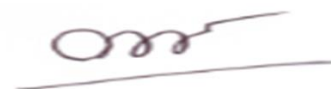


На правах рукописи

A handwritten signature in dark ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end, positioned below the text 'На правах рукописи'.

Чжо Аунг Хеин

ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ТРУБЧАТЫХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ МЕДИ И
НИКЕЛЯ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Курск – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Юго-Западный государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Пугачевский Максим Александрович

Официальные оппоненты: **Панина Лариса Владимировна**
доктор физико-математических наук,
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС» (г.
Москва), профессор кафедры технологии
материалов электроники

Емельянов Никита Александрович
кандидат физико-математических наук,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Курский государственный
университет" (г. Курск), доцент кафедры физики
и нанотехнологий

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное научное учреждение
Белгородский государственный национальный
исследовательский университет (НИУ «БелГУ»),
г. Белгород

Защита состоится “10” декабря 2020 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета и на сайте Юго-Западного государственного университета www.swsu.ru

Автореферат разослан “ 02 ” ноября 2020 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.105.04
к.ф.-м.н., доцент



Кочура А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В последнее время значительно увеличился интерес исследователей к разработке новых методов получения наноструктур оксидов меди и никеля, что обусловлено их особыми физико-химическими свойствами. Так, CuO может обладать высокой теплопроводностью, отличительными фотоэлектрическими и магнитными свойствами, температурной стабильностью, высокой сенсibiliзацией к химическим и биологическим соединениям, фотокаталитическими и антимикробными свойствами [1]. NiO известен своей высокой удельной емкостью, которая теоретически может достигать 2573 Ф/г, высокой химической и тепловой стабильностью, хорошей электропроводностью, а также магнитными и оптическими характеристиками [2]. Благодаря своим свойствам CuO и NiO находят применение в различных областях: от электросенсорики до пирокатализа. Так, одномерные и двумерные структуры CuO и NiO могут быть использованы при изготовлении полупроводниковых элементов, микро-суперконденсаторов, солнечных элементов, электрохромных покрытий, химических сенсоров и очистителей химических загрязнений [3]. Наночастицы и трубчатые наноструктуры оксидов меди и никеля применяют в качестве катализаторов различных процессов окисления, включая сжигание органических соединений.

В данной работе для получения одномерных структур CuO (II) и NiO (II) использовали электрохимический метод синтеза оксидов меди и никеля на многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ, MWCNT). Оксидные слои имели хороший коэффициент адгезии к функционализированным МУНТ (f-МУНТ) как в результате роста, так и в процессе диспергирования порошков на их основе в жидкой дисперсионной среде, что позволило получить и характеризовать наноструктуры CuO и NiO, синтезированные данным методом.

Существующий уровень разработанности темы исследования. Существующие многочисленные способы получения трубчатых наноструктур оксида меди (II) и никеля (II) основаны, как правило, на химических и пирокаталитических методах. В этой связи электрохимический синтез позволяет создавать медные и никелевые структуры на углеродных нанотрубках, нисколько не снижая уровня уникальности их каталитических и физических свойств, при этом существенно превосходя аналоги по целому ряду характеристик [4]. Это относит электрохимический синтез трубчатых наноструктур оксида меди (II) и никеля (II) к актуальной проблеме создания

новых материалов, способных, в частности, служить в качестве эффективных катализаторов различных окислительных процессов.

Цель диссертационной работы. Целью работы является создание электрохимическим методом на поверхности углеродных нанотрубок трубчатых наноструктур оксидов меди и никеля, комплексные экспериментальные исследования и изучение фотокаталитических свойств полученных нанотрубчатых оксидов.

Объект исследования – трубчатые наноструктуры CuO и NiO.

Предмет исследования – гранулометрические, структурные, элементные и фазовые характеристики нанотрубчатых оксидных соединений меди и никеля, синтезированных электрохимическим методом на поверхности углеродных нанотрубок.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести аналитический обзор исследований в области электрохимического синтеза нанокompозитов на поверхности углеродных трубок.
2. Синтезировать на поверхности углеродных трубок (f-МУНТ) оксидные фазы меди и никеля и получить трубчатые структуры CuO и NiO путем термической обработки.
3. Провести гранулометрический анализ синтезированных нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ до и после термической обработки.
4. Установить качественный и количественный элементный состав образцов до и после термической обработки.
5. Провести химический и фазовый анализ синтезированных образцов до и после термической обработки.
6. Исследовать оптические свойства полученных образцов.
7. Изучить фотокаталитические свойства синтезированных нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ до и после термической обработки с целью их возможного практического применения.

