



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115015335 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 06

(21) 申请号 202210937939.5

(22) 申请日 2022.08.05

(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 王俊花 郭亮 孟维琦 宋立景

(51) Int. Cl.
G01N 27/12 (2006.01)

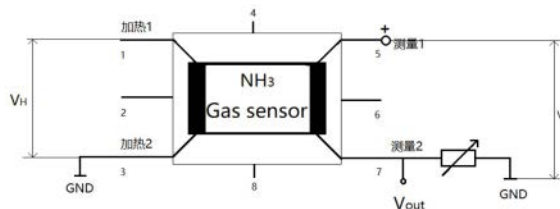
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法、MEMS氨气传感器及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法、MEMS氨气传感器及其应用,属于MEMS气体传感器技术领域。本发明包括以下步骤:将SnCl₂·2H₂O、NaOH、Se、NaBH₄,搅拌加热,干燥得到SnSe纳米粒子;溶解,高温保存后,暴露在空气中,冷却到室温,离心洗涤干燥,得到SnSe/SnO₂纳米粒子;将浓硫酸置于冰水浴中,加入石墨粉和硝酸钠,加入高锰酸钾,去除冰水浴,加入双氧水,后处理得到GO粉末;制成悬浮液,加入到SnSe/SnO₂溶液中,加入十六烷基三甲基溴化铵,离心干燥,高温加热,冷却。本发明制得的MEMS氨气传感器灵敏度高、响应恢复时间快、选择性高。



1. 一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) SnSe纳米粒子的制备:

将SnCl₂·2H₂O、NaOH、Se、NaBH₄溶于去离子水中,搅拌后进行加热反应,干燥得到所述的SnSe纳米粒子;

(2) SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将步骤(1)制得的SnSe纳米粒子溶于去离子水中,高温保存后,暴露在空气中,冷却到室温,然后离心洗涤干燥,得到所述的SnSe/SnO₂纳米粒子;

(3) GO的制备:

将浓硫酸置于冰水浴中,加入石墨粉和硝酸钠进行混合,然后加入高锰酸钾,去除冰水浴,在一定温度下静置,再加入双氧水,经过后处理得到所述的GO粉末;

(4) SnSe/SnO₂/Gr的制备:

将步骤(3)制得的GO粉末制成悬浮液,然后加入到SnSe/SnO₂溶液中得到混合溶液,向混合溶液中加入十六烷基三甲基溴化铵,离心干燥,高温加热,然后冷却得到所述的SnSe/SnO₂/Gr。

2. 根据权利要求1所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,反应温度为140±10℃,反应时间为2-4h。

3. 根据权利要求1所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,干燥温度为60±10℃,干燥时间为12-14h。

4. 根据权利要求1所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,保存温度为140±10℃,暴露时间为1-3h。

5. 根据权利要求1所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,在36±2℃下静置0.5-1h,在90±5℃下静置0.5-1h后,加入双氧水。

6. 根据权利要求1所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,后处理包括固液分离、用盐酸和蒸馏水反复洗涤、将样品冷冻干燥后研磨成粉。

7. 根据权利要求1所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,在600±30℃下加热。

8. 根据权利要求1所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,SnSe/SnO₂的用量为30-50mg。

9. 一种由权利要求1-8任一所述制备方法得到的复合材料制备的MEMS氨气传感器,其特征在于:包括以下制备步骤:

(1) 将微热板与管壳清理后,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) 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点胶,对管帽封盖,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氨气传感器。

10. 一种MEMS氨气传感器的应用,其特征在于:将权利要求9所述的MEMS氨气传感器贴装于印刷电路板,应用于检测氨气浓度。

SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法、MEMS氨气传感器及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法、MEMS氨气传感器及其应用，属于MEMS气体传感器技术领域。

背景技术

[0002] 氨气(NH₃)已被广泛用于农业生产、医疗、火力发电厂和石化行业。同时，NH₃也是空气污染气体之一，对人体健康有负面影响。长期暴露于少量NH₃(<50 ppm)会严重刺激人体呼吸器官、皮肤和眼睛。根据职业安全与健康管理局(OSHA)的规定，工作场所允许的NH₃暴露极限为25 ppm。因此，在各个领域中对NH₃的检测已受到广泛关注。

[0003] 常见的氨气检测方法是光学法、量热法、气相色谱法和声学法。这些方法需要专用的仪器设备，存在成本高、体积大、使用不便、不能实时监测、难以推广应用等问题。以复合材料作为基底的氨敏半导体传感器制造成本低，体积小，满足气敏元器件微小化、集成化，经过研究发现，SnO₂，MoO₃，ZnO，WO₃，In₂O₃和TiO₂这些金属氧化物都能够用来检测氨气，但是这类传感器存在工作温度高、选择性差的问题。

[0004] CN201210087432.1公开了一种石墨烯/二氧化锡纳米复合电阻型薄膜气体传感器及其制作方法，该传感器是以陶瓷为基体，在陶瓷基体表面光刻和蒸发有多对叉指金电极，其上涂覆石墨烯和二氧化锡纳米复合物气敏薄膜，制得的电阻型薄膜气体传感器，制备工艺简单，成本低。因气敏薄膜是由具有三维纳米结构的石墨烯纳米片层和具有定向生长特性的二氧化锡纳米晶体颗粒复合物组成，石墨烯的引入能很好的降低传感器元件的电阻，而三维纳米结构的形成可显著提高复合物的比表面积，促进气体吸附和扩散，从而极大地提高元件的室温气敏响应灵敏度。对低浓度氨气具有响应灵敏度高，响应快速，回复性好，特别是能在室温下检测等特点，可广泛应用于工农业生产过程及大气环境中氨气浓度的室温检测与控制。但是该专利公开的为在叉指电极上进行材料沉积，尺寸较大会导致测试阻值偏高，不利于后续数据处理，并且该实验在室温下测试，氨气吸附和解吸效率较低，长时间暴露在氨气环境下会导致材料污染，降低寿命。

