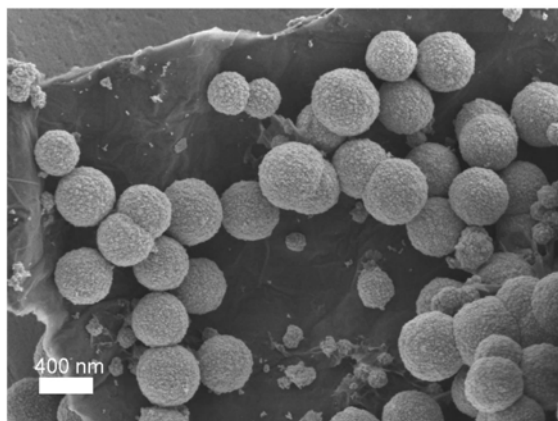
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料及制备方法、传感器及制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料及制备方法、传感器及制备方法,纳米复合材料制备环节需要首先合成微米级多层氧化石墨烯,再通过一步水热法合成一种Pd修饰的特殊形貌SnO₂/rGO纳米复合材料。本发明针对现有传感器对氢气选择性低、响应性差、响应范围窄等问题,提出了一种通过利用催化金属Pd掺杂提高对氢气特异性响应,通过多层还原氧化石墨烯作为基底提高材料比表面积与导电性的方法,合成了一种应用于氢气传感器中的Pd修饰的特殊形貌SnO₂/rGO纳米复合材料。本发明方法具有材料制备简单、对氢气响应敏感性高以及检测下限低的优点,在未来对高性能氢气传感器制备的需求中,具有广阔前景。



1. 一种Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

步骤1:提供微米级氧化石墨烯;

步骤2:将锡源、微米级氧化石墨烯和钯源混合,加入酸,超声分散,形成均匀混合溶液;

步骤3:将所述均匀混合溶液进行水热反应,离心分离,取下层沉淀干燥;

步骤4:将干燥后的固体粉末烧结,制得Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

步骤1中,所述提供微米级氧化石墨烯包括:将高锰酸钾分批加入到鳞片状石墨与H₂SO₄和H₃PO₄的混合溶液中,得到混合液,然后将混合液倒入含H₂O₂的冰冻去离子水中,并搅拌;过滤,然后将滤出液离心,得到固体产物,将所述固体产物放入酸溶液中搅拌;用去离子水洗涤至中性,再次离心取上清液,获得分散于去离子水中的氧化石墨烯混合液,冻干后获得微米级氧化石墨烯;

优选地,步骤1中,所述提供微米级氧化石墨烯包括:将高锰酸钾分批加入到鳞片状石墨与H₂SO₄和H₃PO₄的混合溶液中,保持35~40℃恒温搅拌;稳定之后加热至45~50℃搅拌10~14小时,冷却至室温,得到混合液;将混合液倒入含质量分数为30%H₂O₂的冰冻去离子水中,控制温度,并搅拌12~16小时;将杂质筛出并通过聚酯纤维过滤,将滤出液放入离心机离心,得到固体产物,将所述固体产物放入HCl溶液中搅拌12~16小时;用去离子水洗涤至中性,再次离心取上清液,获得分散于去离子水中的氧化石墨烯混合液,冻干后获得微米级氧化石墨烯;

优选地,H₂SO₄与H₃PO₄的体积比为9:1。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:

步骤1中,滤出液离心转速设置为4000~5000rpm,水洗至中性后离心提纯转速设置为8000~10000rpm。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:

步骤2中,所述锡源为SnCl₄·5H₂O,所述钯源为PdCl₂;

优选地,步骤2中,所述将锡源、微米级氧化石墨烯和钯源混合,加入酸,包括:配制去离子水与无水乙醇的混合溶液,取SnCl₄·5H₂O,以及所述氧化石墨烯和PdCl₂加入混合溶液中搅拌均匀后,再加入酸;优选地,所述的酸为质量分数36.5%的浓盐酸;

更优选地,去离子水与无水乙醇的体积比为1:9;所述氧化石墨烯与SnCl₄·5H₂O的质量比为0.009~0.10:1;PdCl₂与SnCl₄·5H₂O的摩尔比为0.01~0.10:1。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤3中:所述水热反应的温度为180~200℃,水热反应时间为20~24小时;

优选地,所述步骤3具体为:将超声分散后的均匀混合溶液倒入高压反应釜,保持180~200℃水热反应20~24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心2~4次,取下层沉淀放入真空烘箱60~80℃干燥10~12小时。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤4中:所述将干燥后的固体粉末烧结包括:将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以3~5℃/min的速率升温至380~400℃,烧结3~5小时,自然冷却至室温。

7. 一种根据权利要求1-6任一项所述的方法制备的Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料,其

特征在于:所述材料形貌为微米级还原氧化石墨烯负载的球状二氧化锡复合结构,其中催化金属钯分布在二氧化锡和还原氧化石墨烯表面。

8. 包含如权利要求1-6任一项所述的方法制备的纳米复合材料或如权利要求7所述的纳米复合材料的氢气传感器,其特征在于:以 Al_2O_3 作为平面基底,在其上形成金叉指电极,所述的纳米复合材料均匀涂覆于金叉指电极上,金叉指电极两端连接两对铂电极。

9. 制备如权利要求8所述的氢气传感器的方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:取纳米复合材料,与松油醇混合后用超声分散的方法分散均匀,形成分散溶液,吸取分散溶液滴覆于叉指电极上,将其平稳放置于 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 烘箱干燥,并刮去两端电极上的包覆材料;

步骤2:将烘干后的叉指电极放入马弗炉,以 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 烧结,自然冷却至室温;优选地,所述烧结的时间控制在 $3\sim 6$ 小时;

步骤3:将烧结过后涂覆所述复合材料的金叉指电极两端裸露部分与铂电极相连,在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 的空气环境中老化,获得基于Pd修饰的 SnO_2/rGO 纳米复合材料制备的氢气传感器;优选地,所述老化的时间控制在 $3\sim 7$ 天。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:

步骤1中,所述纳米复合材料质量为 $10\sim 50\text{mg}$;松油醇用量为 $0.5\sim 1.5\text{mL}$;所述分散溶液吸取体积为 $15\sim 50\mu\text{L}$ 。

Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料及制备方法、传感器及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于气体敏感材料与电化学器件技术领域,具体涉及Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料及制备方法、传感器及制备方法。所述传感器为氢气传感器。Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料用于氢气传感器。

