

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 5 月 11 日 (11.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/082585 A1

(51) 国际专利分类号:
B22F 9/22 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/109017

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 2 日 (02.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610945884.7 2016 年 11 月 2 日 (02.11.2016) CN

(71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南历城区山大南路
27 号, Shandong 250199 (CN)。

(72) 发明人: 占金华 (ZHAN, Jinhua); 中国山东省济南
历城区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。
封振宇 (FENG, Zhenyu); 中国山东省济南历城
区山大南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。 韩
雪 (HAN, Xue); 中国山东省济南历城区山大
南路 27 号, Shandong 250199 (CN)。 马妍星 (MA,
Yanxing); 中国山东省济南历城区山大南路
27 号, Shandong 250199 (CN)。

(74) 代理人: 济南金迪知识产权代理有限公司 (JINAN
JINDI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO.,
LTD); 中国山东省济南历城区山大南路
27 号, Shandong 250199 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于发明人身份 (细则 4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR COMPOSITE GAS SENSITIVE MATERIAL OF POROUS ZINC OXIDE NANOSHEET LOADED WITH A HIGH-DISPERSION NANO PRECIOUS METAL

(54) 发明名称: 一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法

(57) Abstract: Disclosed is a synthesis method for a composite gas sensitive material of a porous zinc oxide nanosheet loaded with a high-dispersion nano precious metal. The method comprises the following steps: (1) basic zinc carbonate is immersed into a water solution of precious metal ions, stirring is conducted in the absence of light, and a reaction solution containing precipitate is obtained; and (2) the precipitate in the reaction solution obtained in step (1) is subjected to centrifugal washing, drying and calcination, and the composite gas sensitive material is obtained. The material can be used for gas sensitive sensing detection of volatile organic pollutants (VOCs and chlorobenzene gases), the gas sensitive response is good, the synthesis method for the material is green and simple and convenient, with good repeatability, and mass production and application to gas sensing detection can be easily achieved.

(57) 摘要: 一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法, 该方法包括步骤如下: (1) 将碱式碳酸锌浸泡于贵金属离子的水溶液中, 避光搅拌, 得含沉淀的反应液; (2) 步骤 (1) 得到的反应液中的沉淀经离心洗涤、干燥、煅烧, 得复合气敏材料, 该材料可用于挥发性有机污染物 (VOCs 及氯苯类气体) 的气敏传感检测, 气敏响应良好, 材料合成方法绿色简便, 重复性好, 易于实现规模生产和气体传感检测应用。



WO 2018/082585 A1

一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法

技术领域

本发明涉及一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，属于无机纳米材料制备领域。

背景技术

室内空气品质研究者称其在室内所采样分析的所有挥发性有机物为 VOCs，易挥发性有机物 (VOCs) 是三类室内空气污染物中影响较为严重的一种。随着人们在室内时间的持续增长，室内环境与人们的关系就显得更加密切更加重要。检测 VOCs 的方法有很多，如气相色谱法、红外法、SPR 光电二极管检测法、重量化学传感器法、催化燃烧式传感器法、光离子化检测器法等，然而，这些方法存在一些缺点：分析检测的滞后性不利于在线检测；样品的预处理及检测程序比较复杂。气敏检测恰恰可以弥补以上检测方法的弱点，所以气敏材料的合成方法的研究显得尤为重要。

导电型气体传感器（气敏传感器）是通过检测传感器敏感元件与待测物质发生反应前后的电导率（电阻）的变化来检测待测气体的浓度变化。氧化锌作为一种常见的 n-型半导体气敏材料，在一些 VOCs 气体以及多氯联苯类污染物的检测中都有明显的气敏响应，例如，乙醇、丙酮、氯苯等。各种形貌的纳米氧化锌材料，例如，纳米棒、纳米片、多级结构的纳米花、纳米空心结构等等，都已经通过液相合成的方法制备获得。然而，氧化锌材料本身固有的选择性也造成了它对一部分 VOCs 是无响应的，例如，对苯、甲苯、二甲苯等的气敏响应几乎没有。贵金属（金、铂、钯、银）具备优异的有机气体异相催化活性，它的掺入可以有效的改善氧化锌材料的不足，增加可同时检测的气体种类并进一步提高氧化锌对多种 VOCs 的气敏性能。

纳米金、铂、钯在针对 VOCs 气体的催化氧化领域性能优异，2-10 nm 小颗粒的催化性能往往较好。小尺寸单分散的纳米金、铂、钯、银通常都借助带有巯基、氨基、羧基功能基团的有机小分子或者聚乙烯吡咯烷酮、曲拉通等大分子表面活性剂作为保护剂进行液相合成。这种方法虽然可以调控纳米贵金属形貌和尺寸，但也覆盖了贵金属纳米颗粒活性位点，从而影响纳米贵金属的表面吸附和电子传导。同时，贵金属纳米颗粒的分布和含量也会影响复合材料的气敏性能。

有文献利用氧化锌的光催化性质，在单晶多孔氧化锌表面液相光催化沉积贵金属，通过控制体系浓度、反应时间等条件可以控制贵金属的尺寸和分布。但是氧化锌在水中光照下自身也会有部分发生溶解，且形貌会变化，稳定性不好，致使这种工艺不便于放大应用。

中国专利文献 CN 103908964 A 公开了一种贵金属掺杂氧化锌纳米粉体及其制备、应用，

制备步骤如下：(1) 将有机醇溶剂加热至 150—190 °C；(2) 加入乙酸锌-贵金属盐混合物的水溶液，在 150—190 °C 反应 5—60 min，反应结束后，离心分离，将所得固体样品洗涤；(3) 将步骤 (2) 所得样品干燥，即得，所得贵金属掺杂氧化锌纳米粉体粒径为 30—50 nm。该发明制备贵金属掺杂氧化锌纳米粉的方法原料易得，操作简单，适用于光催化处理有机污水领域；但该发明制备的产品比表面积低，需要使用有机溶剂，处理温度较高。

