



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101124476 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 31

(21) 申请号 200680005506. 5

(22) 申请日 2006. 02. 21

(30) 优先权数据

11/063, 119 2005. 02. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 08. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/006003 2006. 02. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02006/091553 EN 2006. 08. 31

(73) 专利权人 毫微 - 专卖股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 G·蒙蒂 K·恩戈 M·扬

R·L·芬克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陶家蓉

(51) Int. Cl.

G01N 27/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1474182 A, 2004. 02. 11, 全文.

US 6849911 B2, 2005. 02. 01, 说明书第 3 栏第 40 行至第 8 栏第 5 行, 及权利要求 1 和图 1-5.

US 2004/0067646 A1, 2004. 04. 08, 全文.

US 2003/0189202 A1, 2003. 10. 09, 全文.

US 6788453 B2, 2004. 09. 07, 全文.

US 6737286 B2, 2004. 05. 18, 全文.

US 2005/0005675 A1, 2005. 01. 13, 全文.

审查员 海岩冰

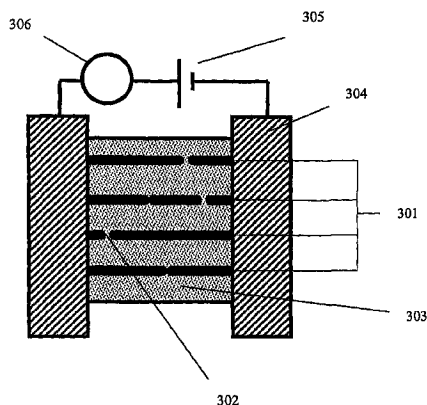
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 15 页

(54) 发明名称

连续范围氢传感器

(57) 摘要

本发明提供新型氢传感器和制造该新型氢传感器的方法。在一些实施方式中,这类新型氢传感器是包含作为纳米线或二维形状排列在电阻性表面上的 Pd-Ag 纳米颗粒的连续范围氢传感器。这类连续范围氢传感器能够在较宽的温度范围内测量较宽范围内的氢气浓度。不同于现有的在某个特定的氢浓度出现较大的电阻变化的氢传感器,本发明的连续范围氢传感器在较宽的氢浓度范围内电阻连续改变。这种连续改变是随着氢浓度的变化而缓慢变化,可以预测这种连续范围氢传感器能够用于在较宽的温度范围内(例如 -40°C 至 +150°C)测量从几 ppm 至 40000ppm 或更高浓度范围内连续变化的氢浓度。



1. 一种连续范围氢传感器,其包括:
 - a) 电阻性表面材料;
 - b) 用作电极且与所述电阻性表面材料接触的低电阻率金属接触垫;
 - c) 排列在所述电阻性表面材料上的金属纳米颗粒,在金属纳米颗粒之间存在纳米断裂结间隙;
 - d) 与所述接触垫连接的电源,以便形成所述电阻性表面材料作为其组成部分的电路;
 - e) 用于测量在金属纳米颗粒暴露于氢气时电路中一个或多个电学性质变化的装置。
2. 如权利要求 1 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,所述金属纳米颗粒溶解氢,具有对氢浓度敏感的晶格常数。
3. 如权利要求 2 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,所述金属纳米颗粒包含 Pd 和 Ag。
4. 如权利要求 3 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,排列在所述电阻性表面材料上的所述金属纳米颗粒包含颗粒之间互不相同的 Pd 和 Ag 含量。
5. 一种连续范围氢传感器,其包括:
 - a) 电阻性表面材料;
 - b) 用作电极且与所述电阻性表面材料接触的低电阻率金属接触垫;
 - c) 排列在所述电阻性表面材料上的 Pd-Ag 纳米颗粒,在所述 Pd-Ag 纳米颗粒之间存在纳米断裂结间隙,当这些 Pd-Ag 纳米颗粒暴露于其含量适于引起 Pd-Ag 合金相转变的 H₂ 气中时,所述 Pd-Ag 纳米颗粒膨胀,这种膨胀填充 Pd-Ag 纳米颗粒之间的间隙。
6. 如权利要求 5 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,还包括电源,其与所述低电阻率金属接触垫连接,以便形成所述电阻性表面材料是其组成部分的电路。
7. 如权利要求 6 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,排列在所述电阻性表面材料上的所述 Pd-Ag 纳米颗粒包含颗粒之间互不相同的 Pd 和 Ag 含量,使得具有某些 Pd : Ag 比的 Pd-Ag 纳米颗粒在暴露于某些含量的 H₂ 中时膨胀,而具有另一些 Pd : Ag 比的 Pd-Ag 纳米颗粒在暴露于其它含量的 H₂ 中时膨胀,由此导致电短路,使连续范围氢传感器的总电阻在一定的氢浓度范围内以连续的方式下降。
8. 如权利要求 7 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,其还包括用来测量 Pd-Ag 纳米颗粒由于暴露于氢气中而产生的变化所导致的电路总电阻变化的器件。
9. 如权利要求 5 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,所述 Pd-Ag 纳米颗粒中的 Ag 含量在 0% 至 40% 的范围内。
10. 如权利要求 5 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,所述 Pd-Ag 纳米颗粒的直径为 1 纳米至 100 纳米。
11. 如权利要求 5 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,所述连续范围氢传感器用于检测变压器中的氢。
12. 如权利要求 5 所述的连续范围氢传感器,其特征在于,所述连续范围氢传感器用于检测采用氢燃料电池的应用中的氢。
13. 一种制备连续范围氢传感器的方法,其包括以下步骤:
 - a) 在电阻性表面上形成金属纳米颗粒的阵列,其中在无氢的情况下,在至少一些金属纳米颗粒之间存在纳米断裂结间隙;

b) 形成包括电阻性表面和电源的电路。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述金属纳米颗粒通过电化学方法沉积在所述电阻性表面上。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述金属纳米颗粒在暴露于某些含量的氢时发生相转变,这种相转变使金属纳米颗粒的直径增大,结果使至少一些纳米断裂结间隙闭合,从而产生电短路,增大了通过电路的电流。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,通过电路的电流的变化与金属纳米颗粒暴露于不同浓度的氢相关,这种变化提供在连续浓度范围内感测氢的方法。

17. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述金属纳米颗粒逐渐地经历相转变。

18. 如权利要求 14 所述的方法,其特征在于,所述金属纳米颗粒的组成不同,在不同的氢浓度下,有差别地经历相转变。

19. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述金属纳米颗粒包含 Pd 和 Ag。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述金属纳米颗粒包含 1%至 40%的 Ag,其余为 Pd。

连续范围氢传感器

技术领域

[0001] 本发明一般涉及氢传感器,更具体涉及包含纳米线和 / 或纳米颗粒阵列的连续范围氢气传感器。

[0002] 背景信息

[0003] 氢气 (H_2) 广泛用于工业和实验室装置中。因为氢气在空气中非常高度易燃,因此检测氢气含量低于其爆炸下限 (在 $25^\circ C$, LEL 为 4%) 非常重要。使用钯 (Pd) 作为氢传感器已经得到广泛的认可 (F. A. Lewis, " The Palladium Hydrogen System, " Academic Press, New York, 1967), 并且是基于以下原理:当氢溶解在金属中时,产生电导率比纯钯低的氢化钯,从而增大了电阻。

[0004] 近年来,已经有关于钯纳米线 (也称为“中等线 (mesowire)”,其中中等尺寸结构的特征是长度在数十纳米至微米的范围内) 传感器的描述,该传感器以逆响应工作,即在暴露于氢时电阻减小 (美国专利申请公开 US2003/0079999; 美国专利申请公开 US2004/0238367; F. Favier 等, " Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays, " Science, 第 293 卷, 第 2227-2231 页, 2001; E. G. Walter 等, " Palladium Mesowire Arrays for Fast Hydrogen Sensors and Hydrogen-Actuated Switches, " Anal. Chem., 第 74 卷, 第 1546-1553 页, 2002; G. Kaltenpoth 等, " Multimode Detection of Hydrogen Gas Using Palladium-Covered Silicon μ -Channels, " Anal. Chem., 第 75 卷, 第 4756-4765 页, 2003)。这种纳米线是通过电沉积从氯化钯 ($PdCl_2$) 和高氯酸 ($HClO_4$) 的溶液中沉积到电偏置的石墨梯级突出部分上 (推测这些台阶状的梯级突出部分产生增强场,导致选择性沉积)。这些纳米线一旦形成,就要使用氰基丙烯酸酯膜将其转移到绝缘性玻璃基材上。这些纳米线的直径据报导小至 55 纳米 (nm), 并且它们具有间隙或断裂结 (break-junction), 这些结构使它们具有高电阻。当引入氢时,形成氢化钯 (PdH_x)。在室温下 ($25^\circ C$), 当空气中氢浓度达到 2% (15.2 托) 时,晶相会从 α 相转变为 β 相。与这种相转变相关的是金属的晶格参数相应地增加 3-5%, 结果导致纳米线“膨胀”,因而桥接了纳米间隙断裂结 (纳米断裂结), 从而导致沿纳米线长度方向的电阻总体下降。发生的这种电阻变化在 6-8 个数量级之间 (通常器件处于“关闭”状态时为 1×10^{-11} 安培,处于“打开”状态时为 1×10^{-4} 安培)。这种行为是具有这种纳米间隙断裂结的纳米线独特的性质。幸运的是,对于传感器应用,当纳米线从含氢环境中移出时,这些间隙重新开放,膨胀的纳米线重新回到它们膨胀之前的状态。

[0005] 上述纳米线传感器具有三个可以得到改善的主要缺陷。第一个缺陷是依赖台阶状的石墨梯级突出部分形成纳米线。这限制了将纳米线布图为个人选择的排列形式的的能力,即限制了纳米线的长度和取向。第二个缺陷是必须使用氰基丙烯酸酯“胶”将纳米线从导电石墨表面转移到绝缘玻璃基材上。这种转移步骤可能破坏纳米线。最后,存在对氢浓度和温度的限制,这或许是现有技术中存在的最大缺陷。例如,在 $25^\circ C$, 对于任何 H_2 浓度范围,传感器都不能检测,仅能检测 2% 的阈值。在 $50^\circ C$, 该阈值增加到空气中含有 4-5% 的 H_2 的情况,这超过了爆炸下限。因此,这种纳米线传感器基本上只在非常窄的温度范围内提供氢