[0005] 陈凯等于2018年在《CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL》第347卷公开发表了一篇《A new generation of high performance anode materials with semiconductor heterojunction structure of SnSe/SnO₂@Gr in lithium-ion batteries》，该文章通过一种简单有效的方法成功地在石墨烯纳米薄片上生长SnSe/SnO₂异质结构，但其主要应用于制备一系列锂离子电池组异质结构材料，并未应用于气体检测，其材料是在SnO₂表面合成SnSe。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种SnSe/SnO₂/Gr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SnSe/SnO₂/Gr复合材料制备了一种MEMS氨气传感器，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氨气传感器的应用,其有效降低检测电阻的阻值,检测准确度和精度高。

[0007] 本发明所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) SnSe纳米粒子的制备:

将SnCl₂·2H₂O、NaOH、Se、NaBH₄溶于去离子水中,使用磁力搅拌机搅拌后,进行加热反应,干燥得到所述的SnSe纳米粒子;

(2) SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于去离子水中,高温保存后,暴露在空气中,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂,冷却到室温,然后离心洗涤干燥,得到所述的SnSe/SnO₂纳米粒子;

(3) G0的制备:

将浓硫酸置于冰水浴中,加入石墨粉和硝酸钠进行混合,然后加入高锰酸钾,去除冰水浴,在一定温度下静置,再加入双氧水,经过后处理得到所述的G0粉末;

(4) SnSe/SnO₂/Gr的制备:

将上述步骤所得的G0(氧化石墨烯)粉末制成悬浮液,然后加入到SnSe/SnO₂溶液中得到混合溶液,向混合溶液中加入十六烷基三甲基溴化铵,离心干燥,高温加热,然后冷却得到所述的SnSe/SnO₂/Gr。

[0008] 步骤(1)中,优选的,反应温度为140±10℃,反应时间为2-4h。

[0009] 步骤(1)中,优选的,干燥温度为60±10℃,干燥时间为12-14h。

[0010] 步骤(2)中,优选的,保存温度为140±10℃,暴露时间为1-3h。

[0011] 步骤(3)中,优选的,在36±2℃下静置0.5-1h,在90±5℃下静置0.5-1h后,加入双氧水。

[0012] 步骤(3)中,优选的,后处理包括固液分离、用盐酸和蒸馏水反复洗涤、将样品冷冻干燥后研磨成粉。

[0013] 步骤(4)中,优选的,在600±30℃下加热。

[0014] 优选的,SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,包括以下步骤:

1、SnSe纳米粒子的制备:

①用电子天平称取8 mmol的SnCl₂·2H₂O与80mmol的NaOH,全部溶于40mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀;

②称取8 mmol的Se和16 mmol的NaBH₄,全部溶于40mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀。然后在N₂的气氛下,将上述两种溶液混合,使用磁力搅拌机磁力搅拌30分钟;

③将搅拌后的混合溶液转移到100毫升内衬不锈钢高压釜中,在140℃下加热2小时,反应完成后,收集SnSe 纳米粒子,用乙醇和去离子水洗涤,60℃干燥12 h。

[0015] 2、SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于100mL的去离子水中,在140℃保存,暴露在空气中1小时,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂后,冷却到室温,然后离心,使用去离子水和乙醇洗涤,50℃干燥12小时。

[0016] 3、G0的制备:

①首先,往干燥的三角烧杯中加入120mL,浓度为98%的H₂SO₄,置于冰水浴中使其温度降至5℃以下,再用电子天平称取6g石墨粉和3g硝酸钠加入烧杯之中,使用搅拌机剧烈搅

拌30分钟,使其混合均匀;

②在搅拌的过程中,使温度保持在20℃,持续添加15g的高锰酸钾试剂,使其搅拌25min,以使溶液混合均匀后撤掉冰水浴。使温度保持在36℃下,静置半小时。

[0017] ③先加入100mL蒸馏水,在90℃情况下静置半小时后,加入适量双氧水入溶剂中,以去除未反应的高锰酸钾,得到明黄色悬浮液。

[0018] ④将所得的悬浮液放入离心机中进行固液分离后,用10wt%盐酸和蒸馏水反复洗涤多次,将样品冷冻干燥后研磨成粉,以备使用。

[0019] 4、SnSe/SnO₂/Gr的制备:

①首先,在20mL的去离子水中加入30mg的SnSe/SnO₂纳米球,置于磁力搅拌机中搅拌使其分散。之后通过超声波将40mg氧化石墨分散在40mL的去离子水中,形成均匀的悬浮液;

②通过超声波将2mg十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解在10mL去离子水中。持续搅拌下,将石墨氧化物悬浮液逐滴添加到SnSe/SnO₂溶液中。接下来,将CTAB分散液缓慢滴入混合物中,然后搅拌2小时。随后,将所得产物离心,用去离子水和乙醇洗涤数次,并在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。最后,将复合材料放入石英舟中,在氩气保护下,在管式炉中在600℃下加热2小时,自然冷却至室温。

[0020] 基于所述SnSe/SnO₂/Gr复合材料制备的MEMS氨气传感器,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。

[0021] 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℃仅需60mW)与热响应时间(20-25ms)方面具有很大优势。