背景技术

[0002] 众所周知,氢气作为一种重要的清洁能源,被广泛应用于化工、炼油、航空航天及燃料电池等领域。同时,氢气也是在燃烧初始阶段物质热解产生的主要气体之一。而由于其无色、无嗅、密度低、极高的易燃性(最低点火能量为0.017mJ)以及爆炸性等危险性质,从微量泄漏中检测氢气对于氢能源的安全利用至关重要,与此同时,随着氢能在向清洁、安全、可持续的能源系统过渡中发挥越来越大的作用,经济、快速的氢气检测具有重大意义。

[0003] 金属氧化物半导体材料如SnO₂、ZnO、Fe₂O₃、In₂O₃及Co₃O₄等,作为典型的化学电阻型传感器材料,由于其低成本、高响应性、出色的稳定性以及易于小型化的特点,被广泛地用于可燃性气体与有毒有害气体检测领域。在所有这些金属氧化物半导体纳米材料中,SnO₂由于其宽的能带结构、简单的制备工艺以及较高的响应等优点而被认为是一种很有前景的气体检测候选材料,并被广泛应用于各类气体传感器中。然而,传统单一的纯SnO₂材料制备的气体传感器通常面临着较低的选择性、较长的响应/恢复时间以及较差的稳定性。在实际气体探测应用过程中,纯相SnO₂材料制备的探测器在工业上的使用寿命平均不到三年,同时在对氢气的特异性探测中表现明显不足,受干扰气体影响严重,且探测浓度范围有限。氢能源作为一种重要的清洁系能源,其快速发展对氢气探测技术提出了新的要求,研发针对探测低浓度氢气泄漏的灵敏氢气探测材料及新型氢气探测器迫在眉睫。

[0004] 研究发现,微观结构、尺寸和形貌均经过调整的SnO₂纳米材料及其相关复合材料有利于提高气体传感性能。在掺杂贵金属中,Pd作为掺杂金属在起到贵金属催化作用的同时,Pd本身对于氢气也有选择性反应,因此在对氢气地传感材料制备中有较大优势。而石墨烯作为一种具有优良电学性能和物理性能的二维材料,其对于传感器核心敏感材料地改性有着重要作用。目前国内针对气体传感材料改性主要对于单一贵金属掺杂或其他元素掺杂,鲜有专门研究针对氢气研发特异性新结构的复合纳米探测材料。

[0005] 本发明立足现实应用场景,结合实验与新技术研发需求,提出一种用于氢气传感器的Pd修饰特殊形貌SnO₂/rGO纳米复合材料制备方法,旨在对传统探测材料微观形貌结构与气敏性能进行改性,并改善应用中对于氢气地选择性响应及相关气敏性能。

发明内容

[0006] 为解决上述问题,本发明采用一种简便的合成方法,采用Pd作为对氢气的特异性选择增强元素,同时利用还原氧化石墨烯的比表面积大和高导电性作为传感器性能增强功能材料,使用SnO₂作为核心敏感金属氧化物半导体材料,通过水热方法合成了一种球形SnO₂

负载于还原氧化石墨烯上的催化金属Pd修饰三元复合纳米材料,对传统探测材料微观形貌结构与气敏性能进行改进,并改善应用中对于氢气的选择性响应及相关气敏性能,为金属氧化物半导体型氢气传感器核心材料制备及其传感器应用提供一种新方法。

[0007] 本发明首先提出一种Pd修饰的 SnO_2/rGO 纳米复合材料,所述材料形貌为微米级还原氧化石墨烯负载的球状二氧化锡复合结构,其中催化金属钯分布在二氧化锡和还原氧化石墨烯表面。

[0008] 本发明中,rGO为还原氧化石墨烯。

[0009] 本发明中,所述微米级还原氧化石墨烯的粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0010] 本发明提供一种Pd修饰的 SnO_2/rGO 纳米复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0011] 步骤1:提供微米级氧化石墨烯;

[0012] 步骤2:将锡源、微米级氧化石墨烯和钯源混合,加入酸,超声分散,形成均匀混合溶液;

[0013] 步骤3:将所述均匀混合溶液进行水热反应,离心分离,取下层沉淀干燥;

[0014] 步骤4:将干燥后的固体粉末烧结,制得Pd修饰的 SnO_2/rGO 纳米复合材料。

[0015] 进一步地,步骤1中,所述提供微米级氧化石墨烯包括:将高锰酸钾分批加入鳞片状石墨与 H_2SO_4 和 H_3PO_4 的混合溶液中;将混合液倒入含 H_2O_2 的冰冻去离子水中,并搅拌;过滤,然后将滤出液离心,得到固体产物,将所述固体产物放入酸溶液中搅拌;用去离子水洗涤至中性,再次离心取上清液,获得分散于去离子水中的氧化石墨烯混合液,冻干后获得微米级氧化石墨烯;

[0016] 进一步地,步骤1中,所述提供微米级氧化石墨烯包括:将高锰酸钾分批加入鳞片状石墨与 H_2SO_4 和 H_3PO_4 的混合溶液中,保持 $35\sim 40^\circ\text{C}$ 恒温搅拌;稳定之后加热至 $45\sim 50^\circ\text{C}$ 搅拌 $10\sim 14$ 小时,冷却至室温,得到混合液;将混合液倒入含质量分数为 $30\%\text{H}_2\text{O}_2$ 的冰冻去离子水中,控制温度不产生过热,并搅拌 $12\sim 16$ 小时;使用金属筛将杂质筛出并通过聚酯纤维过滤,将滤出液放入离心机离心,得到固体产物,将所述固体产物放入 HCl 溶液中搅拌 $12\sim 16$ 小时;用去离子水洗涤至中性,再次离心取上清液,获得分散于去离子水中的氧化石墨烯混合液,冻干后获得微米级氧化石墨烯。

[0017] 进一步地,步骤1中, H_2SO_4 与 H_3PO_4 的体积比为 $9:1$ 。

[0018] 进一步地,步骤1中,滤出液离心转速设置为 $4000\sim 5000\text{rpm}$,水洗至中性后离心提纯转速设置为 $8000\sim 10000\text{rpm}$ 。

[0019] 进一步地,步骤2中,所述锡源为 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$,所述钯源为 PdCl_2 。