检测能力,这类传感器基本上只是以开/关切换的简单形式运行。

[0006] 因此根据上文,需要一种能够以预定方式将纳米线有序布图在表面上的方法,还需要一种不需要在纳米线形成后就将其转移到另一种基材上的方法。还需要一种方法,该方法克服了目前传感器在温度/阈值浓度方面的限制,并且可以在任何给定的温度下确定 H_2 的浓度范围,这样可以拓宽运行温度的范围,使得传感器能够检测低于其爆炸下限的 H_2 浓度。这种器件可以是可变范围(variable-range)或连续范围(continuous-range)氢传感器。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明提供一种新型氢传感器和制造该新型氢传感器的方法。通常,这类传感器包含金属合金纳米结构(纳米线、纳米颗粒、纳米膜),该结构具有在暴露于一定含量的氢时会闭合的纳米断裂结(nanobreakjunctions)。这类传感器克服了现有技术的许多限制,它们能够在明显更高的温度下,在低于 H_2 的LEL的情况下运行,在一些实施方式中,能够覆盖 H_2 浓度的范围。另外,本发明传感器的制造避免了必须将传感器元件转移到其它基材上的步骤。

[0009] 在一些实施方式中,这种新型氢传感器是可变范围的氢传感器,包括一个或多个具有纳米断裂结的制造的Pd-Ag(钯-银)纳米线(各纳米线具有相同或不同的Ag/Pd比),其中纳米线具有预定的尺寸和取向。当纳米线暴露于 H_2 时,当 H_2 浓度达到阈值(对应于唯一的特定Pd/Ag比)时,纳米线的晶格膨胀。这导致纳米断裂结闭合,结果使沿着纳米线长度方向的电阻下降6-8个数量级,提供一定氢气浓度范围内的传感机理。

[0010] 在一些实施方式中,文中所述的可变范围氢传感器通过以下步骤制得:通过电化学沉积、无电沉积或气相沉积方法将金属沉积到电介质材料内的通过照相平版印刷产生和蚀刻的横跨两个电极的通道中,纳米线可以任何所需的取向、长度或排列形成,而不一定需要将它们转移到另一种基材上。在该实施方式中,仅仅通过照相平版印刷技术的尺寸限制,例如所用辐射的波长来限定尺寸。

[0011] 在一些实施方式中,这种新型氢传感器是连续范围氢传感器,该传感器包含以纳米线或二维形状排列在电阻性表面上的Pd-Ag纳米颗粒,其中在至少一些纳米颗粒之间存在纳米断裂结间隙。这种连续范围氢传感器能够在较宽的温度范围内测量较宽范围内的氢气浓度。不同于现有的在某个特定的氢浓度出现较大的电阻变化的氢传感器,本发明的连续范围氢传感器在较宽的氢浓度范围内电阻连续改变。这种连续改变是随着氢浓度的变化而缓慢变化,可以预测这种连续范围氢传感器能够用于在较宽的温度范围内(例如 $-40^{\circ}C$ 至 $+150^{\circ}C$)测量从几ppm至40000ppm或更高浓度范围内连续变化的氢浓度。

[0012] 在一些实施方式中,制造连续范围氢传感器包括两个常规连续步骤:(a)制造包含低电阻率接触垫的电阻性基材和(b)将Pd-Ag电镀到电阻性基材上,使Pd-Ag以纳米颗粒阵列的形式沉积。在一些实施方式中,电阻性基材是通过平版印刷布图的。在这类实施方式中,纳米颗粒阵列符合这种基材图案。

[0013] 本发明的氢传感器可用于任何检测氢气具有极高重要性的应用中。本发明相对于目前的情况,扩大了这类传感器能够运行的温度范围,从而了拓宽这类传感器的用途。这类氢传感器的一个示例性应用是监控变压器中的烃分解(会导致释放出氢)。其它应用包括监控使用氢燃料电池的任何应用中的氢。

[0014] 为了更好地理解以下对本发明的详细说明,以上说明已经非常广泛地概括了本发明的特征和技术优点。以下将描述本发明的其它特征和优点,它们形成本发明的权利要求书的主题。

[0015] 附图简要说明

[0016] 为了更完整地理解本发明及其优点,结合附图进行以下说明,其中:

[0017] 图 1 说明了一个实施方式,其中金属纳米线能沉积在基材上;

[0018] 图 2A 和 2B 说明了一个实施方式,其中使用化学机械刻蚀产生金属电极(嵌入在电介质表面中),Pd 或 Pd 合金纳米线能够在这些金属电极上电化学生长;

[0019] 图 3 说明了本发明的包含金属纳米线的可变范围氢传感器;

[0020] 图 4 说明了本发明的包含金属纳米颗粒阵列的可变范围氢传感器;

[0021] 图 5A 和 5B 说明了现有的含 Pd 纳米颗粒的氢传感器如何运行;

[0022] 图 6 显示了在 50°C 各种 Pd-Ag 合金组成的 p-C 等温线;

[0023] 图 7 显示了 Pd-Ag 合金在相转变点的 p-T 关系;

[0024] 图 8A-8C 显示了本发明的连续范围氢传感器的运行;

[0025] 图 9 以电路示意的方式说明了图 8A-8C 中显示的连续范围氢传感器的运行;

[0026] 图 10 示意性地说明了分步制造用于连续范围 H₂ 传感器的电阻性基材;

[0027] 图 11 是显示 Pd-Ag 纳米颗粒的电镀阵列(膜)的 SEM 图像;

[0028] 图 12A-12D 说明了连续范围 H₂ 传感器对以不同浓度溶解在油中的氢的响应:(A) 22ppm, (B) 148ppm, (C) 419ppm 和 (D) 1323ppm;

[0029] 图 13A 和 13B 说明了连续范围 H₂ 传感器对空气中变化的 H₂ 浓度的响应;

[0030] 图 14 说明了在变压器中设置本发明的 H₂ 传感器,用于监控烃的分解;

[0031] 图 15A 和 15B 说明了本发明的氢传感器在使用氢燃料电池的用品如汽车 (A) 和住宅建筑 (B) 中的应用。

[0032] 发明详述

[0033] 在一些实施方式中,本发明提供一种在表面上生成金属纳米线的方法,其中纳米线以预定的尺寸、组成和取向生长。这种金属纳米线在文中被称为“精确限定的”纳米线。本发明还涉及可变范围氢传感器,该传感器包括一个或多个具有可变组成且制造有纳米断裂结的精确限定的钯-银 (Pd-Ag) 纳米线,所述纳米断裂结在取决于组成的氢浓度阈值时闭合。在一些实施方式中,使用这些不同组成的纳米线的阵列。在这类实施方式中,随着 H₂ 浓度的增加,纳米断裂结闭合(以连续的方式)。这些纳米线的电学性质(例如电阻)随着 H₂ 浓度的变化而呈函数关系变化,这样可以检测一定范围内的 H₂ 浓度。当传感器的电响应已经相对于已知的 H₂ 量进行了校准时,这种可变范围传感器甚至可以确定浓度。这种检测的精确性仅仅取决于传感器中存在的不同 Pd:Ag 比例的精确限定的金属纳米线的数目。

[0034] 在本发明的一些实施方式中,文中所述的精确限定的纳米线传感器(“纳米线传感器”)通过以下步骤制得:通过电化学沉积、无电沉积或气相沉积方法将金属沉积到电介质材料内的通过照相平版印刷产生和蚀刻的横跨两个电极的通道中,纳米线可以任何所需的取向、长度或排列形成,而无需将它们转移到另一种基材上。在该实施方式中,仅仅通过照相平版印刷技术的尺寸限制,例如所用辐射的波长来限定尺寸。

[0035] 参看图 1,在一些实施方式中,将 Pd 纳米线电化学沉积到 SiO₂ 电介质基材 102 上

(其它实施方式中采用不同的电介质材料)。在步骤(a)中,将200-600纳米厚的 SiO_2 电介质基材102等离子沉积到底部Si基材101的上面。在该层的上面,通过热蒸发和冷凝使Ti沉积到表面上,这样在 SiO_2 的上面有10-100纳米(例如约50纳米)的Ti膜103(注意,在其它实施方式中,通过溅射或电子束蒸发将Ti沉积到表面上)。使用在约1000-5000RPM下运行的旋涂仪在Ti膜103上旋涂1-5微米(例如约2微米)的Shipley AZ光刻胶(PR)层104。然后进行烘烤处理,以除去溶剂。将光掩模(基本上是在其上具有光不透性设计的玻璃板)施加到PR层104上,暴露于紫外光(例如,由水银弧光灯或其它光源产生的紫外光)。除去光掩模,将基材放入显影剂中,除去PR层104中暴露于紫外光的区域,从而在PR层104中产生图案。在步骤(b)中,使用活性离子蚀刻(RIE)等离子体,利用含氟或含氯的气体(或其它合适的刻蚀方法)蚀刻Ti膜103。这样产生Ti 105的纳米规格的“壁”(纳米壁),然后可以进行电偏置,这样可以通过电化学沉积(从溶液中)将Pd作为直径通常约为100纳米至700纳米(可能更小)的Pd纳米线106沿Ti 105沉积。从溶液中电化学沉积Pd的方法是本领域众所周知的(F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner " Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays, " Science, 293, 第 2227-2231 页, 2001)。在步骤(c)中,除去布图的光刻胶层104和Ti 105,以显示独立的Pd纳米线106。该实施方式的变化形式包括用碳(C)、钨(W)、钛和钨的合金(TiW)和铝(Al)替代Ti,以及电化学沉积类似Pd-Ag的Pd合金的纳米线。按照此方法,可以制备各种Pd:Ag比例的纳米线。

[0036] 在另一个实施方式中,如图2所示,由电介质材料(例如 SiO_2)形成高度为h的小矩形结构203。如图2A所示,将这些结构放置在表面201上,用薄(约10纳米厚)金属层202(例如Ni)覆盖,然后用另一种电介质204进行平坦化处理,处理至高度H。然后如图2B所示,进行化学机械抛光(CMP),蚀刻除去电介质材料(从高度H到低于高度h),使金属电极205暴露,Pd或Pd合金纳米线206在该电极上生长。该实施方式的变化形式包括不同的电介质材料,不同的金属薄膜,电介质结构的尺寸和形状,以及它们置于表面上的位置和方式。

