

文章编号:1671-6833(2016)06-0010-05

# 水热法合成微纳米 CuO 及在气体传感器中的应用

胡校兵, 谢祯芳, 谢 骥, 解丽丽, 朱志刚

(上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209)

**摘 要:**以硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )为原料,以六次甲基四胺( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )为模板剂,采用水热合成法制备 CuO 微纳米颗粒,通过扫描电镜和 X 射线衍射仪对产物的组成及形貌进行表征,并将合成粉体制备成敏感膜,通过静态配气法对产物气敏性能进行研究.结果表明:在硝酸铜和六次甲基四胺的摩尔比为 1:45,水热温度为 110 ℃ 的条件下,制备出粒径 1~2  $\mu\text{m}$  大小的纺锤状氧化铜粉体,其中纺锤结构是由 100 nm 左右的纳米片组成.另外,纳米氧化铜对丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )和硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )气体有较好的选择性,进一步掺杂 0.25%~1.25% 的贵金属催化剂铂(Pt)后,氧化铜对硫化氢显示出了良好的选择性,且灵敏度有一定程度的提高.

**关键词:**气体传感器;氧化铜颗粒;水热法;掺杂

**中图分类号:** TQ138.11

**文献标志码:** A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2016.03.022

## 0 引言

气体传感器属于传感器的一种,它是一种将检测到的气体成分和浓度转换成电信号的传感器<sup>[1]</sup>.常用的气体传感器分别有半导体气体传感器、催化燃烧式气体传感器、电化学式传感器以及红外气体传感器<sup>[2]</sup>.目前,应用广泛且技术相对成熟的气敏材料多为 n 型半导体金属氧化物,如  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$  等, p 型半导体金属氧化物则以禁带宽度仅为 1.2 eV 的 CuO 为代表<sup>[3]</sup>.目前,纳米氧化铜的制备方法以固相法和液相法为主<sup>[4]</sup>,近年来,又出现了很多制备纳米氧化铜的新方法,如溶胶凝胶法、络合沉淀法、水热法、微乳液法、激光蒸凝法、回流沉淀法、电化学法等<sup>[5]</sup>.其中,水热法是指在高温高压下一些氢氧化物在水中的溶解度大于对应的氧化物在水中的溶解度,于是氢氧化物溶于水同时析出氧化物的方法<sup>[6]</sup>.水热法的特点是生产成本低、粒子纯度高、分散性好、晶型好且可控制<sup>[7]</sup>.李冬梅等<sup>[8]</sup>以硝酸铜和尿素为原料,采用水热法一步合成了纳米氧化铜粉体,其粒度均匀,平均尺寸在 25~60 nm,并考察了反应温度对粒径的影响.氧化铜作为气敏材料,其灵

敏度和选择性不高,因此需要对 CuO 粉体进一步改性和形貌控制. Li 等<sup>[9]</sup>采用水热法合成了氧化铜颗粒和氧化铜板,并研究了其在气体传感器中的应用,结果表明:氧化铜板相比于氧化铜颗粒,对  $\text{NO}_2$  气体有更高的灵敏度. Wang 等<sup>[10]</sup>以醋酸铜和氢氧化钠为原料、乙醇为溶剂,采用微波加热的方式制备了形状规则、粒子分布窄、纯度高的纳米 CuO. Wu<sup>[11]</sup>等利用碳纳米管为模板剂制备了棒状纳米 CuO 颗粒,其粒径为 250~700 nm.

笔者采用水热法,通过改变硝酸铜和六次甲基四胺的摩尔比以及水热温度寻求最佳的合成条件,在此基础上通过掺杂一定质量分数的贵金属催化剂铂(Pt),并分析了掺杂比例对产物形貌的影响,以及对气敏性能的影响规律.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

主要试剂与原料包括:硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、六次甲基四胺( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )、氯铂酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ )、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为超纯水,电阻率为 18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ .其中硝酸铜作为原料,六次甲基

收稿日期:2015-12-20;修订日期:2016-03-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61471233);上海高校特聘教授(东方学者)计划;上海市科委基础研究重点项目(13NM1401300);上海市教委曙光计划项目(14SG52);上海市人才基金资助项目(201346)

通信作者:朱志刚(1977—),男,安徽泾县人,上海第二工业大学教授,博士,主要从事智能传感材料与器件研究, E-mail: zgzh@sspu.edu.cn.

