



(21) 申请号 202110324929.X

H01M 4/92 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.26

H01M 4/88 (2006.01)

G01N 27/407 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113224362 A

(56) 对比文件

CN 109560289 A, 2019.04.02

CN 107204471 A, 2017.09.26

CN 101825604 A, 2010.09.08

CN 106159285 A, 2016.11.23

JP H0462466 A, 1992.02.27

JP S59184847 A, 1984.10.20

(43) 申请公布日 2021.08.06

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 杨明辉 黄朝柱 曲奉东

审查员 陈晨

(74) 专利代理机构 宁波甬致专利代理有限公司  
33228

专利代理师 李迎春

(51) Int. Cl.

H01M 8/1004 (2016.01)

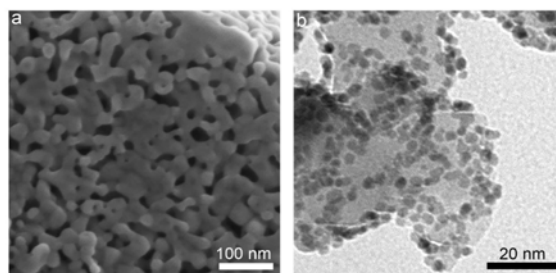
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的 $H_2S$ 气体传感器及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的 $H_2S$ 气体传感器,由膜电极组件、工作电极电极片、对电极电极片、带有吸水棉的水容器组成;且所述膜电极组件中含有Pt/ $Ti_{0.5}Cr_{0.5}N$ 粉末,本发明还提供了该 $H_2S$ 气体传感器的制备方法,主要包括介孔 $Ti_{0.5}Cr_{0.5}N$ 的制备、Pt纳米粒子负载的介孔 $Ti_{0.5}Cr_{0.5}N$ 催化剂的制备以及 $H_2S$ 气体传感器的制备,本发明制备获得的 $H_2S$ 气体传感器响应度高,灵敏性好、抗干扰能力强且便携性能好,具有较高的商用价值与推广价值。



1. 一种以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述气体传感器包括膜电极组件、工作电极电极片、对电极电极片、阴极密封气室组成;且所述膜电极组件中含有Pt/Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末;

所述的制备方法包括以下步骤:

(1) 介孔钛铬氮的制备

称取TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO加入水中进行混合并搅拌得到浑浊液,将浑浊液抽滤后进行干燥处理并研磨得到混合粉末;将混合粉末依次加热至700-800℃和1000-1200℃,并分别反应8h和24h后得到熔融态前驱体;称量部分熔融态前驱体并置于反应器内密封后通入NH<sub>3</sub>气体,升温至800-950℃并保持12h后冷却取出样品,研磨后得到介孔Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N;

(2) Pt纳米粒子负载的介孔钛铬氮催化剂的制备

将步骤(1)获得的介孔Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N分散于含有乙二醇的烧杯中,进行搅拌与超声处理后得到悬浊液,向悬浊液中添加H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液并继续超声,将超声后的液体加热充分反应,过滤得到产物,将产物进行洗涤,得到Pt/Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末;

(3) 以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备

将步骤(2)制备获得的Pt/Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末加入至溶液中,超声后得到催化剂油墨,之后将催化剂油墨涂布至碳纸表面,将两张碳纸与全氟磺酸质子交换膜复合,用两张PTFE膜作为保护层进行热压后得到膜电极组件,并与工作电极电极片、对电极电极片粘结形成一个小燃料电池,用装有阴极密封气室密封电池的阴极,最终得到一种以介孔Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器;

所述步骤(3)的溶液为Nafion和醇水溶液。

2. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述Pt/Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末中,Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末的直径为10-30 nm,Pt粉末的直径为1-3 nm。

3. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,以质量配比计,TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO的配比为(3-5):(3-15):(10-15)。

4. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,NH<sub>3</sub>气体通入的流速为150cm<sup>3</sup>/min。

5. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,超声后的聚四氟乙烯衬里管加热充分反应的条件是:在140℃温度下反应3h。

6. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,溶液为质量比为1:(35-45)的Nafion和醇水溶液,其中醇水溶液为异丙醇和去离子水的混合溶液。

7. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,催化剂油墨涂布的方式为空气喷涂,且喷涂时的空气温度为90℃。

8. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,热压的条件为在90℃,1Mpa下热压120s。

9. 根据权利要求1所述的以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,得到膜电极组件后还包括将膜电极组件切割成与工作电极电极片、对电极电极片相适配的尺寸的操作,且膜电极组件通过热熔胶与不锈钢电极粘结。

## 一种以介孔钛铬氮为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气体传感器技术领域,具体涉及一种介孔钛铬氮(Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N)为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 硫化氢(H<sub>2</sub>S)是一种高度危险的神经毒性气体,具有无色、易燃、腐蚀性和臭鸡蛋的气味,通常来源于原油、温泉、腐烂食品和工业废气。研究表明,人体接触5ppm的H<sub>2</sub>S会影响眼睛和呼吸系统的健康,而100ppm会对中枢神经系统造成不可逆的损害,超过1000 ppm会在几分钟内造成死亡。根据美国有毒空气污染物科学咨询委员会的建议,人类可接受的硫化氢环境水平不应超过20-100ppb的范围。此外,内源性H<sub>2</sub>S也是生理过程和疾病状态中重要的气体转运蛋白之一。在工业生产活动中,硫化氢也是最常见的废气之一,在密闭环境(如矿井)中还存在爆炸的风险。因此,开发一种灵敏度高,选择性好,稳定性好的便携式H<sub>2</sub>S气体传感器具有巨大的应用前景。

[0003] 然而,受便携性和成本的限制,如何准确、快速地实时检测H<sub>2</sub>S仍然是业界面临的一个挑战。PEM燃料电池型气体传感器是一种利用气体燃料在电极表面催化氧化(还原)产生电流,通过检测外电路中的电流来检测目标气体及确定其浓度的气体传感器。其在室温下工作,且无需外加电压,具有功耗低、成本低、体积小、线性响应好、响应速度快等优点。电极传感层是决定这类传感器性能的关键,所以开发一种性能优异的电极材料是关键问题。

[0004] 由于强大的金属-载体相互作用和优异的电化学活性和稳定性,以介孔结构的三元过渡金属氮化物为载体,并负载贵金属粒子的催化剂可作为理想的电极材料。此外,载体材料还可作为助催化剂提升传感器的气敏性能,其中以铂纳米粒子均匀负载于介孔Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N载体(Pt/Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N)的催化剂用作电极材料的气体传感器具备高效的H<sub>2</sub>S气感性能。因此,对于如何以介孔结构的三元过渡金属氮化物为载体、助催化剂最终制备H<sub>2</sub>S气体传感器,从而提升其灵敏度、选择性、稳定性的性能至关重要。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的其中一个技术问题是:提供一种以介孔钛铬氮(Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N)为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器,以解决目前常规H<sub>2</sub>S气体传感器灵敏度低,选择性差,稳定性一半且便携性能差的问题。

[0006] 为了解决上述问题,本发明所采取的技术方案是:提供以介孔Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N为载体材料负载Pt纳米粒子的H<sub>2</sub>S气体传感器,器件是由膜电极组件、工作电极电极片、对电极电极片、带有吸水棉的水容器组成;且所述膜电极组件中含有Pt/Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末。

[0007] 作为优选的方案,所述Pt/Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末中,Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N粉末的直径为10-30nm,Pt粉末的直径为1-3nm。

[0008] 本发明要解决的另一个技术问题是:提供该以介孔Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N为载体材料负载Pt

纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备方法,具体包括以下步骤:

[0009] 称取 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 加入水中进行混合并搅拌得到浑浊液,将浑浊液抽滤后进行干燥处理并研磨得到混合粉末;将混合粉末依次加热至 $700-800^\circ\text{C}$ 和 $1000-1200^\circ\text{C}$ ,分别反应8h和24h后得到熔融态前驱体;称量部分熔融态前驱体并置于反应器内密封后通入  $\text{NH}_3$  气体,升温至 $800^\circ\text{C}$ 并保持12h后冷却取出样品,研磨后得到介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 。

[0010] (2) Pt纳米粒子负载的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 催化剂的制备

[0011] 将步骤(1)获得的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 分散与含有乙二醇的聚四氟乙烯衬里管中,进行搅拌与超声处理后得到悬浊液,向悬浊液中添加 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液并继续超声,将超声后的聚四氟乙烯衬里管加热充分反应,过滤得到产物,将产物进行洗涤,得到 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末;

