



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114956010 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202210898996.7

(22) 申请日 2022.07.28

(71) 申请人 山东乾能科技创新有限公司
地址 255000 山东省淄博市高新区中润大道158号MEMS产业园二期6B号楼3层

(72) 发明人 孙凯 王俊花 郭亮 宋立景
孟维琦

(51) Int. Cl.
C01B 19/00 (2006.01)
C01G 19/02 (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)

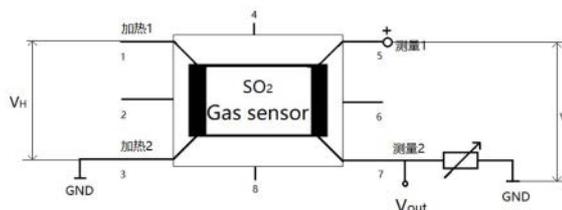
权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法、MEMS二氧化硫传感器及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法、MEMS二氧化硫传感器及其应用,属于MEMS气体传感器技术领域。本发明所述的SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法,包括以下步骤:(1) MoSe₂的制备:以钼酸钠和硒粉为原料,先后加入硼氢化钠、无水乙醇,进行水热反应,经过后处理得到MoSe₂纳米材料;(2) SnO₂-MoSe₂复合材料的制备:用乙醇溶解MoSe₂,然后加入SnCl₄·5H₂O,置于高压反应釜中反应;冷却至室温后,依次经过固液分离和干燥,最后将所得产物在氩气下退火处理。本发明制得的MEMS二氧化硫传感器灵敏度高、响应恢复时间快、选择性高。



1. 一种 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) MoSe_2 的制备:以钼酸钠和硒粉为原料,先后加入硼氢化钠、无水乙醇,进行水热反应,经过后处理得到 MoSe_2 纳米材料;

(2) SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备:用乙醇溶解 MoSe_2 ,然后加入 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,置于高压反应釜中反应;冷却至室温后,依次经过固液分离和干燥,最后将所得产物在氩气下退火处理,得到所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料。

2. 根据权利要求1所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,后处理包括:当烘箱温度降至室温以下时,倒出反应釜内液体,用水和乙醇交替离心洗涤,干燥;将所得固体置于氢氧化钠溶液中,水浴,待冷却到室温后,继续用水和乙醇离心洗涤,最后进行干燥。

3. 根据权利要求1所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,置于 200 - 240°C 高压反应釜中反应 25 - 30 小时。

4. 根据权利要求1所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,将所得产物在 300 - 350°C 的氩气下以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率退火 2 - 3 小时。

5. 根据权利要求1所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中, MoSe_2 与 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 $1:2$ - 4 。

6. 一种基于权利要求1所述 SnO_2 - MoSe_2 复合材料制备的MEMS二氧化硫传感器,其特征在于:包括以下制备步骤:

(1) 将微热板与管壳清理后,使用贴片机将微热板与管壳进行粘合,然后进行固化;

(2) 使用金丝进行微热板引线键合;

(3) 使用微电子打印机对键合完成后的微热板和管壳进行纳米材料喷涂,将纳米材料喷涂在微热板上,然后进行材料固化;

(4) 将密封胶在管壳周围均匀点胶,进行管帽封盖,固化;

(5) 使用表面贴装的陶瓷封装底座对微热板进行封装,得到MEMS二氧化硫传感器。

7. 根据权利要求6所述的MEMS二氧化硫传感器,其特征在于:微热板的加热功耗在 400 - 500°C 需 60mW ,热响应时间为 20 - 25ms 。

8. 根据权利要求6所述的MEMS二氧化硫传感器,其特征在于:步骤(2)中,使用 $25\mu\text{m}$ 金丝。

9. 根据权利要求6所述的MEMS二氧化硫传感器,其特征在于:制得的MEMS氨气传感器成品尺寸长*宽*高为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1.05\text{mm}$ 。

10. 一种MEMS二氧化硫传感器的应用,其特征在于:将权利要求6-9任一所述的MEMS二氧化硫传感器贴装于印刷电路板,应用于检测二氧化硫浓度。

SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法、MEMS二氧化硫传感器及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法、MEMS二氧化硫传感器及其应用，属于MEMS气体传感器技术领域。

背景技术

[0002] 二氧化硫(SO₂)是一种无色、剧毒、刺激性强的空气污染物，SO₂被氧化为SO₃，随后与雨水发生反应，将导致酸雨的形成，酸雨会刺激皮肤和溃疡，降低土壤肥力，腐蚀建筑物，并增加水体的酸度。此外，二氧化硫气体对人类健康构成严重威胁。吸入低浓度SO₂气体会导致化学烧伤，并刺激鼻子、喉咙和呼吸道。美国职业安全与健康管理局(OSHA)将人类暴露于SO₂的阈值极限设为5 ppm，而长期暴露极限为2 ppm。

[0003] 近年来对二氧化硫检测的研究，大多具有较长的响应恢复时间，或者在保证响应恢复时间的前提下，气体检测响应值不够突出。

[0004] CN104089995A公开了一种基于阳极氧化铝纳米线的二氧化硫传感器及制备方法，所述二氧化硫传感器电极上涂覆有阳极氧化铝纳米线，所述阳极氧化铝纳米线经过氯化钡、无水氯化钴与硫脲的混合溶液或二氧化钛表面修饰，制备方法包括前处理，氧化，表面修饰，制备传感器。该发明的传感器成本低，响应快速，脱附时间短，可重复性好，准确性高。

[0005] CN101986149A公开了一种用于测量二氧化硫气体的电极材料、传感器及其制备方法，其包括：基材和沉积在所述基材上的二氧化硫氧化催化剂，所述二氧化硫氧化催化剂包括：3-10wt%的亲水型气凝胶；10-30wt%的疏水性含氟聚合物粘连剂；60-87wt%的金。还公开了该电极材料的制造方法以及含该电极材料的传感器。这种二氧化硫测量用电极材料形成的传感器在低湿环境下具有良好测量稳定性。

[0006] 以上专利制备的产品均是采用电化学原理，在电极上发生氧化还原反应，使用寿命较低，不利于工业化应用。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法，其制备方法简单易行，制得的复合材料具有较大的比表面积、催化循环稳定性；本发明基于SnO₂-MoSe₂复合材料制备了一种MEMS二氧化硫传感器，其灵敏度高、响应恢复时间快、选择性高；本发明还提供了一种MEMS二氧化硫传感器的应用，其有效降低检测电阻的阻值，检测准确度和精度高。