四胺为模板剂,氯铂酸为掺杂原料,去离子水和无水乙醇作为溶剂和清洗剂。

## 1.2 氧化铜的制备及掺杂

通过改变  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和六次甲基四胺的摩尔比以及水热温度,寻求最佳的合成条件。

首先以  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体为原料配置 0.1 mol/L  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液,保持水热温度 100 °C 不变,改变硝酸铜和六次甲基的摩尔比,硝酸铜和六次甲基四胺的摩尔比分别为 1:30、1:40、1:45、1:50。将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液和六次甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 混合后,磁力搅拌 120 min(保持每次的搅拌速率一致),将搅拌后的溶液分装到 50 mL 规格的反应釜,在设定温度下反应 12 h。将反应好的溶液分装到离心管中,在 7 000 r/min 的离心机里,离心 10 min,用去离子水清洗,再次离心 10 min 后,用酒精清洗,离心 10 min 后,倒出酒精。将离心管放入烘箱里,70 °C 下干燥 30 min,得到产物。重复上述操作得到第一批样品。

最后将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和六次甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 的摩尔比固定,在水热温度为 110 °C 条件下掺杂不同质量分数的 Pt,共选择了 5 个掺杂比例(质量分数,下同),分别是 0.25%、0.5%、0.75%、1.0% 和 1.25%,掺杂原料为 1 mmol/L 的氯铂酸溶液。将氯铂酸溶液和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、六次甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 混合搅拌,其余过程同氧化铜的合成,得到掺杂产物。

## 1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(S-4800 型,日本 Hitachi 公司生产,加速电压为 5.0 kV)对样品的形貌进行分析。采用 X 射线粉末衍射仪(D8-Advance 型,德国 Bruker 公司生产)扫描样品结构,扫描区间为 10°~80°。采用静态配气法配制乙醇、二氧化氮、硫化氢、丙酮、苯和甲醛等气样。采用气敏元件测试仪(WS-30A,郑州炜盛公司生产)对气敏元件进行气敏性能测试。气敏元件的灵敏度  $S$  表示元件检测气体中的电阻值  $R_g$  与在清洁空气中电阻值  $R_a$  之比。

## 1.4 气敏元件的制作

在玛瑙研钵中加入少许样品,研磨均匀后加入水调成糊状,用竹签均匀涂到带 Pt 引线的陶瓷管外壁,将涂装好的陶瓷管放在红外线快速干燥器中烘干,其制作过程如图 1 所示。将烘干后的陶瓷管放入瓷方舟内后,放入台式马弗炉,在 500 °C

下煅烧 2 h。待自然冷却后,将煅烧后的陶瓷管,加热丝焊接到基座上对应的引线上。焊接完毕后,将基座插入老化板,再将老化板插入老化台,在 4.4 V 的老化电压下老化 7 d 后待测。

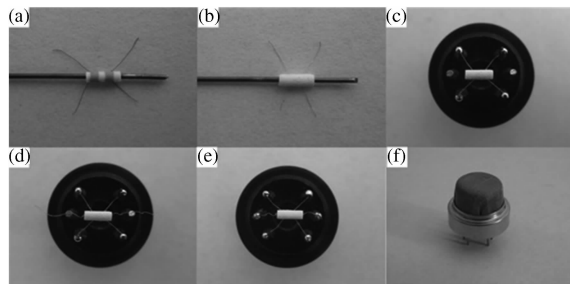


图 1 气体传感器制作步骤示意图

Fig.1 The fabrication process for gas sensor

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构及形貌表征

为了解水热法合成的 CuO 样品形貌,采用 SEM 对其进行表征。水热温度为 100 °C,硝酸铜和六次甲基四胺的摩尔比分别为 1:30、1:40、1:45、1:50,CuO 样品的 SEM 照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出,产物的形貌以纺锤状为主,当摩尔比为 1:30 时,颗粒均匀性较差,其大小从 100 nm 到 2 μm 不等;当摩尔比为 1:40 时,颗粒均匀性较好,每个三维氧化铜都由片状的微结构组成;在摩尔比为 1:45 的条件下,产物的均匀性最佳,大小在 2 μm 左右。图 2(e)为样品 c 增大扫描倍数后的 SEM 照片,表明在摩尔比为 1:45 条件下,产物形貌出现少量花状,由母体呈发散状生长,末端呈絮状;在摩尔比为 1:50 时,产物的形貌则回到大小不一的纺锤状构成。