[0012] (3) 以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备

[0013] 将步骤(2)制备获得的 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末加入至溶液中,超声后得到催化剂油墨,之后将催化剂油墨涂布至碳纸表面,将两张碳纸与全氟磺酸质子交换膜(nafion膜)复合,用两张PTFE膜作为保护层进行热压后得到膜电极组件,并与工作电极电极片、对电极电极片粘结形成一个小燃料电池,用装有去离子水浸泡过的吸水棉的水容器密封电池的阴极,最终得到一种以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器。

[0014] 作为优选的方案,所述步骤(1)中,以质量配比计, $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 的配比为(3-5):(3-15):(10-15)。

[0015] 作为优选的方案,所述步骤(1)中, $\text{NH}_3$ 气体通入的流速为 $150\text{cm}^3/\text{min}$ 。

[0016] 作为优选的方案,所述步骤(2)中,超声后的聚四氟乙烯衬里管加热充分反应的条件是:在 $140^\circ\text{C}$ 温度下反应3h。

[0017] 11.作为优选的方案,所述步骤(3)中,溶液为质量比为1:(35-45)的Nafion和醇水溶液,其中醇水溶液为异丙醇和去离子水的混合溶液。

[0018] 作为优选的方案,所述步骤(3)中,所述步骤(3)中,催化剂油墨涂布的方式为空气喷涂,且喷涂时的空气温度为 $90^\circ\text{C}$ 。

[0019] 作为优选的方案,所述步骤(3)中,所述步骤(3)中,热压的条件为在 $90^\circ\text{C}$ ,1Mpa 下热压120s。

[0020] 作为优选的方案,所述步骤(3)中,所述步骤(3)中,得到膜电极组件后还包括将膜电极组件切割成与工作电极电极片、对电极电极片相适配的尺寸的操作,且膜电极组件通过热熔胶与不锈钢电极粘结。

[0021] 本发明制备的基于 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 纳米材料的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器具有以下优点:

[0022] 本发明通过采用固-固态分离法合成了介孔结构的三元过渡金属氮化物 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 载体,并用乙二醇还原法在载体表面均匀负载了Pt纳米粒子,合成方法简单,成本低,能够批量生产;且 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 载体与Pt纳米粒子之间形成强烈的金属-载体相互作用,这不仅有利于提升传感器的稳定性,还能增强传感器的选择性,灵敏度,响应和恢复速度和ppb 级的检测下限,能实时高效的检测 $\text{H}_2\text{S}$ 气体;制备的传感器工艺简单,常温工作且绿色环保,本发明无需施加外部电压;通过本发明制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器综合性能较佳,适合商业化推广与使用。

## 附图说明

- [0023] 图1为介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 和 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 的SEM(a)及TEM(b)形貌
- [0024] 图2为本发明所制备器件结构的示意图;
- [0025] 图3为本发明制备的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 和 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 催化剂的精修XRD图;
- [0026] 图4为本发明的器件对10ppb-50ppm  $\text{H}_2\text{S}$ 气体的灵敏度特性曲线;
- [0027] 图5为本发明的器件在 $\text{H}_2\text{S}$ 气体浓度为100ppm下,器件的响应恢复曲线;
- [0028] 图6为本发明的器件在100ppm  $\text{H}_2\text{S}$ 和其他干扰气体下,器件的选择特性;
- [0029] 图中标号说明:
- [0030] 1、工作电极电极片;2、膜电极组件;3、对电极电极片;4、阴极密封气室。

## 具体实施方式

[0031] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,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,都属于本发明保护的范围。

### [0032] 实施例1

[0033] 如图2所示,图2为本发明 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的结构示意图,包括从上至下依次设置的工作电极电极片、膜电极组件、对电极电极片以及带有吸水棉的水容器(阴极密封气室);且膜电极组件中含有 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末, $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末由介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 载体与Pt纳米粒子组成,介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 载体的孔径直径为10-30nm以及负载的Pt纳米粒子的直径为1-3nm。