[0037] 在另一个实施方式中,在导电金属上沉积聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或其它合适的电子束抗蚀材料,而导电金属本身沉积在 SiO_2 表面上(或者在任何电介质材料的表面上)。然后使用电子束(e-beam)平版印刷术在PMMA中形成线条,这些线条的宽度可以窄至20纳米。然后(通过RIE法)蚀刻导电金属,以在金属中复制PMMA图案。然后除去PMMA,将Pd或Pd合金电沉积到表面上。任选地除去导电金属,以获得最高的氢传感器的性能。

[0038] 一种非常适合以上实施方式所述的应用的导电“金属”是碳。在一些实施方式中,在碳涂布的电介质表面上沉积PMMA,用电子束平版印刷布图PMMA,反应性离子蚀刻暴露的碳,然后除去PMMA,得到碳纳米电极,而Pd和Pd合金纳米线沿着所述电极生长。然后通过RIE在氢气、氧气或空气等离子体中除去碳。根据所使用的反应性离子蚀刻,碳作为甲烷(CH_4)、一氧化碳(CO)或二氧化碳(CO_2)之类的挥发性反应产物离去。

[0039] 在另一个实施方式中,直接将PMMA沉积在 SiO_2 表面上(或者任何电介质材料的表面上)。然后使用电子束平版印刷术在PMMA中形成通道,这些通道的直径可以小至20纳米。然后在该表面上无电镀沉积Pd或Pd合金。最后,用合适的溶剂除去PMMA,在表面上留下独立的Pd或Pd合金纳米线。

[0040] 在本发明的其它实施方式中,使用电化学或无电镀敷法在碳纳米管(CNT)上涂布Pd或Pd合金薄膜。这类薄膜沿着CNT的长度方向具有与文中所述的其它纳米线相同的纳米断裂结。然后如前文所述,通过反应性离子蚀刻除去这些涂布的纳米管中的底层碳(即碳纳米管),以产生Pd或Pd合金纳米线。在一些使用碳纳米管的实施方式中,根据已经建立的气相生长机理,CNT在两个电极之间原位生长。这种方法导致形成一些最小的Pd和Pd合金纳米线氢传感器(CNT的直径可以小至0.5纳米,但是从负载型催化剂结构生长的CNT通常更大一些)。在其它实施方式中,在传感器器件的外部产生CNT,然后用Pd或Pd合金涂布该CNT。然后将这种涂布的CNT分散在表面上,或者分散在表面上桥接两个电极的通过平版印刷产生的通道中。在使用CNT的这些实施方式中,纳米线传感器实际上由许多较小的纳米线组成。

[0041] 本发明的其它实施方式包括用Pd和Pd合金涂布纳米颗粒(直径小至1纳米)。用Pd或Pd合金无电镀敷硅、二氧化硅、金刚石、氧化铝、二氧化钛或任何其它纳米颗粒材料。然后使用电泳、喷涂或粘贴方法将这些涂布的纳米颗粒施加到表面上,并且使它们桥接两个电极。在涂布表面中和相邻颗粒的间隙(纳米间隙)中存在纳米断裂结。这些实施方式的变化形式包括将这些在平版印刷布图的通道中的经过涂布的纳米颗粒沉积在电介质材料的表面上,在表面上通过电化学方法产生Pd和Pd合金的纳米颗粒。

[0042] 在一些涉及纳米颗粒的实施方式中,以确保纳米颗粒之间发生明显接触的方式将纳米颗粒沉积或施加到表面上。这样确保在整个纳米颗粒网中发生电接触。如同电化学产生的Pd和Pd合金纳米线,通常是涂布颗粒表面上的纳米断裂结起到传感的作用。在此,纳米线只是简单地由大量涂布的纳米颗粒产生。

[0043] 其它实施方式包括使用热蒸发或电子束蒸发沉积Pd和Pd合金。此外,可以使用电化学技术或气相沉积技术制备任何可镀金属或可镀金属组合的纳米线。可镀金属包括但不限于:Ag、Au、Cu、Co、Fe、Ni、Pd、Pt、Cr、Zn、Sn、Ti和它们的组合。如本领域技术人员所意识到的,许多其它变化形式包括使用无掩模或激光照相平版印刷技术和所有之前提及的技术的组合。

[0044] 本发明的纳米线还可以被布图在表面上,从而具有特定的尺寸和取向。这是非常重要的,因为该技术未来的商品化很可能取决于在制造过程中控制纳米线的尺寸、形状和取向的能力。

[0045] 上述制备金属纳米线的方法与现有技术相比具有许多优点,特别是对于制造氢传感器来说。通过平版印刷技术可以控制器件中纳米线的数目、长度、直径和取向。电镀(沉积)方法更容易得到控制,因为人们知道纳米线的确切长度和数目,因此能够更容易地控制纳米线的尺寸。所有纳米线能够平行排列(如果需要),而现有技术对于石墨表面上的该操作没有任何控制。本发明的大部分技术是建立在Si而不是玻璃上,Si容易裂开/渗透到各器件中,而玻璃难以加工。此外,在本发明的方法中不需要使用胶水(氰基丙烯酸酯)。这种胶水在一定温度范围内的使用会受到限制,这种通常具有热膨胀系数,会进一步限制在一定温度范围内的使用。

[0046] 一般来说,本发明还包括用于制造和控制性设置Pd和Pd合金(例如Pd-Ag)纳米线用作氢传感器的任何方法。本发明还提供可变范围氢传感器,因为本发明提供一种制备在给定温度下对一定浓度范围内的氢敏感和对一定温度范围内的给定H₂浓度敏感的纳

米线的方法。通过使 Pd 与 Ag 形成合金并如上所述形成该 Pd-Ag 合金的纳米线,可以实现上述目的。如同 Pd 纳米线,这种 Pd-Ag 纳米线具有能够对 H₂ 浓度进行响应的纳米断裂结。使 Pd 与 Ag 形成合金可以便于人们调节 $\alpha - \beta$ 转变,并且能使传感器对更宽范围内的温度和 H₂ 浓度具有响应。人们已经很好地建立了 Ag 与 Pd 合金化的电化学方法 (J. N. Keuler, L. Lorenzen, R. D. Sanderson, V. Prozesky, W. J. Przybylowicz " Characterization of electroless plated palladium-silver alloy membranes," Thin Solid Films, 347, 第 91-98 页, 1999) 和蒸发方法 (V. Jayaraman, Y. S. Lin " Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes," J. Membrane Sci., 104, 第 251-262 页, 1995)。本发明还提供一种制造具有以下特征的传感器的方法:该传感器包括若干 (2 个或多个) 金属纳米线的阵列,各纳米线具有不同的 Pd/Ag 比,其中 Ag 的量可以从约 0% 变化到约 40%。不旨在受限于任何理论,也可以使用其它可镀金属和可镀金属的组合来制造用于氢和可能的其它气体的纳米线传感器。这里关键的是这种纳米线包括在一些阈值氢浓度会闭合的纳米断裂结。

[0047] 图 3 说明了本发明的包括金属纳米线的可变范围氢传感器。参看图 3,在电介质表面 303 上存在包括纳米断裂结 302 的不同组成的金属合金纳米线 301。通过使金属膜 304 和电源 305 电接触形成包括金属合金纳米线 301 的电路。随着纳米线暴露于氢气中,传感器通过监控装置 306 (例如安培计) 监控纳米线的一些电学性质的变化。

[0048] 图 4 说明了本发明的包括金属纳米颗粒阵列的可变范围氢传感器。参看图 4,在电介质表面 403 上存在包括纳米断裂结和纳米间隙 402 的不同组成的金属合金纳米颗粒阵列 401。通过使金属膜 404 和电源 405 的电接触形成包括金属合金纳米颗粒阵列 401 的电路。随着纳米颗粒阵列暴露于氢气中,传感器通过监控装置 406 (例如安培计) 监控纳米线的一些电学性质的变化。

[0049] 使纳米线中的 Pd 和 Ag 合金化的优点是可以形成具有可变范围的检测点的氢传感器。使用纯 Pd 纳米线,在室温下的检测能力仅限制在约 2%,在 40-50°C, $\alpha - \beta$ 转变点变至 4-5% H₂, 高于可用来检测 H₂ 爆炸含量的浓度点。通过制备 Pd-Ag 合金纳米线 (其中 Ag 相对于 Pd 的重量浓度为 0-40%) 可以克服上述限制。如上所述,这类纳米线合金可以在较宽的温度和氢浓度范围内检测氢。此外,使用不同的 Pd-Ag 纳米线阵列 (多条纳米线,各纳米线具有不同的 Pd/Ag 比例) 可以形成可变范围氢传感器,该传感器在研究和工业装置中非常有用。

[0050] 另外,传感机理除了依据电阻的急剧变化外,氢传感方法还可以根据电容或电导的变化工作。实质上,对由于纳米线中由于纳米断裂结闭合而按照预定方式变化的任何电学性质的监控均可用于感测周围环境中氢浓度的增加。

[0051] 在一些实施方式中,这类新型氢传感器是连续范围氢传感器,该传感器包含作为纳米线或二维形状在电阻性表面上排列的 Pd-Ag 纳米颗粒,其中纳米颗粒之间的间隙 (纳米断裂结间隙) 类似于上述的断裂结。通常,这类纳米颗粒的直径约为 1-100 纳米,通常为 5-50 纳米。这类连续范围氢传感器能够在较宽的温度范围内测量较宽范围内的氢气浓度。不同于现有的在某个特定的氢浓度出现较大的电阻变化的氢传感器,本发明的连续范围氢传感器在较宽的氢浓度范围内电阻连续改变。这种连续改变是随着氢浓度的变化而缓慢变化,可以预测这种连续范围氢传感器能够用于在较宽的温度范围内 (例如 -40°C 至 +150°C)

连续测量从几 ppm 至 40000ppm 或更高浓度范围内的氢浓度。

[0052] 图 5A 和 5B 说明了现有技术的阈值水平氢传感器 / 检测器的概念。参看图 5A, 钯纳米颗粒 501 (图中的圆圈) 作为薄膜位于绝缘基材 502 上。参看美国专利申请 2003/0079999。如果氢含量低于阈值, 在膜的一端与另一端之间没有电路路径; 电阻极高。如果传感器膜置于氢浓度超过阈值的氢气氛中, 则如图 5B 所示, 从膜的一端至另一端形成电路途径 503, 电阻明显下降。这类似于开 / 关切换器。