[0008] 本发明所述的SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) MoSe₂的制备：以钼酸钠和硒粉为原料，先后加入硼氢化钠、无水乙醇，进行水热反应，经过后处理得到MoSe₂纳米材料；

(2) SnO₂-MoSe₂复合材料的制备：用乙醇溶解MoSe₂，然后加入SnCl₄·5H₂O，置于高压反应釜中反应；冷却至室温后，依次经过固液分离和干燥，最后将所得产物在氩气下退火处理，得到所述的SnO₂-MoSe₂复合材料。

[0009] 步骤(1)中,优选的,后处理包括:当烘箱温度降至室温以下时,倒出反应釜内液体,用水和乙醇交替离心洗涤,干燥;将所得固体置于氢氧化钠溶液中,水浴,待冷却到室温后,继续用水和乙醇离心洗涤,最后进行干燥。

[0010] 步骤(2)中,优选的,置于200-240℃高压反应釜中反应25-30小时。

[0011] 步骤(2)中,优选的,将所得产物在300-350℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火2-3小时。

[0012] 步骤(2)中,优选的,MoSe₂与SnCl₄·5H₂O的质量比为1:2-4。

[0013] 优选的,SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

① MoSe₂制备方法:

采用简单且温和的水热法,具体操作如下:

用天平称取2g钼酸钠和2g硒粉,置于烧杯之中,后加入20mL蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌,使其充分混合均匀;

再称取0.4g硼氢化钠,缓慢的滴加进上述混合均匀的溶液之中,滴加过程中持续搅拌,使其混合均匀;之后称取30mL无水乙醇倒入上述溶液中,用磁力搅拌器搅拌40min,使其充分混合均匀;

随后,将上述溶液倒入反应釜中进行水热反应;当烘箱温度降至室温以下时,倒出反应釜内液体,用水和乙醇交替离心洗涤数次,之后放于干燥箱中60℃下干燥;

将所得固体置于氢氧化钠溶液中,在85℃下水浴3h,待冷却到室温后,继续用水和乙醇离心洗涤;然后置于60℃烘箱干燥,即得到MoSe₂纳米材料。

[0014] ②SnO₂-MoSe₂复合材料的制备:

使用天平称取0.1g的MoSe₂,将其加入到30mL的乙醇溶液中,用磁力搅拌机持续搅拌半小时,使其混合均匀;

称取0.2gSnCl₄·5H₂O,将其加入到上述混合液中,搅拌30分钟后,置于200℃高压反应釜中反应30小时;

待其冷却至室温后,使用离心机对其进行固液分离后,置于100℃真空干燥箱中干燥24小时,最后,将所得产物在300℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火2小时即得到SnO₂-MoSe₂纳米复合物。

[0015] 基于所述的SnO₂-MoSe₂复合材料制备的MEMS二氧化硫传感器,包括以下制备步骤:

(1)将微热板与管壳清理后,使用贴片机将微热板与管壳进行粘合,使用专用的粘合剂,然后进行固化4h,以达到微热板与管壳之间粘接强度;

(2)待微热板与管壳粘接后,利用金丝键合机使用25μm金丝进行微热板引线键合;

(3)使用微电子打印机对键合完成后的微热板和管壳进行纳米材料喷涂,喷涂使用60μm喷嘴,均匀将纳米材料喷涂在微热板上,之后进行材料固化,增加材料粘接强度;

(4)使用自动点胶机将特定密封胶在管壳周围均匀点胶,进行管帽封盖,封盖后进行设备固化4h,以达到管壳与管帽的粘接性;

(5)使用通用8 pin表面贴装的陶瓷封装底座对微热板进行封装,成品尺寸长*宽*高仅为5mm*5mm*1.05mm,封装完成后器件可以直接贴装于印刷电路板。

[0016] 本发明采用一种适合敏感材料沉积的微热板,外形尺寸长*宽*高仅为1mm*1mm*0.3mm。所述微热板具有较好的热响应性能和加热效率,加热功耗低、热响应快、加热回滞

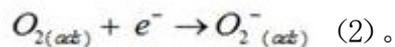
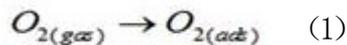
小。与传统的陶瓷管式及平面式相较在加热功耗(400-500° C 仅需60mW)与热响应时间(20-25ms)方面具有很大优势。

[0017] 一种MEMS二氧化硫传感器的应用,是将所述的MEMS二氧化硫传感器贴装于印刷电路板,应用于检测氨气浓度。

[0018] 应用MEMS二氧化硫传感器检测氨气时,需要施加两个电压:加热器电压(V_H)和测试电压(V_C)。其中 V_H 为传感器提供特定的工作温度,可用直流电源或交流电源。 V_{out} 是传感器串联的负载电阻(RL)上的电压。 V_C 是为负载电阻RL提供测试的电压,须用直流电源。具体的应用示意图见附图1。

[0019] 基于所述的 SnO_2 - $MoSe_2$ 复合材料的MEMS二氧化硫传感器,用于检测二氧化硫时,机理如下:

SnO_2 - $MoSe_2$ 的传感机制遵循表面电荷模型,这可以通过不同目标气体中复合电阻的变化来解释。 SnO_2 和 $MoSe_2$ 是典型的n型半导体材料,其电子是多数载流子。在空气中,氧分子通过捕获自由电子而被吸收到传感材料的表面,形成氧负离子(O_2^-)。该反应过程如下所示:



[0020] 与纯 SnO_2 和 $MoSe_2$ 材料相比, SnO_2 - $MoSe_2$ 复合材料提高了对 SO_2 传感性能,这可能是由于n型 SnO_2 和n型 $MoSe_2$ 之间形成了n-n异质结。 SnO_2 和 $MoSe_2$ 的功函数分别为4.9和4.6 eV,能带宽度分别为3.6和1.3 eV,电子亲和力分别为4.3和3.9 eV。因此,由于 SnO_2 和 $MoSe_2$ 功函数的不同,两者遵循电子亲和力模型并驱动电子流动。当两种敏感材料相互接触时,电子将从费米能级高的 $MoSe_2$ 转移到费米能级低的 SnO_2 ,直到它们的费米能级达到平衡。能带在 SnO_2 和 $MoSe_2$ 的界面处弯曲,其中耗尽层在 $MoSe_2$ 处形成,累积层在 SnO_2 处形成,从而导致在两种材料界面处形成n-n异质结。当 SnO_2 - $MoSe_2$ 材料暴露在空气中时,由于氧分子被转化为 O_2^- ,势垒高度增加,该过程使传感器的电阻增大。当 SnO_2 - $MoSe_2$ 复合材料与还原性 SO_2 气体接触时, SO_2 气体分子可以与 O_2^- 反应并释放电子,从而破坏了费米能级的平衡。 SnO_2 则向 $MoSe_2$ 新注入一些电子,直到费米能级达到新的平衡,该过程导致电子的耗尽层和积累层变窄,势垒高度减小,进而降低了 SnO_2 - $MoSe_2$ 复合材料的电阻。