固定硝酸铜和六次甲基四胺的摩尔比为 1:45,水热合成温度分别为 80 °C、90 °C、110 °C、120 °C,其显微结构的扫描电镜照片如图 3 所示。由 SEM 图 3 可知,产物的形貌依然以纺锤状为主。当水热温度为 80 °C,颗粒均匀性较差,每个颗粒依然由片状的微结构组成;当水热温度为 90 °C,颗粒均匀性较一致,颗粒末端有出现针状的趋势;当水热温度为 110 °C 时,产物的均匀性最好,粒径依然为 2 μm 左右,增加放大倍数,发现产物出现少量花状,如图片 3(e)所示,颗粒表面呈现密集的絮状;当水热温度达到 120 °C,颗粒尺寸一致性最差。

综上所述,在  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和六次甲基四胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 的摩尔比为 1:45,水热温度为 110 °C

下,产物形貌最佳.

对水热合成法掺杂 Pt 的样品进行 SEM 表征,反应条件为  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和六次甲基四胺( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )的摩尔比为 1:45,水热温度为 110 ℃,掺杂 Pt 比例分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00% 和 1.25%,得到 SEM 图片如图 4 所示.

图 4 表明,所有产物的形貌依然以纺锤状为

主,当 Pt 掺杂的比例(质量分数)从 0.25% 增加到 0.75%, $\text{CuO}$  颗粒的均匀一致性增加;当掺杂比例为 0.75% 时,颗粒粒径为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,每个分支为片状结构,末端呈针状;但当掺杂 Pt 比例为 0.75% 到 1.25% 时,产物颗粒的均匀性有所下降.图 4 表明,Pt 掺杂的最佳比例为 0.75%.