[0053] 本发明的连续范围氢传感器与上述现有技术的传感器相比具有几个明显不同的性质。第一, Pd 纳米颗粒与其它金属形成合金。特别是使用 Ag 金属, 因为 Ag 金属能够扩大纳米颗粒发生相转变的温度范围纳米颗粒。这类合金还可以使晶格在连续的氢浓度和温度范围内保持稳定的变化; 而不象现有技术的传感器那样出现急剧的变化。另外, 如图 6 和图 7 所示, 对于 Ag 含量较高的合金可以观察到更平稳的相转变, 其中图 6 显示了在 50°C Pd-Ag 合金的 p-C 等温线, 图 7 显示了 Pd-Ag 合金在相转变点的 p-T 关系。第二, 用于本发明的纳米颗粒中 Ag 或其它金属的浓度, 对于各纳米颗粒来说可以是不同的。这意味着一些颗粒在某个特定的氢浓度范围会开始膨胀, 而其它颗粒不受影响, 直到膜被置于更高的氢浓度下。第三, 本发明的连续范围氢传感器的 Pd 合金纳米颗粒通常位于电阻性表面 (例如钛 (Ti)) 上, 而不是位于完全绝缘的基材上。在此情况中, 基材的表面或基材本身提供一定程度的从传感器一端至另一端的电 导性。通常, 任何能经历 $\alpha - \beta$ 相转变以及由此导致的金属晶格膨胀和纳米断裂结间隙闭合的金属或金属的组合均可起作用。

[0054] 图 8A-8C 显示了本发明的连续范围 H₂ 传感器的运行。参看图 8A, Pd-Ag 纳米颗粒 801 处于低 H₂ 浓度条件下, 作为薄膜位于电阻性基材 802 上。在一些实施方式中, 电阻性基材包含 Ti。在图 8B 中, 氢浓度增加, 导致具有某些 Pd-Ag 比的颗粒 801a 尺寸增大。结果, 因为颗粒之间发生了一些接触, 使接触区域内的电阻性表面短路, 而导致电阻下降。随着氢浓度的进一步增加, 如图 8C 所示, 具有其它 Pd-Ag 比的另一些纳米颗粒 801b 尺寸增大, 导致电短路 (electrical shorts), 从而以从纳米线 (膜) 的一端至另一端渐进的方式降低了纳米线 (纳米颗粒的阵列或膜) 的电阻, 这是由于各纳米颗粒与其它纳米颗粒接触, 使纳米颗粒所处的电阻性膜电短路。实际上, 纳米线中纳米颗粒的组成具有一定范围 (各纳米颗粒的组成不同), 这样电阻以连续的方式下降。

[0055] 如图 9 所示, 还以电路示意图的方式显示了上述方法, 其中箭头表示电流流动的方向, 电阻器 902 表示基材。随着氢浓度增加, 颗粒 901 膨胀至填满纳米断裂结间隙。

[0056] 因此, 申请人已经创造了能够感测连续范围内的氢的氢传感器。Ag 与 Pd 合金化, 迫使合金的晶格常数随着氢浓度连续变化。另外, 各纳米颗粒不一定需要具有相同的 Ag: Pd 合金比例, 因此各纳米颗粒随着氢浓度变化的膨胀和收缩可不同。此外, 形成连续电路对于纳米颗粒膜本身没有依赖性, 仅仅是纳米颗粒网的某些部分形成高电导性的片段, 使纳米颗粒所处的电阻性膜或基材短路。

[0057] 在一些实施方式中, 制造连续范围氢传感器包括两个常规连续步骤: (a) 制造包含低电阻率接触垫和通常具有预定的形状或面积的电阻性基材 (表面); (b) 将 Pd-Ag 电镀到电阻性基材上, 使 Pd-Ag 以纳米颗粒阵列的形式沉积。在一些实施方式中, 电阻性基材是通过平版印刷布图的。在这类实施方式中, 纳米颗粒阵列符合这种基材图案。

[0058] 参看图 10, 在制造电阻性基材的过程中, 如步骤 (a) 所示, 将厚度约为 100Å 的钛

(或其它合适的电阻性材料)的电阻性层 1001 沉积在绝缘基材 1002 上,例如,玻璃晶片。如步骤 (d) 所示,在形成 Ti 传感器图案(步骤 (b) 和 (c)) 和除去光刻胶 1003 后,施加另一层光刻胶 1003,用于对接触衬垫进行布图。然后如图 (e) 所示,将厚约 500\AA 的低电阻率金属(例如金)的层 1004 沉积在 Ti 上,形成接触衬垫。然后进行光刻胶剥离处理(步骤 (f)),使 Ti 传感器图案暴露。在此之后,将光刻胶保护层 1005 涂布在晶片上,这样在显影后,在 Ti 传感器图案上产生敞开区域(步骤 (g)),确保如图 (h) 所示,将 Pd-Ag 纳米颗粒 1006 电镀到 Ti 表面上。

[0059] 在基材制造完成后,接下来在制造本发明的连续范围氢传感器中涉及的一系列步骤是对经过布图的基材电镀纳米颗粒层(上述步骤 (h))。在该系列步骤中,制备包含 Pd 和 Ag 盐以及其它组分的水溶液,用作电镀浴。然后向传感器基材施加连续的脉冲电流。电流和时间根据基材面积和设计的不同而变化。图 11 是显示基材上纳米颗粒电镀层的扫描电镜 (SEM) 图像,其中纳米颗粒的直径约为 10 纳米。

[0060] 以下实施例是为了说明本发明的具体实施方式。本领域技术人员应理解以下实施例中揭示的方法仅仅表示本发明的示例性实施方式。但是,本领域技术人员应该根据本发明揭示的内容,意识到在不背离本发明精神和范围的情况下,可以对所描述的具体实施方式进行许多改变,而仍然获得同样或类似的效果。

[0061] 实施例 1

[0062] 该实施例说明了依据本发明的某些实施方式,将 Pd-Ag 纳米颗粒电镀到经过布图的基材上,制造连续范围 H_2 传感器。

[0063] 首先,制备包含以下组分的水性 Pd-Ag 电镀浴(溶液): 2.5mM PdCl_2 、 0.5mM AgNO_3 、 0.05M NaNO_3 、 0.05M HCl 和 2M NaCl 。该镀浴中 Pd 与 Ag 的比例为 5:1。镀浴组分混入的次序非常重要。因此,按照以下次序混入各组分: 1) $\text{AgNO}_3 \rightarrow 2) \text{NaNO}_3 \rightarrow 3) \text{水} \rightarrow 4) \text{HCl}$ (由于形成 AgCl , 溶液应呈乳状) $\rightarrow 5) \text{NaCl}$, 直到溶液变澄清 $\rightarrow 6) \text{PdCl}_2$ 。

[0064] 接着,使用计时电位分析法(恒电流方法)在三电极体系中进行电镀处理,将纳米颗粒电化学沉积到经过布图的 Ti 基材上。电镀所用的条件如下:使 15厘米^2 区域的 Ti 暴露于电镀溶液,在 -300 微安处理 5 秒(成核步骤),然后在 -20 微安处理 450 秒(生长步骤)。这相当于对于成核步骤,电流密度约为 2毫安/厘米^2 ,而对于生长步骤,电流密度为 0.14毫安/厘米^2 。对于不同的基材和电镀面积,电化学条件可不同。通过在电镀溶液中使用不同比例的 Pd 和 Ag 盐,可以得到不同的 Pd:Ag 合金组成。

[0065] 实施例 2

[0066] 该实施例说明了本发明的连续范围氢传感器如何用于感测氢气。

[0067] 这种传感器测量溶解在油中的氢浓度的结果示于图 12A-12D 中。图 12A-12D 显示了氢传感器在室温下对溶解在油中的不同浓度的氢 (22ppm、148ppm、419ppm、1323ppm) 的响应。在所有情况中,传感器的响应时间约为 10 分钟。当测量空气中的氢浓度时,可以得到相同的结果,如图 13A 和 13B 所示,显示了传感器对低于 LEL 的不同氢浓度的响应: $2.4\text{-}4.4\%$ (图 13A) 和 $0.7\text{-}1.5\%$ (图 13B)。测量在 70°C 下进行。

[0068] 实施例 3

[0069] 该实施例说明了本发明的氢传感器的应用。

[0070] 这种传感器的示例性应用是监控变压器中的烃分解(会导致释放氢)。图 14 显示

这种传感器 1402 被放置在变压器 1401 中,用于进行氢监控,其中电接触点 1403 使传感器 1402(包含纳米线或金属纳米颗粒的队列)与电源 1404 和电学性质监控装置 1405 接触。在一些实施方式中,将传感器 1402 放置在变压器中,这样传感器暴露于变压器油中。当加载的变压器的运行出现故障时,在油中形成氢气和其它释放的气体。传感器 1402 监控溶解在油中的 H_2 含量,有助于在故障发生前,识别这种潜在的故障,以进行维护。这种监控有助于通过提供实时且遥控的监控装置而节省运行这类变压器中涉及的维护和停工成本。

[0071] 这类传感器的其它应用包括任何使用氢燃料电池的应用,这类燃料电池可能泄漏出易燃的氢气。图 15A 显示了这种应用,其中氢传感器被放置在氢燃料电池供能的汽车中。图 15B 显示了另一种应用,其中氢传感器用于检测使用氢燃料电池的房屋或住宅中氢气的潜在爆炸含量。

[0072] 尽管已经详细地描述了本发明及其优点,但是应理解在不背离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变化、替代和修改,本发明的精神和范围由所附权利要求书限定。