[0021] 基于所述的 SnO_2 - $MoSe_2$ 复合材料的MEMS二氧化硫传感器的感应机理和能带的示意图,见附图2。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

- (1) 本发明制得的 SnO_2 - $MoSe_2$ 复合材料具有较大的比表面积、催化循环稳定性;
- (2) 本发明制得的MEMS二氧化硫传感器灵敏度高、响应恢复时间快,具有良好的一致性和再现性;本发明可以将响应恢复时间在20ppm浓度下保持在18s和47s,响应值保持在30.9%左右,很大程度上改进了现有气敏材料的局限性;
- (3) 应用MEMS二氧化硫传感器检测二氧化硫时,检测准确度和精度高;
- (4) 应用MEMS二氧化硫传感器检测二氧化硫时,因其具有微加热板,加快气体吸附和解附的速度,可有效降低检测电阻的阻值,便于实现检测和相关硬件电路的设计;
- (5) 本发明采用MEMS工艺,可以有效的根据环境温度变化实时调节加热电阻两端

电压,进而自动调节加热电阻的加热功率,从而更好的控制气体敏感层温度到达工作温度,与传统二氧化硫气体传感器相比,本发明更易于小型化和批量生产,大大降低生产成本。

附图说明

- [0023] 图1 是应用MEMS二氧化硫传感器检测二氧化硫时的测试电路图;
图2 是所述MEMS二氧化硫传感器检测二氧化硫时的感应机理和能带示意图;
图3是 SnO_2 、 MoSe_2 、 SnO_2 - MoSe_2 的XRD谱图;
图4是所述 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的XPS光图;
图5是所述 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的扫描电镜图;
图6是基于所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器在不同二氧化硫浓度下电阻值随着时间的变化关系图;
图7是基于所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器在不同二氧化硫浓度下响应值随着时间的变化关系图;
图8是基于所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器的响应和二氧化硫浓度的拟合曲线图;
图9是基于所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器在 350°C 下对20ppm二氧化硫气体的响应-恢复曲线图;
图10是基于所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器对于不同二氧化硫浓度的重复响应测试图;
图11是基于所述的 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器的使用温度与电压的变化关系曲线图。

具体实施方式

- [0024] 下面通过具体实施例详述本发明,但本发明不局限于这些实施例。
- [0025] 实施例中除特殊说明外,其他原料均为市售。
- [0026] 实施例1
一种 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备方法,包括以下步骤:
(1) MoSe_2 制备方法:
用天平称取2g钼酸钠和2g硒粉,置于烧杯之中,后加入20mL蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌,使其充分混合均匀;
再称取0.4g硼氢化钠,缓慢的滴加进上述混合均匀的溶液之中,滴加过程中持续搅拌,使其混合均匀;之后称取30mL无水乙醇倒入上述溶液中,用磁力搅拌器搅拌40min,使其充分混合均匀;
随后,将上述溶液倒入反应釜中进行水热反应;当烘箱温度降至室温以下时,倒出反应釜内液体,用水和乙醇交替离心洗涤数次,之后放于干燥箱中 60°C 下干燥;
将所得固体置于氢氧化钠溶液中,在 85°C 下水浴3h,待冷却到室温后,继续用水和乙醇离心洗涤;然后置于 60°C 烘箱干燥,即得到 MoSe_2 纳米材料。
- [0027] (2) SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备:
使用天平称取0.1g的 MoSe_2 ,将其加入到30mL的乙醇溶液中,用磁力搅拌机持续搅

拌半小时,使其混合均匀;

称取0.2g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,将其加入到上述混合液中,搅拌30分钟后,置于200℃高压反应釜中反应30小时;

待其冷却至室温后,使用离心机对其进行固液分离后,置于100℃真空干燥箱中干燥24小时,最后,将所得产物在300℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火3小时即得到 SnO_2 - MoSe_2 纳米复合物。

[0028] 基于上述 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器,包括以下制备步骤:

(1)将尺寸长*宽*高为1mm*1mm*0.3mm的微热板与管壳清理后,使用贴片机将微热板与管壳进行粘合,使用专用的粘合剂(品牌:ABLESTIK,型号:144a贴片胶),然后进行固化4h;

(2)待微热板与管壳粘接后,利用金丝键合机使用25 μm 金丝进行微热板引线键合;

(3)使用微电子打印机对键合完成后的微热板和管壳进行纳米材料喷涂,喷涂使用60 μm 喷嘴,均匀将纳米材料喷涂在微热板上,之后进行材料固化;

(4)使用自动点胶机将特定密封胶在管壳周围均匀点胶,进行管帽封盖,封盖后进行设备固化4h,达到管壳与管帽的粘接性;

(5)使用通用8 pin表面贴装的陶瓷封装底座对微热板进行封装,成品尺寸长*宽*高仅为5mm*5mm*1.05mm,封装完成后器件可以直接贴装于印刷电路板。

[0029] 实施例2

一种 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) MoSe_2 制备方法:

用天平称取2g钼酸钠和4g硒粉,置于烧杯之中,后加入20mL蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌,使其充分混合均匀;

再称取0.5g硼氢化钠,缓慢的滴加进上述混合均匀的溶液之中,滴加过程中持续搅拌,使其混合均匀;之后称取45mL无水乙醇倒入上述溶液中,用磁力搅拌器搅拌55min,使其充分混合均匀;

随后,将上述溶液倒入反应釜中进行水热反应;当烘箱温度降至室温以下时,倒出反应釜内液体,用水和乙醇交替离心洗涤数次,之后放于干燥箱中55℃下干燥;

将所得固体置于氢氧化钠溶液中,在85℃下水浴3.5h,待冷却到室温后,继续用水和乙醇离心洗涤;然后置于65℃烘箱干燥,即得到 MoSe_2 纳米材料。

[0030] (2) SnO_2 - MoSe_2 复合材料的制备:

使用天平称取0.1g的 MoSe_2 ,将其加入到30mL的乙醇溶液中,用磁力搅拌机持续搅拌半小时,使其混合均匀;

称取0.4g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,将其加入到上述混合液中,搅拌35分钟后,置于240℃高压反应釜中反应25小时;

待其冷却至室温后,使用离心机对其进行固液分离后,置于100℃真空干燥箱中干燥26小时,最后,将所得产物在350℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火2小时即得到 SnO_2 - MoSe_2 纳米复合物。

[0031] 基于上述 SnO_2 - MoSe_2 复合材料的MEMS二氧化硫传感器,制备步骤与实施例1中的相同。

[0032] 实施例3

一种SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) MoSe₂制备方法:

用天平称取3g钼酸钠和2g硒粉,置于烧杯之中,后加入20mL蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌,使其充分混合均匀;

再称取0.4g硼氢化钠,缓慢的滴加进上述混合均匀的溶液之中,滴加过程中持续搅拌,使其混合均匀;之后称取30mL无水乙醇倒入上述溶液中,用磁力搅拌器搅拌35min,使其充分混合均匀;

随后,将上述溶液倒入反应釜中进行水热反应;当烘箱温度降至室温以下时,倒出反应釜内液体,用水和乙醇交替离心洗涤数次,之后放于干燥箱中55℃下干燥;

将所得固体置于氢氧化钠溶液中,在85℃下水浴3.5h,待冷却到室温后,继续用水和乙醇离心洗涤;然后置于55℃烘箱干燥,即得到MoSe₂纳米材料。

[0033] (2) SnO₂-MoSe₂复合材料的制备:

使用天平称取0.1g的MoSe₂,将其加入到30mL的乙醇溶液中,用磁力搅拌机持续搅拌半小时,使其混合均匀;

称取0.3gSnCl₄·5H₂O,将其加入到上述混合液中,搅拌30分钟后,置于230℃高压反应釜中反应27小时;

待其冷却至室温后,使用离心机对其进行固液分离后,置于100℃真空干燥箱中干燥24小时,最后,将所得产物在335℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火2.5小时即得到SnO₂-MoSe₂纳米复合物。

[0034] 基于上述SnO₂-MoSe₂复合材料的MEMS二氧化硫传感器,制备步骤与实施例1中的相同。

[0035] 以实施例1制备的SnO₂-MoSe₂复合材料和MEMS二氧化硫传感器进行下列测试:

对SnO₂、MoSe₂、SnO₂-MoSe₂进行XRD测试,如图3所示,通过XRD分析所制备的材料晶相。SnO₂的特征峰出现在26.62°、34.05°、37.94°、51.92°、54.51°、62.15°和65.37°处,它们分别与SnO₂的(110)、(101)、(200)、(211)、(220)、(310)和(112)晶面对应。MoSe₂的特征峰出现在13.53°、31.62°、37.68°、46.82°和55.96°处,分别对应于MoSe₂的(002)、(100)、(103)、(105)和(110)晶面。SnO₂/MoSe₂复合纳米材料的XRD图谱包含了所有原始SnO₂和MoSe₂的特征峰,表明复合材料的成功合成。

[0036] 从SnO₂/MoSe₂复合材料的XPS光谱中可以清楚地观察到Mo 3d、Se 3d、Sn 3d和O 1s等谱峰,表明Mo、Se、Sn和O四种元素的存在,具体见附图4。

[0037] 通过附图5中的扫描电子显微镜(SEM)图可以看出,复合材料外观结构与花状MoSe₂相似。但是,由于MoSe₂的表面被许多SnO₂修饰而变得粗糙,同时也表明SnO₂成功地附着在MoSe₂的表面上。

[0038] 对传感器的性能进行测试如下:

如图6和图7所示,传感器的响应S定义为: $S = (R_a - R_g) / R_g \times 100\%$, 其中, R_a表示传感器在空气中的电阻值, R_g表示在SO₂气体中的电阻值。通过记录暴露于不同SO₂气体浓度(1-100 ppm)时电阻的变化,研究了基于所述的SnO₂-MoSe₂复合材料的MEMS二氧化硫传

感器的气体传感特性。从图中可以看出随着SO₂浓度的升高,所有传感器的响应值均显著增加。MEMS二氧化硫传感器对1、5、10、20、50、100和100 ppm SO₂气体的响应值分别约为7.3、14.5、21.8、30.9、38.2和47.3。

[0039] 如图8所示,基于所述的SnO₂-MoSe₂复合材料的MEMS二氧化硫传感器的响应和二氧化硫浓度的拟合曲线图,其中,X轴为SO₂的浓度值,Y轴为传感器的响应值,拟合公式如下:

$$Y=8.89241\ln(x)+3.8058;$$

其拟合系数(R²)为0.9659。

[0040] 如图9所示,基于所述的SnO₂-MoSe₂复合材料的MEMS二氧化硫传感器在350℃下对20ppm二氧化硫气体的响应-恢复曲线图,MEMS二氧化硫传感器的响应/恢复时间分别为18s和47s。

[0041] 可重复性是气体传感器在实际应用中的一个重要因素。如图10所示,研究了基于所述的SnO₂-MoSe₂复合材料的MEMS二氧化硫传感器对于不同二氧化硫浓度(5、10和20ppm)的重复响应测试图。在每次循环测试中,传感器的电阻值可以完全恢复到初始状态,表明具有良好的可重复性。

[0042] 如图11所示,是基于所述的SnO₂-MoSe₂复合材料的MEMS二氧化硫传感器的使用温度与电压的变化关系曲线图,通过附图可以看出,本发明可以有效的根据环境温度变化实时调节加热电阻两端电压,进而自动调节加热电阻的加热功率,从而更好的控制气体敏感层温度到达工作温度。

[0043] 应用实施例:

将本发明制备的MEMS二氧化硫传感器应用于检测化工厂生产车间中,由于原料、生产工艺等所产生的有毒有害气体,具体将传感器安装在智慧化工园区中二氧化硫易漏场所,安装高度距离地面0.3-0.6m即可,安装探头的地点与周边管线与设备之间应该留有不小于0.5m的净空和出入通道。

[0044] 对比例1

一种SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法,其他步骤与实施例1中的相同,不同之处在于:

SnO₂-MoSe₂复合材料的制备:

使用天平称取0.1g的MoSe₂,将其加入到30mL的乙醇溶液中,用磁力搅拌机持续搅拌半小时,使其混合均匀;

称取0.3gSnCl₄·5H₂O,将其加入到上述混合液中,搅拌30分钟后,置于200℃高压反应釜中反应30小时;

待其冷却至室温后,使用离心机对其进行固液分离后,置于100℃真空干燥箱中干燥24小时,最后,将所得产物在300℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火3小时即得到体积质量比为1:5的SnO₂-MoSe₂纳米复合物。

[0045] 对最终制备的SnO₂-MoSe₂复合材料进行测试发现,实施例1与对比例1相比,具有更大的比表面积与更好的稳定性,响应恢复时间更快,灵敏度更高。

[0046] 对比例2

一种SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法,其他步骤与实施例1中的相同,不同之处在于:

SnO₂-MoSe₂复合材料的制备:

使用天平称取0.1g的MoSe₂,将其加入到30mL的乙醇溶液中,用磁力搅拌机持续搅拌半小时,使其混合均匀;

称取0.5gSnCl₄·5H₂O,将其加入到上述混合液中,搅拌30分钟后,置于200℃高压反应釜中反应30小时;

待其冷却至室温后,使用离心机对其进行固液分离后,置于100℃真空干燥箱中干燥24小时,最后,将所得产物在300℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火2小时即得到体积质量比为1:6的SnO₂-MoSe₂纳米复合物。

[0047] 对最终制备的SnO₂-MoSe₂复合材料进行测试发现,实施例1与对比例2相比,具有更大的比表面积与更好的稳定性,响应恢复时间更快,灵敏度更高。

[0048] 对比例3

一种SnO₂-MoSe₂复合材料的制备方法,其他步骤与实施例1中的相同,不同之处在于:

SnO₂-MoSe₂复合材料的制备:

使用天平称取0.1g的MoSe₂,将其加入到30mL的乙醇溶液中,用磁力搅拌机持续搅拌半小时,使其混合均匀;

称取0.7gSnCl₄·5H₂O,将其加入到上述混合液中,搅拌30分钟后,置于200℃高压反应釜中反应30小时;

待其冷却至室温后,使用离心机对其进行固液分离后,置于100℃真空干燥箱中干燥24小时,最后,将所得产物在300℃的氩气下以1℃/min的升温速率退火2小时即得到体积质量比为1:7的SnO₂-MoSe₂纳米复合物。

[0049] 对最终制备的SnO₂-MoSe₂复合材料进行测试发现,实施例1与对比例3相比,具有更大的比表面积与更好的稳定性,响应恢复时间更快,灵敏度更高。

[0050] 表1 基于实施例1-3和对比例1-3的复合材料制备的传感器的性能

区分	响应时间(s)	恢复时间(s)	响应值(%)
实施例1	18	47	30.9
实施例2	22	50	28.4
实施例3	23	52	28.1
对比例1	27	58	26.5
对比例2	30	60	25.4
对比例3	34	63	25.1