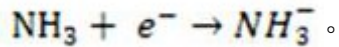
[0022] 一种MEMS氨气传感器的应用,是将所述的MEMS氨气传感器贴装于印刷电路板,应用于检测氨气浓度。

[0023] 应用MEMS氨气传感器检测氨气时,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。

[0024] 基于所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的MEMS氨气传感器,用于检测氨气时,机理如下:

SnSe对NH₃气体的感应机制可以归因于NH₃气体分子的物理吸附和NH₃与SnSe表面

之间的电荷转移机制。 NH_3 可以物理吸附在SnSe表面上,特别是在高温条件下。对于p型SnSe,空穴是主要的载流子,当SnSe传感器暴露于 NH_3 气体中时, NH_3 气体可以直接吸附在SnSe的表面,从SnSe的价带中提取电子,这导致空穴浓度增加和电阻值减小。该过程可通过以下方程式描述:



[0025] 通过实验得知,SnSe/ SnO_2 /Gr复合传感器与SnSe传感器相比具有增强的 NH_3 检测特性,原因可以解释如下:第一个原因是 SnO_2 @Gr均匀地分散在SnSe的表面上,增大的比表面积和较小的晶粒尺寸产生更多的表面反应活性位点,有利于吸附更多的气体。第二个原因是在SnSe和 SnO_2 之间形成p-n异质结。SnSe和 SnO_2 的功函数分别为4.26 eV和4.90 eV,当p型SnSe和n型 SnO_2 相互接触时,电子将从 SnO_2 的导带转移到SnSe的导带,直到费米能级达到平衡。因此,在SnSe和 SnO_2 之间的界面处形成p-n异质结。当SnSe/ SnO_2 复合材料暴露于 NH_3 气氛中时,复合材料表面的自由电子被 NH_3 分子捕获并转化为 NH_3^- 。在此过程中,使空穴积累层的厚度增加,并且p-n异质结的存在将引起电阻的更大变化,从而降低了复合材料的电阻。

[0026] 基于所述的SnSe/ SnO_2 /Gr复合材料的MEMS氨气传感器的感应机理和能带的示意图,见附图2。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

- (1) 本发明制备的SnSe/ SnO_2 /Gr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氨气传感器灵敏度高、响应恢复时间快,具有良好的一致性和再现性;
- (3) 应用MEMS氨气传感器检测氨气时,检测准确度和精度高;
- (4) 应用MEMS氨气传感器检测氨气时,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) 应用MEMS氨气传感器检测氨气时,可在更低的功率下达到理想的检测温度,能显著地提高气体传感器的灵敏度和可靠性。

附图说明

[0028] 图1 是应用MEMS氨气传感器检测氨气时的测试电路图;

图2 是所述MEMS氨气传感器检测氨气时的感应机理和能带示意图;

图3是基于所述的SnSe材料、SnSe/ SnO_2 /Gr复合材料的MEMS氨气传感器在不同氨气浓度下电阻值随着时间的变化关系图;

图4是基于所述的SnSe材料、SnSe/ SnO_2 /Gr复合材料的MEMS氨气传感器在不同氨气浓度下响应值随着时间的变化关系图;

图5是基于所述的SnSe材料、SnSe/ SnO_2 /Gr复合材料的MEMS氨气传感器的响应和氨气浓度的拟合曲线图;

图6是基于所述的SnSe材料、SnSe/ SnO_2 /Gr复合材料的MEMS氨气传感器在室温下对20ppm 二氧化硫气体的响应-恢复曲线图;

图7是基于所述的SnSe/ SnO_2 /Gr复合材料的MEMS氨气传感器对于不同二氧化硫浓度的重复响应测试图;

图8是基于所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的MEMS氨气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

[0029] 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。

[0030] 实施例中除特殊说明外,其他原料均为市售。

[0031] 实施例1

一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,包括以下步骤:

1、SnSe纳米粒子的制备:

①用电子天平称取8 mmol的SnCl₂·2H₂O与80mmol的NaOH,全部溶于40mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀;

②称取8 mmol的Se和16 mmol的NaBH₄,全部溶于40mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀。然后在N₂的气氛下,将上述两种溶液混合,使用磁力搅拌机磁力搅拌30分钟;

③将搅拌后的混合溶液转移到100毫升内衬不锈钢高压釜中,在140℃下加热2小时,反应完成后,收集SnSe 纳米粒子,用乙醇和去离子水洗涤,60℃干燥12 h。

[0032] 2、SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于100mL的去离子水中,在140℃保存,暴露在空气中1小时,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂,冷却到室温,然后离心,使用去离子水和乙醇洗涤,50℃干燥12小时。

[0033] 3、GO的制备:

①首先,往干燥的三角烧杯中加入120mL,浓度为98%的H₂SO₄,置于冰水浴中使其温度降至5℃以下,再用电子天平称取6g石墨粉和3g硝酸钠加入烧杯之中,使用搅拌机剧烈搅拌30分钟,使其混合均匀;

②在搅拌的过程中,使温度保持在20℃,持续添加15g的高锰酸钾试剂,使其搅拌25min,以使溶液混合均匀后撤掉冰水浴。使温度保持在36℃下,静置0.5h;

③先加入100mL蒸馏水,在90℃情况下静置0.5h后,加入100mL双氧水入溶剂中,以去除未反应的高锰酸钾,得到明黄色悬浮液。

[0034] ④将所得的悬浮液放入离心机中进行固液分离后,用10wt%盐酸和蒸馏水反复洗涤多次,将样品冷冻干燥后研磨成粉,以备使用。

[0035] 4、SnSe/SnO₂/Gr的制备:

①首先,在20mL的去离子水中加入30mg的SnSe/SnO₂纳米球,置于磁力搅拌机中搅拌使其分散。之后通过超声波将40mg氧化石墨分散在40mL的去离子水中,形成均匀的悬浮液;

②通过超声波将2mg十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解在10mL去离子水中。持续搅拌下,将石墨氧化物悬浮液逐滴添加到SnSe/SnO₂溶液中。接下来,将CTAB分散液缓慢滴入混合物中,然后搅拌2小时。随后,将所得产物离心,用去离子水和乙醇洗涤数次,并在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。最后,将复合材料放入石英舟中,在氩气保护下,在管式炉中在600℃下加热2小时,自然冷却至室温。

[0036] 基于所述SnSe/SnO₂/Gr复合材料制备的MEMS氨气传感器,包括以下制备步骤:

(1)将长*宽*高为1mm*1mm*0.3 mm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;

(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。

[0037] 实施例2

一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,包括以下步骤:

1、SnSe纳米粒子的制备:

①用电子天平称取8 mmol的SnCl₂·2H₂O与90mmol的NaOH,全部溶于60mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀;

②称取8 mmol的Se和20 mmol的NaBH₄,全部溶于40mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀。然后在N₂的气氛下,将上述两种溶液混合,使用磁力搅拌机磁力搅拌30分钟;

③将搅拌后的混合溶液转移到100毫升内衬不锈钢高压釜中,在130℃下加热4小时,反应完成后,收集SnSe 纳米粒子,用乙醇和去离子水洗涤,50℃干燥14h。

[0038] 2、SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于100mL的去离子水中,在130℃保存,暴露在空气中2小时,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂,冷却到室温,然后离心,使用去离子水和乙醇洗涤,50℃干燥14小时。

[0039] 3、GO的制备:

①首先,往干燥的三角烧杯中加入140mL,浓度为98%的H₂SO₄,置于冰水浴中使其温度降至5℃以下,再用电子天平称取6g石墨粉和5g硝酸钠加入烧杯之中,使用搅拌机剧烈搅拌30分钟,使其混合均匀;

②在搅拌的过程中,使温度保持在20℃,持续添加18g的高锰酸钾试剂,使其搅拌30min,以使溶液混合均匀后撤掉冰水浴。使温度保持在34℃下,静置1h;

③先加入100mL蒸馏水,在85℃情况下静置1h后,加入100mL双氧水入溶剂中,以去除未反应的高锰酸钾,得到明黄色悬浮液;

④将所得的悬浮液放入离心机中进行固液分离后,用15wt%盐酸和蒸馏水反复洗涤多次,将样品冷冻干燥后研磨成粉,以备使用。

[0040] 4、SnSe/SnO₂/Gr的制备:

①首先,在20mL的去离子水中加入40mg的SnSe/SnO₂纳米球,置于磁力搅拌机中搅拌使其分散。之后通过超声波将40mg氧化石墨分散在50mL的去离子水中,形成均匀的悬浮液;

②通过超声波将3mg十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解在10mL去离子水中。持续搅拌下,将石墨氧化物悬浮液逐滴添加到SnSe/SnO₂溶液中。接下来,将CTAB分散液缓慢滴入混合物中,然后搅拌3小时。随后,将所得产物离心,用去离子水和乙醇洗涤数次,并在真空烘箱中在70℃下干燥过夜。最后,将复合材料放入石英舟中,在氩气保护下,在管式炉中在570℃下加热3小时,自然冷却至室温。

[0041] 基于所述SnSe/SnO₂/Gr复合材料制备的MEMS氨气传感器,制备步骤与实施例1中的相同。

[0042] 实施例3

一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,包括以下步骤:

1、SnSe纳米粒子的制备:

①用电子天平称取10 mmol的SnCl₂·2H₂O与120mmol的NaOH,全部溶于60mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀;

②称取10mmol的Se和16 mmol的NaBH₄,全部溶于50mL的去离子水中,使用搅拌棒搅拌使其混合均匀。然后在N₂的气氛下,将上述两种溶液混合,使用磁力搅拌机磁力搅拌30分钟;

③将搅拌后的混合溶液转移到100毫升内衬不锈钢高压釜中,在150℃下加热2小时,反应完成后,收集SnSe 纳米粒子,用乙醇和去离子水洗涤,70℃干燥12h。

[0043] 2、SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于100mL的去离子水中,在150℃保存,暴露在空气中3小时,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂,冷却到室温,然后离心,使用去离子水和乙醇洗涤,70℃干燥12小时。

[0044] 3、GO的制备:

①首先,往干燥的三角烧杯中加入150mL,浓度为98%的H₂SO₄,置于冰水浴中使其温度降至5℃以下,再用电子天平称取8g石墨粉和6g硝酸钠加入烧杯之中,使用搅拌机剧烈搅拌30分钟,使其混合均匀;

②在搅拌的过程中,使温度保持在20℃,持续添加20g的高锰酸钾试剂,使其搅拌25min,以使溶液混合均匀后撤掉冰水浴。使温度保持在38℃下,静置45min;

③先加入100mL蒸馏水,在95℃情况下静置45min后,加入100mL双氧水入溶剂中,以去除未反应的高锰酸钾,得到明黄色悬浮液;

④将所得的悬浮液放入离心机中进行固液分离后,用12wt%盐酸和蒸馏水反复洗涤多次,将样品冷冻干燥后研磨成粉,以备使用。

[0045] 4、SnSe/SnO₂/Gr的制备:

①首先,在20mL的去离子水中加入50mg的SnSe/SnO₂纳米球,置于磁力搅拌机中搅拌使其分散。之后通过超声波将40mg氧化石墨分散在40mL的去离子水中,形成均匀的悬浮液;

②通过超声波将1.8mg十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解在10mL去离子水中。持续搅拌下,将石墨氧化物悬浮液逐滴添加到SnSe/SnO₂溶液中。接下来,将CTAB分散液缓慢滴入混合物中,然后搅拌2小时。随后,将所得产物离心,用去离子水和乙醇洗涤数次,并在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。最后,将复合材料放入石英舟中,在氩气保护下,在管式炉

中在630℃下加热2小时,自然冷却至室温。

[0046] 基于所述SnSe/SnO₂/Gr复合材料制备的MEMS氨气传感器,制备步骤与实施例1中的相同。

[0047] 对传感器的性能进行测试如下:

如图3和图4所示,传感器的响应S定义为: $S = (R_g - R_a) / R_a \times 100\%$, 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NH₃气体浓度(1-100ppm)时电阻的变化,研究了基于所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的MEMS氨气传感器的气体传感特性。从图中可以看出随着NH₃浓度的升高,所有传感器的响应值均显著增加。基于所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的MEMS氨气传感器对1、5、10、20、50、100和100 ppm NH₃气体的响应值分别约为2、4.9、9.4、15.9、26.9、40。而基于所述的SnSe材料的MEMS氨气传感器对1、5、10、20、50和100 ppm NH₃气体的响应值分别约为1.3、3.3、6.5、11.8、20.3、32.7。

[0048] 如图5所示,基于所述的SnSe材料、SnSe/SnO₂/Gr复合材料的两个MEMS氨气传感器的响应和NH₃浓度的拟合曲线图,其中,X轴为NH₃的浓度值,Y轴为传感器的响应值,拟合公式如下:

SnSe/SnO₂@Gr拟合公式如下:

$$Y=0.3735x+4.9391$$

其拟合系数(R²)为0.9589。

[0049] SnSe拟合公式如下:

$$Y=0.31x+3.0387$$

其拟合系数(R²)为0.9756。

[0050] 如图6所示,基于所述的SnSe材料、SnSe/SnO₂/Gr复合材料的两个MEMS氨气传感器在室温下对20ppm NH₃气体的响应-恢复曲线图,前者的响应/恢复时间分别为25 s和35s,后者的响应/恢复时间分别为18s和27s。

[0051] 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7所示,研究了基于所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的MEMS氨气传感器对5ppm、10ppm和20ppm NH₃气体的可重复性。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。

[0052] 如图8所示,是基于所述的SnSe/SnO₂/Gr复合材料的MEMS氨气传感器的使用温度与电压的变化关系曲线图。

[0053] MEMS传感器将微加热结构和叉指电极集成,具有低功耗的优势,通以较低的电压便可以实现300℃以上加热,比如在2V电压下,便可以达到370℃高温。

[0054] 本发明可用于化工领域、智慧公厕、养殖行业、大气监测行业中,可准确检测出化工厂由于生产肥料的原料以及制冷系统的制冷剂、大气中的生物固碳以及养殖场中产生的氨气。

[0055] 对比例1

一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其他步骤与实施例2中的相同,不同之处在于:

SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于100mL的去离子水中,在150℃保存,暴露在空气中4小

时后,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂,冷却到室温,然后离心,使用去离子水和乙醇洗涤,70℃干燥12小时。

[0056] SnSe/SnO₂/Gr的制备:

①首先,在20mL的去离子水中加入20mg的SnSe/SnO₂纳米球,置于磁力搅拌机中搅拌使其分散。之后通过超声波将40mg氧化石墨分散在40mL的去离子水中,形成均匀的悬浮液。

[0057] 对最终制备的SnSe/SnO₂/Gr复合材料进行测试发现,实施例2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。

[0058] 对比例2

一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其他步骤与实施例2中的相同,不同之处在于:

SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于100mL的去离子水中,在150℃保存,暴露在空气中5小时后,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂,冷却到室温,然后离心,使用去离子水和乙醇洗涤,70℃干燥12小时。

[0059] SnSe/SnO₂/Gr的制备:

①首先,在20mL的去离子水中加入60mg的SnSe/SnO₂纳米球,置于磁力搅拌机中搅拌使其分散。之后通过超声波将40mg氧化石墨分散在40mL的去离子水中,形成均匀的悬浮液。

[0060] 对最终制备的SnSe/SnO₂/Gr复合材料进行测试发现,实施例2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。

[0061] 对比例3

一种SnSe/SnO₂/Gr复合材料的制备方法,其他步骤与实施例2中的相同,不同之处在于:

SnSe/SnO₂纳米粒子的制备:

将上述制备的SnSe粉末溶于100mL的去离子水中,在150℃保存,暴露在空气中6小时后,发生氧化反应,在SnSe表面生成SnO₂,冷却到室温,然后离心,使用去离子水和乙醇洗涤,70℃干燥12小时。

[0062] SnSe/SnO₂/Gr的制备:

①首先,在20mL的去离子水中加入70mg的SnSe/SnO₂纳米球,置于磁力搅拌机中搅拌使其分散。之后通过超声波将40mg氧化石墨分散在40mL的去离子水中,形成均匀的悬浮液。

[0063] 对最终制备的SnSe/SnO₂/Gr复合材料进行测试发现,实施例2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。

[0064] 表1实施例1-3和对比例1-3制备的复合材料的比表面积

区分	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2	对比例3
比表面积(m ² /g)	45.6	45.8	45.3	42.4	43.2	42.8