[0020] 进一步地,步骤2中,所述将锡源、微米级氧化石墨烯和钯源混合,加入酸,包括:配制去离子水与无水乙醇的混合溶液,取 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$,以及氧化石墨烯和 PdCl_2 加入混合溶液中搅拌均匀后,再加入酸。优选地,所述酸为质量分数 36.5% 的浓盐酸。优选地,去离子水与无水乙醇的体积比为 $1:9$ 。

[0021] 本发明的一个实施例中,氧化石墨烯与 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $0.009\sim 0.10:1$ 。例如氧化石墨烯与 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $0.0009:1$ 、 $0.001:1$ 、 $0.002:1$ 、 $0.003:1$ 、 $0.004:1$ 、 $0.005:1$ 、 $0.006:1$ 、 $0.007:1$ 、 $0.008:1$ 、 $0.009:1$ 或 $0.01:1$ 。

[0022] 本发明的一个实施例中, PdCl_2 与 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $0.01\sim 0.10:1$ 。例如, PdCl_2 与 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $0.01:1$ 、 $0.02:1$ 、 $0.03:1$ 、 $0.04:1$ 、 $0.05:1$ 、 $0.06:1$ 、 $0.07:1$ 、

0.08:1、0.09:1或0.10:1。

[0023] 进一步地,步骤3中:所述水热反应的温度为180~200℃,水热反应时间为20~24小时。

[0024] 进一步地,所述步骤3具体为:将超声分散后的均匀混合溶液倒入高压反应釜,保持 180~200℃水热反应20~24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心2~4次,取下层沉淀放入真空烘箱60~80℃干燥10~12小时。

[0025] 进一步地,步骤4中:所述将干燥后的固体粉末烧结包括:将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以3~5℃/min的速率升温至380~400℃,烧结3~5小时,自然冷却至室温。

[0026] 进一步地,步骤1:将高锰酸钾分批加入鳞片状石墨与H₂SO₄/H₃PO₄的混合溶液,保持 35~40℃恒温搅拌;稳定之后加热至50℃搅拌12小时,冷却至室温;将混合液倒入含质量分数为30% H₂O₂的400mL冰冻去离子水中,控制温度不产生过热,并搅拌12小时;使用金属筛(300μm)将杂质筛出并通过聚酯纤维过滤,将滤出液放入离心机离心,分离产物,倒出上清液,并放入1L浓度为1mol/L的HCl溶液搅拌12小时;用去离子水洗涤至中性,再次离心取上清液,冻干后获得微米级氧化石墨烯。

[0027] 进一步地,步骤2:配制去离子水与无水乙醇的混合溶液30mL,取1mmol SnCl₄·5H₂O, 以及对应质量比的氧化石墨烯和不同摩尔比的PdCl₂加入混合溶液烧杯搅拌均匀后,再加入 0.7mL体积比为36.5%的浓盐酸,超声30分钟。

[0028] 进一步地,步骤3:将超声分散后的均匀混合溶液倒入聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜,保持200℃水热反应24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心3次,取下层沉淀放入真空烘箱80℃干燥12小时。

[0029] 进一步地,步骤4:将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以5℃/min的速率升温至400℃,烧结4小时,自然冷却至室温,制得一种Pd修饰的SnO₂/rGO纳米复合材料。

[0030] 优选的,步骤1中,H₂SO₄与H₃PO₄的体积比为9:1。

[0031] 优选的,步骤1中,通常滤出液离心转速设置为4000~5000rpm,水洗至中性后离心提纯转速设置为8000~10000rpm。

[0032] 优选的,步骤2中,去离子水与无水乙醇的体积比为1:9;氧化石墨烯与SnCl₄·5H₂O的质量比为0.009~0.10:1;PdCl₂与SnCl₄·5H₂O的摩尔比分别为0.01~0.10:1。

[0033] 本发明提供一种包含如上所述的纳米复合材料或如上任一所述的方法制备的纳米复合材料的氢气传感器,以Al₂O₃作为平面基底,在其上形成金叉指电极,所述的纳米复合材料均匀涂覆于金叉指电极上,金叉指电极两端连接两对铂电极。

[0034] 进一步地,所述的氢气传感器,其结构以Al₂O₃作为平面基底,通过厚膜丝印工艺在其上形成金叉指电极,所制备的纳米复合材料均匀涂覆于金叉指电极上,金叉指电极两端连接两对铂电极,用于电学信号的传输与测量。

[0035] 本发明还提供制备如上所述的氢气传感器的方法,包括如下步骤:

[0036] 步骤1:取纳米复合材料,与松油醇混合后用超声分散的方法分散均匀,吸取固定体积的分散溶液滴覆于叉指电极上,将其平稳放置于60~80℃烘箱干燥,并刮去两端电极上的包覆材料;

[0037] 步骤2:将烘干后的叉指电极放入马弗炉,以3~5℃/min的升温速率加热至350~400℃烧结,自然冷却至室温;优选地,所述烧结的时间控制在3~6小时;

[0038] 步骤3:将烧结过后涂覆复合材料的金叉指电极两端裸露部分与铂电极相连,在300~400℃的空气环境中老化,获得基于Pd修饰的 SnO_2/rGO 纳米复合材料制备的氢气传感器;优选地,所述老化的时间控制在3~7天。

[0039] 进一步地,步骤1中,所述纳米复合材料质量为10~50mg;松油醇用量为0.5~1.5mL;所述固定体积为15~50 μL 。

[0040] 进一步地,步骤1:取纳米复合材料,与松油醇混合后用超声分散的方法分散均匀,用移液枪吸取固定体积的分散溶液滴覆于叉指电极上,将其平稳放置于80℃烘箱干燥,并用刀片刮去两端电极上的包覆材料。

[0041] 进一步地,步骤2:将烘干后的叉指电极放入马弗炉,以2℃/min的升温速率加热至350℃,并保持350℃烧结一段时间,自然冷却至室温。

[0042] 进一步地,步骤3:将烧结过后涂覆复合材料的金叉指电极两端裸露部分与铂电极相连,在300~400℃的空气环境中老化一段时间,获得性能稳定的基于Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料制备的氢气传感器。

[0043] 优选的,步骤1中,取用材料质量在10~50mg;松油醇用量为0.5~1.5mL;移液枪取用量通常为15~50 μL ,通过控制每次取样量相同,保证探测器制备的均一性。

