



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103663539 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310657126. 1

(22) 申请日 2013. 12. 09

(71) 申请人 上海应用技术学院

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路 120 号

(72) 发明人 周芹 张越 康诗钊 李向清

穆劲

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

C01G 3/02 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

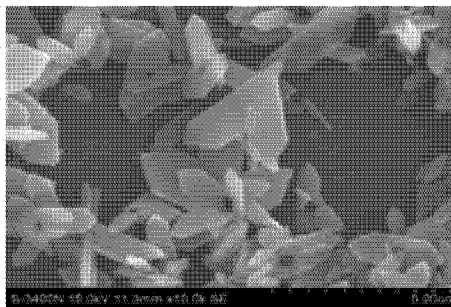
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种 CuO 纳米片及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种 CuO 纳米片及制备方法, 所述 CuO 纳米片的边长为 0. 5-10 μm , 厚度为 50-200nm。其制备方法即首先将玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁得到洗净的玻璃基板, 然后室温下浸入到乙酸铜乙醇溶液中, 10s 后取出, 空气中自然干燥; 然后将其置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 中退火 1min, 再升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2. 5h, 得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板; 最后再将其浸入到含有铜盐和胺盐混合的水溶液中, 控制温度为 65-75 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1-10h 后取出, 洗净、干燥, 即在玻璃基板的表面形成一层 CuO 纳米片。其制备方法具有操作简单、产品质量高、条件温和、制备周期短、适合大规模生产等特点。



1. 一种 CuO 纳米片,其特征在于所述的 CuO 纳米片的边长为 0.5-10 μm ,厚度为 50-200nm。

2. 如权利要求 1 所述的一种 CuO 纳米片的制备方法,其特征在于具体包括如下步骤:

(1)、将玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min,得到洗净的玻璃基板,然后在室温下,将洗净的玻璃基板浸入到浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中,10s 后取出,空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100°C 中退火 1min,再升温至 250°C 退火 2.5h,得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 7.5-25mmol/L 铜盐 和 2.5-75mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 65-75°C,保持 1-10h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60°C 条件下进行干燥,在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色 CuO,即为 CuO 纳米片;

所述的铜盐为硝酸铜、乙酸铜或硫酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

3. 如权利要求 2 所述的一种 CuO 纳米片的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述的玻璃基板为 1cm×3cm 的玻璃基板。

一种 CuO 纳米片及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明为一种边长为 0.5-10 μm 、厚度为 50-200nm 的 CuO 纳米片及其制备方法。该方法解决了目前 CuO 纳米材料难于制备纳米片的问题,且该方法操作简单、条件温和、制备周期短,适合大规模生产,在能源、传感器领域中具有广阔的应用前景。

背景技术

[0002] CuO 是一种 p 型半导体,带隙能为 1.7 eV,具有反铁磁性和高温超导性,被广泛地用于电池、气体传感器、磁储存介质和太阳能转换。其中,纳米 CuO 还可以作为催化剂、载体以及电极活性材料等。因而,CuO 纳米材料的制备引起了人们的广泛兴趣。其中,由于纳米材料的结构和形貌对其性能有很大影响,关于不同形貌 CuO 纳米材料的可控制备的研究尤其引人关注。

[0003] 目前,已有大量的关于 CuO 不同纳米结构的文献报导,其中包括:CuO 纳米球、纳米线、纳米棒、纳米花、纳米带、纳米环等,而关于 CuO 纳米片的报道却较为罕见。

[0004] 而对于 CuO 超薄膜的制备来说,作为二维纳米材料,CuO 纳米片在该领域的用途更为广泛。人们现在主要采用水热法和溶剂热法来制备 CuO 纳米片。然而利用这两种制备方法所得到的产品往往不是真正的纳米片,而是由纳米片组成 CuO 纳米多级结构。并且上述制备过程均在高温高压条件下进行,且制备周期较长而不利于大规模生产。因此,开发一种操作简单、产品质量高、条件温和、制备周期短的 CuO 纳米片制备技术具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明目的之一是为了解决目前 CuO 超薄膜的制备中所使用的 CuO 纳米片难于制备的技术问题而提供一种边长为 0.5-10 μm 、厚度为 50-200nm 的 CuO 纳米片。

[0006] 本发明的目的之二在于提供上述的一种 CuO 纳米片的制备方法。该制备方法具有操作简单、产品质量高、条件温和、制备周期短、适合大规模生产等特点,最终得到的 CuO 纳米片表面光滑、尺寸分布相对较窄,其边长为 0.5-10 μm 、厚度为 50-200nm。

[0007] 本发明的技术方案

一种 CuO 纳米片,边长为 0.5-10 μm 、厚度为 50-200nm。

[0008] 上述的一种 CuO 纳米片的制备方法,具体包括如下步骤:

(1)、将玻璃基板,优选为 1cm $\times$ 3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min,得到洗净的玻璃基板,然后在室温下,将洗净的玻璃基板浸入到浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中,10s 后取出,空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 中退火 1min,再升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2.5h,得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 7.5-25mmol/L 铜盐和 2.5-75mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 65-75 $^{\circ}\text{C}$,保持 1-10h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行干燥,在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色 CuO,即为 CuO 纳米片;

所述的铜盐为硝酸铜、乙酸铜或硫酸铜；

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0009] 本发明的有益技术效果

本发明的一种 CuO 纳米片表面光滑、尺寸分布相对较窄，其边长为 0.5-10 μm ，厚度为 50-200nm。

[0010] 进一步，本发明的一种 CuO 纳米片的制备方法，由于采用晶种生长法，利用六次甲基四胺作为反应物和形貌修饰剂，可一步在固体基板上形成分散的 CuO 纳米片，而非通常情况下所得到的由纳米片组成的多级结构。

[0011] 进一步，本发明的一种 CuO 纳米片的制备方法具有操作更加简单、产品质量高、条件温和、制备周期短等特点，也因此避免了 CuO 纳米多级结构的形成。

附图说明

[0012] 图 1、实施例 1 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 2、实施例 2 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 3、实施例 3 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 4、实施例 4 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 5、实施例 5 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 6、实施例 6 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 7、实施例 7 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 8、实施例 8 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 9、实施例 9 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图；

图 10、实施例 10 所得的 CuO 纳米片的 SEM 图。

具体实施方式

[0013] 以下通过具体的实施例并结合附图对本发明的技术方案作进一步完整的描述，但并不限制本发明。

[0014] 实施例 1

一种 CuO 纳米片的制备方法，具体包括如下步骤：

(1)、将 1cm $\times$ 3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洗 15min，得到洗净的玻璃基板，然后室温下，将洗净的玻璃基板浸入到 50mL 的浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中，10s 后取出，空气中自然干燥；

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 中退火 1min，再升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2.5h，得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板；

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐 和 12.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中，控制温度为 65 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 8h 后取出，用去离子水淋洗三次，然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行干燥，在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色 CuO，即为 CuO 纳米片；

所述的铜盐为硝酸铜；

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0015] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪（荷兰）测定

为 CuO, 经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 1 所示, 从图 1 中可以看出成形的 CuO 纳米片, 边长为 1-5 μm , 厚度为 50-100nm。

[0016] 实施例 2

一种 CuO 纳米片的制备方法, 具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm $\times$ 3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min, 得到洗净的玻璃基板, 然后在室温下, 将洗净的玻璃基板浸入到 50mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中, 10s 后取出, 空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 中退火 1min, 再升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2.5h, 得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐和 12.5mmol/L 胺盐的混合水溶液中, 控制温度为 65 $^{\circ}\text{C}$, 保持 6h 后取出, 用去离子水淋洗三次, 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行干燥, 在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色 CuO, 即为 CuO 纳米片;

所述的铜盐为乙酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0017] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪 (荷兰) 测定为 CuO, 经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 2 所示, 从图 2 中可以看出成形的 CuO 纳米片, 边长为 1-5 μm , 厚度为 100-200nm。

[0018] 实施例 3

一种 CuO 纳米片的制备方法, 具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm $\times$ 3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min, 得到洗净的玻璃基板, 然后在室温下, 将洗净的玻璃基板浸入到 50mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中, 10s 后取出, 空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 中退火 1min, 再升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2.5h, 得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐和 12.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中, 控制温度为 65 $^{\circ}\text{C}$, 保持 6h 后取出, 用去离子水淋洗三次, 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行干燥, 即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品;

所述的铜盐为硫酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0019] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪 (荷兰) 测定为 CuO, 经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 3 所示, 从图 3 中可以看出成形的 CuO 纳米片, 边长为 0.5-1 μm , 厚度为 150-200nm。

[0020] 实施例 4

一种 CuO 纳米片的制备方法, 具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm $\times$ 3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min, 得到洗净的玻璃基板, 然后在室温下, 将洗净的玻璃基板浸入到 50 mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中, 10s 后取出, 空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 中退火 1min, 再升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2.5h, 得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 7.5mmol/L 铜盐 和 2.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 65℃,保持 6h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60℃ 条件下进行干燥,即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品;

所述的铜盐为硝酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0021] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪 (荷兰) 测定为 CuO,经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 4 所示,从图 4 中可以看出团聚成簇的 CuO 纳米片,边长为 1-3 μm ,厚度为 100-200nm。