中国专利文献 CN 102649060A 公开了多孔氧化锌-银复合纳米棒及其制备方法和用途。先将醋酸锌乙醇溶液和二水合草酸乙醇溶液混合后置于密闭状态，于温度为 70~90 °C 下保温至少 5 h，再对其进行离心、洗涤和干燥的处理，然后，先将得到的草酸锌置于 430~470 °C 下退火至少 2 h，再将其加入硝酸银乙二醇溶液中，于可见光下搅拌至少 15 min 后，对其进行离心、洗涤和干燥的处理，制得目标产物。但该发明制备得到的复合纳米棒为氧化锌颗粒构筑成的多孔棒状氧化锌的表面负载有银颗粒，是颗粒间的堆积，比表面积相对较低，纳米颗粒活性位点会被覆盖，并且适用于受有机物污染的水中进行可见光催化降解。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种简单、绿色、重复性好并能够实现规模生产的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法。

本发明的技术方案如下：

一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，包括步骤如下：

- (1) 将碱式碳酸锌浸泡于贵金属离子的水溶液中，避光搅拌，得含沉淀的反应液；
- (2) 步骤 (1) 得到的反应液中的沉淀经离心洗涤、干燥、煅烧，得复合气敏材料。

根据本发明优选的，所述步骤 (1) 中碱式碳酸锌的制备方法包括步骤如下：将醋酸锌与尿素溶于水中，110—140 °C 反应 2—6 h；经离心、洗涤，干燥，得碱式碳酸锌。

进一步优选的，所述反应温度为 120 °C，反应时间为 2 h。

进一步优选的，所述醋酸锌与尿素的摩尔比为 1:1—5；优选的，所述醋酸锌与尿素的摩尔比为 1:2。

进一步优选的，所述干燥条件为 60 °C 干燥 12 h。

根据本发明优选的，所述步骤 (1) 中贵金属离子的水溶液为氯金酸、氯铂酸、氯化钯或硝酸银的水溶液。

根据本发明优选的，所述步骤 (1) 贵金属离子的水溶液中贵金属的质量浓度为 0.1 wt%—10 wt%；优选的，所述步骤 (1) 贵金属离子的水溶液中贵金属的质量浓度为 1 wt%—5 wt%。

根据本发明优选的，所述步骤 (1) 中碱式碳酸锌与贵金属的质量比为 1:0.05—5。

根据本发明优选的，所述步骤 (1) 中浸泡条件为室温下浸泡 12—24 h。

根据本发明优选的，所述步骤 (2) 中干燥条件为 60 °C 干燥 12 h。

根据本发明优选的,所述步骤(2)中煅烧条件为 350–500 °C,煅烧 1–4 h。

进一步优选的,所述煅烧条件为 400 °C煅烧 2 h。

根据本发明优选的,所述步骤(2)中反应液中的沉淀经离心洗涤、干燥、煅烧后,还在氢气氛围下,150–180 °C下反应 1–4 h;优选的,在氢气氛围下,160 °C下反应 2 h。

当贵金属离子的水溶液为硝酸银水溶液时,所述步骤(2)中反应液中的沉淀经离心洗涤、干燥、煅烧后,还需在氢气氛围下进行还原。

本发明借助于室温液相离子交换反应,贵金属离子能够均匀可控的附着在碱式碳酸锌的表面,通过煅烧,碱式碳酸锌分解,产生二氧化碳等气体,生成氧化锌多孔结构;在生成多孔氧化锌纳米片的同时贵金属得以还原成纳米颗粒(单质纳米金、铂、钯可稳定存在;单质纳米银容易部分氧化,借助氢气氛围还原即可)。

有益效果

1. 本发明制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料中,由于液相离子交换反应在碱式碳酸锌表面均匀进行,加之碱式碳酸锌的晶体架构在反应液中相对稳定,因此贵金属离子均匀分布在碱式碳酸锌沉淀表面,故煅烧后贵金属纳米颗粒呈现高度分散状态,粒径分布窄,均匀分布在多孔氧化锌纳米片的表面;通过调控浸泡溶液中贵金属离子的浓度以及浸泡的时间可以调控所制备材料中纳米贵金属的粒径尺寸和负载量;贵金属纳米颗粒表面无保护剂覆盖,活性位点充分暴露,且粒径尺寸小于 10 nm,可长时间稳定存在,气敏性能优异。

2. 本发明制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料中,多孔氧化锌纳米片上孔分布均匀,比表面积大,表面暴露非极性晶面,有利于贵金属纳米颗粒的高分散稳定负载。

3. 该方法制备的复合气敏材料对 VOCs 及氯苯类气体的气敏检测响应明显优于单纯的纳米氧化锌材料,并且实现了对多种类气体的高灵敏响应。

4. 该制备方法绿色简便,重复性好,是一种可规模制造和应用的工艺。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的透射电镜照片。

图 2 为实施例 2 制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的透射电镜照片。

图 3 为实施例 3 制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的透射电镜照片。

图 4 为实施例 4 制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的透射电镜照片。

图 5 为实施例 5 制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的透射电镜照片。

片。

图6为实施例6制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的透射电镜照片。

图7为实施例1制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的X射线衍射图谱。

图8为实施例2制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的X射线衍射图谱。

图9为实施例3制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的X射线衍射图谱。

图10为实施例4制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的X射线衍射图谱。

图11为实施例5制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的X射线衍射图谱。

图12为实施例6制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的X射线衍射图谱。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明，但不限于此。

