



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106587134 B

(45)授权公告日 2019.07.02

(21)申请号 201611192626.2

(22)申请日 2016.12.21

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106587134 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(73)专利权人 上海第二工业大学  
地址 201209 上海市浦东新区金海路2360号

(72)发明人 朱志刚 胡校兵 龙建军 陈杨

(74)专利代理机构 上海天翔知识产权代理有限公司 31224

代理人 刘粉宝

(51)Int.Cl.  
G01G 3/02(2006.01)  
G01N 27/12(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1899966 A,2007.01.24,全文.

(54)发明名称  
贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法及其制备气敏元件的方法

(57)摘要  
本发明公开了贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法及其制备气敏元件的方法,包括如下步骤:制备铜盐溶液;将0.05-0.1g贵金属盐溶于6-10ml HCl(0.2-1mol)中,制备1-2mmol/L贵金属前驱体溶液;取20-50ml铜盐溶液和12.62-15g六次甲基四胺混合加入0-15ml的浓度为1mmol/L的贵金属前驱物溶液,得到蓝色溶液;将蓝色溶液分装到的反应釜中,在100-180℃的水热温度下反应6-12h并冷却至室温后,在8000-10000r/min的条件下离心三次,最后在60-80℃的烘箱中干燥,得到贵金属掺杂的CuO纳米材料;将贵金属掺杂的花状CuO纳米材料在研钵中与去离子水研磨至充分混合,均匀涂抹在电极上,置于马弗炉中以400-500℃煅烧2-4小时,冷却后焊接到电路板底座上,老化一周后即可测试;本发

陈诚等.亚微米级花状氧化铜粉体的制备及其气敏性能.《中国粉体技术》.2014,第20卷(第4期),第17-20页.

Zhijie Li et al.,.Room-Temperature High-Performance H<sub>2</sub>S Sensor Based on Porous CuO Nanosheets Prepared by Hydrothermal Method.《ACS Appl. Mater. Interfaces》.2016,第8卷第20962-20968页.

Xin-Yu Xue et al.,.Enhanced Optical and Sensing Properties of One-Step Synthesized Pt-ZnO Nanoflowers.《J. Phys. Chem. C》.2010,第114卷(第43期),第18607-18611页.

胡校兵等.水热法合成微纳米CuO 及在气体传感器中的应用.《郑州大学学报(工学版)》.2016,第37卷(第6期),第10-14页.

审查员 吴晗

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

明制备得到的贵金属催化剂大大提高了传感器的催化性能和稳定性。

1. 贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 铜盐溶液的制备;

将20-25g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶于1-1.5L去离子水中,搅拌制成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液;

(2) 贵金属前驱物溶液的制备;

将0.05-0.1g  $\text{PdCl}_2$ 溶于6-10ml  $\text{HCl}$ 中,制备1-2mmol/L贵金属前驱物溶液,然后用去离子水稀释至250ml;

(3) 取摩尔比为1:45的硝酸铜溶液和六次甲基四胺混合加入 10.25ml的浓度为2mmol/L的贵金属前驱物溶液,磁力搅拌1-3h得到透明的蓝色溶液;

(4) 将搅拌后的蓝色溶液分装到50-100 ml规格的反应釜中,在100-180°C的水热温度下反应6-12h;

(5) 经过反应釜反应后的蓝色溶液冷却至室温后,在8000-10000r/min的条件下离心三次,期间分别用去离子水和无水乙醇清洗,最后在60-80°C的烘箱中干燥,得到贵金属掺杂的花状CuO纳米材料。

## 贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法及其制备气敏元件的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及CuO纳米材料的制备方法,特别涉及贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法及其制备气敏元件的方法。