备注:检测时二氧化硫的浓度为20ppm。

[0051] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

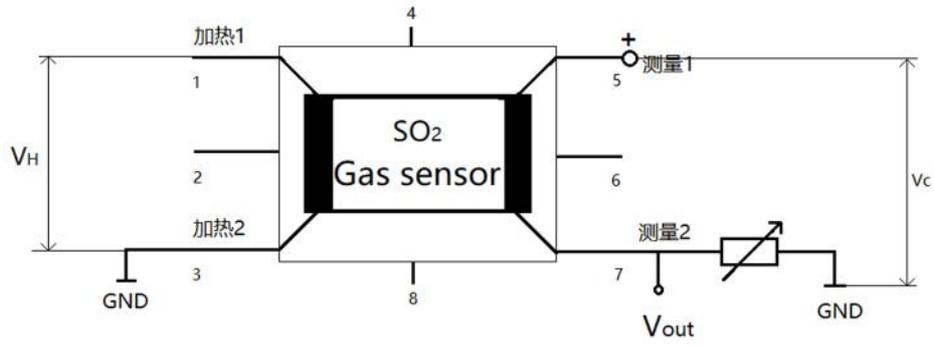


图1

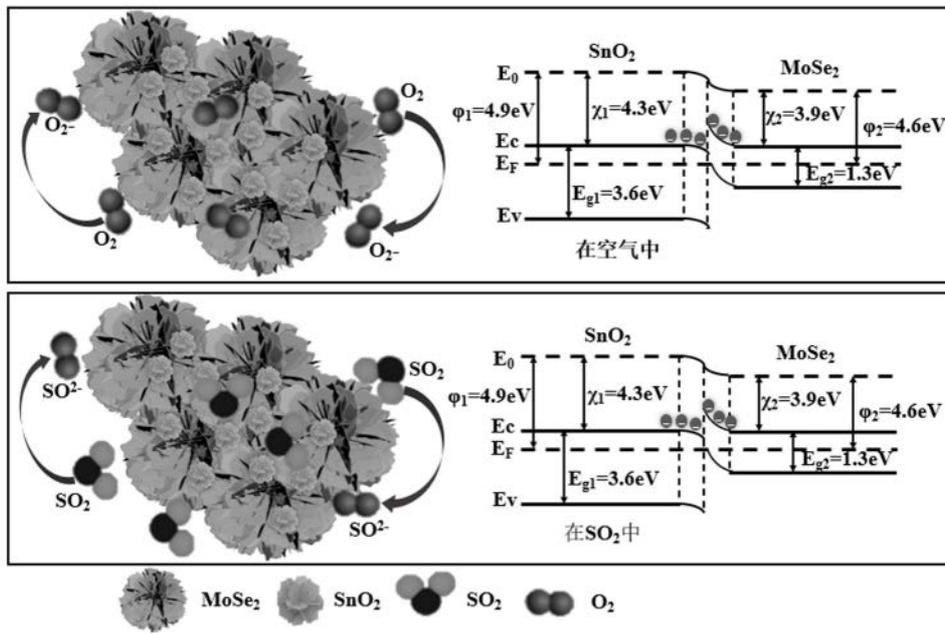


图2

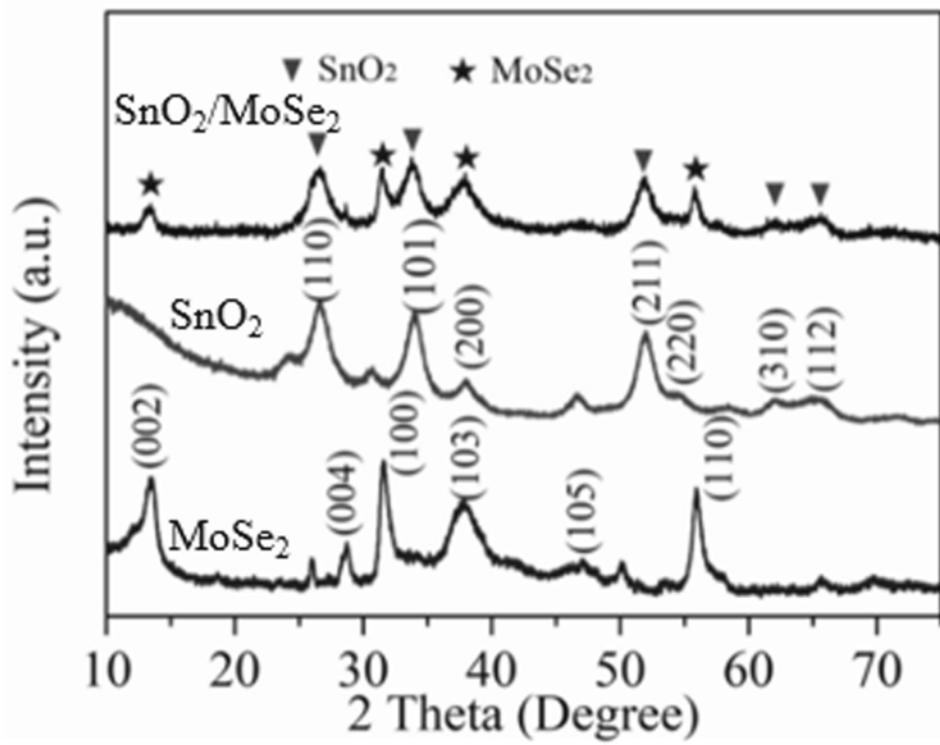