同时下述实施例中所述实验方法，如无特殊说明，均为常规方法；所述试剂和材料，如无特殊说明，均可从商业途径获得。

实施例1

一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，包括步骤如下：

(1) 将 20 ml 0.2 mol/L 醋酸锌水溶液加入到 20 ml 0.4 mol/L 尿素水溶液中，超声分散 10 min，然后将此混合溶液转移到容积为 50 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中，并使其在 120 °C 的烘箱中反应 5 h。自然冷却至室温，经离心并用去离子水洗涤 3 次，放入烘箱 60 °C 下干燥 12 h，即得碱式碳酸锌；

(2) 将 0.2 g 碱式碳酸锌浸泡于 20 mL 质量浓度为 1 wt% 的氯金酸水溶液中，避光室温搅拌 12 h，得含沉淀的反应液；

(3) 步骤(2)得到的反应液中的沉淀经离心洗涤后，放入烘箱 60 °C 干燥 12 h，最后在马弗炉中 400 °C 煅烧 2 h，得复合气敏材料。

所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料中，纳米金的粒径尺寸为 2 nm 左右，负载量约为 0.5 wt%。

图 1 为本实施例所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的透射电镜照片，由图可知，纳米金颗粒在多孔氧化锌表面没有团聚，分布均匀，大小均匀。

图7为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的X射线衍射图谱,由图可知,除了纤锌矿氧化锌的衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 36-1451)之外,出现了比较弱的纳米金衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 04-0784,可知为金的(111)和(200)晶面),没有其它杂峰,因此该复合材料为氧化锌和金的复合材料,没有其它物质结构。

实施例 2

如实施例 1 所述,所不同的是步骤(2)中使用质量浓度为 3 wt%的氯金酸水溶液。

所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料中,纳米金的粒径尺寸为 5 nm 左右,负载量约为 2 wt%。

图 2 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的透射电镜照片,由图可知,纳米金颗粒在多孔氧化锌表面没有团聚,分布均匀,大小均匀。

图 8 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的X射线衍射图谱,由图可知,除了纤锌矿氧化锌的衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 36-1451)之外,出现了纳米金衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 04-0784,可知为金的(111)、(200)和(220)晶面),没有其它杂峰,因此该复合材料为氧化锌和金的复合材料,没有其它物质结构。

实施例 3

如实施例 1 所述,所不同的是步骤(2)中使用质量浓度为 5 wt%的氯金酸水溶液。

所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料中,纳米金的粒径尺寸为 10 nm 左右,负载量约为 5 wt%。

图 3 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的透射电镜照片,由图可知,纳米金颗粒在多孔氧化锌表面没有团聚,分布均匀,大小均匀。

图 9 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米金复合气敏材料的X射线衍射图谱,由图可知,除了纤锌矿氧化锌的衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 36-1451)之外,出现了有一定强度的纳米金衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 04-0784,可知为金的(111)、(200)和(220)晶面),没有其它杂峰,因此该复合材料为氧化锌和金的复合材料,没有其它物质结构。

实施例 4

一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法,包括步骤如下:

(1) 将 20 ml 0.2 mol/L 醋酸锌水溶液加入到 20 ml 0.4 mol/L 尿素水溶液中,超声分散 10 min,然后将此混合溶液转移到容积为 50 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中,并使其在 120 °C 的烘箱中反应 5 h。自然冷却至室温,经离心并用去离子水洗涤 3 次,放入烘箱 60 °C 下干燥 12 h,即得碱式碳酸锌;

(2) 将 0.5 g 碱式碳酸锌浸泡于 30 mL 质量浓度为 1 wt%的氯化钯水溶液中,避光室温搅拌 24 h,得含沉淀的反应液;

(3) 步骤(2)得到的反应液中的沉淀经离心洗涤后,放入烘箱 60 °C干燥 12 h,最后在马弗炉中 400 °C煅烧 2 h,得复合气敏材料。

所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料中,纳米钯的粒径尺寸为 2 nm 左右,负载量约为 0.5 wt%。

图 4 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的透射电镜照片,由图可知,纳米钯颗粒在多孔氧化锌表面没有团聚,分布均匀,大小均匀。

图 10 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的 X 射线衍射图谱,由图可知,除了纤锌矿氧化锌的衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 36-1451)之外,出现了比较弱的纳米钯衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 46-1043,可知为钯的(111)和(200)晶面),没有其它杂峰,因此该复合材料为氧化锌和钯的复合材料,没有其它物质结构。

实施例 5

如实施例 4 所述,所不同的是步骤(2)中使用质量浓度为 3 wt%的氯化钯水溶液。

所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料中,纳米钯的粒径尺寸为 5 nm 左右,负载量约为 2 wt%。

图 5 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的透射电镜照片,由图可知,纳米钯颗粒在多孔氧化锌表面没有团聚,分布均匀,大小均匀。

图 11 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的 X 射线衍射图谱,由图可知,除了纤锌矿氧化锌的衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 36-1451)之外,出现了纳米钯衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 46-1043,可知为钯的(111)和(200)晶面),没有其它杂峰,因此该复合材料为氧化锌和钯的复合材料,没有其它物质结构。

实施例 6

如实施例 4 所述,所不同的是步骤(2)中使用质量浓度为 5 wt%的氯化钯水溶液。

所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料中,纳米钯的粒径尺寸为 8 nm 左右,负载量约为 5 wt%。

图 6 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的透射电镜照片,由图可知,纳米钯颗粒在多孔氧化锌表面没有团聚,分布均匀,大小均匀。

图 12 为本实施例制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米钯复合气敏材料的 X 射线衍射图谱,由图可知,除了纤锌矿氧化锌的衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 36-1451)之外,出现了有一定强度的纳米钯衍射峰(对应标准卡片 JCPDS No. 46-1043,可知为钯的(111)和(200)晶面),没有其它杂峰,因此该复合材料为氧化锌和钯的复合材料,没有其它物质结构。