### 背景技术

[0002] 硫化氢(H<sub>2</sub>S)是一种无色、有毒、易燃、有臭鸡蛋气味的有害性气体,它的来源途径较多,例如有机物以及人类和动物产生的废物的细菌分解,食品加工、烹饪、工业造纸厂、制革厂和炼油厂等工业活动。当环境中H<sub>2</sub>S气体的浓度大于10ppm时就会对人体造成巨大的危害,人体吸入H<sub>2</sub>S气体后,它会损害呼吸系统,通过与人体中的血红蛋白迅速结合,从而阻止氧传输到身体的重要器官和组织,严重的话会导致人体窒息;同时H<sub>2</sub>S气体也是阿尔茨海默氏病、唐氏综合征以及肝硬化等疾病的重要诱因;因此,有效地检测环境中微量的H<sub>2</sub>S气体对人类的健康生活具有重要意义。

[0003] 目前国内外检测H<sub>2</sub>S气体的方法有很多,如化学法、物理法和传感器法。其中化学法的检测原理是依据H<sub>2</sub>S的化学性质,通过一定条件下的吸附剂与H<sub>2</sub>S的化学反应并进行相关计算,从而得出H<sub>2</sub>S的含量;而物理法是按其物理原理来测定H<sub>2</sub>S含量,包括光谱法和激光法;但这两种方法都有较多的缺陷,例如化学法操作繁琐、影响因素多、测量误差多;物理法设备昂贵、检测技术性较强。所以,近年来传感器法已经逐步取代了这些检测方法;气体传感器是传感器法检测的核心,且具有低成本、高灵敏度、响应迅速等优势,受到人们的广泛关注;在已有报道的H<sub>2</sub>S气体传感器中,大多数的气敏材料为金属半导体氧化物。

[0004] 半导体金属氧化物(MOS)因此具有成本低廉、制造简单、灵敏度高、响应速度魁岸、寿命长等众多优点,已经被广泛应用于气敏材料;其中最具代表性的气敏材料是N型半导体SnO<sub>2</sub>和ZnO,相比之下,一些P型半导体材料如NiO,CuO则受到相对较少的关注;CuO作为一种带隙为1.2eV的典型的P型半导体,越来越多的研究者将其作为气敏材料以研究其气敏性能。然而,未经修饰的纯CuO气敏性能较差,需要对CuO材料进一步改性和形貌控制;Pd作为一种常用的贵金属催化剂,具有较高的化学催化性能,通过向CuO材料中掺杂一定质量分数的贵金属催化剂Pd或Pt,能改变CuO纳米材料的形貌,改善CuO纳米花颗粒的均匀性,同时显著提高气体传感器对H<sub>2</sub>S的灵敏度及选择性,降低传感器的工作温度;因此,基于Pd或Pt掺杂的花状CuO纳米材料的气体传感器有望成为一种新的H<sub>2</sub>S气体传感器。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法及其制备气敏元件的方法。

[0006] 为达到上述目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0008] (1) 铜盐溶液的制备;