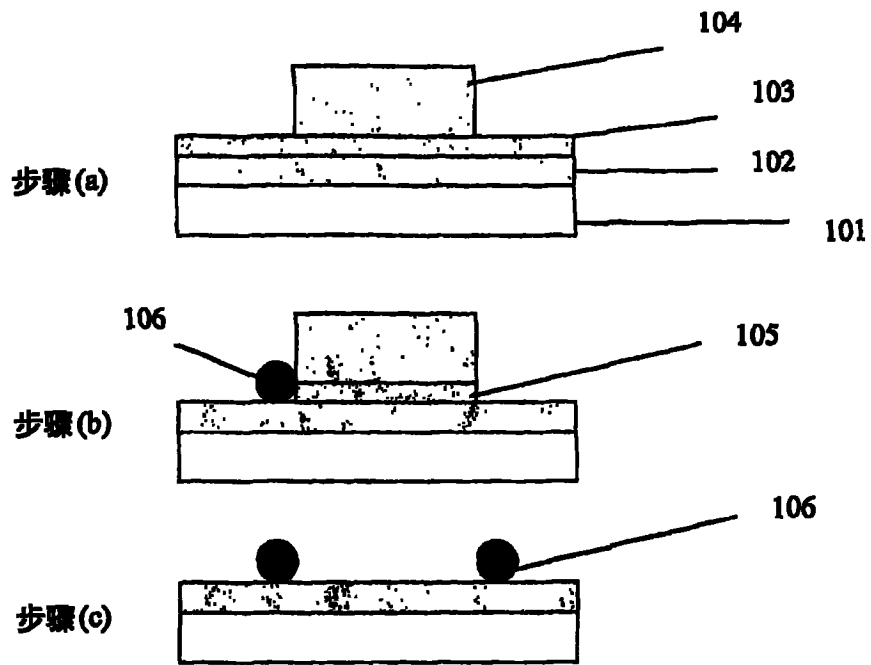


图 1

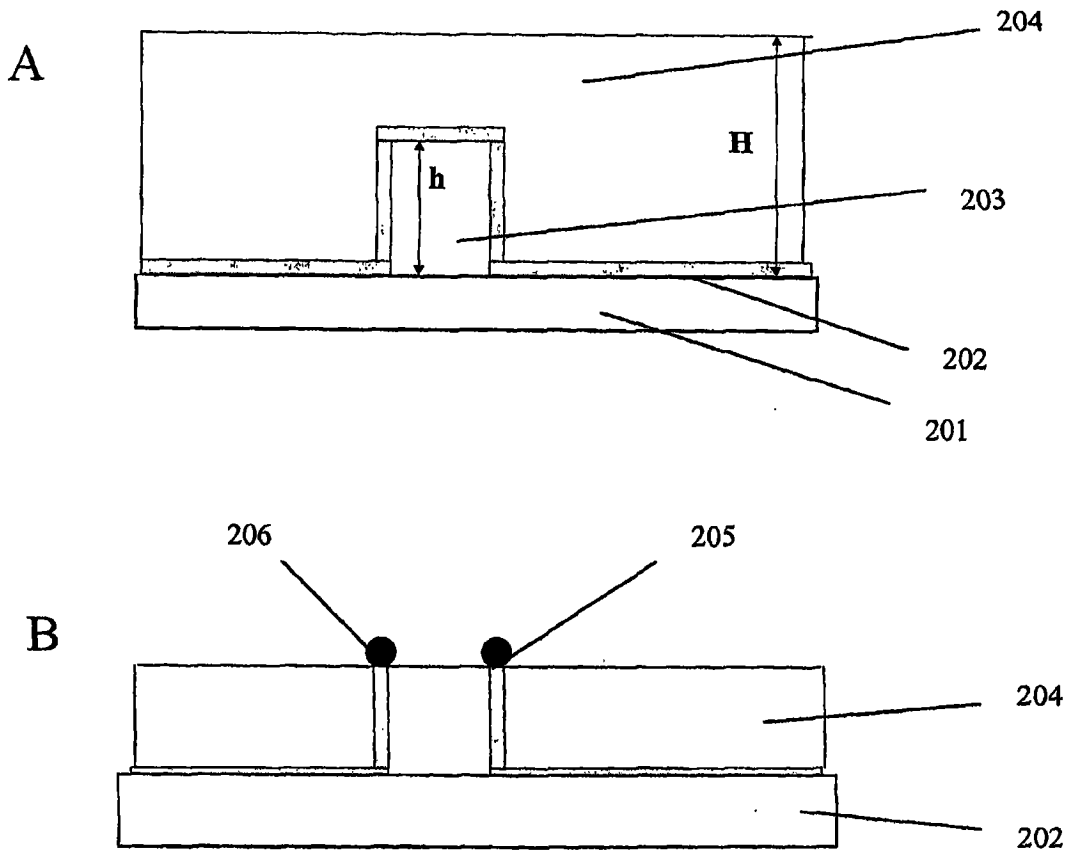


图 2

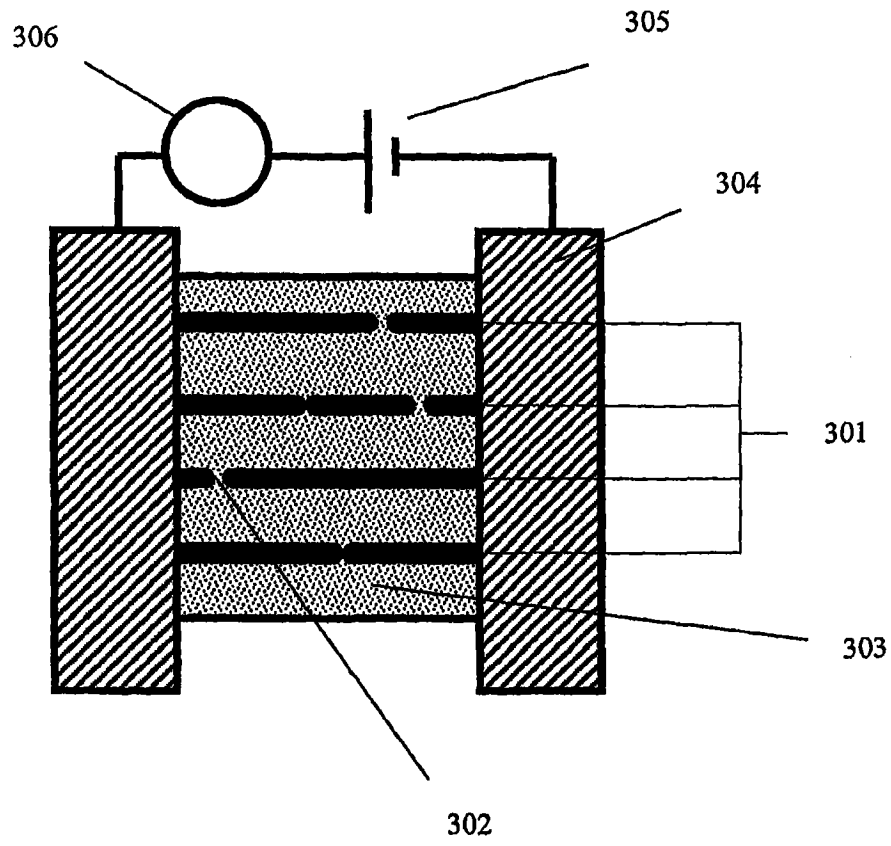


图 3

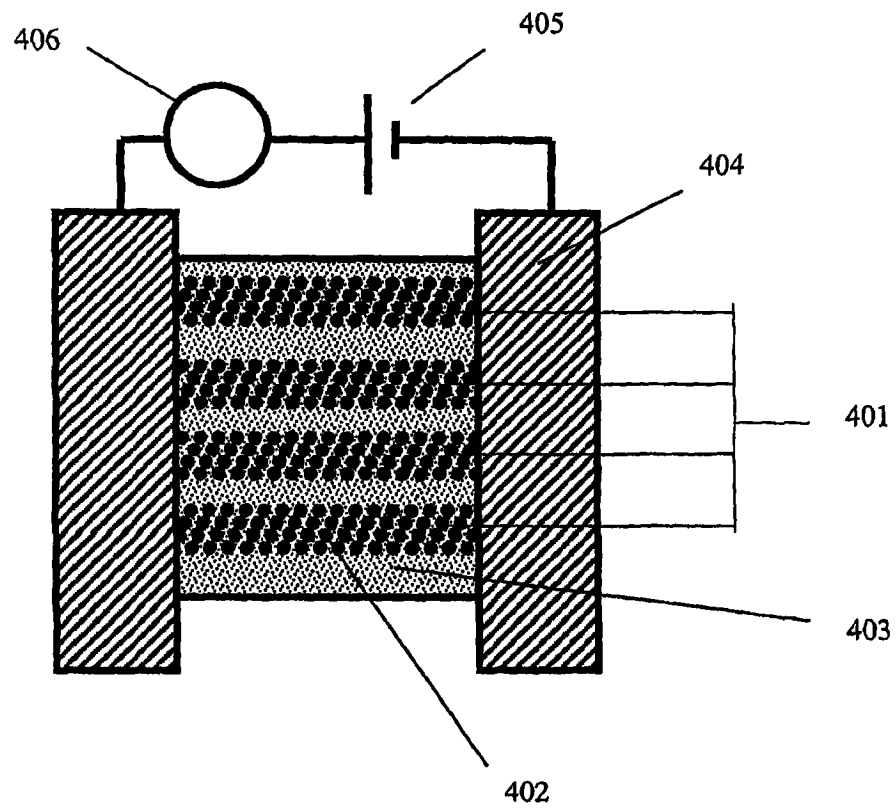


图 4

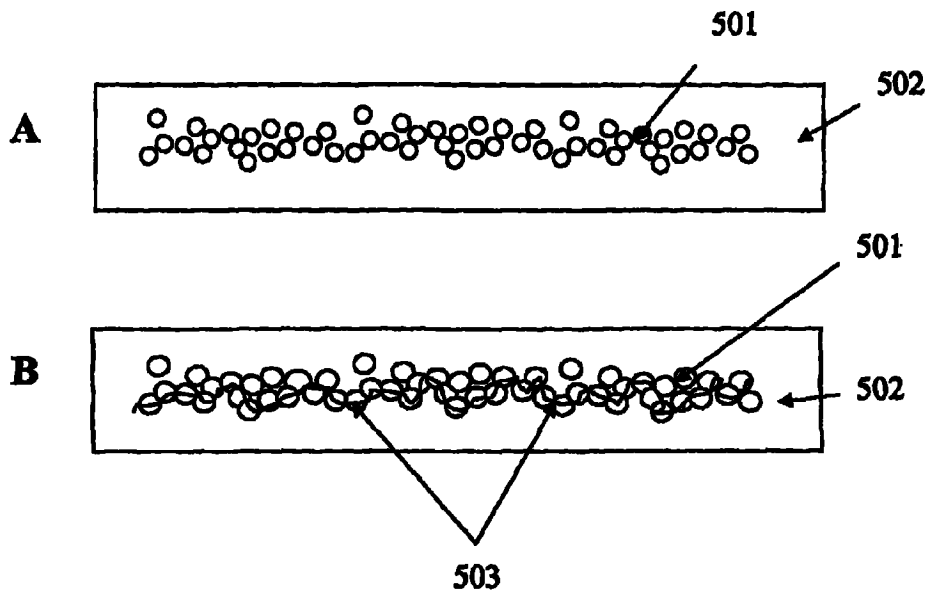


图 5

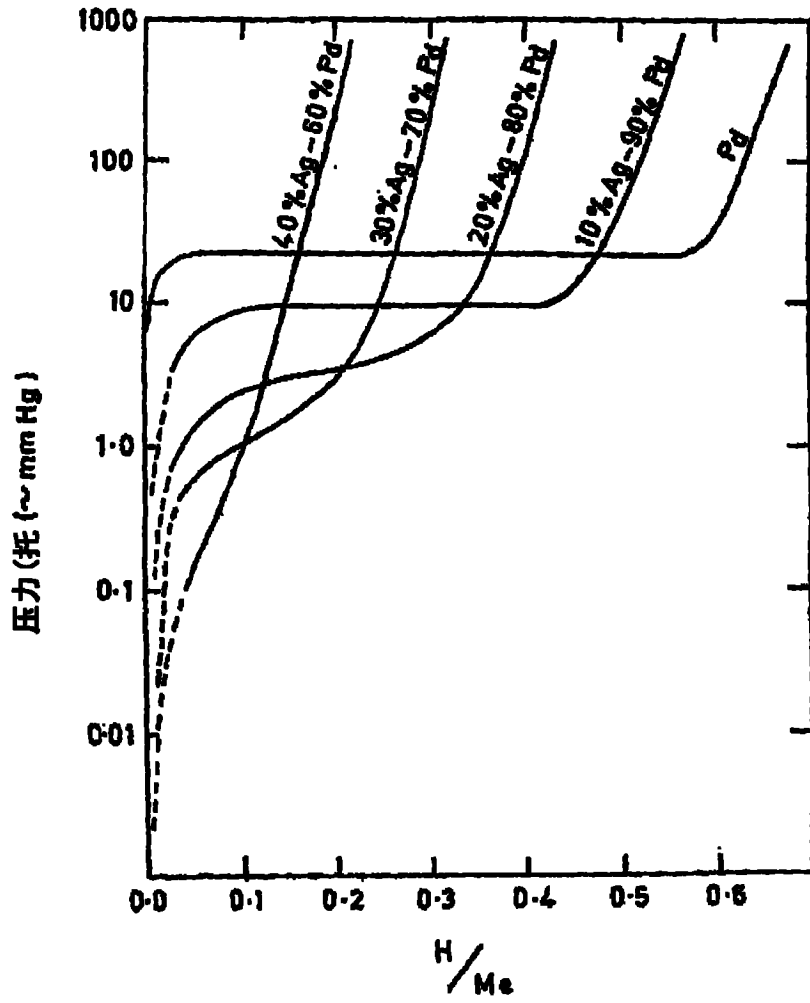