Методология и методы исследования. Для достижения поставленной цели и решения указанных задач были применены следующие методы: ИК-Фурье спектроскопия (ИК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), рамановская микроспектрометрия (комбинационное рассеяние света – КРС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифрактометрия (ЭД), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ).

Научная новизна работы:

1. Комплексные структурные, элементные и фазовые исследования нанокompозитов оксидов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ, полученных путем электрохимического синтеза на поверхности углеродных нанотрубок в форме медных и никелевых структур, позволили определить пороговые температуры отжига нанотрубчатых CuO и NiO, составивших для Cu – 500 °С и для Ni – 600 °С, обусловленные выжиганием углеродных каркасов из нанотрубок с образованием полых стержневых оксидных структур меди и никеля.

2. По краю оптического поглощения установлена ширина запрещенной зоны нанокompозитов для CuO/f-МУНТ – 1.67эВ и для NiO/f-МУНТ – 4.02 эВ, значения которых путем термического отжига нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ за счет батохромного сдвига оптического края поглощения снижается для CuO до 1.65 эВ и для NiO до 3.94 эВ, что определяет их фотокаталитическую активность выше значений эталонных порошков CuO и NiO.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты наноинструментальных исследований наноструктур, возникающих при электрохимическом синтезе на поверхности функционализированных углеродных нанотрубок, подтверждающие формирование нанотрубчатых оксидов меди (II) и никеля (II).

2. Нанотрубчатые структуры CuO и NiO, формируемые при термическом отжиге нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ.

3. Высокая фотокаталитическая активность синтезированных трубчатых наноструктуры CuO и NiO.

Теоретическая значимость работы. Проведен комплексный анализ гранулометрии, структуры и фазового состава соединений меди и никеля, полученных электрохимическим синтезом на поверхности углеродных нанотрубок (f-МУНТ).

Практическая значимость работы. Разработан метод получения нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ путем электрохимического синтеза медных и никелевых структур на поверхности углеродных нанотрубок.

Предложен и апробирован способ получения трубчатых наноструктур CuO и NiO посредством термического отжига нанокompозитов оксид меди(II) и никеля (II) / f- МУНТ при 500 °С и 600 °С соответственно.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов работы обеспечена проведением комплексных исследований трубчатых наноструктур современными взаимодополняющими наноинструментальными методами (ПЭМ, СЭМ, РФА, КРС, ИК, СХПЭЭ), воспроизводимостью результатов, а также согласованностью экспериментальных результатов с теоретическими расчетами и литературными данными.

Апробация и внедрение результатов работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование, Материалы XVI региональной научной конференции», Хабаровск, 2018; 3-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых, Молодежь и наука: шаг к успеху, Курск, 2019; X Всероссийская научно-практическая конференция «Нанотехнологии: образование, наука, инновации», Курск, 2019; International Conference on Applied Physics, Power and Material Science, India, 2019; The Second International Conference on Physics, Mathematics and Statistics, China, 2019.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 10 публикациях общим объемом 4.25 п.л., авторский объем 0.97 п.л., в том числе – в четырех статьях в рецензируемых научных журналах (2 – Scopus, 2 – Перечень ВАК и 2 – патенты), в трех материалах и тезисах конференций.

Личный вклад автора. Автором были разработаны методики стабилизации и функционализации многостенных и одностенных углеродных нанотрубок; проведены все наноразмерные исследования созданных коллоидных систем, микро- и наноструктур, возникающих при испарении капли в свободном состоянии и в процессе их структурирования в постоянном электрическом поле; проведен систематизированный анализ полученных экспериментальных данных, по результатам которых с участием научного руководителя были обсуждены и подготовлены материалы для опубликования в открытой печати. Основные результаты диссертации получены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из списка сокращений и обозначений, введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 131 страница, включая 75 рисунков и 8 таблиц. Список цитируемой литературы включает 144 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение соответствует требованиям, в нём обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены задачи исследования, отражена степень разработанности темы диссертации, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

Первая глава содержит анализ литературы, посвященной вопросам получения и исследования свойств трубчатых наноструктур на основе оксидов меди и никеля. Приводятся данные по атомному и электронному строению CuO и NiO. Оксид меди (II) является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны, лежащей в пределах 1.0÷1.9 эВ. Полупроводниковые свойства CuO представлены низкой подвижностью носителей заряда, дырочным типом термо-ЭДС и электронной энергией активации в диапазоне 0.12÷0.16 эВ. Оксид никеля – полупроводник *p*-типа с большой шириной запрещенной зоны (3.8÷4.6 эВ), обладающий гексагональной структурой с параметрами $a = 2.95 \text{ \AA}$; $c = 7.23 \text{ \AA}$.