- [0009] 将20-25g可溶性铜盐晶体溶于1-1.5L去离子水中,搅拌制成铜盐溶液;
- [0010] (2) 贵金属前驱物溶液的制备;
- [0011] 将0.05-0.1g贵金属盐溶于6-10ml HCl (0.2-1mol) 中,制备1-2mmol/L贵金属前驱物溶液,然后用去离子水稀释至250ml;
- [0012] (3) 取20-50ml铜盐溶液和12.62-15g六次甲基四胺混合加入0-15ml的浓度为1mmol/L的贵金属前驱物溶液,磁力搅拌1-3h得到透明的蓝色溶液;
- [0013] (4) 将搅拌后的蓝色溶液分装到50-100ml规格的反应釜中,在100-180℃的水热温度下反应6-12h;
- [0014] (5) 经过反应釜反应后的蓝色溶液冷却至室温后,在8000-10000r/min的条件下离心三次,期间分别用去离子水和无水乙醇清洗,最后在60-80℃的烘箱中干燥,得到贵金属掺杂的CuO纳米材料。
- [0015] 在本发明的一个实施例中,所述步骤(1)中的可溶性铜盐选自Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>或Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>中的一种或几种。
- [0016] 在本发明的一个实施例中,所述步骤(2)中的贵金属盐为氯钨酸及其盐类化合物、氯铂酸及其盐类化合物中的任意一种。
- [0017] 在本发明的一个实施例中,所述硝酸铜溶液和六次甲基四胺的摩尔比为1:45或1:30。
- [0018] 贵金属掺杂的花状CuO纳米材料制备气敏元件的方法,所述制备方法包括如下步骤:
- [0019] (1) 将贵金属掺杂的花状CuO纳米材料在研钵中与去离子水研磨至充分混合,均匀涂抹在电极上,置于马弗炉中以400-500℃煅烧2-4小时,冷却后焊接到电路板底座上,老化一周后即可测试。
- [0020] 在本发明的一个实施例中,所述步骤(1)中的电极为平面电极、陶瓷管电极中的一种。
- [0021] 通过上述技术方案,本发明的有益效果是:
- [0022] 本发明采用简单的水热合成法得到了贵金属掺杂的CuO纳米材料,将该材料涂覆到电极表面,制备出一种H<sub>2</sub>S气体传感器(即气敏元件);其中,CuO作为一种典型的P型半导体,成本低廉、制备简单,对H<sub>2</sub>S气体具有一定的响应,贵金属催化剂大大提高了传感器的催化性能和稳定性,并进入CuO晶格形成完美的花状结构;因此构建的气体传感器具有响应速度快、灵敏度高、稳定性好、选择性好、检测线性宽的特性,能对H<sub>2</sub>S进行准确、快速的检测;其突出的特点是工作温度低,可以在80℃下工作,可以极大地降低器件能耗。

## 附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术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的附图。

[0024] 图1为实施例1制得的纯CuO的扫描电镜(SEM)照片;

[0025] 图2为实施例1制得的纯CuO的XRD图谱;

- [0026] 图3为实施例5制得的Pd掺杂CuO纳米材料的扫描电镜 (SEM) 照片；  
[0027] 图4为实施例5制得的Pd掺杂CuO纳米材料的透射电镜 (TEM) 照片；  
[0028] 图5为实施例5制得的Pd掺杂CuO纳米材料的传感器对不同气体的灵敏度；  
[0029] 图6为实施例5制得的Pd掺杂CuO纳米材料的传感器的长期稳定性。

### 具体实施方式

[0030] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解，下面结合具体图示，进一步阐述本发明。

[0031] 本发明公开了一种贵金属掺杂的花状CuO纳米材料的制备方法，包括如下步骤：

[0032] (1) 铜盐溶液的制备；

[0033] 将20-25g可溶性铜盐晶体溶于1-1.5L去离子水中，搅拌制成铜盐溶液；

[0034] (2) 贵金属前驱物溶液的制备；

[0035] 将0.05-0.1g贵金属盐溶于6-10ml HCl (0.2-1mol) 中，制备1-2mmol/L贵金属前驱体溶液，然后用去离子水稀释至250ml；

[0036] (3) 取20-50ml铜盐溶液和12.62-15g六次甲基四胺混合加入0-15ml的浓度为1mmol/L的贵金属前驱物溶液，磁力搅拌1-3h得到透明的蓝色溶液；

[0037] (4) 将搅拌后的蓝色溶液分装到50-100ml规格的反应釜中，在100-180℃的水热温度下反应6-12h；

[0038] (5) 经过反应釜反应后的蓝色溶液冷却至室温后，在8000-10000r/min的条件下离心三次，期间分别用去离子水和无水乙醇清洗，最后在60-80℃的烘箱中干燥，得到贵金属掺杂的CuO纳米材料。

[0039] 上述步骤(1)中的可溶性铜盐选自Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>或Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>中的一种或几种；上述步骤(2)中的贵金属盐为氯钯酸及其盐类化合物、氯铂酸及其盐类化合物中的任意一种；硝酸铜溶液和六次甲基四胺的摩尔比为1:45或1:30。