[0044] 优选的,步骤2中,马弗炉烧结时间通常控制在3~6小时。

[0045] 优选的,步骤3中,传感器老化时间通常控制在3~7天。

[0046] 本发明使用Pd作为对氢气的选择性增强元素,同时利用还原氧化石墨烯的比表面积大和高导电性作为传感器性能增强功能材料,使用 SnO_2 作为核心敏感金属氧化物半导体材料并通过水热手段合成了球状 SnO_2 基敏感材料,最终形成一种可用于氢气传感器的高性能Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料,基于此制备高性能氢气传感器,应用于相关气体探测。

[0047] 本发明与现有技术相比的优点在于:

[0048] 本发明提供了一种用于氢气传感器的Pd修饰特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料制备方法,能够通过简单的水热方法合成微观形貌可控的大比表面积贵金属修饰的气体敏感材料,并将其通过本发明所述的方法制成探测器后对氢气具有较灵敏的响应、较宽的检测范围以及较强的选择性,对传统探测材料微观形貌结构与气敏性能进行改进,并改善应用中对于氢气的选择性响应及相关气敏性能,为金属氧化物半导体型氢气传感器核心材料制备及其传感器应用提供一种新方法。具体在于:

[0049] (1) 首先,通过水热方法制备的纳米复合材料在合成方法上具有简单易操作的优点;

[0050] (2) 通过本发明所提出的合成方法所制备的材料具有在微观上形貌可控的优点,能够形成以二维还原氧化石墨烯为基底的,球形 SnO_2 负载的修饰有贵金属Pd的特殊形貌纳米复合材料;

[0051] (3) 通过催化金属Pd的均匀掺杂,使复合材料对于氢气的响应性能大幅提高,Pd的存在不仅作为贵金属在金属氧化物表面形成“溢出效应”增强气敏性能,而且Pd本身对于氢气也有较强的响应性,同时Pd能够调节材料接触位置的势垒,对于气敏性能的提高有较大帮助;

[0052] (4) 通过还原氧化石墨烯的参与,由于其出色的电学性能和大的基础比表面积,使

复合材料在对氢气的响应测试中展现出了极大地性能改善,主要体现在气体吸附/脱附以及检测浓度范围的改善;

[0053] (5)通过本发明所述的方法制成的探测器具有一致性强、稳定性高的特点,在完成对应的烧结老化流程后,所制备的氢气探测器不仅具有一定的机械强度,在氢气检测响应性能及重复性上与传统商用传感器相比有明显改善。

[0054] 本发明方法具有材料制备简单、对氢气高响应敏感性以及极低检测下限的优点,在未来对高性能氢气传感器制备的需求中,具有广阔前景。

附图说明

[0055] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域的普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他附图。

[0056] 图1为本发明实施例5制备的Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的扫描电镜图。

[0057] 图2为本发明实施例1制备的对照组球形特殊形貌纯相 SnO_2 纳米材料的扫描电镜图。

[0058] 图3为本发明实施例2制备的微米级氧化石墨烯的扫描电镜图。

[0059] 图4为本发明实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的XRD数据图。

[0060] 图5为本发明实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的BET曲线图。

[0061] 图6为本发明实施例1及实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的在0.5ppm极低氢气浓度下的响应/恢复情况对比测试。

[0062] 图7为本发明实施例1和实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的在200—1000ppm连续变化氢气浓度下响应/恢复情况对比测试。

具体实施方式

[0063] 下面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,所描述的实施例仅是本发明一部分优选实施例,而不是全部的实施例。基于本发明的实施例,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,都属于本发明的保护范围。

[0064] 实施例1:

[0065] 首先,称取0.3506g (1mmol) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,将其放入配置好的30mL去离子水与无水乙醇的体积比为1:9的均匀混合溶液,在25℃条件下搅拌40min,再滴入0.7mL质量分数为36.5%的浓盐酸,超声30min。

[0066] 将超声分散后的均匀混合溶液倒入50mL的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜,保持200℃水热反应24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水

乙醇反复清洗离心3次,取下层沉淀放入真空烘箱80℃干燥12小时。

[0067] 将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以5℃/min的速率升温至400℃,烧结4小时,自然冷却至室温,制得一种具有球形特殊形貌的SnO₂纳米材料。观测结果如图2所示,SnO₂自组装形成了均匀球状形貌结构,球形直径大约在500nm左右。

[0068] 实施例2:

[0069] 将360mL的浓度为98wt%浓H₂SO₄溶液和40mL的浓度为85wt%H₃PO₄溶液混合,形成混合酸溶液。称取3g鳞片状石墨,加入到上述的混合酸溶液中,得到混合液E。将18 g KMnO₄分为均匀6等份,缓慢加入到所述混合液E中,保持35~40℃恒温搅拌;稳定之后加热至50℃搅拌12小时,冷却至室温。

[0070] 将混合液倒入含质量分数为30%H₂O₂的400mL冰冻去离子水中,控制温度不产生过热,并搅拌12小时。

[0071] 使用标准金属筛(300μm)将杂质筛出并通过聚酯纤维过滤,将滤出液放入离心机离心,控制转速为4000rpm分离产物,倒出上清液,得到固体产物。

[0072] 将固体产物放入1L浓度为1mol/L的HCl溶液搅拌12小时,用去离子水洗涤至中性,再次以转速9000rpm离心取上清液,获得浓度6.012g/L的分散于去离子水中的氧化石墨烯混合液,冻干后获得微米级氧化石墨烯,如图3所示,为微米级氧化石墨烯的扫描电镜图。

[0073] 实施例3:

[0074] 称取0.3506g(1mmol) SnCl₄·5H₂O与0.0018g(0.01mmol) PdCl₂,将其放入配置好的30 mL去离子水与无水乙醇的体积比为1:9的均匀混合溶液,记为溶液A,在25℃条件下搅拌2h。

[0075] 将实施例2得到的冻干氧化石墨烯研磨至粉末状后,称取0.0035g加入溶液A,并在25℃条件下搅拌4h,记为溶液B。

[0076] 将0.7mL质量分数为36.5%的浓盐酸逐滴加入溶液B,超声1h。

[0077] 将超声分散后的均匀混合溶液倒入50mL的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜,保持200℃水热反应24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心3次,取下层沉淀放入真空烘箱80℃干燥12小时。

[0078] 将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以5℃/min的速率升温至400℃,烧结4小时,自然冷却至室温,制得一种Pd修饰的特殊形貌SnO₂/rGO纳米复合材料。

[0079] 实施例4:

[0080] 称取0.3506g(1mmol) SnCl₄·5H₂O与0.0044g(0.025mmol) PdCl₂,将其放入配置好的30mL去离子水与无水乙醇的体积比为1:9的均匀混合溶液,记为溶液A,在25℃条件下搅拌2h。

[0081] 将实施例2得到的冻干氧化石墨烯研磨至粉末状后,称取0.0035g加入溶液A,并在25℃条件下搅拌4h,记为溶液B。

[0082] 将0.7mL质量分数为36.5%的浓盐酸逐滴加入溶液B,超声1h。

[0083] 将超声分散后的均匀混合溶液倒入50mL的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜,保持200℃水热反应24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心3次,取下层沉淀放入真空烘箱80℃干燥12小时。

[0084] 将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以5℃/min的速率升温至400℃,烧结4小时,自

然冷却至室温,制得一种Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料。

[0085] 实施例5:

[0086] 称取0.3506g (1mmol) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与0.0089g (0.05mmol) PdCl_2 ,将其放入配置好的30 mL去离子水与无水乙醇的体积比为1:9的均匀混合溶液,记为溶液A,在25℃条件下搅拌2h。

[0087] 将实施例2得到的冻干氧化石墨烯研磨至粉末状后,称取0.0036g加入溶液A,并在25℃条件下搅拌4h,记为溶液B。

[0088] 将0.7mL质量分数为36.5%的浓盐酸逐滴加入溶液B,超声1h。

[0089] 将超声分散后的均匀混合溶液倒入50mL的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜,保持200℃水热反应24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心3次,取下层沉淀放入真空烘箱80℃干燥12小时。

[0090] 将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以5℃/min的速率升温至400℃,烧结4小时,自然冷却至室温,制得一种Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料。观测结果如图1所示,形成了微米级还原氧化石墨烯负载的球状二氧化锡复合结构,其中催化金属钯分布在二氧化锡和还原氧化石墨烯表面。

[0091] 图3为本发明实施例2制备的微米级氧化石墨烯材料扫描电镜图。显示所制备的氧化石墨烯材料为微米级尺寸,使得其在传感器应用中具有较大优势。

[0092] 图4为本发明实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的XRD数据图。显示所制备的纳米材料具有良好的结晶性,与 SnO_2 的PDF标准卡片41-1445和Pd的PDF标准卡片65-2867相对应,证明的Pd的成功修饰以及 SnO_2 的成相结构。

[0093] 图5为本发明实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的BET曲线图。结果显示,与传统商业金属氧化物传感器材料比表面积相比得到了大幅提高,通过本发明所述合成方法,其比表面积能够增加至 $86.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$,提高了复合材料的气体敏感探测性能。

[0094] 图6为本发明实施例1及实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的在0.5ppm极低氢气浓度下的响应/恢复情况对比测试。结果表明,通过本发明所述合成方法,对氢气的检测浓度下限能够低至0.5ppm,大大降低了传感材料对氢气检测的敏感下限,拓宽了传感器对氢气的检测范围。

[0095] 图7为本发明实施例1和实施例5制备的纯相 SnO_2 球形纳米材料和Pd修饰的特殊形貌 SnO_2/rGO 纳米复合材料的在200—1000ppm连续变化氢气浓度下响应/恢复情况对比测试。结果显示,在氢气浓度200—1000ppm之间,通过本发明所述合成方法的纳米复合材料相比与纯相 SnO_2 材料,在响应值、响应/恢复时间上均有明显优势。同时,能够对不同浓度梯度氢气进行差异化测量,显示了其在氢气浓度定量检测中的潜在应用。

[0096] 实施例6:

[0097] 称取0.3506g (1mmol) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与0.0177g (0.10mmol) PdCl_2 ,将其放入配置好的30 mL去离子水与无水乙醇的体积比为1:9的均匀混合溶液,记为溶液A,在25℃条件下搅拌2h。

[0098] 将实施例2得到的冻干氧化石墨烯研磨至粉末状后,称取0.0036g加入溶液A,并在

25℃条件下搅拌4h,记为溶液B。

[0099] 将0.7mL质量分数为36.5%的浓盐酸逐滴加入溶液B,超声1h。

[0100] 将超声分散后的均匀混合溶液倒入50mL的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜,保持 200℃水热反应24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心3次,取下层沉淀放入真空烘箱80℃干燥12小时。

[0101] 将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以5℃/min的速率升温至400℃,烧结4小时,自然冷却至室温,制得一种Pd修饰的特殊形貌SnO₂/rGO纳米复合材料。

[0102] 实施例7:

[0103] 称取0.3506g (1mmol) SnCl₄·5H₂O与0.0089g (0.05mmol) PdCl₂,将其放入配置好的30 mL去离子水与无水乙醇的体积比为1:9的均匀混合溶液,记为溶液A,在25℃条件下搅拌2h。

[0104] 将实施例2得到的冻干氧化石墨烯研磨至粉末状后,称取0.0088g加入溶液A,并在25℃条件下搅拌4h,记为溶液B。

[0105] 将0.7mL质量分数为36.5%的浓盐酸逐滴加入溶液B,超声1h。

[0106] 将超声分散后的均匀混合溶液倒入50mL的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜,保持 200℃水热反应24小时,自然冷却至室温;将反应后的混合液离心,用去离子水和无水乙醇反复清洗离心3次,取下层沉淀放入真空烘箱80℃干燥12小时。

[0107] 将干燥后的固体粉末放入马弗炉中以5℃/min的速率升温至400℃,烧结4小时,自然冷却至室温,制得一种Pd修饰的特殊形貌SnO₂/rGO纳米复合材料。

[0108] 实施例8:

[0109] 步骤1:分别取20mg实施例1~7所制备的纳米复合材料,与1mL松油醇混合后超声分散2h,分散均匀得到分散溶液,然后用移液枪吸取30μL的分散溶液滴覆于金叉指电极上,将其平稳放置于80℃烘箱干燥,并用刀片刮去两端电极上的包覆材料;

[0110] 步骤2:将烘干后的金叉指电极放入马弗炉,以2℃/min的升温速率加热至350℃,并保持350℃烧结4h,自然冷却至室温;

[0111] 步骤3:将烧结过后涂覆复合材料的金叉指电极两端裸露部分与两对铂电极相连,在 300~400℃的空气环境中老化5天,获得性能稳定的基于Pd修饰的特殊形貌SnO₂/rGO纳米复合材料制备的氢气传感器。