图3

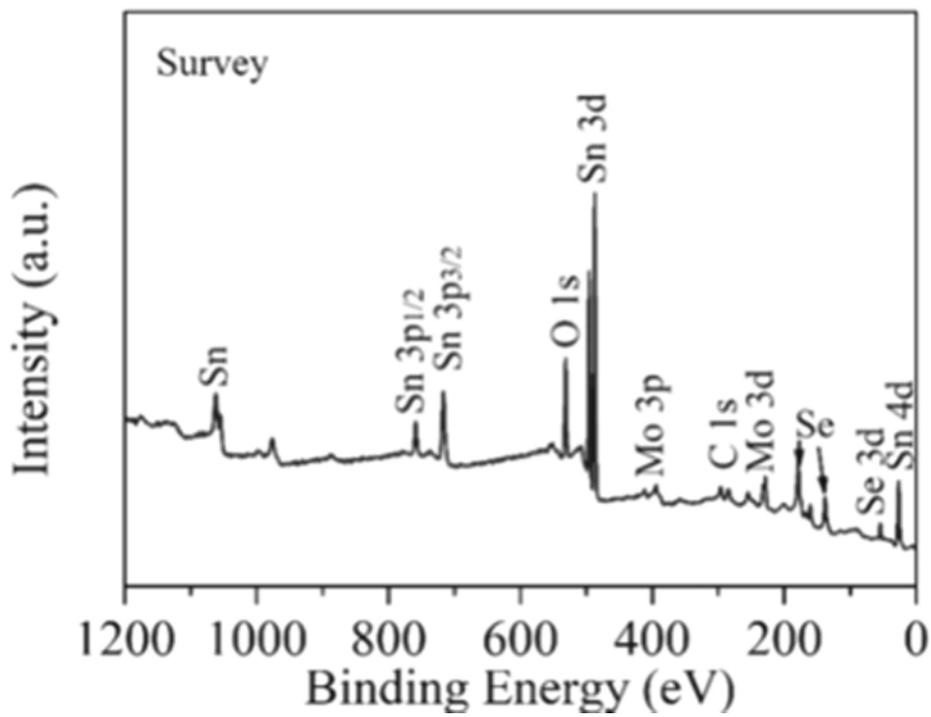


图4

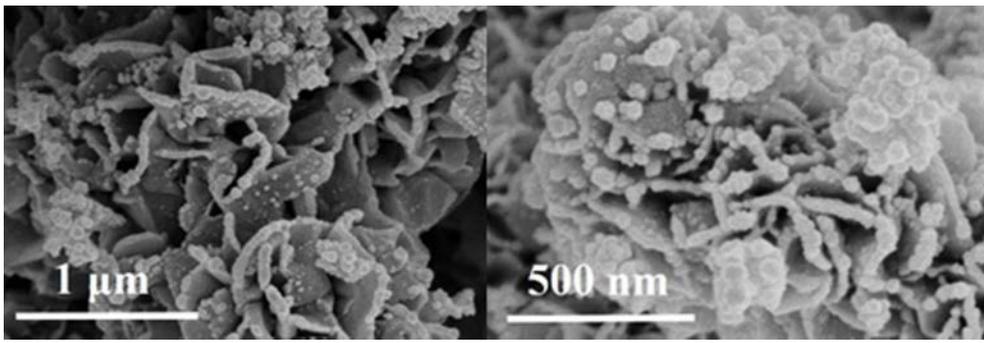


图5

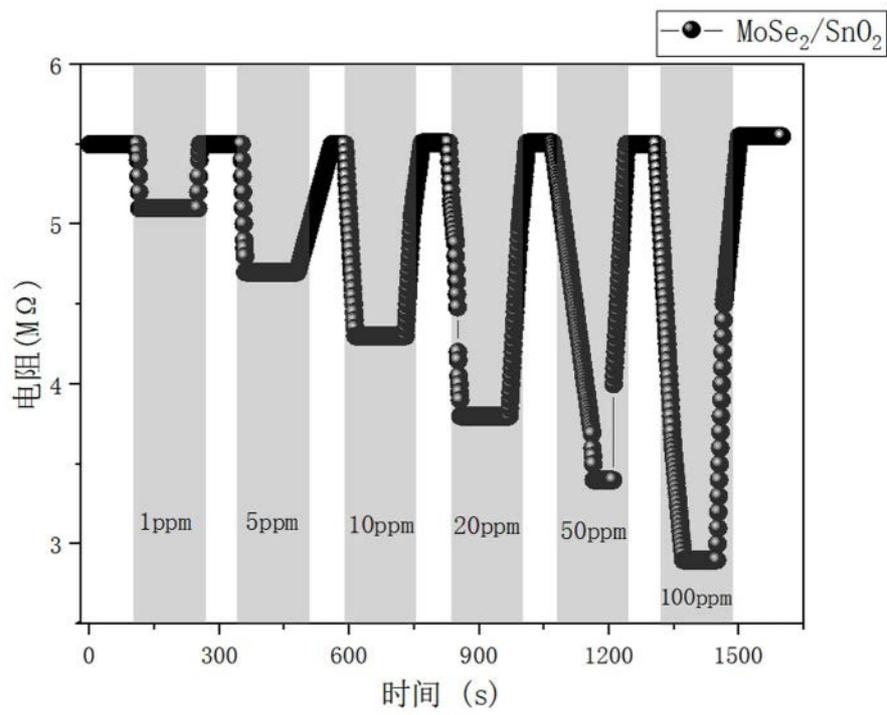


图6

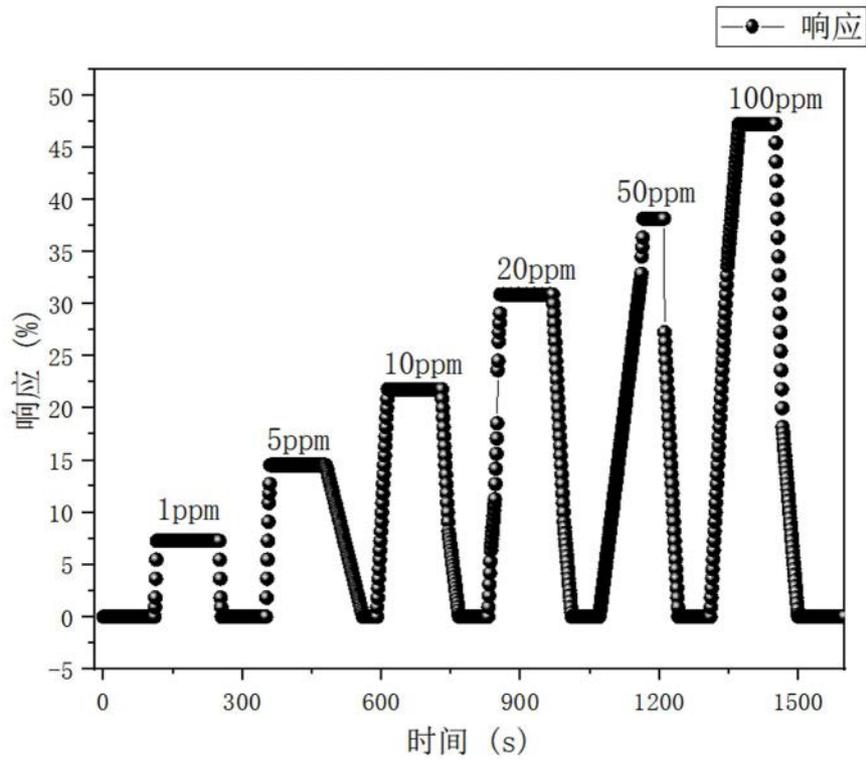