图 6

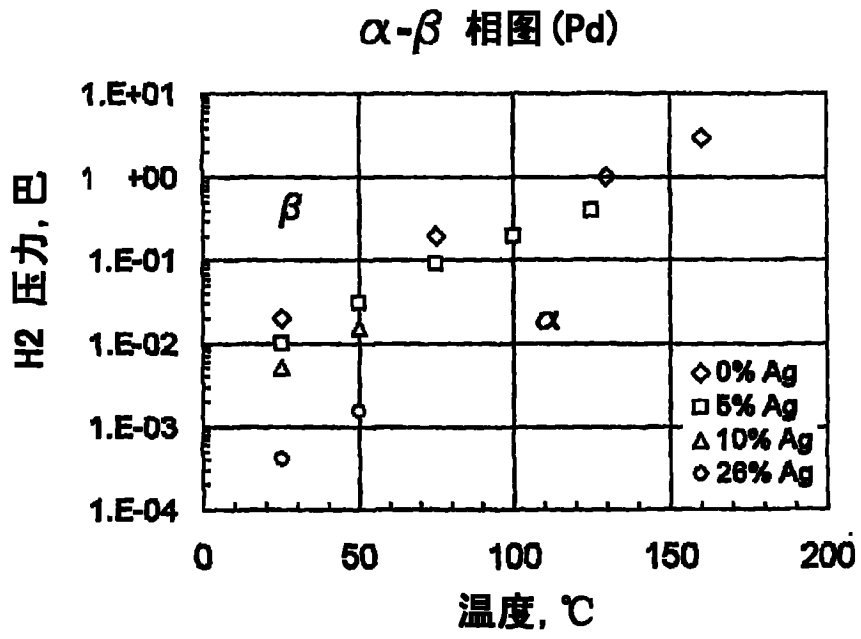


图 7

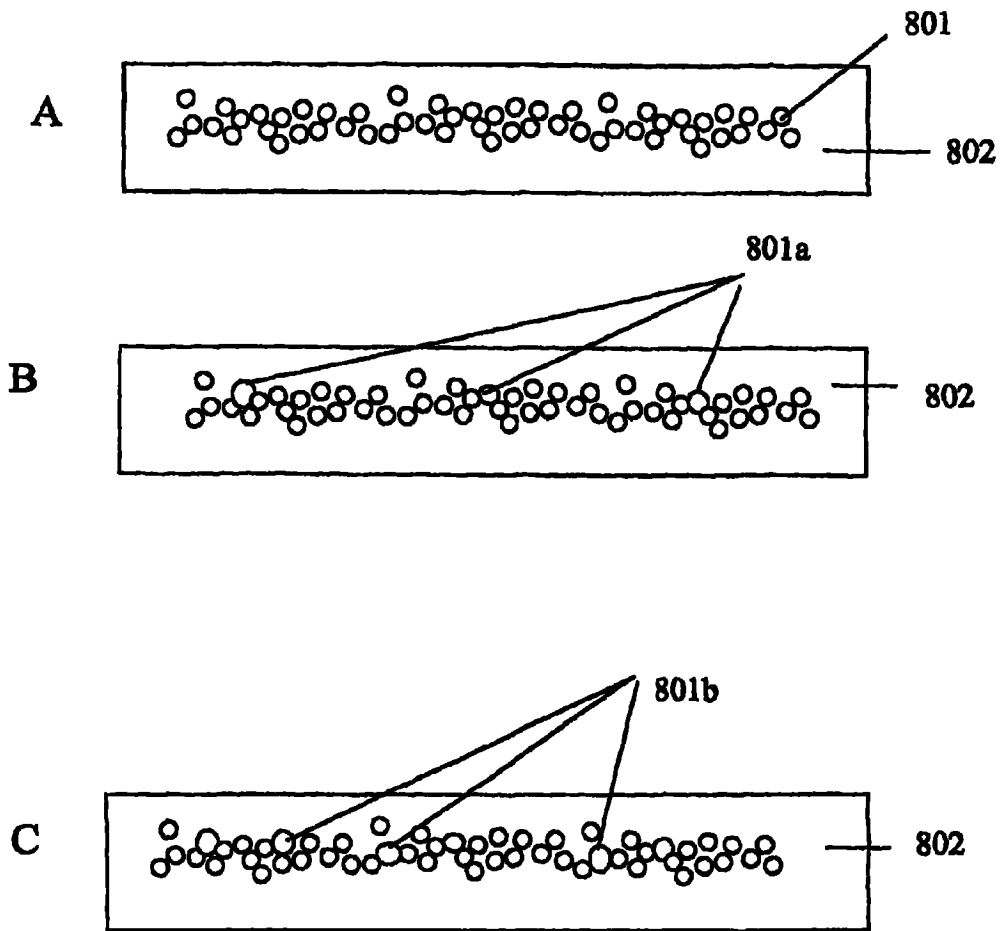


图 8

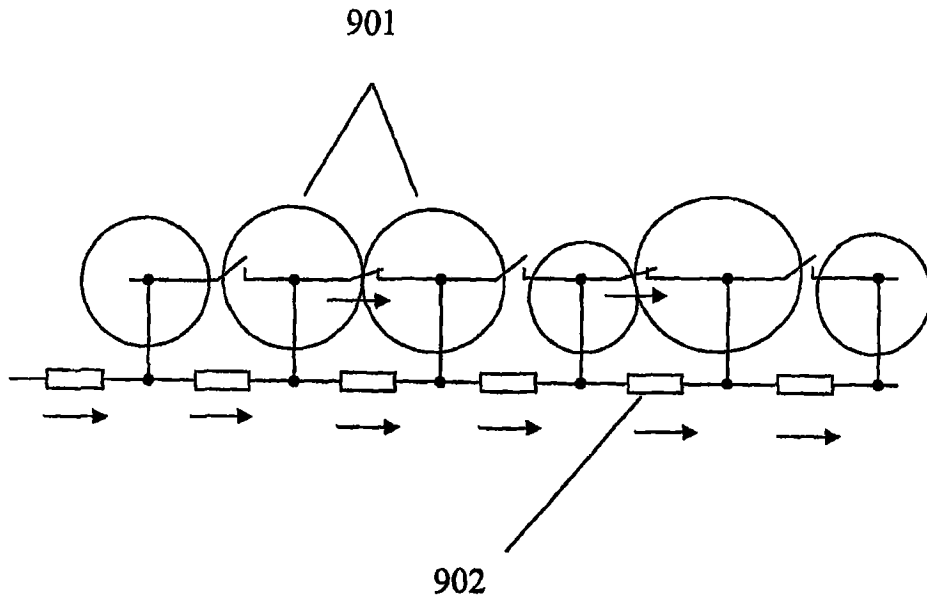


图 9

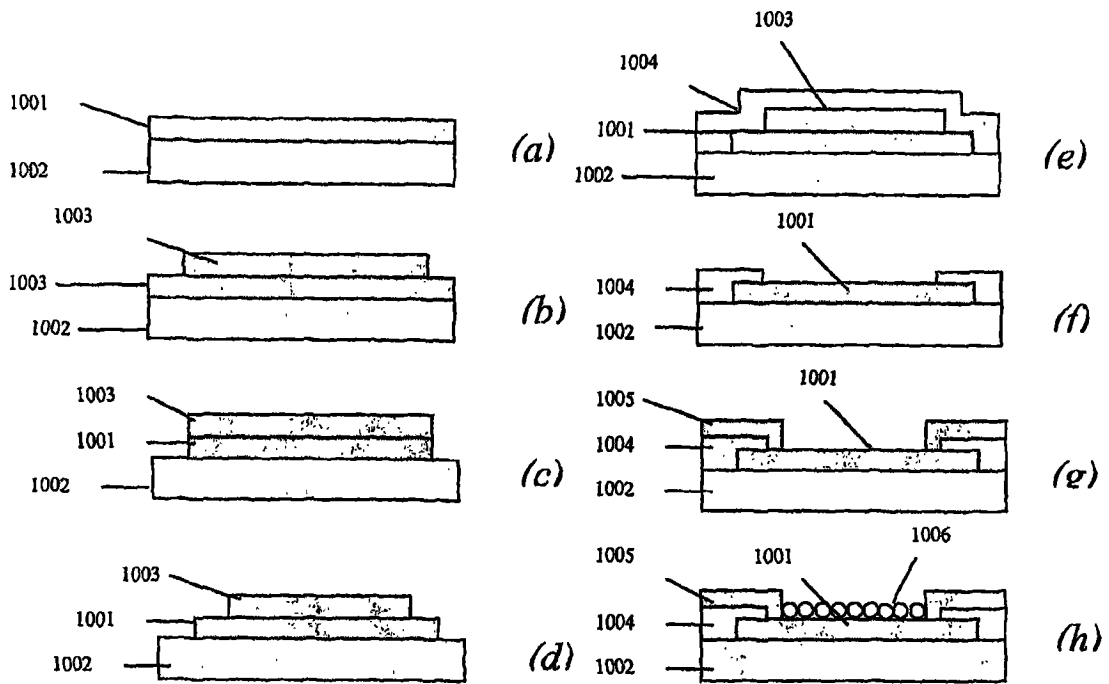


图 10

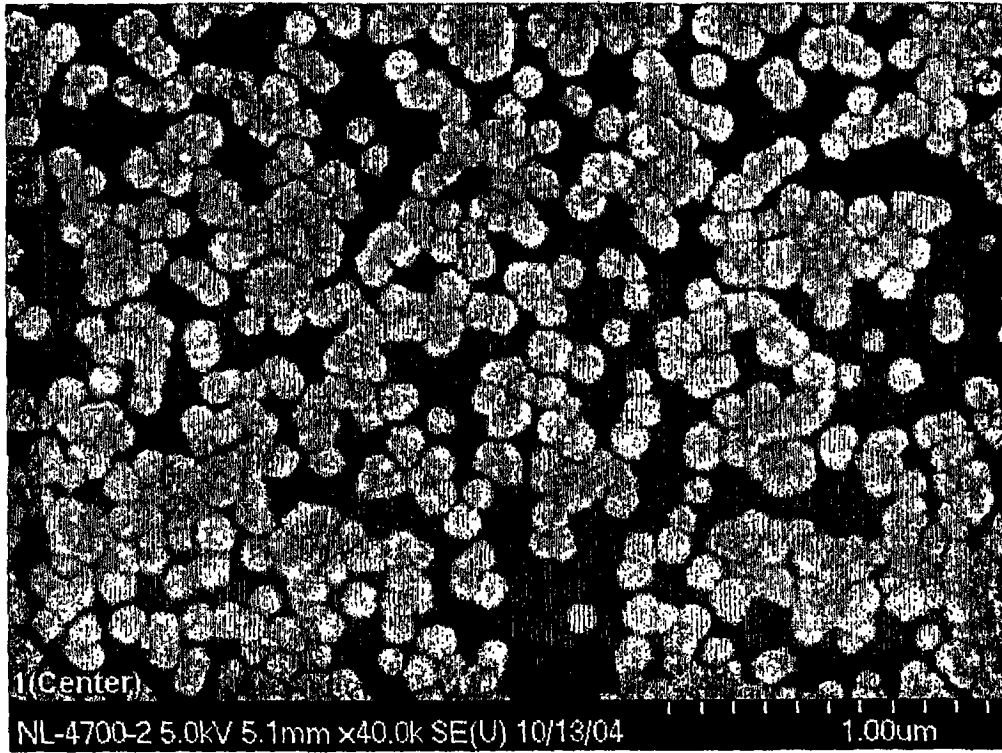


图 11

ANI 传感器测量
样品 #08206 (22ppm H₂)