[0040] 贵金属掺杂的花状CuO纳米材料制备气敏元件的方法，包括如下步骤：

[0041] (1) 将贵金属掺杂的花状CuO纳米材料在研钵中与去离子水研磨至充分混合，均匀涂抹在电极上，置于马弗炉中以400-500℃煅烧2-4小时，冷却后焊接到电路板底座上，老化一周后即可测试。

[0042] 上述步骤(1)中的电极为平面电极、陶瓷管电极中的一种。

[0043] 实施例1: 纯CuO的制备

[0044] 首先以Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O晶体为原料配制0.1mol/L的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液；

[0045] 取20ml硝酸铜溶液和12.62g六次甲基四胺混合(其摩尔比为硝酸铜:六次甲基四胺=1:45)，磁力搅拌1h得到透明的蓝色溶液；

[0046] 将该混合溶液在120℃的水热温度下反应12h。

[0047] 冷却至室温后，在8000r/min的条件下离心三次，期间分别用去离子水和无水乙醇清洗，最后在80℃的烘箱中干燥，得到纯CuO材料，其扫描电镜照片见图1。

[0048] 实施例2: 纯CuO的制备

[0049] 在实施例1的步骤(2)中，摩尔比为硝酸铜:六次甲基四胺=1:45，可改为硝酸铜:六次甲基四胺=1:30，其他步骤和条件都与实施例1相同，具体条件在发明内容限定的范围

内作相应的变动和调整,可以得到纯CuO材料,其XRD图谱见图2。

[0050] 实施例3:纯CuO的制备

[0051] 在实施例1的步骤(3)中120℃的水热温度可由160℃的水热温度替换,其他步骤和条件都与实施例1相同,具体条件在发明内容限定的范围内作相应的变动和调整,可以得到纯CuO材料。

[0052] 实施例4:纯CuO的制备

[0053] 在实施例1的步骤(3)中120℃的水热温度可由80℃的水浴温度替换,反应12h可由反应2h替换,其他步骤和条件都与实施例1相同,具体条件在发明内容限定的范围内作相应的变动和调整,可以得到纯CuO材料。

[0054] 实施例5:贵金属Pd掺杂的花状CuO纳米材料的制备

[0055] (1) 铜盐溶液的制备

[0056] 将24.16gCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O晶体溶于1L去离子水中,配制成浓度为0.1mol/L的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液;

[0057] (2) 贵金属前驱物溶液的制备

[0058] 向0.0887gPdCl<sub>2</sub>中加入6ml HCl(0.2mol),制备2mmol/L的钯前体溶液(H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>),然后用去离子水稀释至250ml;

[0059] (3) 取20ml硝酸铜溶液和12.62g六次甲基四胺混合(其摩尔比为硝酸铜:六次甲基四胺=1:45),加入10.25ml的浓度为2mmol/L的H<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>溶液,磁力搅拌1h得到透明的蓝色溶液;

[0060] (4) 将该混合溶液在120℃的水热温度下反应12h;

[0061] (5) 冷却至室温后,在8000r/min的条件下离心三次,期间分别用去离子水和无水乙醇清洗,最后在80℃的烘箱中干燥,得到Pd掺杂的花状CuO纳米材料,其SEM和TEM图片见图3和图4。

[0062] (6) 气敏元件的制备:将Pd掺杂的花状CuO纳米材料在研钵中与去离子水研磨至充分混合,均匀涂抹在陶瓷管上,置于马弗炉中以500℃煅烧2小时,焊接到电路板底座上,老化一周后即可测试。

[0063] 实施例6:贵金属Pt掺杂的花状CuO纳米材料的制备

[0064] 在实施例5的步骤(2)中,PdCl<sub>2</sub>可由PtCl<sub>2</sub>替换,其他步骤和条件都与实施例2相同,具体条件在发明内容限定的范围内做相应的变动和调整,即可得到Pt掺杂的CuO纳米材料。