表2 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	21	30	14.2
实施例2	18	27	15.9
实施例3	22	33	13.1
对比例1	25	37	12.2
对比例2	28	41	10.8
对比例3	31	43	10.2

备注：检测时氨气的浓度为20ppm。

[0065] 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。

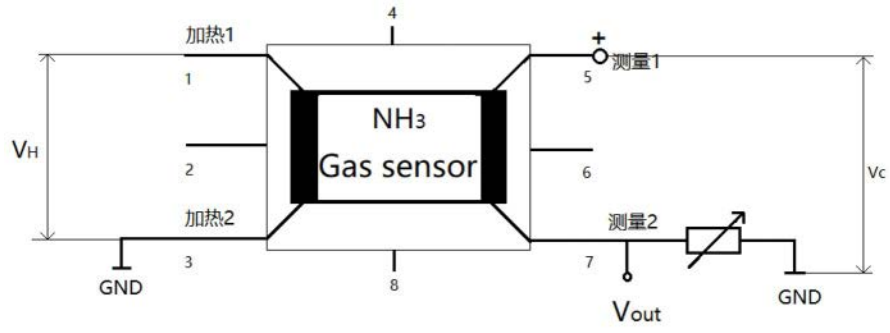


图1

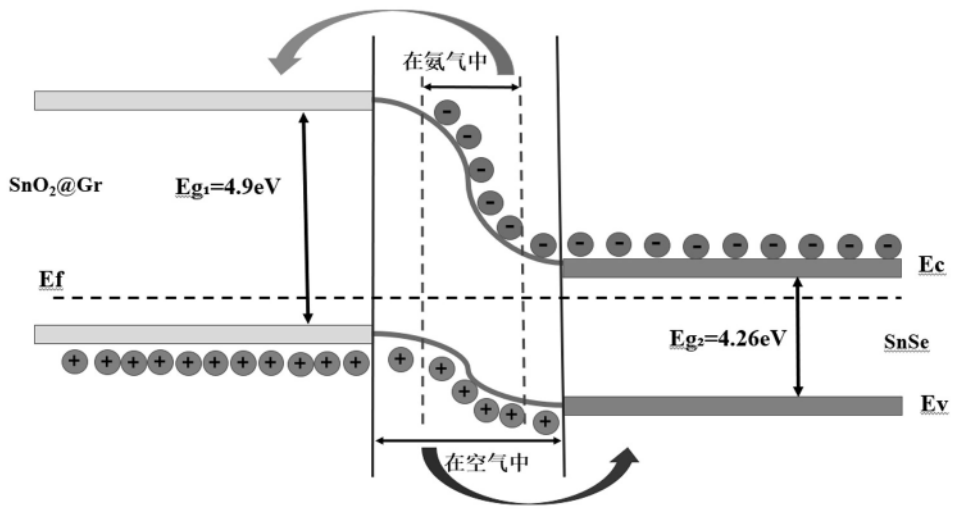


图2

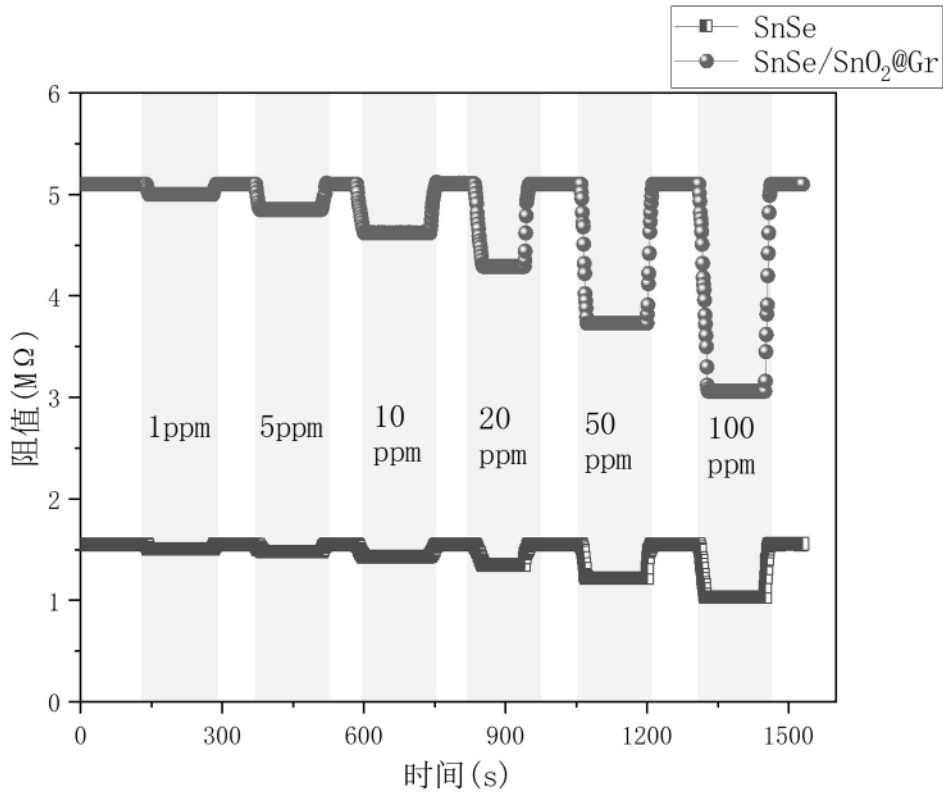


图3

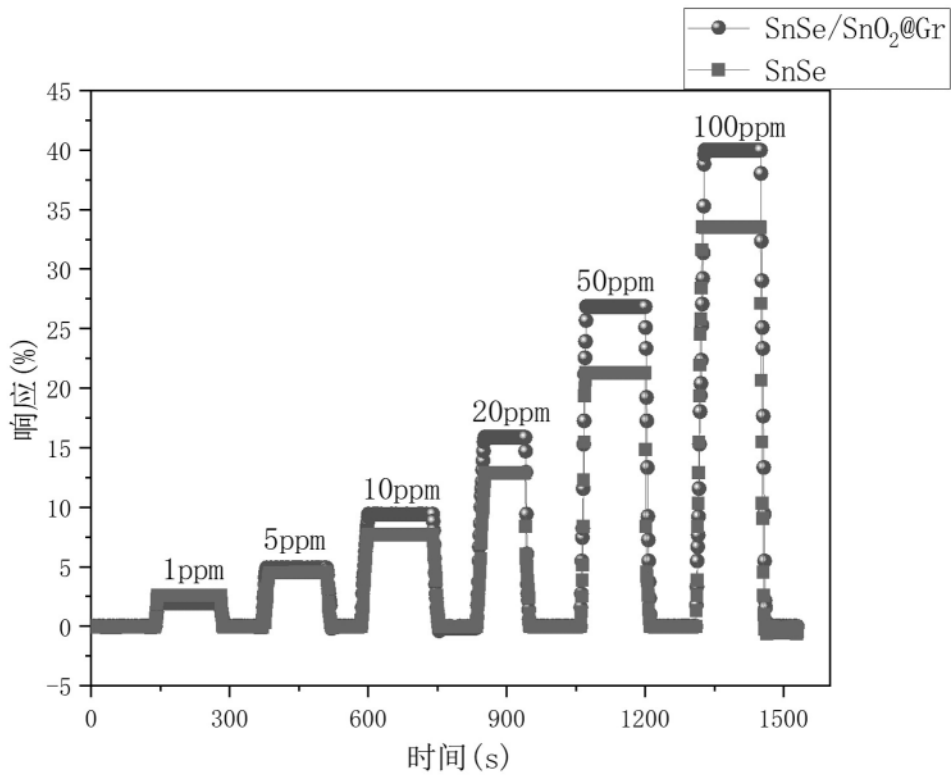