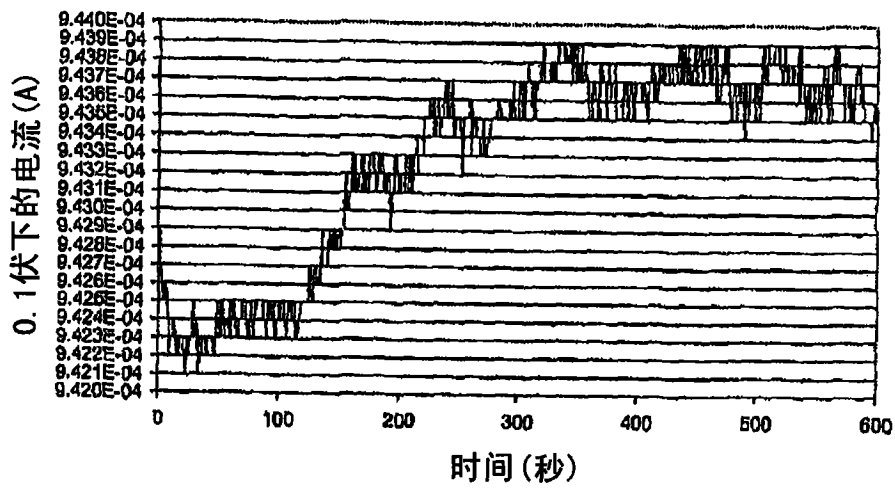


图 12A

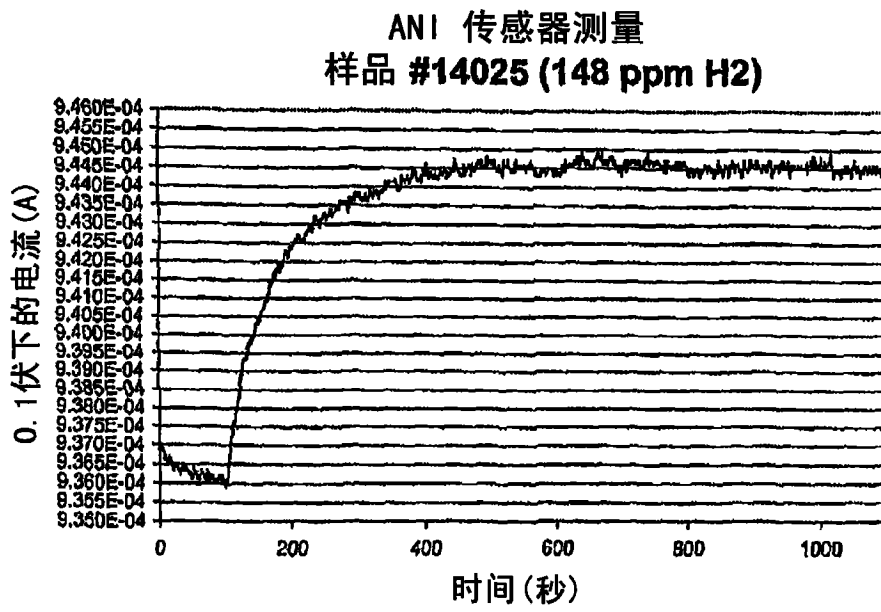


图 12B

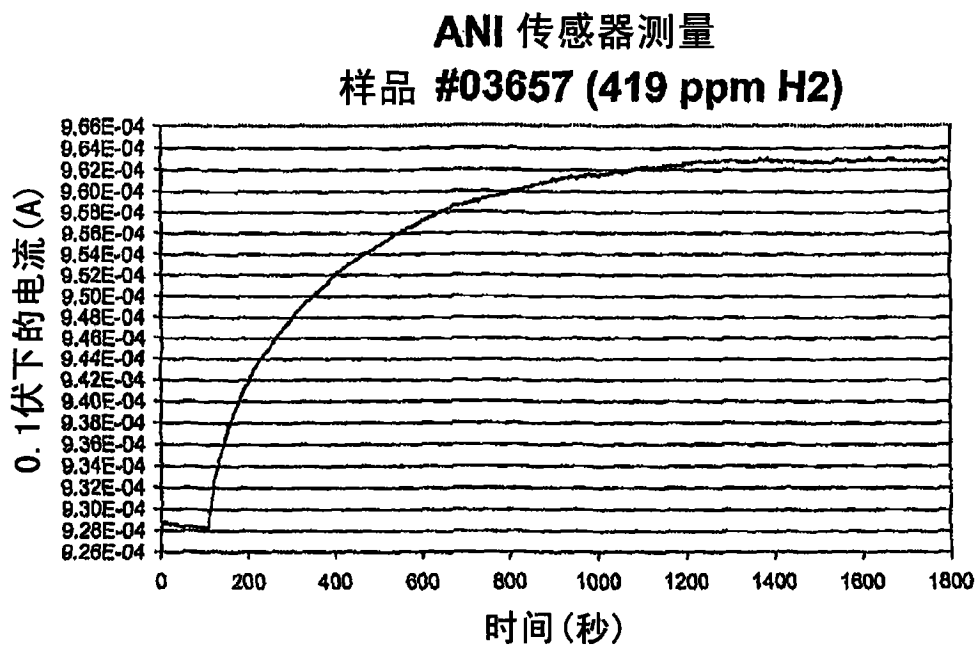


图 12C

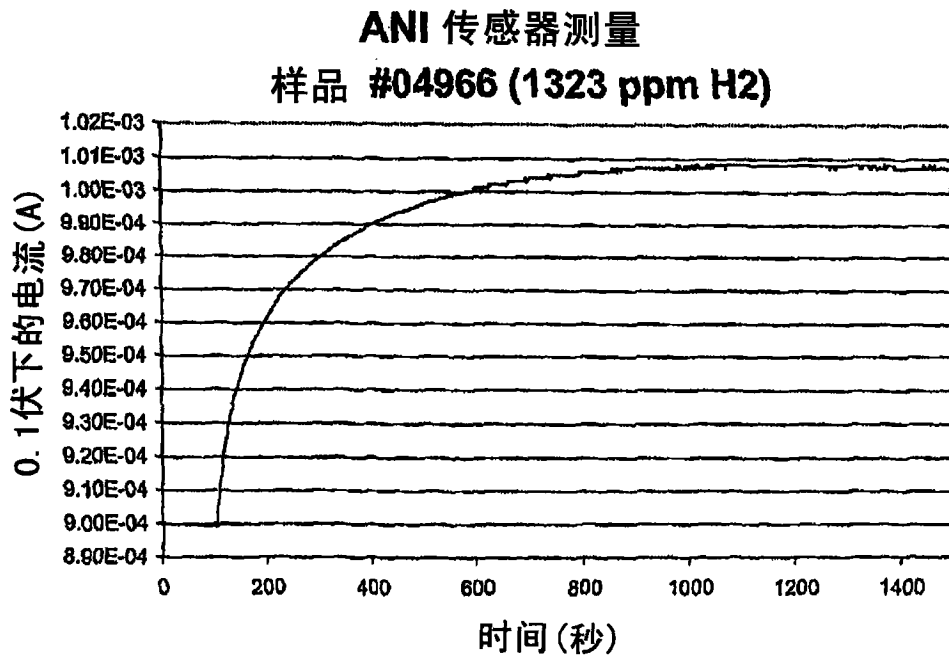


图 12D