[0065] 实施例7:H<sub>2</sub>S气体的检测

[0066] 采用WS-30A气敏元件测试系统对H<sub>2</sub>S气体进行检测,向18L的配气箱中注入3ml体积的标准H<sub>2</sub>S气体,相当于50ppm,测试气体传感器的电阻变化,结果表明,在注入H<sub>2</sub>S气体后,传感器的电阻立刻发生变化,说明制备的传感器对H<sub>2</sub>S有很好的响应。

[0067] 实施例8: Pd掺杂CuO的气体传感器的选择性测试

[0068] 采用WS-30A气敏元件测试系统,测试温度为80℃,向配气箱中注入不同种类的标准气体,所有气体浓度均为50ppm,分别测试气体传感器接触这些气体后的电阻变化,结果表明,在注入其他种类的气体后,传感器的电阻变化幅度较小,说明制备的传感器对H<sub>2</sub>S气体表现出了良好的选择性,其测试图见图5。

[0069] 实施例9: Pd掺杂CuO的气体传感器的长期稳定性测试

[0070] 采用WS-30A气敏元件测试系统,测试温度为80℃,H<sub>2</sub>S浓度为50ppm,每隔7天进行测试,在配气箱中注入H<sub>2</sub>S气体,在使用42天后,传感器对50ppm H<sub>2</sub>S气体的灵敏度变化幅度在5%以内,表面传感器的稳定性良好,其测试图见图6。