实施例 7

一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法,包括步骤如下:

(1) 将 20 ml 0.2 mol/L 醋酸锌水溶液加入到 20 ml 0.4 mol/L 尿素水溶液中, 超声分散 10 min, 然后将此混合溶液转移到容积为 50 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 并使其在 120 °C 的烘箱中反应 5 h。自然冷却至室温, 经离心并用去离子水洗涤 3 次, 放入烘箱 60 °C 下干燥 12 h, 即得碱式碳酸锌;

(2) 将 0.5 g 碱式碳酸锌浸泡于 30 mL 质量浓度为 1 wt% 的硝酸银水溶液中, 避光室温搅拌 24 h, 得含沉淀的反应液;

(3) 步骤 (2) 得到的反应液中的沉淀经离心洗涤后, 放入烘箱 60 °C 干燥 12 h, 然后在马弗炉中 400 °C 煅烧 2 h; 然后, 将产物放入瓷舟, 在管式炉中 160 °C 氢气氛围下还原 2 h, 得复合气敏材料。

所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米银复合气敏材料中, 纳米银的粒径尺寸为 2 nm 左右, 负载量约为 0.5 wt%。

实施例 8

如实施例 1 所述, 所不同的是步骤 (2) 中使用质量浓度为 1 wt% 的氯铂酸水溶液。

实施例 9

如实施例 1 所述, 所不同的是步骤 (2) 中使用质量浓度为 3 wt% 的氯铂酸水溶液。

实施例 10

如实施例 1 所述, 所不同的是步骤 (2) 中使用质量浓度为 5 wt% 的氯铂酸水溶液。

实施例 11

如实施例 7 所述, 所不同的是步骤 (2) 中使用质量浓度为 3 wt% 的硝酸银水溶液。

实施例 12

如实施例 7 所述, 所不同的是步骤 (2) 中使用质量浓度为 5 wt% 的硝酸银水溶液。

实施例 13

一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法, 包括步骤如下:

(1) 将 20 ml 0.2 mol/L 醋酸锌水溶液加入到 20 ml 0.2 mol/L 尿素水溶液中, 超声分散 10 min, 然后将此混合溶液转移到容积为 50 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 并使其在 110 °C 的烘箱中反应 6 h。自然冷却至室温, 经离心并用去离子水洗涤 3 次, 放入烘箱 60 °C 下干燥 12 h, 即得碱式碳酸锌;

(2) 将 0.2 g 碱式碳酸锌浸泡于 20 mL 质量浓度为 0.1 wt% 的氯金酸水溶液中, 避光室温搅拌 20 h, 得含沉淀的反应液;

(3) 步骤 (2) 得到的反应液中的沉淀经离心洗涤后, 放入烘箱 60 °C 干燥 12 h, 最后在马弗炉中 350 °C 煅烧 4 h, 得复合气敏材料。

实施例 14

一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法, 包括步骤如

下:

(1) 将 20 ml 0.2 mol/L 醋酸锌水溶液加入到 20 ml 1 mol/L 尿素水溶液中, 超声分散 10 min, 然后将此混合溶液转移到容积为 50 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 并使其在 140 °C 的烘箱中反应 3 h。自然冷却至室温, 经离心并用去离子水洗涤 3 次, 放入烘箱 60 °C 下干燥 12 h, 即得碱式碳酸锌;

(2) 将 0.2 g 碱式碳酸锌浸泡于 20 mL 质量浓度为 10 wt% 的氯金酸水溶液中, 避光室温搅拌 18 h, 得含沉淀的反应液;

(3) 步骤 (2) 得到的反应液中的沉淀经离心洗涤后, 放入烘箱 60 °C 干燥 12 h, 最后在马弗炉中 500 °C 煅烧 1 h, 得复合气敏材料。

对比例 1

一种多孔氧化锌纳米片, 制备步骤如下:

(1) 将 20 ml 0.2 mol/L 醋酸锌水溶液加入到 20 ml 0.4 mol/L 尿素水溶液中, 超声分散 10 min, 然后将此混合溶液转移到容积为 50 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 并使其在 120 °C 的烘箱中反应 5 h。自然冷却至室温, 经离心并用去离子水洗涤 3 次, 放入烘箱 60 °C 下干燥 12 h, 即得碱式碳酸锌;

(2) 步骤 (1) 得到的碱式碳酸锌在马弗炉中 400 °C 煅烧 2 h, 得多孔氧化锌纳米片。

对比例 2

一种多孔氧化锌纳米片负载纳米氧化钴复合气敏材料的合成方法, 包括步骤如下:

(1) 将 20 ml 0.2 mol/L 醋酸锌水溶液加入到 20 ml 0.4 mol/L 尿素水溶液中, 超声分散 10 min, 然后将此混合溶液转移到容积为 50 mL 的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 并使其在 120 °C 的烘箱中反应 5 h。自然冷却至室温, 经离心并用去离子水洗涤 3 次, 放入烘箱 60 °C 下干燥 12 h, 即得碱式碳酸锌;

(2) 将 0.2 g 碱式碳酸锌浸泡于 20 mL 质量浓度为 10 wt% 的醋酸钴水溶液中, 避光室温搅拌 24 h, 得含沉淀的反应液;

(3) 步骤 (2) 得到的反应液中的沉淀经离心洗涤后, 放入烘箱 60 °C 干燥 12 h, 最后在马弗炉中 400 °C 煅烧 4 h, 得多孔氧化锌纳米片负载纳米氧化钴复合气敏材料。

试验例 1

将实施例 1-14 以及对比例 1、2 所制备的气敏材料进行气敏性能测试, 测试方法如下:

1. 测试所用仪器为郑州炜盛电子科技有限公司所生产的 WS-30A 型气敏测试仪, 气敏元件则是按照传统方法制成的旁热式烧结型元件。

2. 在研钵中加入 0.2 g 合成的气敏材料样品, 滴入少量乙醇至研磨均匀成糊状, 用细毛刷均匀地涂于两端带有金电极的氧化铝陶瓷管外围。

3. 待样品在陶瓷管上完全干燥后, 将 4 个铂丝引线接头焊接在元件底座上, 再将加热

丝穿过陶瓷管，并将加热丝两端也焊在元件底座上制做成气敏元件，然后将元件置于老化台上 450 °C 老化 5-7 天。

4. 将气相待测物注入测试仓后，通过记录与气敏元件串联的负载电阻上的电压来反映气敏元件的敏感特性。气敏元件的灵敏度响应值 (S) 被定义为 $S=R_a/R_g$ ， R_a 和 R_g 分别为气敏元件在空气中和被测气体中的电阻值。

实施例 1-14 以及对比例 1、2 所制备的气敏材料的气敏性能测试结果如下表所示：

测试气体 测试温度 (°C) 及测试 浓度 (ppm)	气敏材料	响应值 (R_a/R_g)	响应时间 (s)	恢复时间 (s)
氯苯 400 °C 100 ppm	实施例 1	36	24	7
	实施例 2	40	20	5
	实施例 3	32	22	6
	实施例 4	28	22	7
	实施例 5	12	20	6
	实施例 6	20	18	5
	实施例 7	15	20	6
	实施例 8	13	24	6
	实施例 9	14	22	7
	实施例 10	15	20	7
	实施例 11	14	25	6
	实施例 12	14	24	7
	实施例 13	18	24	7
	实施例 14	25	19	7
	对比例 1	3	26	8
	对比例 2	--	--	--
乙酸丁酯 400 °C 100 ppm	实施例 1	58	20	5
	实施例 2	37	22	6
	实施例 3	33	23	6

	实施例 4	29	23	7
	实施例 5	36	22	6
	实施例 6	45	21	6
	实施例 7	28	23	7
	实施例 8	29	23	7
	实施例 9	39	22	6
	实施例 10	31	22	7
	实施例 11	30	23	6
	实施例 12	29	23	7
	实施例 13	46	21	5
	实施例 14	29	23	7
	对比例 1	27	24	8
	对比例 2	21	25	8
甲醛 400 °C 100 ppm	实施例 1	12	19	4
	实施例 2	10	20	5
	实施例 3	15	18	4
	实施例 4	5	19	5
	实施例 5	8	20	4
	实施例 6	10	19	4
	实施例 7	6	18	5
	实施例 8	4	15	4
	实施例 9	8	20	5
	实施例 10	5	16	5
	实施例 11	6	20	5
	实施例 12	7	19	5
	实施例 13	5	20	4
	实施例 14	13	19	5
	对比例 1	3	21	6
	对比例 2	3	22	6

正癸烷 400 °C 100 ppm	实施例 1	9	23	3
	实施例 2	11	22	3
	实施例 3	6	23	4
	实施例 4	4	24	4
	实施例 5	8	22	4
	实施例 6	9	22	3
	实施例 7	5	22	4
	实施例 8	8	23	3
	实施例 9	8	22	4
	实施例 10	7	24	3
	实施例 11	6	23	4
	实施例 12	5	23	4
	实施例 13	4	24	3
	实施例 14	4	22	3
	对比例 1	3	25	5
	对比例 2	2	25	5

注：--表明测不出相应数据。

综合分析，所制备的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料（例如，实施例 1-14）对 VOCs 及氯苯类气体的气敏检测响应值明显优于单纯的纳米氧化锌以及氧化锌负载纳米氧化钴的材料（例如，对比例 1、2），并且实现了对多种类气体的高灵敏响应，响应和恢复时间也较快。因此，本发明的方法具有潜在的开发应用价值。

权 利 要 求 书

1. 一种多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，包括步骤如下：

- (1) 将碱式碳酸锌浸泡于贵金属离子的水溶液中，避光搅拌，得含沉淀的反应液；
- (2) 步骤(1)得到的反应液中的沉淀经离心洗涤、干燥、煅烧，得复合气敏材料。

2. 根据权利要求1所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述步骤(1)中碱式碳酸锌的制备方法包括步骤如下：将醋酸锌与尿素溶于水中，110–140 °C反应2–6 h；经离心、洗涤，干燥，得碱式碳酸锌。

3. 根据权利要求2所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述反应温度为120 °C，反应时间为2 h。

4. 根据权利要求2所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述醋酸锌与尿素的摩尔比为1:1–5；

优选的，所述醋酸锌与尿素的摩尔比为1:2。

5. 根据权利要求1所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述步骤(1)中贵金属离子的水溶液为氯金酸、氯铂酸、氯化钯或硝酸银的水溶液。

6. 根据权利要求1所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述步骤(1)贵金属离子的水溶液中贵金属的质量浓度为0.1 wt%–10 wt%；

优选的，所述步骤(1)贵金属离子的水溶液中贵金属的质量浓度为1 wt%–5 wt%。

7. 根据权利要求1所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述步骤(1)中碱式碳酸锌与贵金属的质量比为1:0.05–5。

8. 根据权利要求1所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述步骤(1)中浸泡条件为室温下浸泡12–24 h。

9. 根据权利要求1所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述步骤(2)中煅烧条件为350–500 °C，煅烧1–4 h；

优选的，所述煅烧条件为400 °C煅烧2 h。

10. 根据权利要求1所述的多孔氧化锌纳米片负载高分散纳米贵金属复合气敏材料的合成方法，其特征在于，所述步骤(2)中反应液中的沉淀经离心洗涤、干燥、煅烧后，还在氢气氛围下，150–180 °C下反应1–4 h；