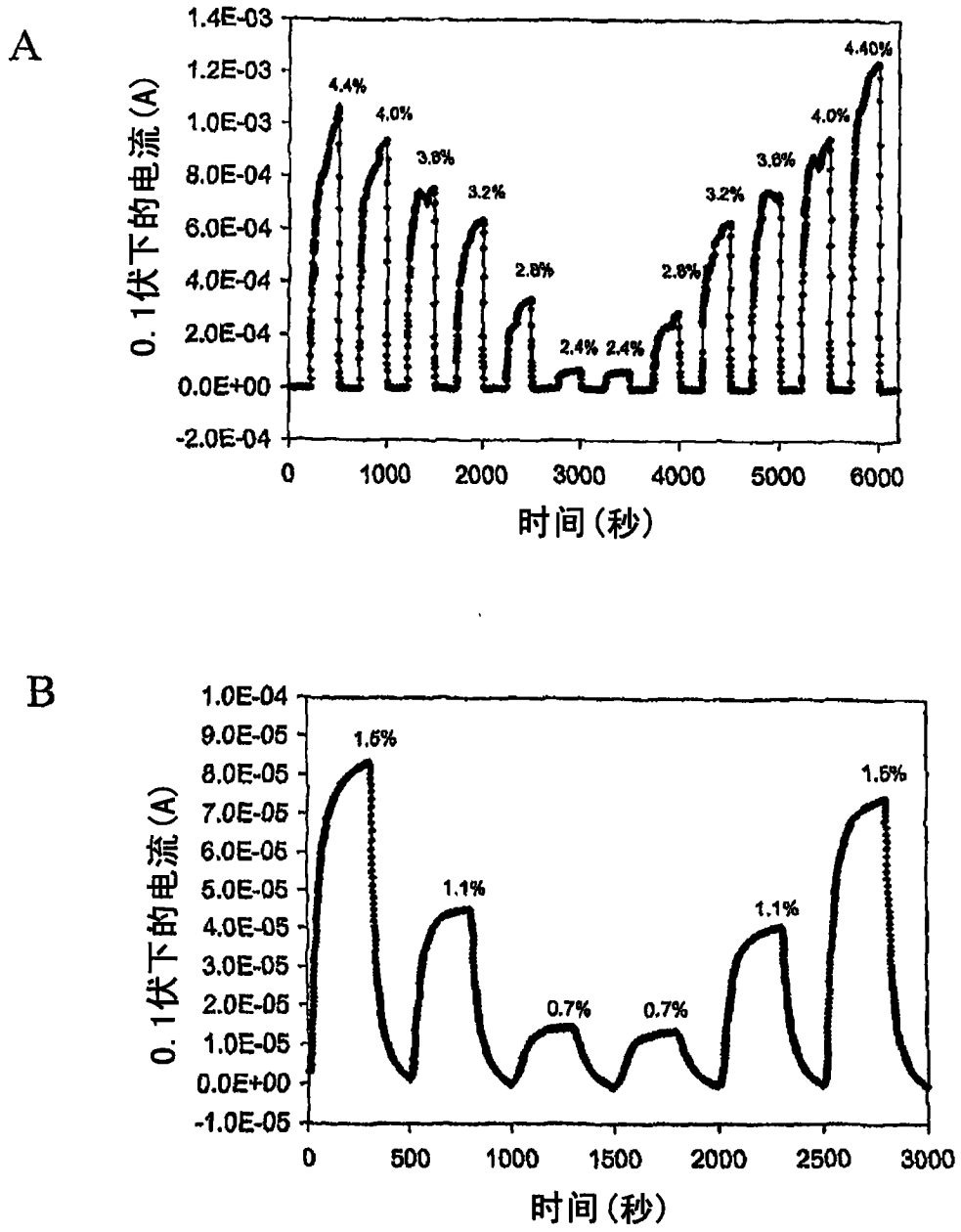


图 13

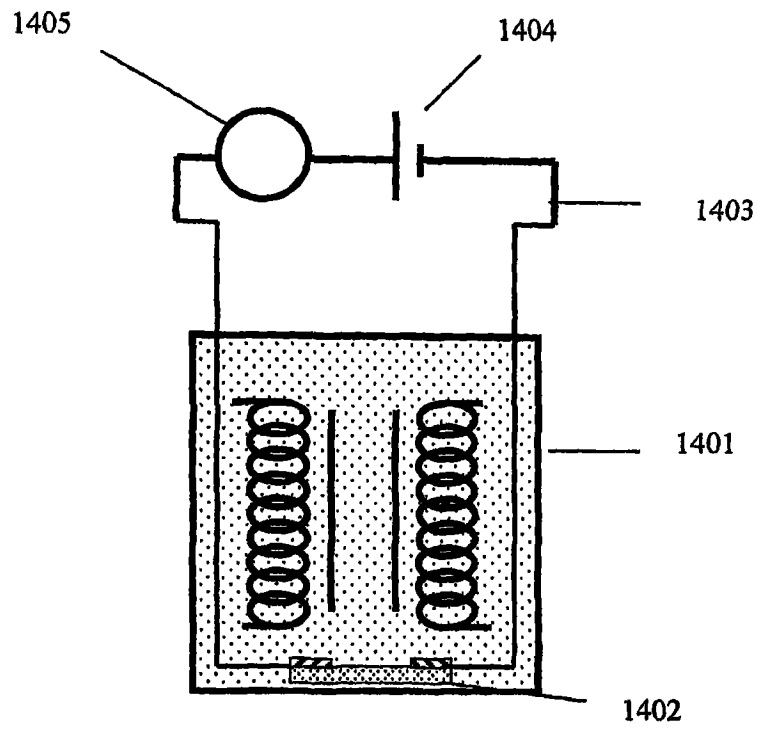


图 14

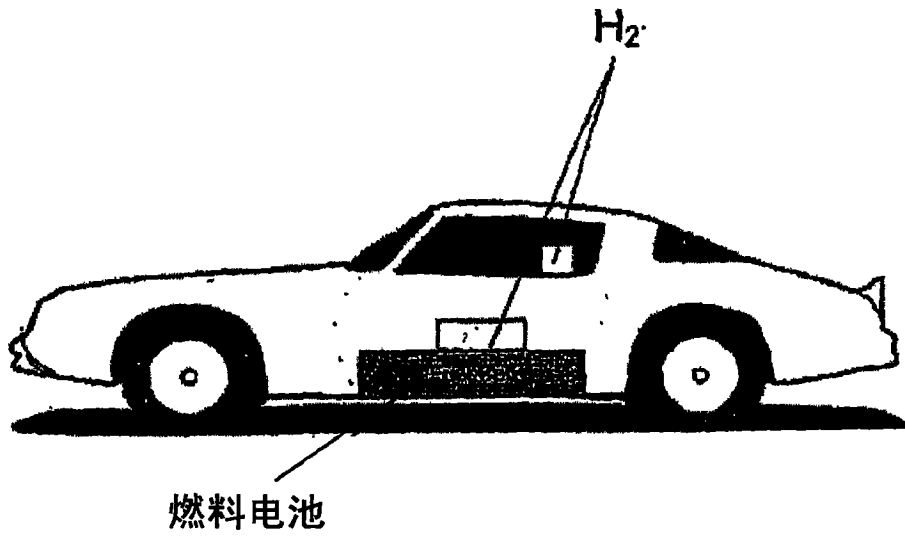


图 15A

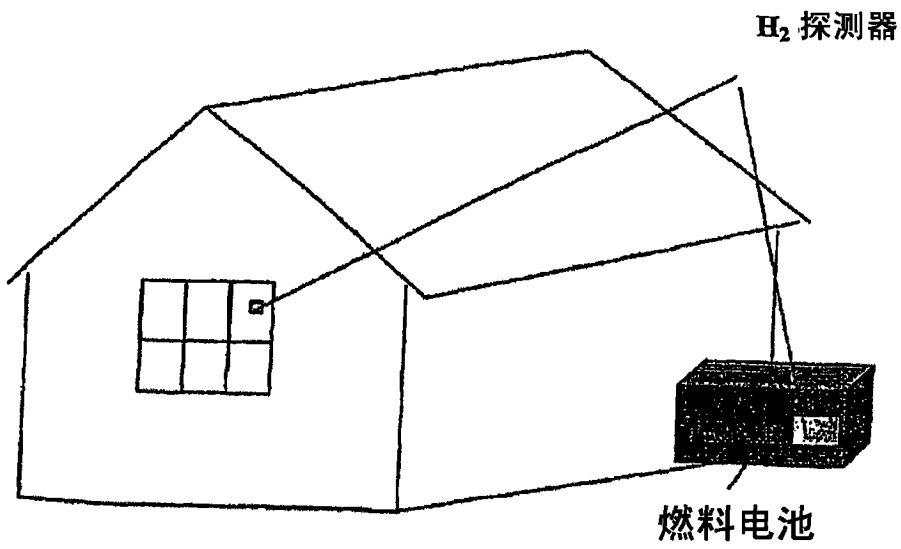


图 15B