[0071] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

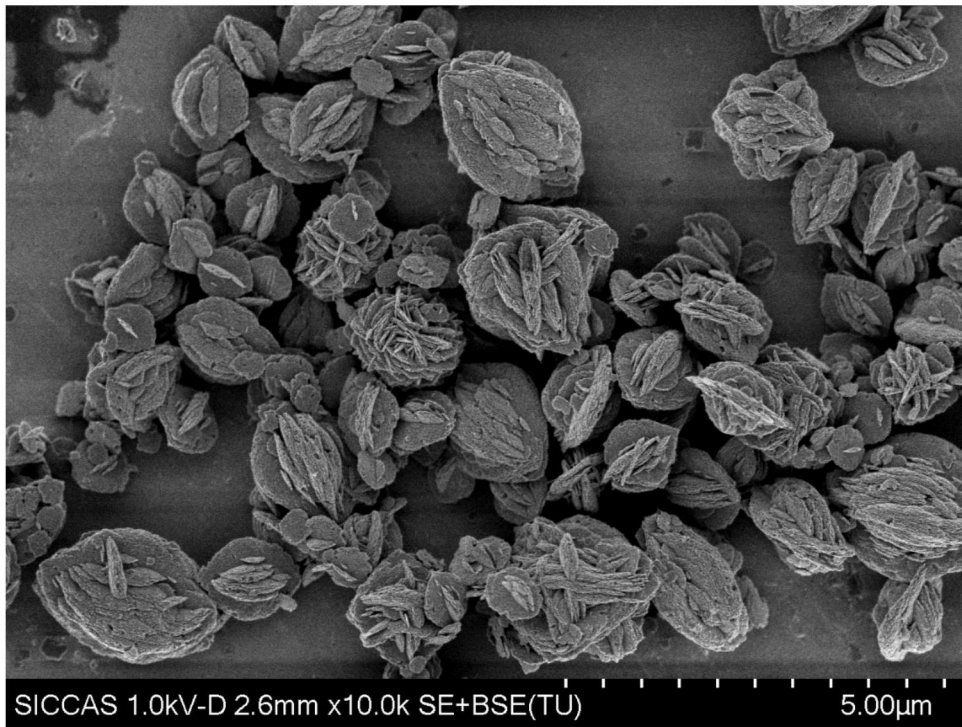


图1