[0022] 实施例 5

一种 CuO 纳米片的制备方法,具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm×3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min,得到洗净的玻璃基板,然后在室温下,将洗净的玻璃基板浸入到 50ml 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中,10s 后取出,空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100℃ 中退火 1min,再升温至 250℃ 退火 2.5h,得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 25mmol/L 铜盐 和 75mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 65℃,保持 6h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60℃ 条件下进行干燥,即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品;

所述的铜盐为硝酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0023] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪 (荷兰) 测定为 CuO,经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 5 所示,从图 5 中可以看出团聚成簇的 CuO 纳米片,边长为 1-3 μm ,厚度为 100-200nm。

[0024] 实施例 6

一种 CuO 纳米片的制备方法,具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm×3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min,得到洗净的玻璃基板,然后在室温下,将洗净的玻璃基板浸入到 50 mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中,10s 后取出,空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100℃ 中退火 1min,再升温至 250℃ 退火 2.5h,得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐 和 12.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 70℃,保持 4h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60℃ 条件下进行干燥,即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品;

所述的铜盐为硝酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0025] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪 (荷兰) 测定为 CuO,经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 6 所示,从图 6 中可以看出团聚成花状的 CuO 纳米片,边长为 1-10 μm ,厚度为 50-100nm。

[0026] 实施例 7

一种 CuO 纳米片的制备方法,具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm×3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min,得到洗净的玻璃基板,然后在室温下,将洗净的玻璃基板侵入到 50 mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中,10s 后取出,空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100℃中退火 1min,再升温至 250℃退火 2.5h,得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐 和 12.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 75℃,保持 4h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60℃条件下进行干燥,即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品;

所述的铜盐为硝酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0027] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪(荷兰)测定为 CuO,经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 7 所示,从图 7 中可以看出成形的 CuO 纳米片,边长为 5-10 μm,厚度为 50-150nm。

[0028] 实施例 8

一种 CuO 纳米片的制备方法,具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm×3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min,得到洗净的玻璃基板,然后在室温下,将洗净的玻璃基板侵入到 50 mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中,10s 后取出,空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100℃中退火 1min,再升温至 250℃退火 2.5h,得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐 和 12.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 65℃,保持 1h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60℃条件下进行干燥,即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品;

所述的铜盐为硝酸铜;

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0029] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪(荷兰)测定为 CuO,经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 8 所示,从图 8 中可以看出成形的 CuO 纳米片,边长为 5-10 μm,厚度为 50-150nm。

[0030] 实施例 9

一种 CuO 纳米片的制备方法,具体包括如下步骤:

(1)、将 1cm×3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洁 15min,得到洗净的玻璃基板,然后在室温下,将洗净的玻璃基板侵入到 50 mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中,10s 后取出,空气中自然干燥;

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100℃中退火 1min,再升温至 250℃退火 2.5h,得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板;

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐和 12.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中,控制温度为 65℃,保持 6h 后取出,用去离子水淋洗三次,然后在 60℃条件下进行干燥,即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品;

所述的铜盐为硝酸铜；

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0031] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪（荷兰）测定为 CuO，经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 9 所示，从图 9 中可以看出成形的 CuO 纳米片，边长为 1-5 μm ，厚度为 50-150nm。

[0032] 实施例 10

一种 CuO 纳米片的制备方法，具体包括如下步骤：

(1)、将 1cm×3cm 的玻璃基板依次在去离子水、乙醇、丙酮、氯仿溶剂中各超声清洗 15min，得到洗净的玻璃基板，然后在室温下，将洗净的玻璃基板浸入到 50mL 浓度为 10mmol/L 的乙酸铜乙醇溶液中，10s 后取出，空气中自然干燥；

(2)、将上述干燥后的玻璃基板先置于 100℃ 中退火 1min，再升温至 250℃ 退火 2.5h，得到载有 CuO 晶种层的玻璃基板；

(3)、将载有 CuO 晶种层的玻璃基板浸入到含有 12.5mmol/L 铜盐和 12.5mmol/L 胺盐混合的水溶液中，控制温度为 65℃，保持 10h 后取出，用去离子水淋洗三次，然后在 60℃ 条件下进行干燥，即在玻璃基板的表面得到一层均匀的黑色产品；

所述的铜盐为硝酸铜；

所述的胺盐为六次甲基四胺。

[0033] 上述所得的黑色产品经 Panalytical X-pert PRO 型 X 射线衍射仪（荷兰）测定为 CuO，经日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行扫描所得的 SEM 图如图 10 所示，从图 10 中可以看出成形的 CuO 纳米片，边长为 1-5 μm ，厚度为 50-100nm。

[0034] 综上所述，本发明的一种 CuO 纳米片，其表面光滑、尺寸分布相对较窄，其边长为 0.5-10 μm ，厚度为 50-200nm。

[0035] 以上所述仅是本发明的实施方式的举例，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明技术原理的前提下，还可以做出若干改进和变型，这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。