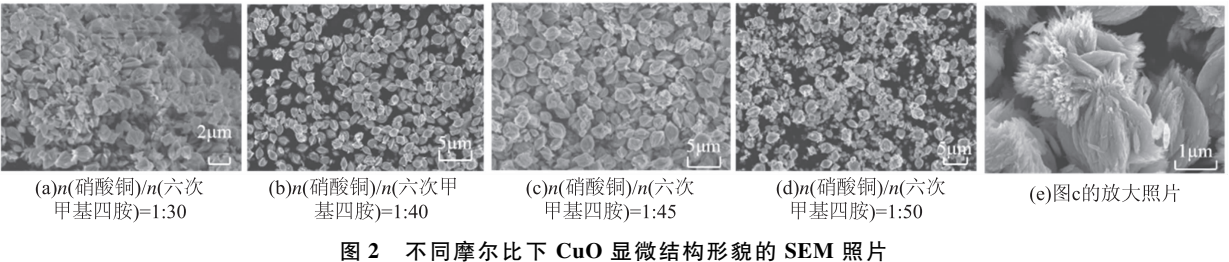


图 2 不同摩尔比下  $\text{CuO}$  显微结构形貌的 SEM 照片

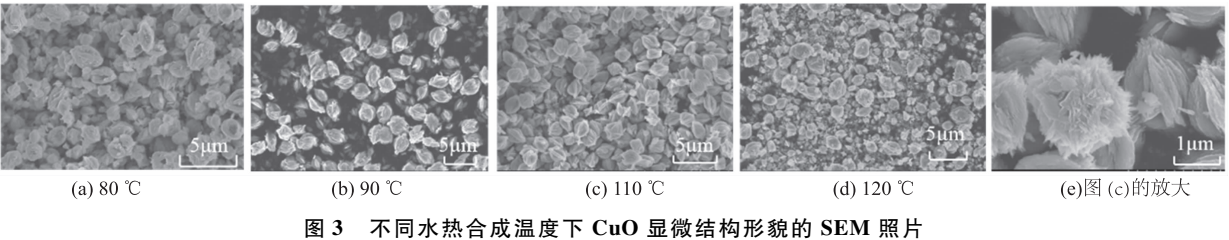


图 3 不同水热合成温度下  $\text{CuO}$  显微结构形貌的 SEM 照片

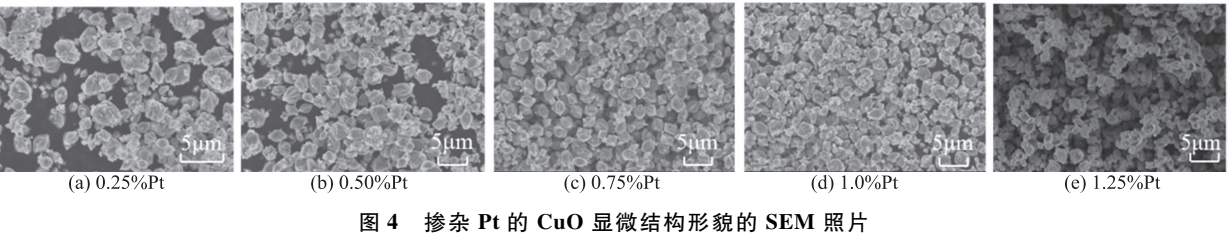


图 4 掺杂 Pt 的  $\text{CuO}$  显微结构形貌的 SEM 照片

2.2 物相分析

在摩尔比为 1:45 的条件下,对不同水热温度的产物进行 XRD 检测,探测所得样品的物相结构,如图 5 所示.从 XRD 谱图 5 可以看出,所有样品在  $2\theta$  为  $36.065^\circ$ 、 $39.202^\circ$  和  $49.280^\circ$  的地方分别出现了  $\text{CuO}$  (JCPDS 48-1548) 的 (111)、(002) 和 (-202) 特征峰,其中以 (111) 和 (002) 峰强低而且峰宽窄,说明其结晶度好、晶粒小.随着水热合成温度的提高,(002) 主峰的强度一直在增加,表明合成温度的提高有利于  $\text{CuO}$  颗粒的结晶.图 5 中所有样品没有其他衍射峰,说明制备的  $\text{CuO}$  颗粒纯度较高.此外,掺杂 Pt 质量分数为 0.25% ~ 1.25% 的  $\text{CuO}$  样品 XRD 图谱没有明显变化,可能是由于掺杂量过少,低于 XRD 的检测限(XRD

图谱没有列出).

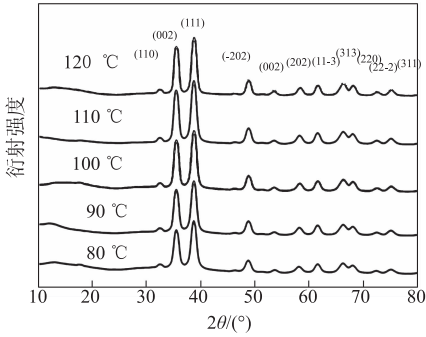


图 5 不同水热合成温度下样品的 XRD 图谱

2.3 气敏性能

首先将摩尔比固定为 1:45,水热温度为

80 ℃、90 ℃、100 ℃、110 ℃、120 ℃ 的产物分别制成传感器,考察合成温度对气敏性能的影响结果如图 6 所示。

在元件工作温度为 300 ℃ 条件下,共测试了 4 种气体,分别为甲醛(HCHO)、丙酮(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、硫化氢(H<sub>2</sub>S)以及二氧化氮(NO<sub>2</sub>),体积分数均为 50 × 10<sup>-6</sup>。从图 6 可以看出,未掺杂的氧化铜气敏性能较差,对二氧化氮几乎无响应。当水热合成温度为 110 ℃ 时,元件对丙酮的灵敏度最高为 0.996;当水热合成温度为 100 ℃ 时,元件对硫化氢的灵敏度最高为 0.886,且氧化铜对硫化氢的响应时间和恢复时间很好,分别为 12 s 和 25 s。

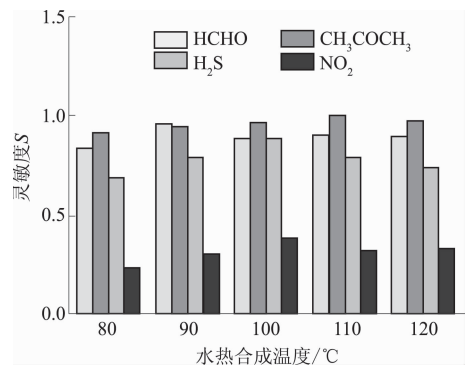


图 6 氧化铜气敏元件对不同气体的灵敏度响应  
Fig.6 Sensitivity of CuO gas sensor to different gases

响应-恢复时间是评价气敏材料的重要参数,越短越好。鉴于氧化铜对丙酮和硫化氢的响应时间和恢复时间都较好,但灵敏度相对较低,笔者继续研究 Pt 掺杂对气敏性能的影响,并针对硫化氢和丙酮的不同浓度做了气敏测试,并得到了相应的响应-恢复曲线,如图 7 和 8 所示。