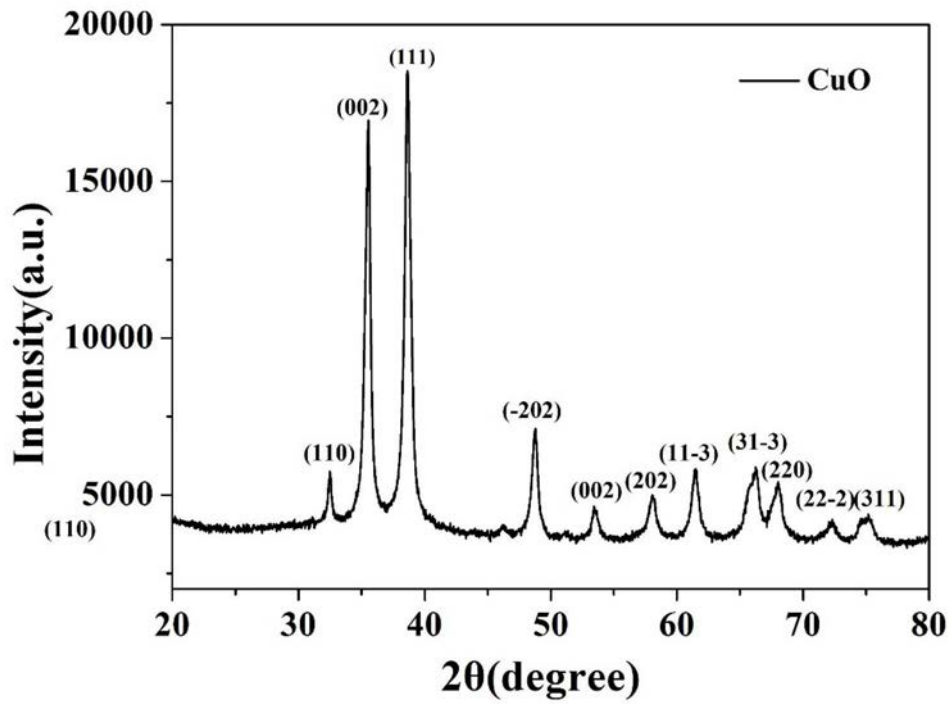


图2



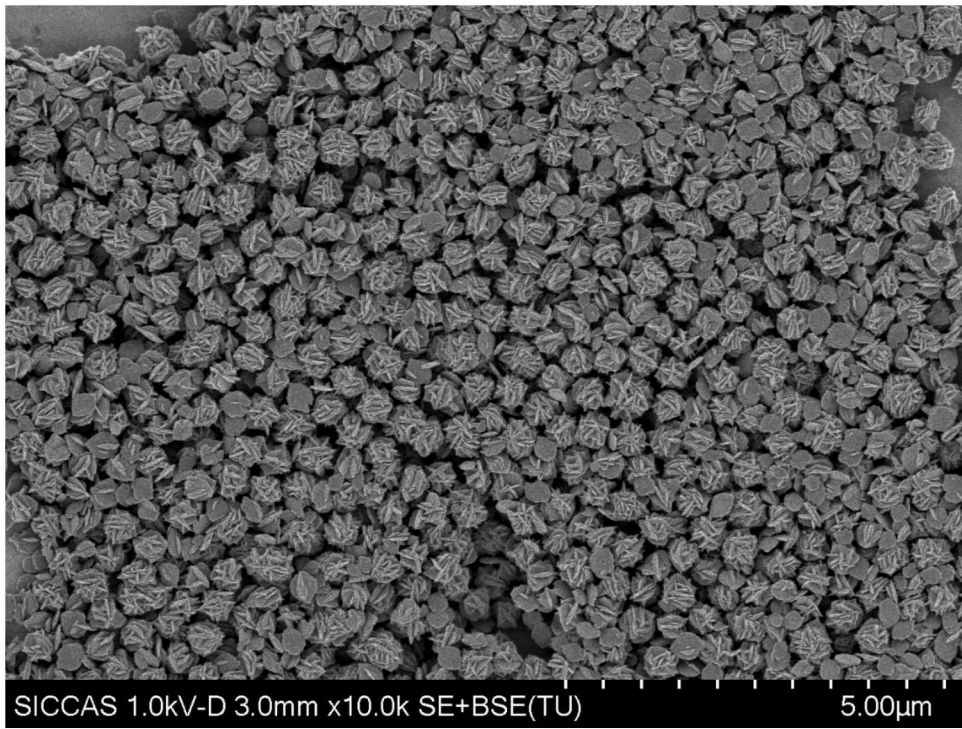


图3

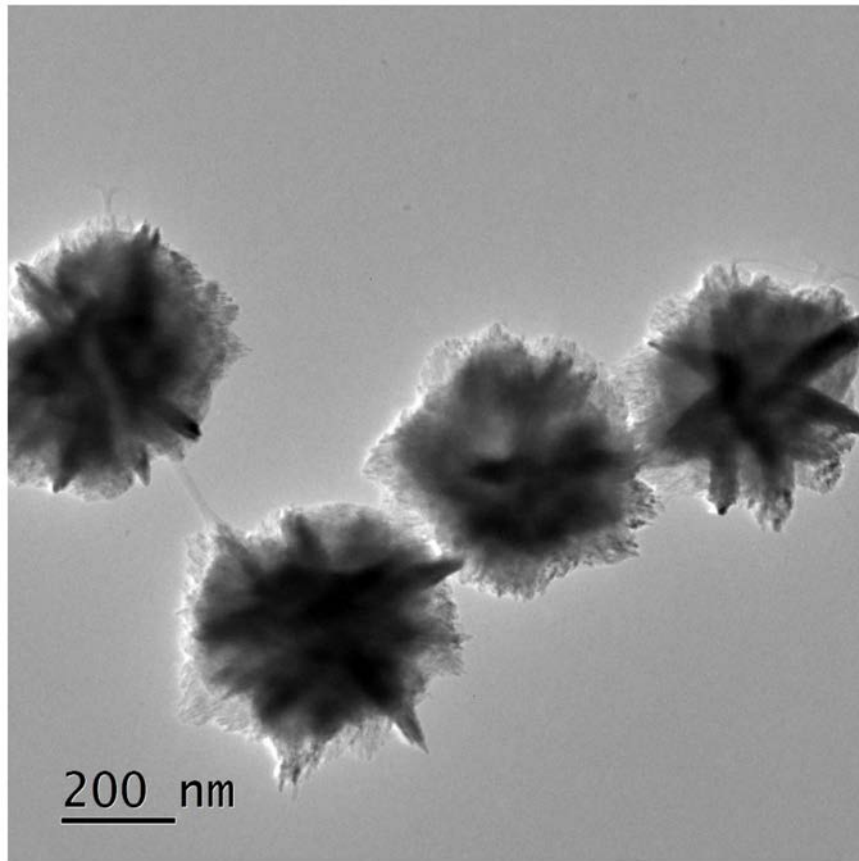