[0112] 本发明未详细阐述的部分属于本领域公知技术。

[0113] 尽管上面对本发明说明性的具体实施方式进行了描述,以便于本技术领域的技术人员理解本发明,但应该清楚,本发明不限于具体实施方式的范围,对本技术领域的普通技术人员来讲,只要各种变化在所附的权利要求限定和确定的本发明的精神和范围内,这些变化是显而易见的,一切利用本发明构思的发明创造均在保护之列。

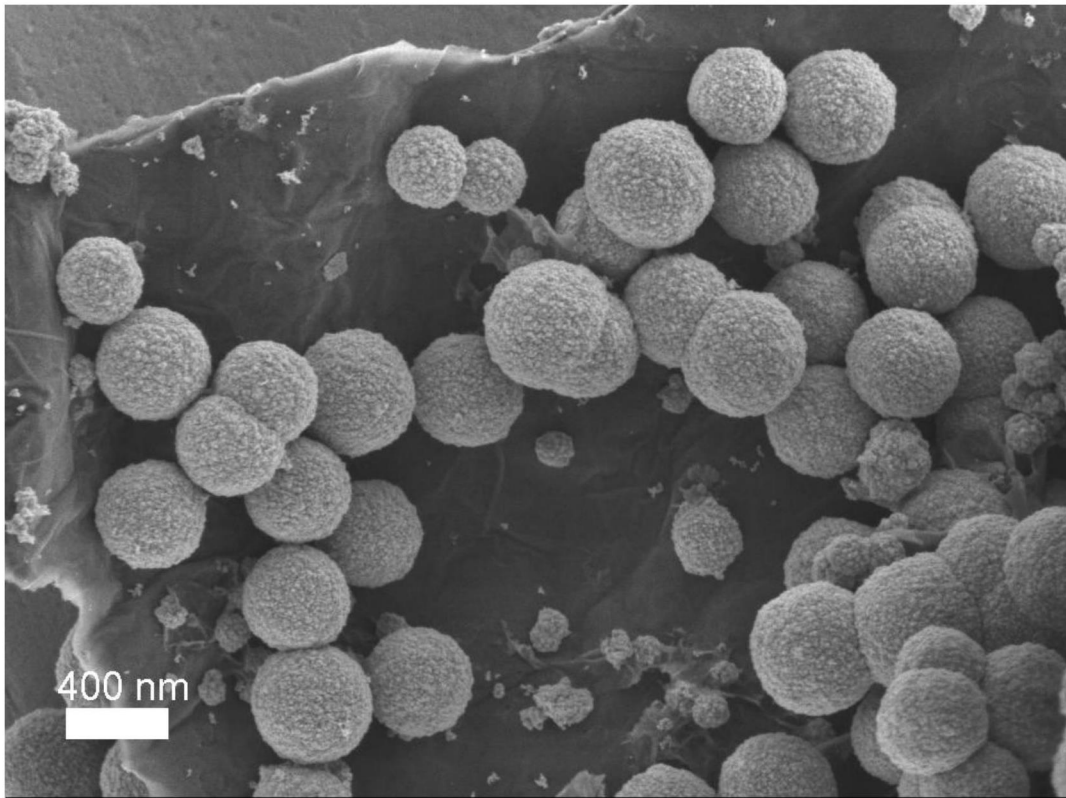


图1

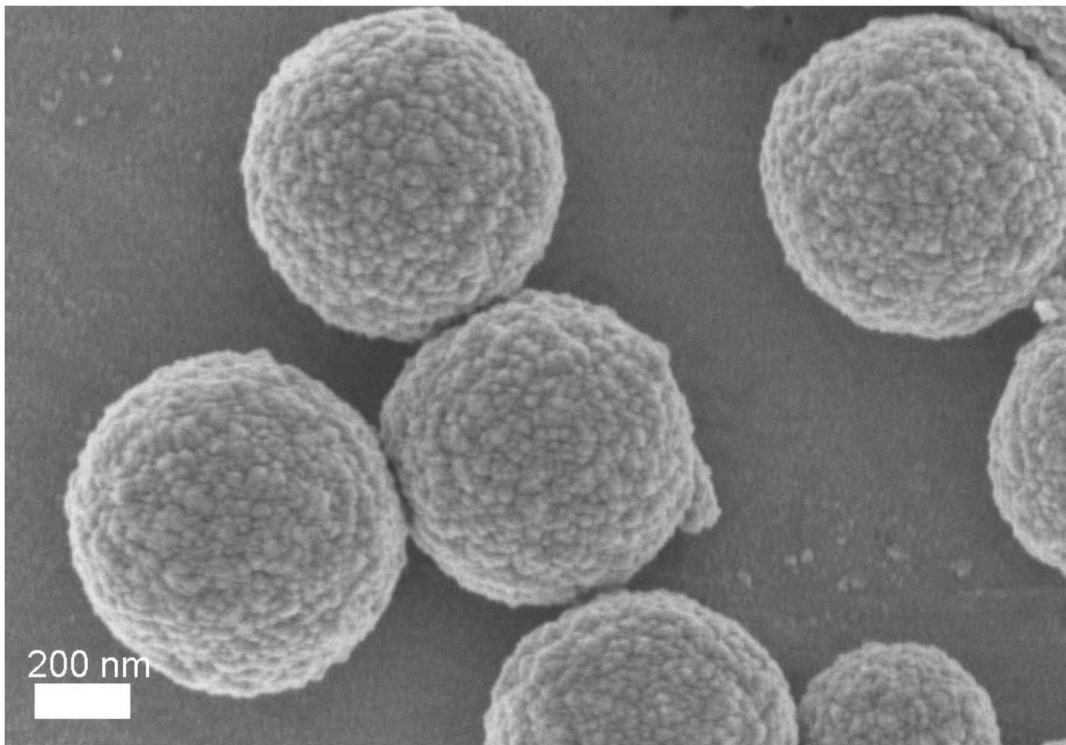


图2

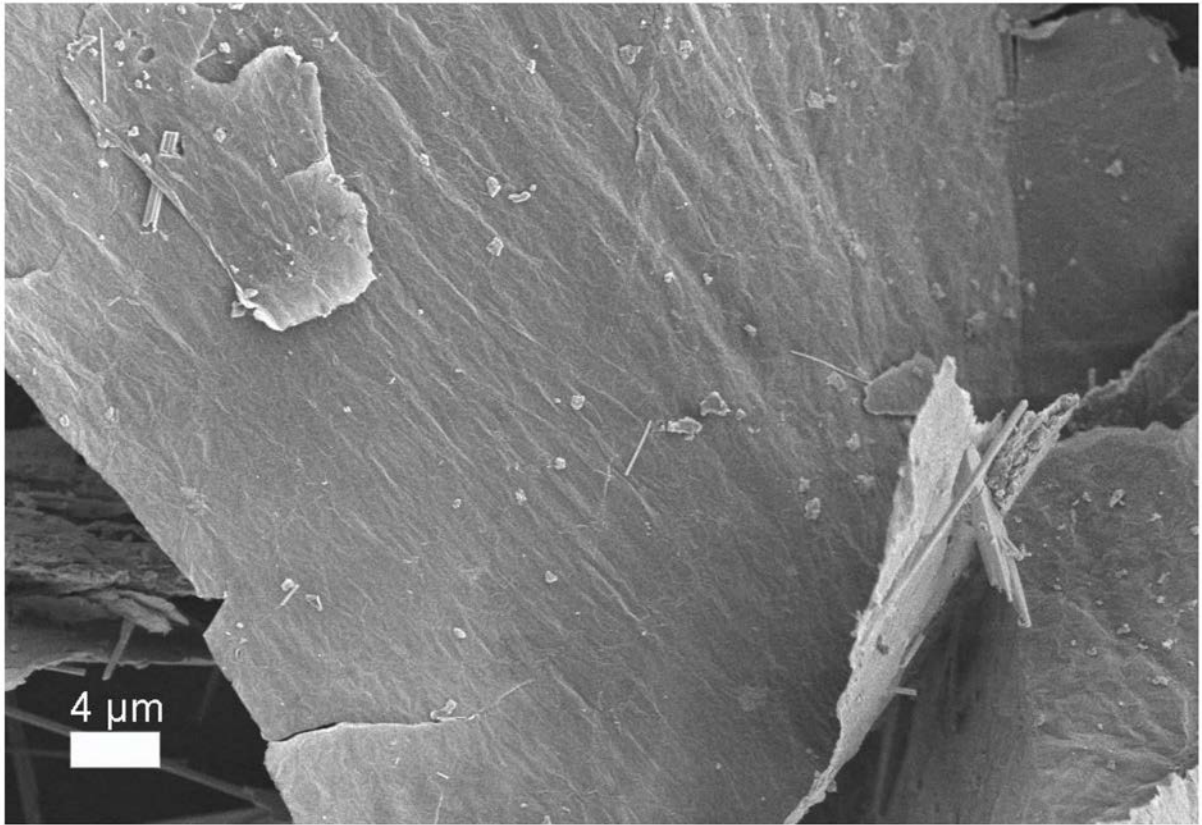


图3