### [0034] 实施例2:

#### [0035] $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备

#### [0036] (1) 介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 的制备:

[0037] 称量0.3g  $\text{TiO}_2$ , 0.3g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和1g  $\text{ZnO}$ 加入到100ml的去离子水中,磁力搅拌30分钟使其充分混合;将上述浑浊液真空抽滤,并在60℃干燥箱中过夜,然后把得到的混合物充分研磨得到浅绿色粉末;将上述粉末置于氧化铝瓷舟内,转入马弗炉内分别程序先升温到700℃,反应8h之后继续加热至1000℃,反应24h得到熔融态前驱体;称量0.4g前驱体放置在石英舟内,然后将石英舟放入氧化铝陶瓷管内,两端密封。通入流速为  $150\text{cm}^3/\text{min}$ 的 $\text{NH}_3$ ,在管式炉中以程序升温到800℃,并保持12h。冷却到室温后取出样品(黑色粉末),研磨样品得到介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ ;

#### [0038] (2) Pt纳米粒子负载的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 催化剂的制备:

[0039] 将50mg  $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 分散于含有50ml乙二醇的聚四氟乙烯衬里中,通过搅拌和超声处理形成均匀的悬浊液;向悬浊液中添加1.3mL 50mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,并在冰水浴中超声30分钟。将聚四氟乙烯衬里置于不锈钢高压釜中,加热至140℃反应3h,过滤后得到产物,将产物用去离子水和乙醇交替洗涤沉淀三次以除去乙二醇。最后将产物置于60℃真空箱中过夜,得到 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末。

#### [0040] (3) 以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备:

[0041] 12.将5mg  $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末和质量比为1:(35-45)的Nafion和醇水溶液(异丙醇和去离子水的混合溶液),并超声形成催化剂油墨;在90℃条件下,用空气喷涂法将油墨涂

布到碳纸表面。然后将两张碳纸与nafion膜复合,用两张PTFE膜作为保护层,在90℃, 1Mpa的条件下进行热压120s,得到膜电极组件;将膜电极组件切割成与不锈钢电极相匹配的尺寸,并通过热熔胶与不锈钢电极结合形成一个小型燃料电池;用装有去离子水浸泡过的吸水棉的水容器密封电池的阴极,最终得到一种以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器。

[0042] 实施例3:

[0043]  $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备

[0044] (1) 介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 的制备:

[0045] 称量0.4g  $\text{TiO}_2$ , 0.9g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和1.25g  $\text{ZnO}$ 加入到100ml的去离子水中,磁力搅拌30分钟使其充分混合;将上述浑浊液真空抽滤,并在60℃干燥箱中过夜,然后把得到的混合物充分研磨得到浅绿色粉末;将上述粉末置于氧化铝瓷舟内,转入马弗炉内分别程序升温到750℃反应8h之后继续加热至1100℃,继续加热24h得到熔融态前驱体;称量0.5g 前驱体放置在石英舟内,然后将石英舟放入氧化铝陶瓷管内,两端密封。通入流速为  $150\text{cm}^3/\text{min}$ 的 $\text{NH}_3$ ,在管式炉中以程序升温到800℃,并保持12h。冷却到室温后取出样品(黑色粉末),研磨样品得到介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ ;

[0046] (2) Pt纳米粒子负载的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 催化剂的制备:

[0047] 将50mg  $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 分散于含有50ml乙二醇的聚四氟乙烯衬里中,通过搅拌和超声处理形成均匀的悬浊液;向悬浊液中添加1.3mL 50mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,并在冰水浴中超声30分钟。将聚四氟乙烯衬里置于不锈钢高压釜中,加热至140℃反应3h,过滤后得到产物,将产物用去离子水和乙醇交替洗涤沉淀三次以除去乙二醇。最后将产物置于60℃真空箱中过夜,得到Pt/ $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末。

[0048] (3) 以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备:

[0049] 13.将5mg Pt/ $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末和质量比为1:(35-45)的Nafion和醇水溶液(异丙醇和去离子水的混合溶液),并超声形成催化剂油墨;在90℃条件下,用空气喷涂法将油墨涂布到碳纸表面。然后将两张碳纸与nafion膜复合,用两张PTFE膜作为保护层,在90℃, 1Mpa的条件下进行热压120s,得到膜电极组件;将膜电极组件切割成与不锈钢电极相匹配的尺寸,并通过热熔胶与不锈钢电极结合形成一个小型燃料电池;用装有去离子水浸泡过的吸水棉的水容器密封电池的阴极,最终得到一种以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器。

[0050] 实施例4:

[0051]  $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备

[0052] (1) 介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 的制备:

[0053] 称量0.5g  $\text{TiO}_2$ , 1.5g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和1.5g  $\text{ZnO}$ 加入到100ml的去离子水中,磁力搅拌30分钟使其充分混合;将上述浑浊液真空抽滤,并在60℃干燥箱中过夜,然后把得到的混合物充分研磨得到浅绿色粉末;将上述粉末置于氧化铝瓷舟内,转入马弗炉内分别程序升温到800℃反应8h,之后继续加热至1200℃,反应24h得到熔融态前驱体;称量0.6g前驱体放置在石英舟内,然后将石英舟放入氧化铝陶瓷管内,两端密封。通入流速为  $150\text{cm}^3/\text{min}$ 的 $\text{NH}_3$ ,在管式炉中以程序升温到800℃,并保持12h。冷却到室温后取出样品(黑色粉末),研磨样品得到介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ ;

[0054] (2) Pt纳米粒子负载的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 催化剂的制备:

[0055] 将50mg  $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 分散于含有50ml乙二醇的聚四氟乙烯衬里中,通过搅拌和超声处理形成均匀的悬浊液;向悬浊液中添加1.3mL 50mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,并在冰水浴中超声30分钟。将聚四氟乙烯衬里置于不锈钢高压釜中,加热至140℃反应3h,过滤后得到产物,将产物用去离子水和乙醇交替洗涤沉淀三次以除去乙二醇。最后将产物置于60℃真空箱中过夜,得到Pt/ $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末。

[0056] (3) 以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的制备:

[0057] 将5mg Pt/ $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 粉末和质量比为1:(35-45)的Nafion和醇水溶液(异丙醇和去离子水的混合溶液),并超声形成催化剂油墨;在90℃条件下,用空气喷涂法将油墨涂布到碳纸表面。然后将两张碳纸与nafion膜复合,用两张PTFE膜作为保护层,在90℃,1Mpa 的条件下进行热压120s,得到膜电组件;将膜电组件切割成与不锈钢电极相匹配的尺寸,并通过热熔胶与不锈钢电极结合形成一个小燃料电池;用装有去离子水浸泡过的吸水棉的水容器密封电池的阴极,最终得到一种以介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 为载体材料负载Pt纳米粒子的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器。

[0058] 实施例5:本发明制备的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 和Pt/ $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 催化剂的XRD分析

[0059] 将实施例1制备获得的介孔 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 和Pt/ $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 催化剂进行XRD分析,得到的精修XRD谱图如图3所示,样品的精修XRD谱图出现与 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 和Pt相对应,说明成功合成了载体 $\text{Ti}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{N}$ 和Pt纳米粒子。

[0060] 实施例6:本发明制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的响应值与气体浓度的分析测试

[0061] 将实施例1制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器进行响应值与气体浓度的分析测试,测定的条件为在室温(25℃)下采用静态测试法,采用多通道恒电位仪以计时电流模式进行 $\text{H}_2\text{S}$ 气体的测定,如图4所示,可以看出器件的响应值随气体浓度增大而增大,在 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度范围为10ppb-50ppm呈现良好的线性关系( $R^2=0.999$ ),灵敏度为0.629 $\mu\text{A}/\text{ppm}$ ,远大于相同条件下Pt/C传感材料的0.252 $\mu\text{A}/\text{ppm}$ 。

[0062] 实施例7:本发明制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器的响应性能检测

[0063] 将实施例1制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器进行响应性能的测试,如图5所示,当器件在100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ 气体中时,响应电流超过50 $\mu\text{A}$ ,器件的响应时间和恢复时间分别为23s,是32s。表现出了优良的响应恢复特性,对 $\text{H}_2\text{S}$ 气体有良好的检测。

[0064] 实施例8:本发明制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器在不同气体干扰下的性能测试

[0065] 将实施例1制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器进行干扰测试,如图6所示,具体为在甲醛、甲醇、一氧化碳、氢气、乙醇以及硫化氢气体的氛围下进行测试,当器件气体浓度为100ppm的 $\text{H}_2\text{S}$ 和其他干扰气体下,器件对 $\text{H}_2\text{S}$ 的响应电流远大于其他检测气体,器件表现出良好的选择性。

[0066] 通过上述实施例的测试,也进一步地说明了通过本发明制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体传感器无论是在响应能力、抗干扰能力、稳定性能方面都有着不错的表现,且通过本发明制备获得的 $\text{H}_2\text{S}$  气体传感器体积较小,具有较佳的便携性能。