图4

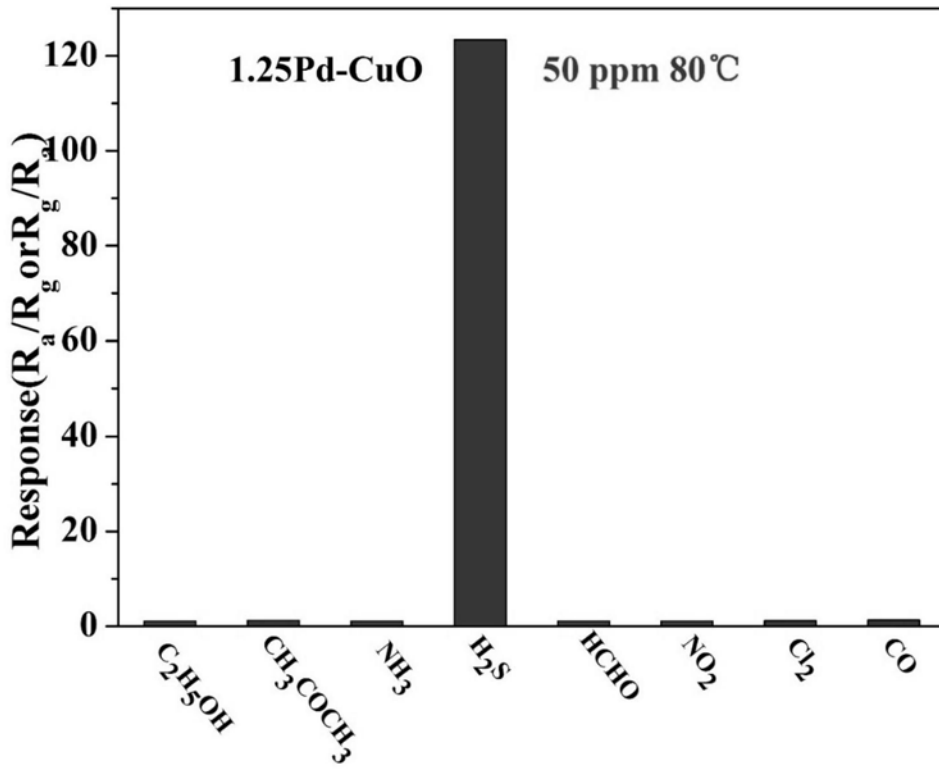


图5

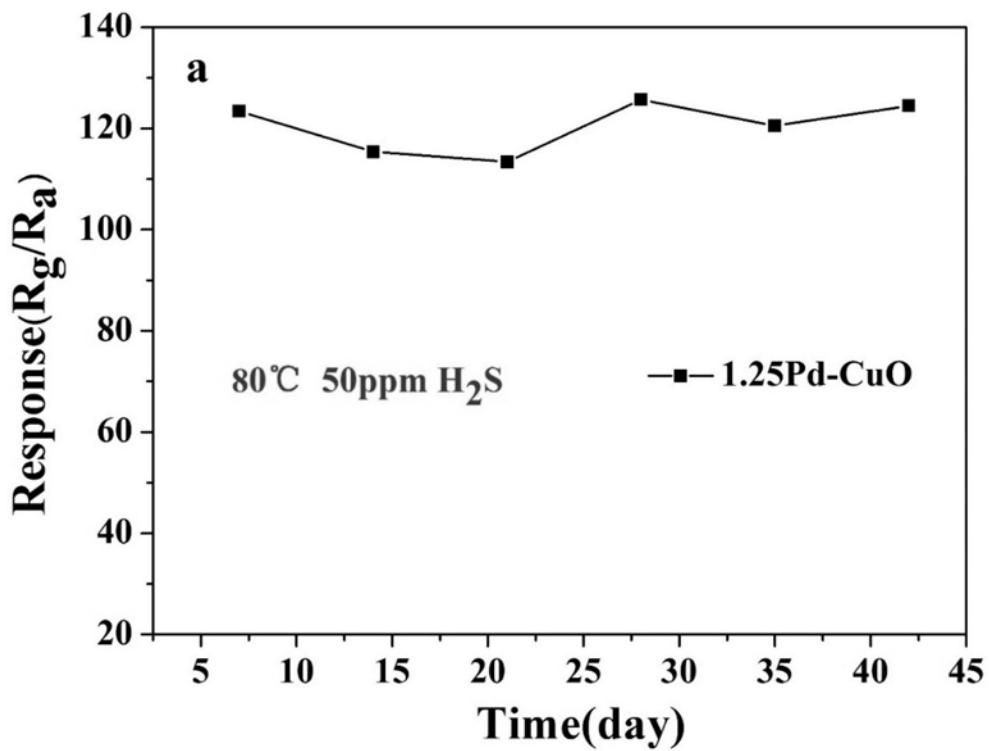


图6