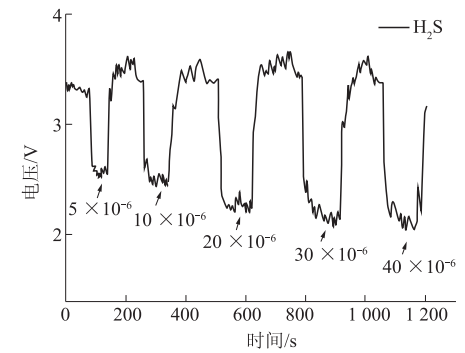


图 7 掺杂 Pt 比例为 0.75% (质量分数) 的气敏元件对不同体积分数硫化氢气体的响应曲线  
Fig.7 Response curve of CuO sensors doped with 0.75% platinum exposed to H<sub>2</sub>S with different concentration

从图 7 可以计算得出,通过掺杂 Pt 元件的灵敏度增加到 1.5,比未掺杂的增加 87.5%,且灵敏

度随着硫化氢气体体积分数的增加而增大。当硫化氢体积分数只有 5 × 10<sup>-6</sup> 时,气敏元件的响应时间和恢复时间依然很好,其响应时间和恢复时间分别为 8 s 和 15 s,且随着气体体积分数的增加,元件的响应时间和恢复时间有逐渐缩短的趋势。

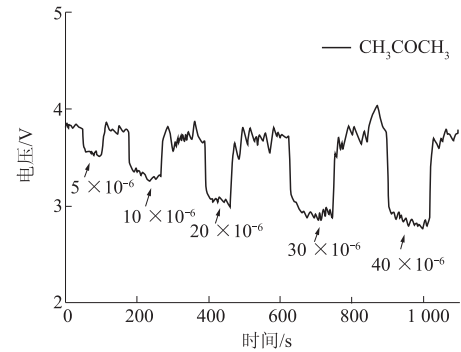
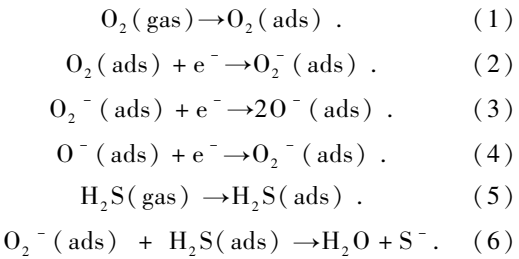


图 8 掺杂 Pt 比例为 0.25% 的气敏元件对不同浓度丙酮的响应恢复曲线  
Fig.8 Response curve of CuO sensors doped with 0.25% platinum exposed to CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> with different concentration

由图 8 分析计算可知,随着丙酮浓度的增大,元件的响应时间和恢复时间越来越好,在丙酮体积分数为 40 × 10<sup>-6</sup> 时,其响应时间和恢复时间最短分别为 9 s 和 18 s,元件的灵敏度由掺杂前的 0.9 增加到 1.3。此外,掺杂 Pt 的质量分数为 0.75% 的气敏元件对硫化氢的响应最好,而掺杂 Pt 0.25% 的气敏元件对丙酮的响应最好,说明检测不同气体,气敏元件的最佳掺杂比例也有所不同。

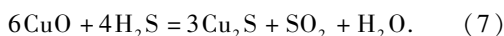
2.4 敏感机理

CuO 作为 P 型半导体,当接触到还原性气体如 H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等,这类还原性气体就会和氧化铜材料表面的吸附氧发生还原反应。以硫化氢为例,反应过程会生成水和硫化铜,这个过程会导致材料中载流子浓度减小,电阻增大。整个反应过程可以表示如下:



当传感器脱离 H<sub>2</sub>S 气体重新和空气接触时,一般情况下,氧空位优先吸附材料表面的吸附氧,但氧化铜和硫化氢反应过程中,具有高还原性的硫化氢可取代材料表面的吸附氧与氧化铜反应,

生成  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$ , 具体过程如下:



因此, 当传感器和空气接触后, 材料表面氧空位浓度增加, 电阻降低, 有利于硫化氢的脱除<sup>[12]</sup>.