[0067] 以上就本发明较佳的实施例作了说明,但不能理解为是对权利要求的限制。本发明不仅局限于以上实施例,其具体结构允许有变化,凡在本发明独立要求的保护范围内所作的各种变化均在本发明的保护范围内。



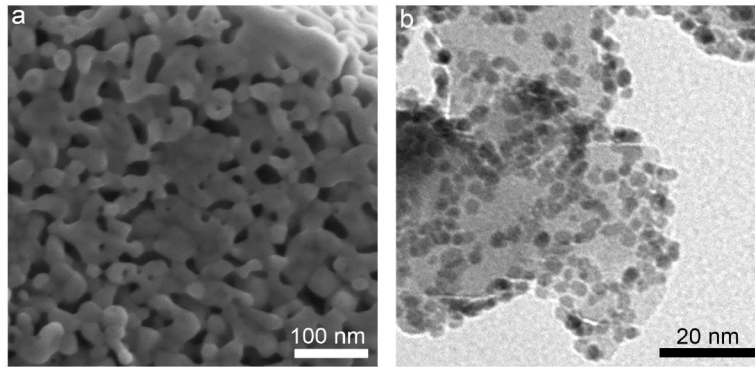


图1



图2

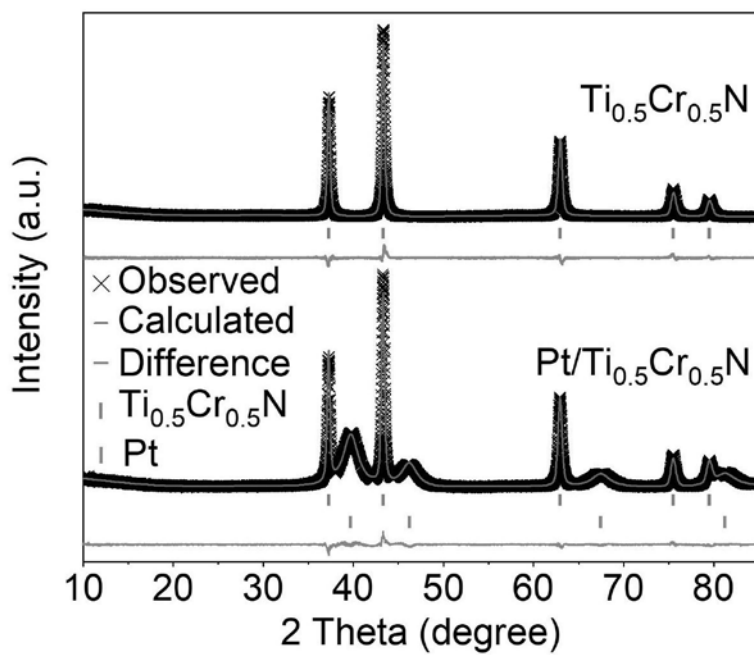


图3

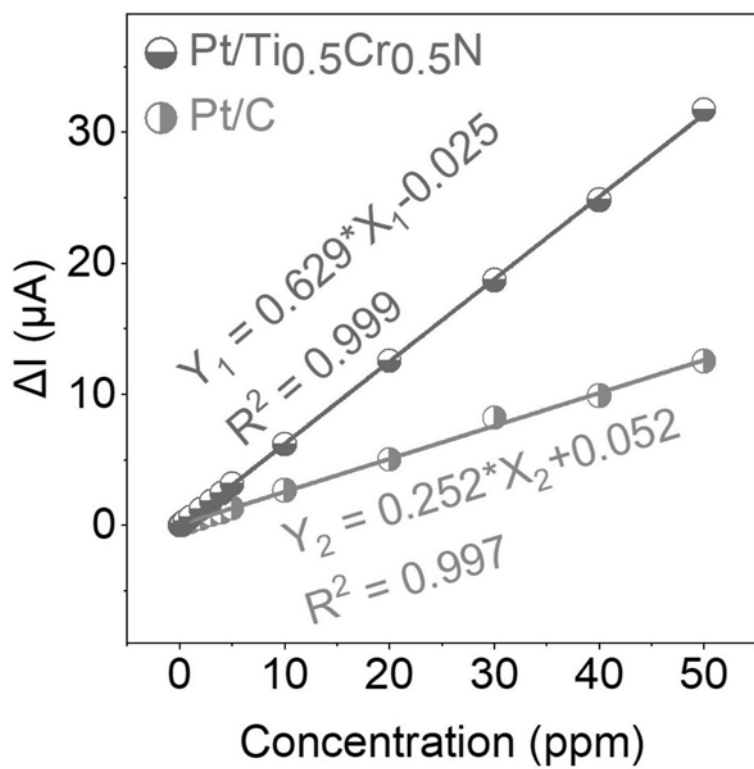


图4

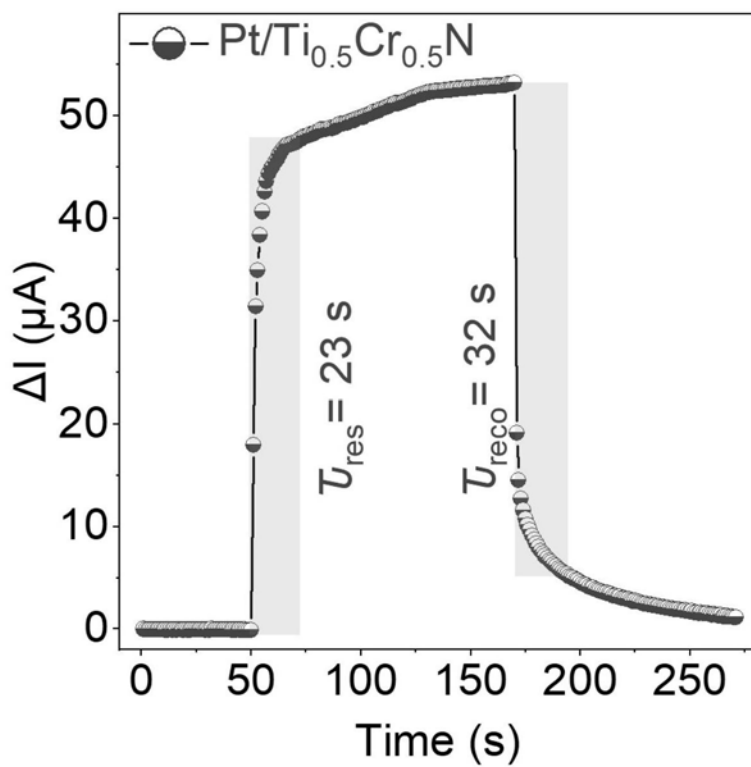


图5

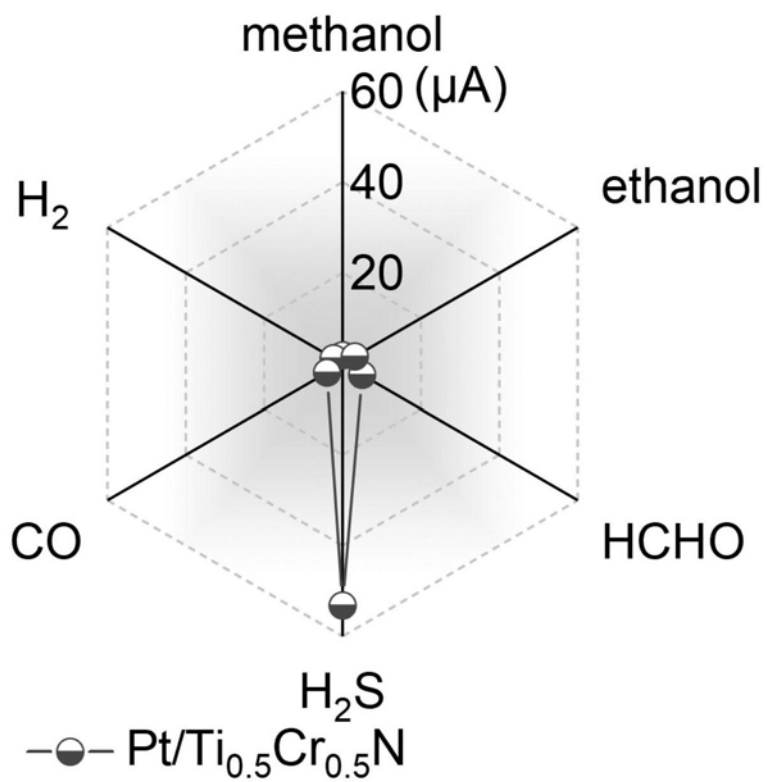


图6