优选的，在氢气氛围下，160 °C下反应2 h。

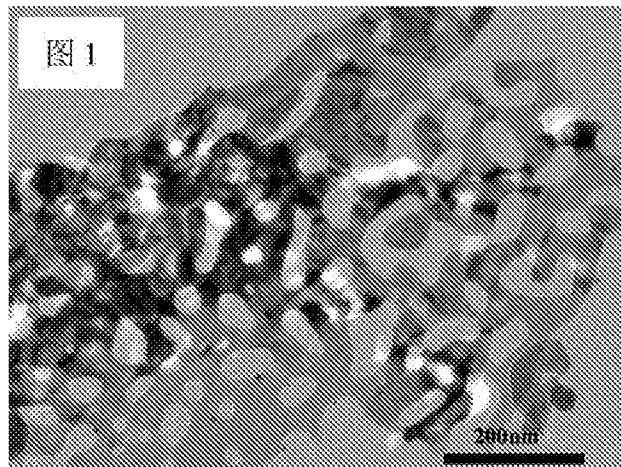


图 1

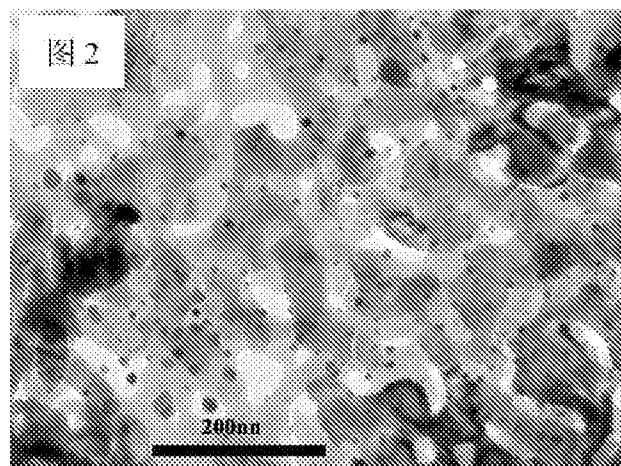


图 2

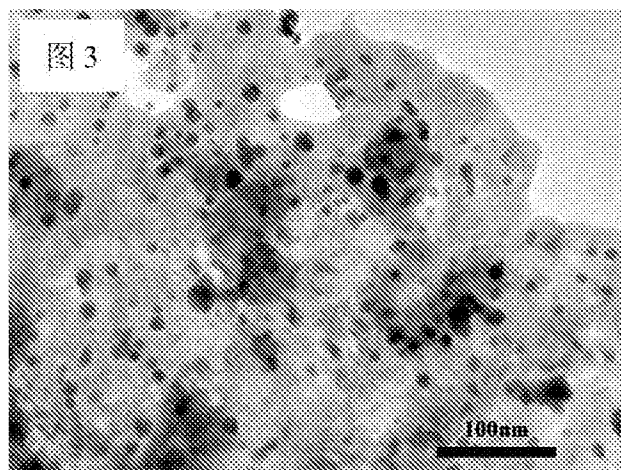


图 3

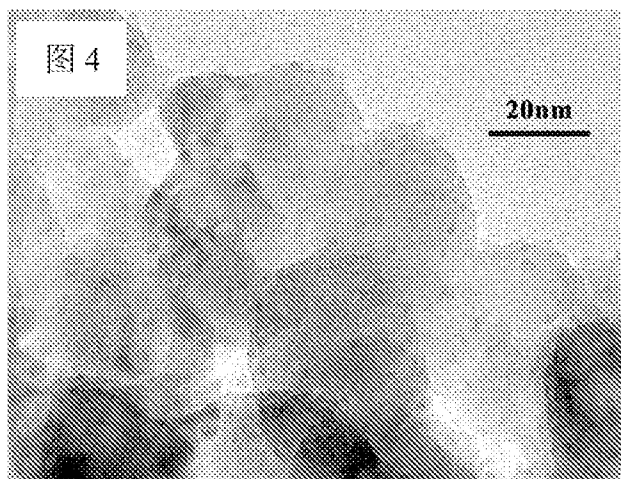


图 4

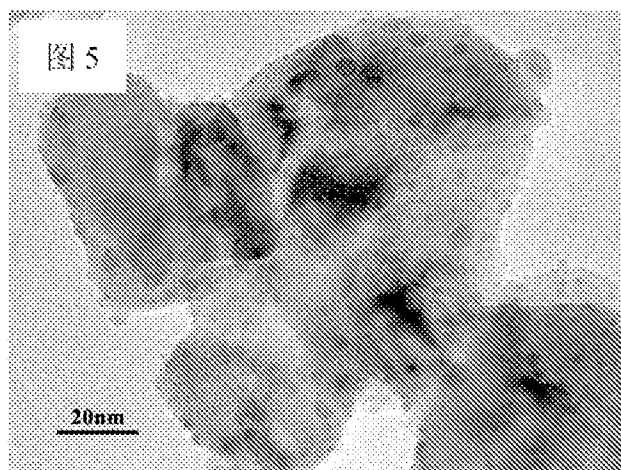


图 5

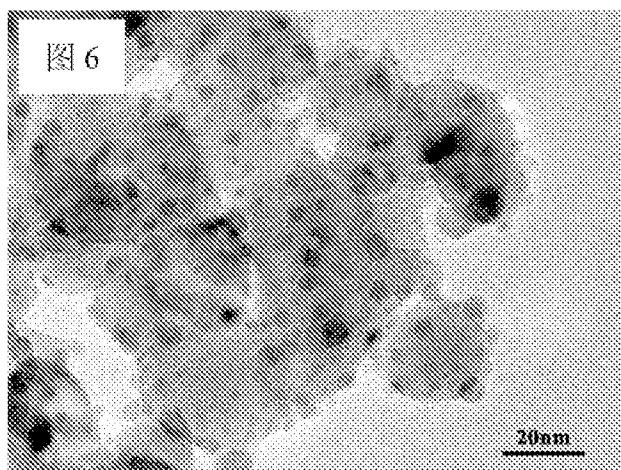


图 6

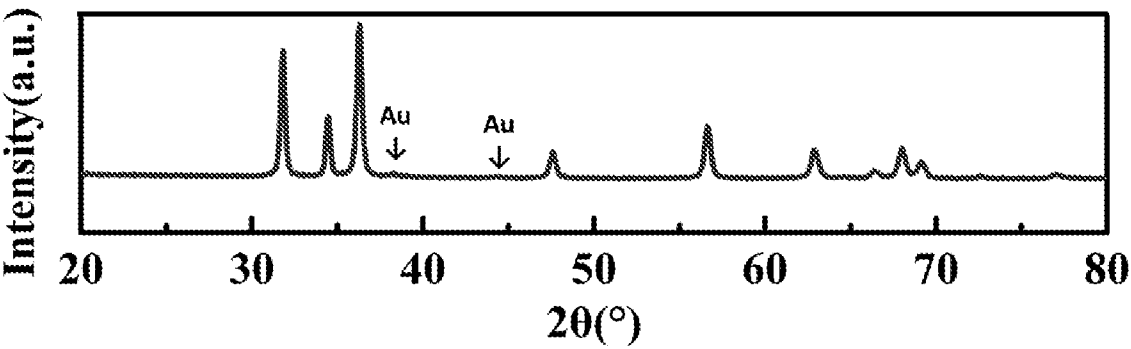


图 7

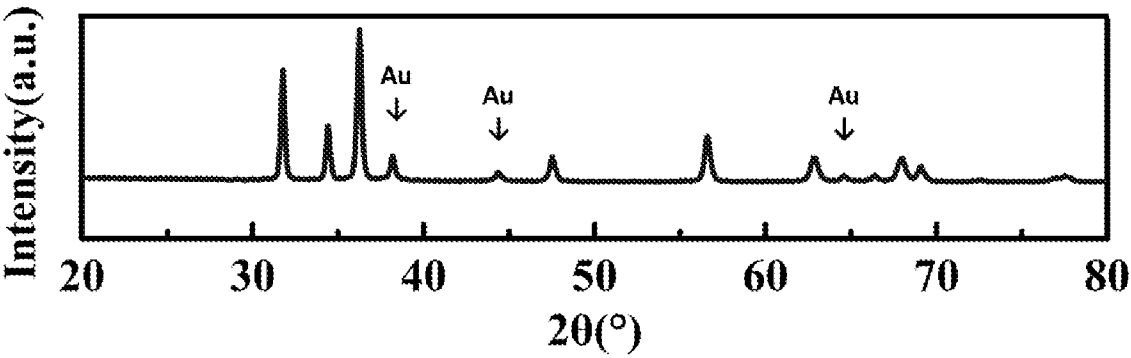


图 8

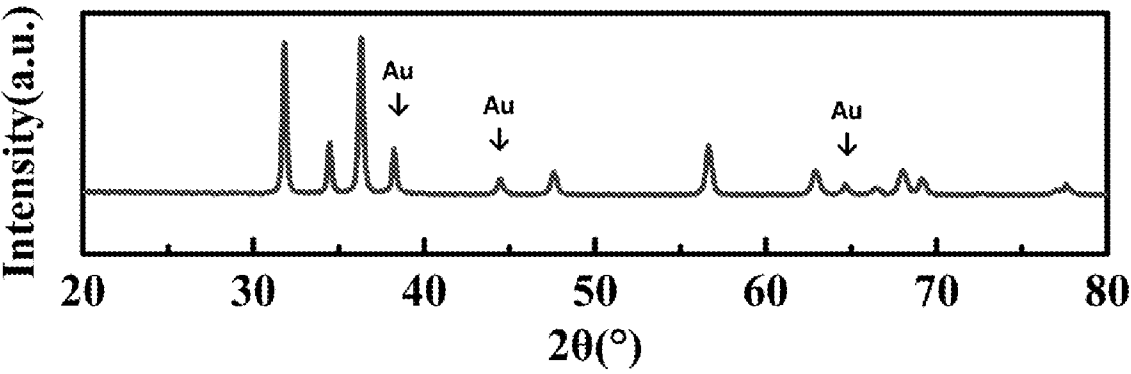


图 9

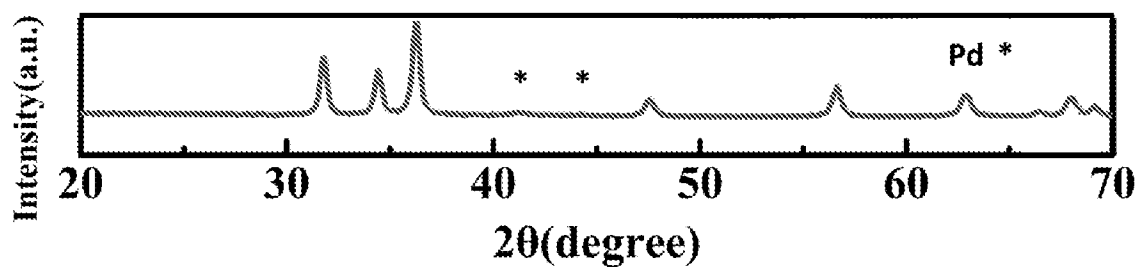


图 10

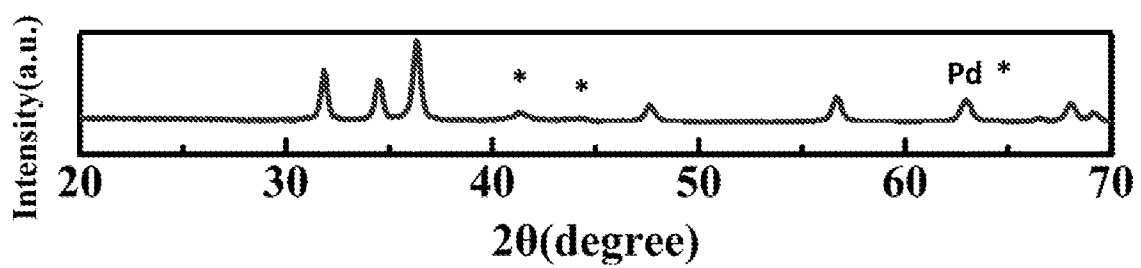


图 11

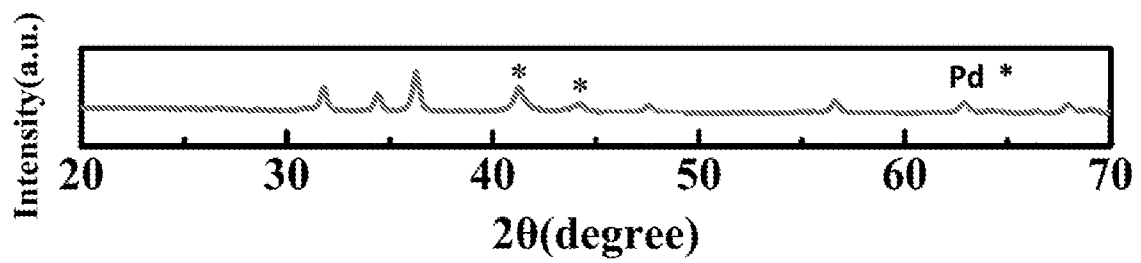


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/109017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/22 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F 9/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Database: CNABS, CPRSABS, TWABS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, CPEA, JPABS, CNKI, WANFANG, SUPERSTAR, google, DUXIU, WPI, EPODOC, STN, ISI Web of Knowledge, Elsevier Science Direct: 山东大学, 占金华, 封振宇, 韩雪, 马妍星, 多孔, 纳米, 氧化锌, 复合, 负载, 包覆, 壳, 贵金属, 银, 金, 铂, 钯, 碱式碳酸锌, porous, nano+, ZnO, hydrozincite, shell+, core+ or shell, composite?, load +, Ag, Au, Pt, Pd, silver, gold, platinum, palladium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HAN X. et al. Au-deposited Porous Single-crystalline ZnO Nanoplates for Gas Sensing Detection of Total Volatile Organic Compounds. RSC Advances. 11 April 2016 (11.04.2016), number 6, pages 37750-37756	1-8