图7

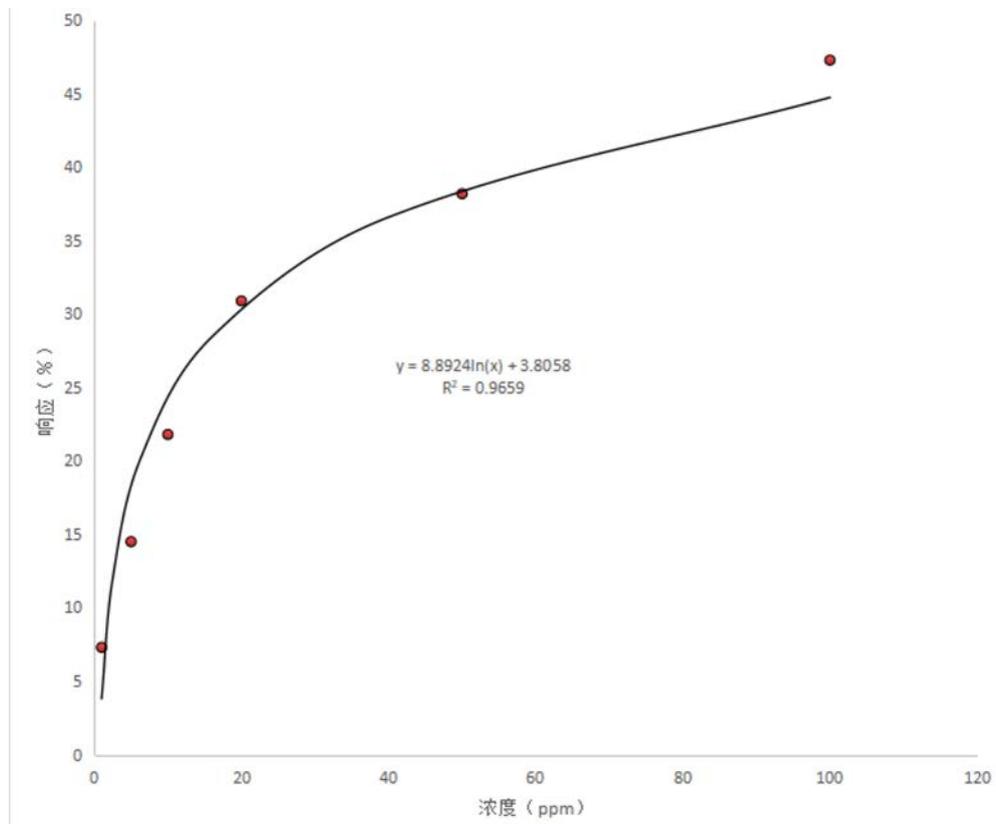


图8

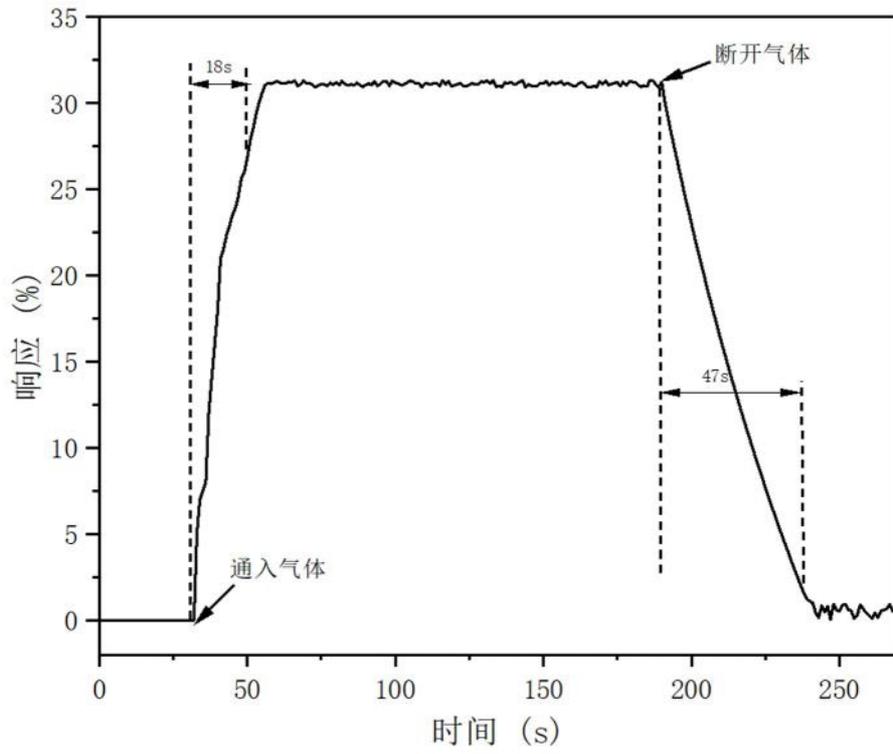


图9

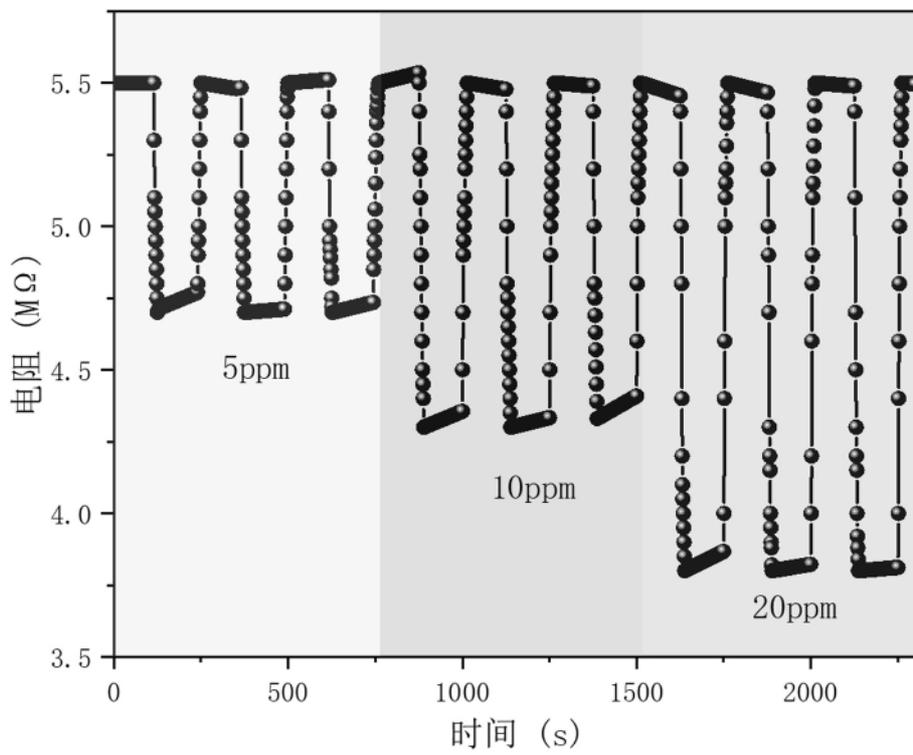


图10

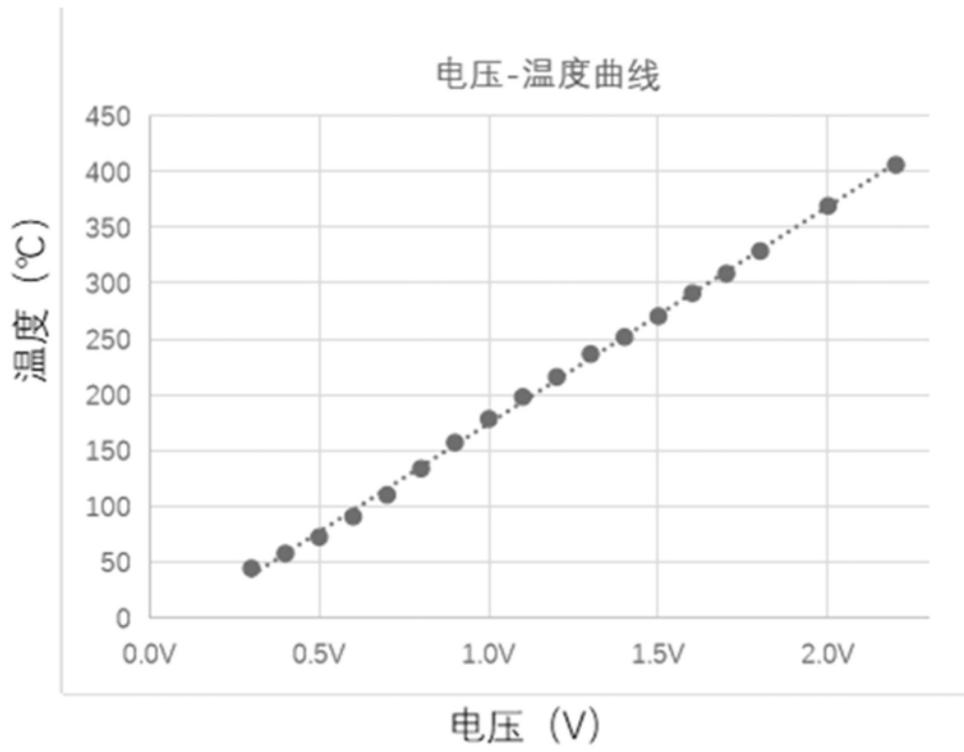


图11