### 3 结论

本研究采用水热法, 以硝酸铜为原料, 以六次甲基四胺为模板剂, 制备出了粒径为  $2\ \mu\text{m}$  左右, 形貌以纺锤状为主的产物. 在硝酸铜和六次甲基四胺的摩尔比为 1:45, 水热温度为  $110\ ^\circ\text{C}$  时, SEM 图片表明产物形貌一致性较好, 每个三维氧化铜颗粒由片状的微结构组成, 且出现了少量的花状, 其末端呈现出发散的絮状. XRD 测试结果表明, 所有产物的结晶度都较好且纯度高. 在掺杂一定质量分数的贵金属催化剂 Pt 过后, 产物形貌有所变化, 当掺杂 Pt 质量分数为 0.75% 时, 产物形貌最为均一. 未掺杂的 CuO 样品的气敏测试结果表明, 产物对硫化氢和丙酮的选择性相对较好, 且具有较快的响应时间和恢复时间. Pt 掺杂过后的产物灵敏度提高 87%, 响应时间和恢复时间进一步缩短.

### 参考文献:

- [1] 徐甲强, 韩建军, 孙雨安, 等. 半导体气体传感器敏感机理的研究进展[J]. 传感器与微系统, 2006, 25(11): 5-8.
- [2] 刘新, 李淑娥. 气体传感器的应用于发展[J]. 中国西部科技, 2008, 14(7): 13-15.
- [3] 卢崇考. 高分子功能材料及在传感器中的应用[J].

- 传感器技术, 1997(2): 61-64.
- [4] 陈诚, 姚晓婷, 朱永恒, 等. 亚微米级花状氧化铜粉体的制备及其气敏性能[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(4): 17-27.
- [5] UMADEVI, M. CHRISTY J A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers[J]. Spectrochimica acta part A molecular and biomolecular spectroscopy, 2013, 109(4): 133-137.
- [6] 雷涛, 李芬, 王艳红, 等. 纳米氧化铜粉体的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2429-2433.
- [7] 罗明凤, 李丽霞, 杨毅. 纳米 CuO 制备与应用技术进展[J]. 纳米材料与结构, 2010, 47(5): 297-303.
- [8] 李冬梅, 夏熙. 水热法合成纳米氧化铜粉体及其性能表征[J]. 化学研究与应用, 2000, 14(4): 484-486.
- [9] LI Yueming, LIANG Jing, TAO Zhanliang, et al. CuO particles and plates: synthesis and gas-sensor application[J]. Materials research bulletin, 2008, 43(8/9): 2380-2385.
- [10] WANG Hui, XU Jinzhong, ZHU Junjie, et al. Preparation of CuO nano particles by microwaveir radiation[J]. Journal of crystal growth, 2002, 244(1): 89-94.
- [11] WU Huaqiang, WEI Xianwen, WANG Shaoming, et al. Synthesis of copper oxide nano particles using carbon nanotubes as templates[J]. Chemical physics letter, 2002, 364(1): 152-156.
- [12] 邵纯红, 孙曙光, 张爽, 等. 纳米  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  去除  $\text{H}_2\text{S}$  反应条件及机理研究[J]. 化学工程师, 2010(2): 13-15.

## Hydrothermal Synthesis of CuO Micro/Nanoparticles and Their Application in Gas Sensors

HU Xiaobing, XIE Zhenfang, XIE Ji, XIE Lili, ZHU Zhigang

(School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

**Abstract:** Micro/Nano-particles of CuO were prepared with hexamethylenetetramine template. The composition and morphology of the product were characterized by SEM and X-ray diffraction. The synthetic powder was prepared as sensitive membrane, and its gas sensitivity was studied with a static gas distribution method. The results indicated that the uniform copper oxide powders was synthesized at the  $110\ ^\circ\text{C}$ , and the molar ratio between copper nitrate and hexamethylenetetramine was 1:45. The spindle structure was around  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , and was composed of 100 nm nanoplates. The sensor had better selectivity with  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  and  $\text{H}_2\text{S}$ . Copper oxide showed good selectivity to hydrogen sulfide and its sensitivity had a certain degree of improvement after further doping 0.25% ~ 1.25% noble metal catalyst Pt.

**Key words:** gas sensor; copper oxide particles hydrothermal method; doping