Y	CN 104237464 A (SHANGHAI NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER, FOR NANO TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 December 2014 (24.12.2014), description, paragraphs [0004]-[0012], and figure 2	1-8
PX	CN 106541143 A (SHANDONG UNIVERSITY) 29 March 2017 (29.03.2017), claims 1-8	1-8
A	CN 101177296 A (SHANDONG UNIVERSITY) 14 May 2008 (14.05.2008), entire document	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 January 2018	Date of mailing of the international search report 02 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer MA, Na Telephone No. (86-10) 53962684

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/109017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103091369 A (LIGHT ENGINEERING INSTITUTES OF ZHENGZHOU) 08 May 2013 (08.05.2013), entire document	1-8
A	CN 105092626 A (INSTITUTE OF HIGH ENERGY PHYSICS CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 25 November 2015 (25.11.2015), entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/109017

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104237464 A	24 December 2014	None	
CN 106541143 A	29 March 2017	None	
CN 101177296 A	14 May 2008	None	
CN 103091369 A	08 May 2013	None	
CN 105092626 A	25 November 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/109017

A. 主题的分类 B22F 9/22 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) B22F9/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) 数据库: CNABS, CPRSABS, TWABS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, CPEA, JPABS, 中国期刊网全文数据库, 万方, 超星, google, 读秀, WPI, EPODOC, STN, ISI Web of Knowledge, Elsevier Science Direct; 山东大学, 占金华, 封振宇, 韩雪, 马妍星, 多孔, 纳米, 氧化锌, 复合, 负载, 包覆, 壳, 贵金属, 银, 金, 铂, 钯, 碱式碳酸锌, porous, nano+, ZnO, hydrozincite, shell+, core+ or shell, composite?, load +, Ag, Au, Pt, Pd, silver, gold, platinum, palladium		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	HAN X. 等. "Au-deposited porous single-crystalline ZnO nanoplates for gas sensing detection of total volatile organic compounds" RSC Advances, 第6期, 2016年 4月 11日 (2016 - 04 - 11), 第37750-37756页	1-8
Y	CN 104237464 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 说明书第4-12段, 图2	1-8
PX	CN 106541143 A (山东大学) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 权利要求1-8	1-8
A	CN 101177296 A (山东大学) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 全文	1-8
A	CN 103091369 A (郑州轻工业学院) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08) 全文	1-8
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2018年 1月 22日		2018年 2月 2日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10) 62019451		马娜 电话号码 (86-10) 010-53962684

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105092626 A (中国科学院高能物理研究所 等) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 全文	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/109017

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104237464	A	2014年 12月 24日	无	
CN	106541143	A	2017年 3月 29日	无	
CN	101177296	A	2008年 5月 14日	无	
CN	103091369	A	2013年 5月 8日	无	
CN	105092626	A	2015年 11月 25日	无	