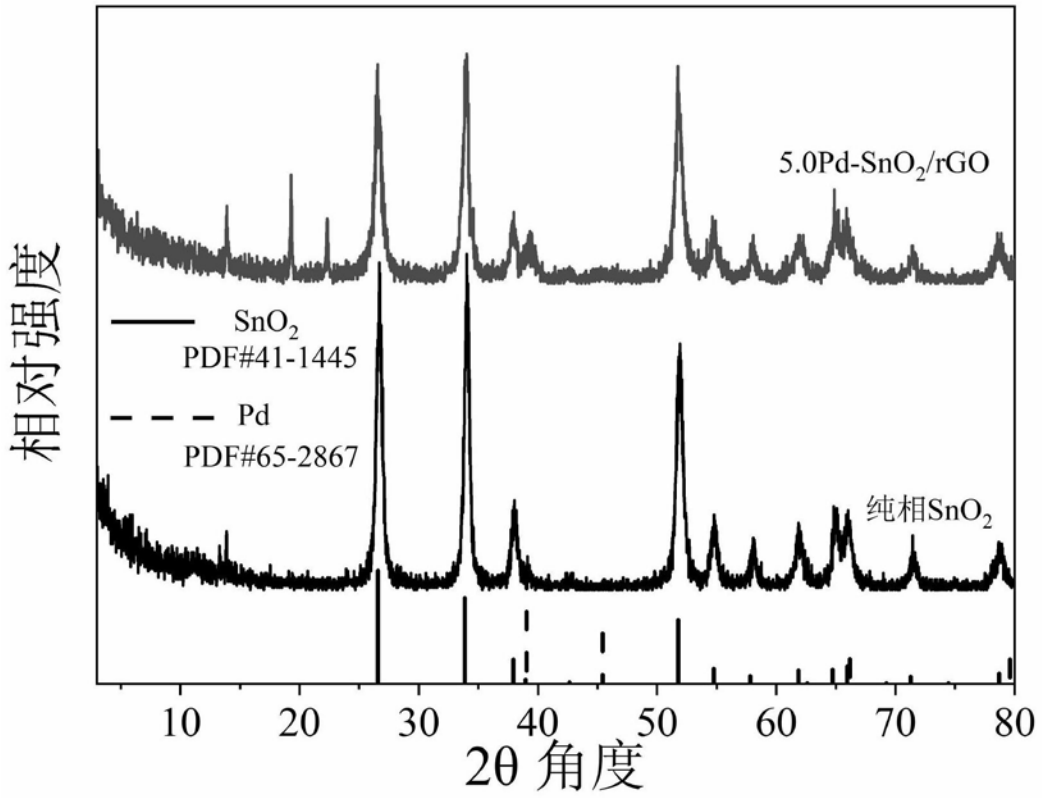


图4

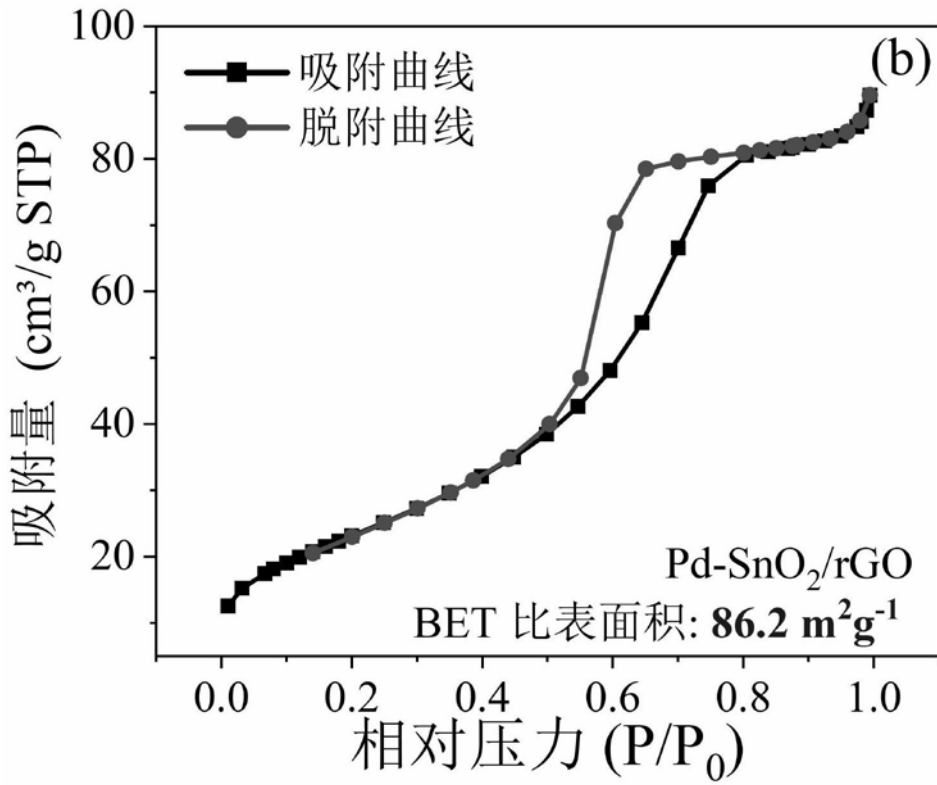


图5

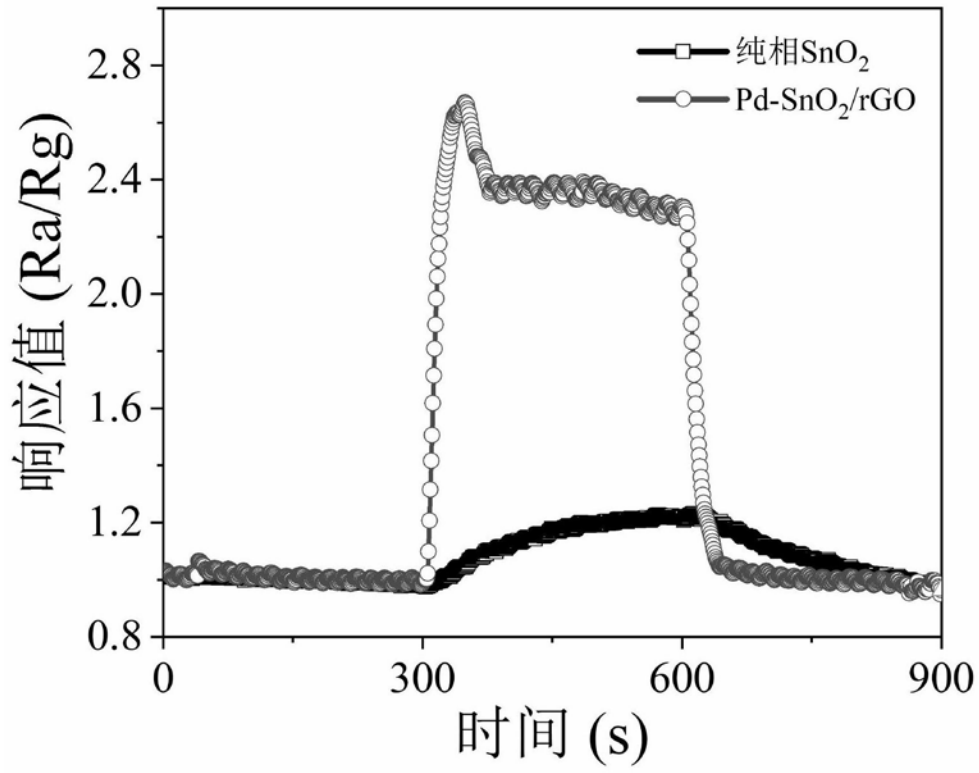


图6

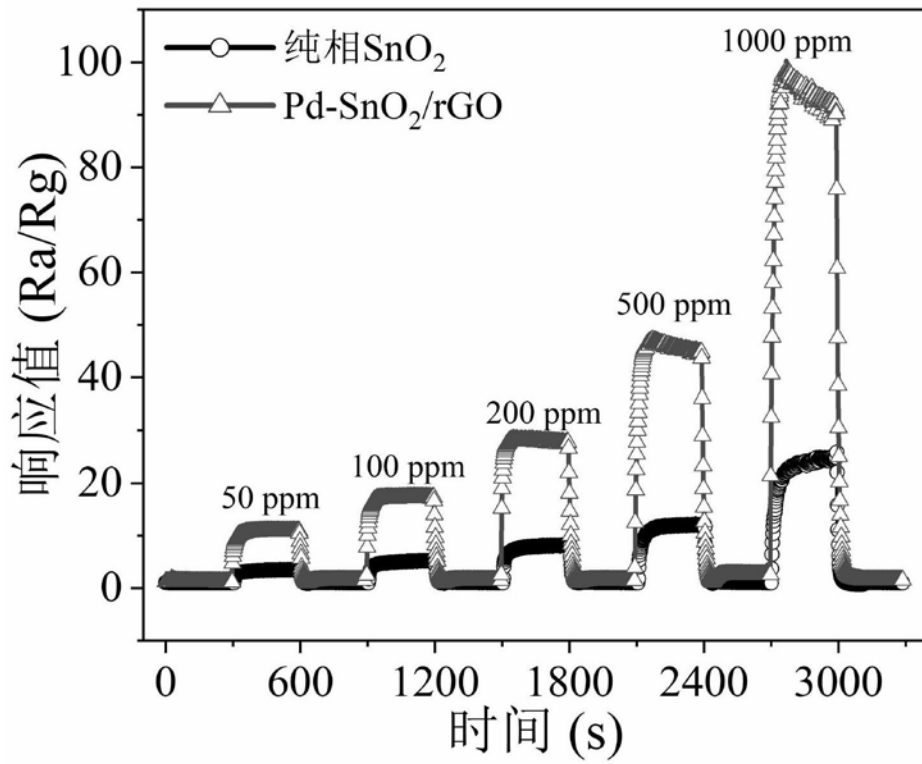


图7