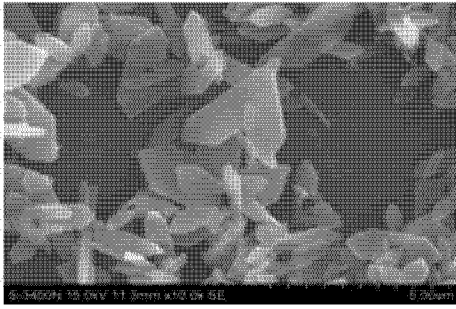


图 1

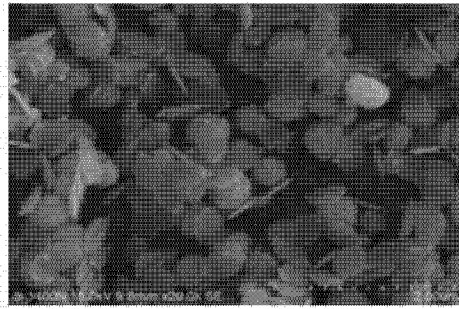


图 2

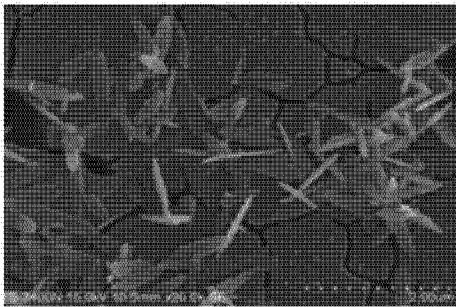


图 3

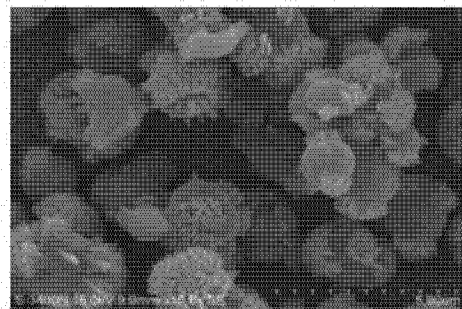


图 4



图 5

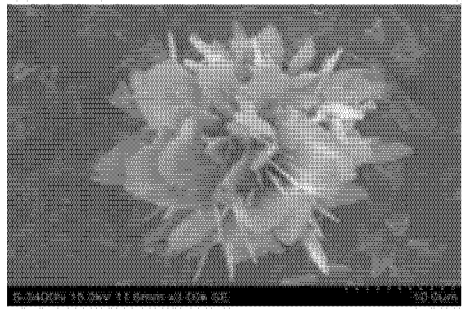


图 6

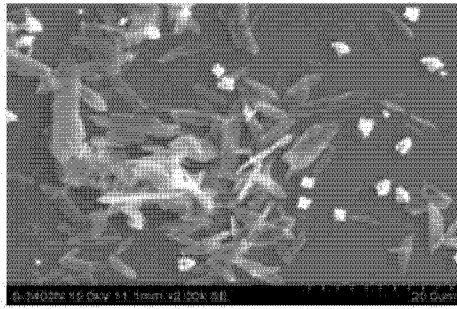


图 7

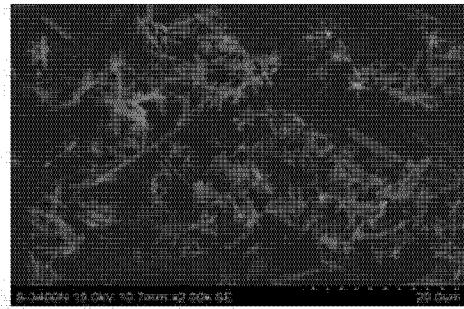


图 8

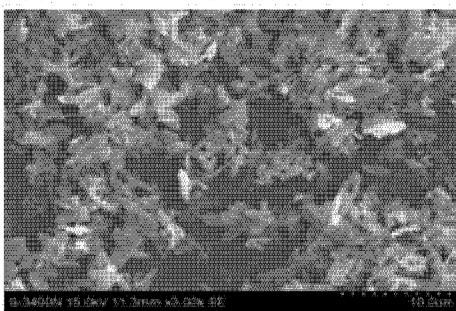


图 9

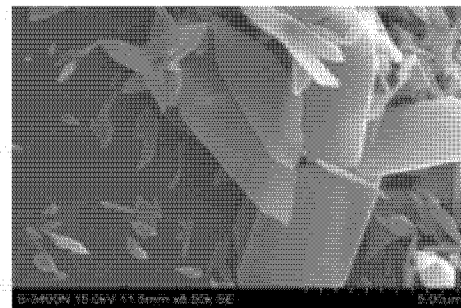


图 10