图4

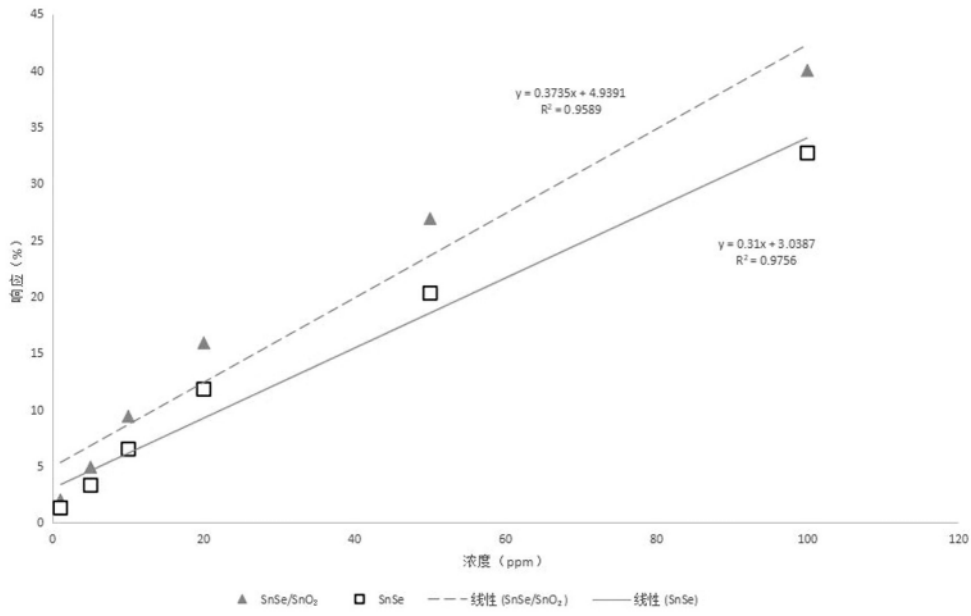


图5

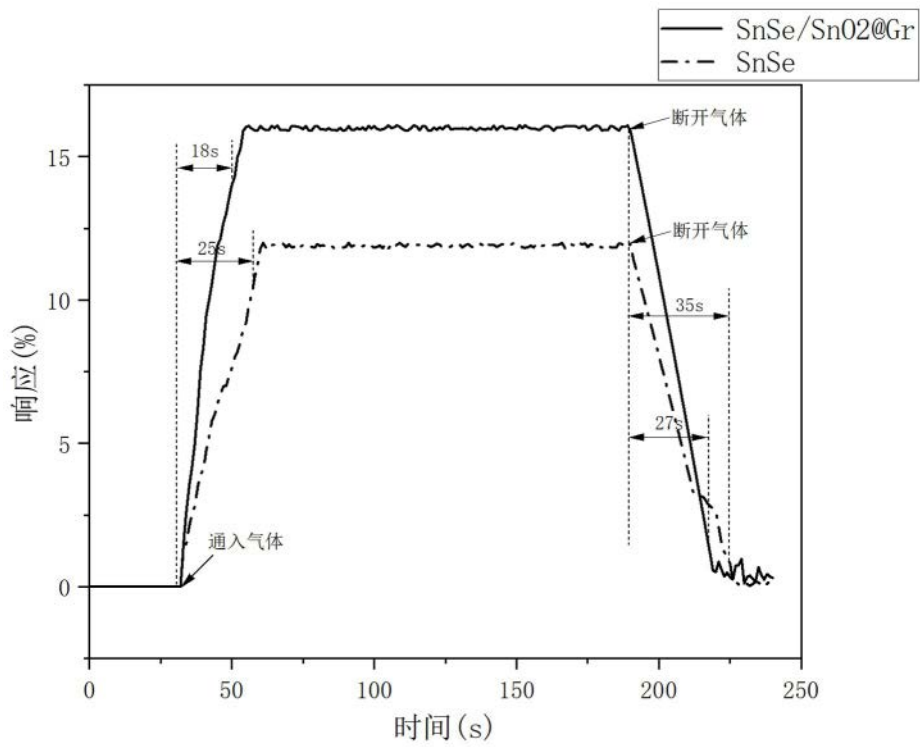


图6

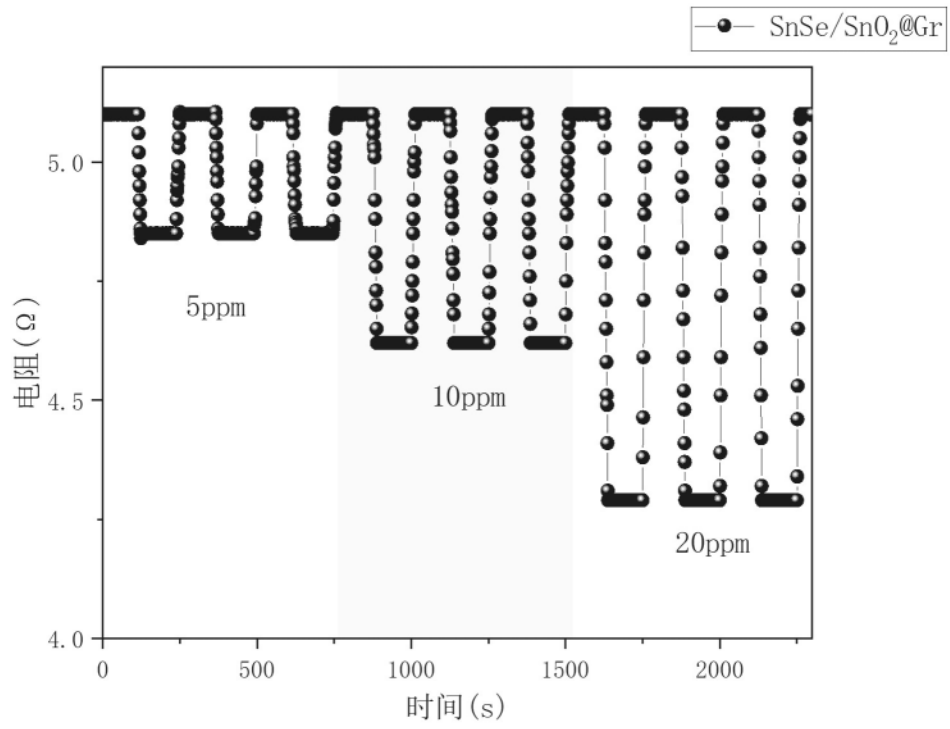


图7

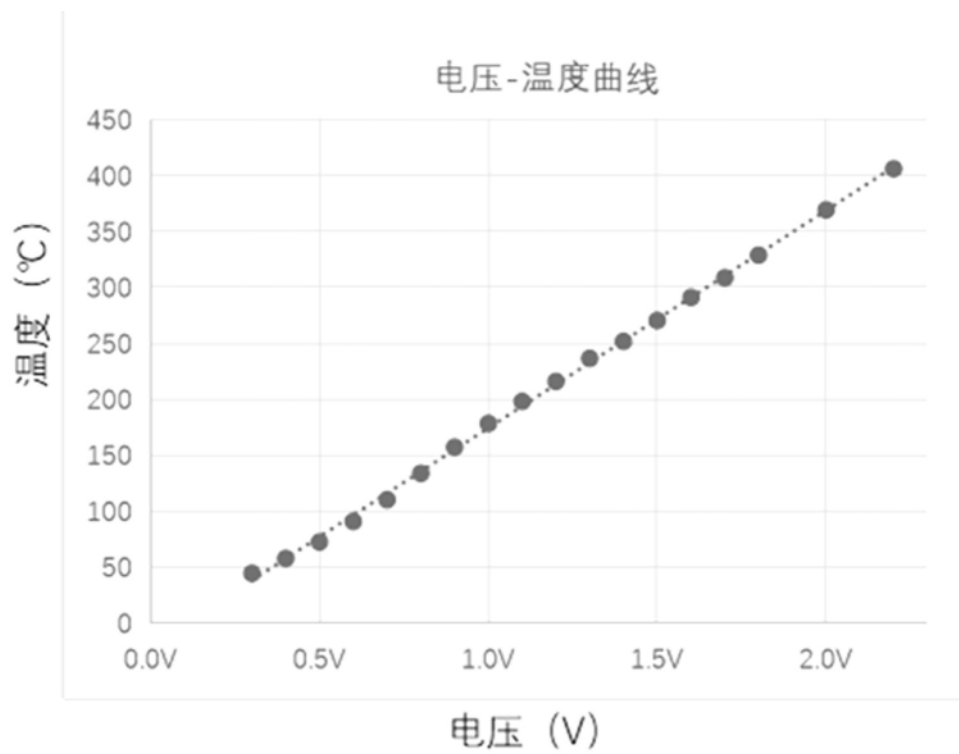


图8