Для получения трубчатых наноструктур оксидов меди и никеля могут быть использованы такие методы, как химический и электрохимический синтез, реактивное напыление, биологические и другие методы [5]. Отмечено, что наиболее контролируемым и эффективным способом может служить электрохимический синтез (ЭХС) оксидных фаз меди и никеля на поверхности углеродных нанотрубок. Поскольку среди углеродных нанотрубок выделяют одностенные и многостенные, наиболее оптимальным вариантом для формирования новых наноструктурированных материалов являются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), как обладающие повышенной физико-химической устойчивостью. Также в первой главе показано, что трубчатые наноструктуры CuO и NiO характеризуются уникальными физико-химическими свойствами. В связи с этим делается вывод, что задача получения ЭХС как нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ, так и трубчатых наноструктур CuO и NiO на их основе, а также изучение их строения и физико-химических свойств, является, действительно, актуальной.

Вторая глава содержит методику получения как нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ, так и трубчатых наноструктур CuO и NiO на их основе. В работе были использованы МУНТ (производство Nanosyl, Бельгия), предварительно функционализированные ультразвуковым диспергированием в коллоидном растворе в соответствии с [6]. Функционализация характеризовалась появлением функциональных групп – OH, –CHO, –COOH на поверхности углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки представляли собой нитевидные наноструктуры с поперечным размером 10÷15 нм и толщиной стенки 3 нм. Дефекты на поверхности f-МУНТ могли выступать в качестве центров зародышеобразования для кристаллизации оксидов металла.

Наноконпозиты CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ были получены с помощью электрохимического синтеза, а последующий термический отжиг синтезированных наноконпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ приводил к образованию трубчатых наноструктур CuO и NiO (рис. 1).

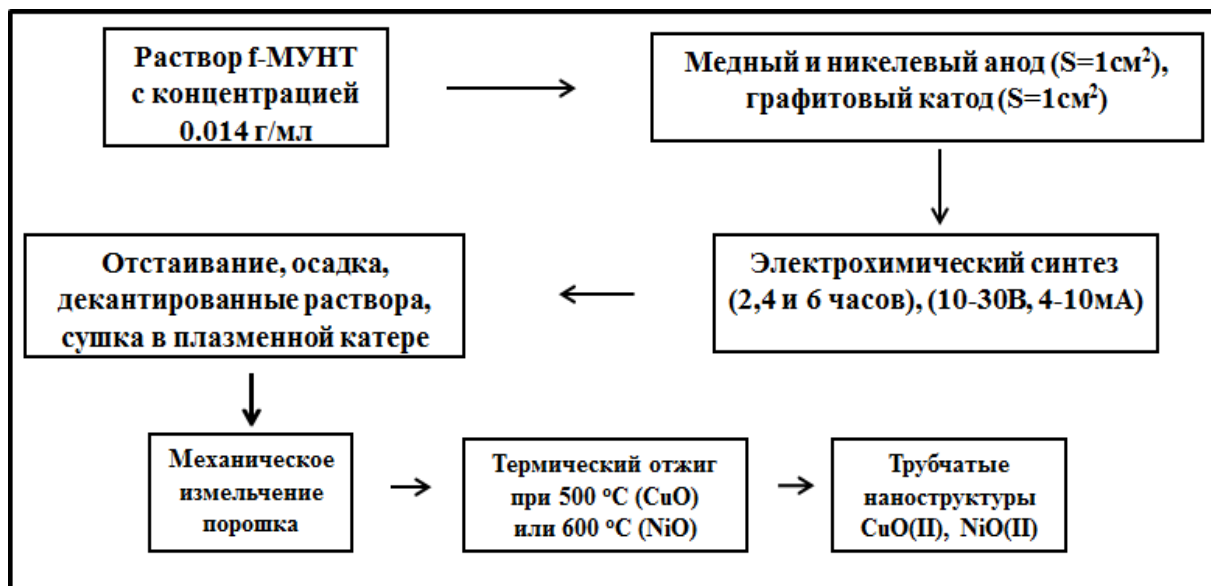


Рисунок 1 – Схематическое изображение процессов получения трубчатых наноструктур оксида меди и никеля электрохимическим синтезом

Источником ионов металла служил металлический положительный электрод из чистой меди или никеля (рис. 2). В коллоидном растворе между ним и вторым электродом из графита протекал ток в течение всего времени электрохимического осаждения трубчатых наноструктур оксида меди (II) с удельной поверхностью и толщиной, задаваемыми величиной тока и длительностью процесса. Порошок трубчатых наночастиц оксида меди (II), повторяющий исходную форму наноструктур f-МУНТ, получался после отжига на воздухе при температуре до 500 °C (для CuO) и 600 °C (для NiO), при котором происходило испарение воды и сгорание f-МУНТ.

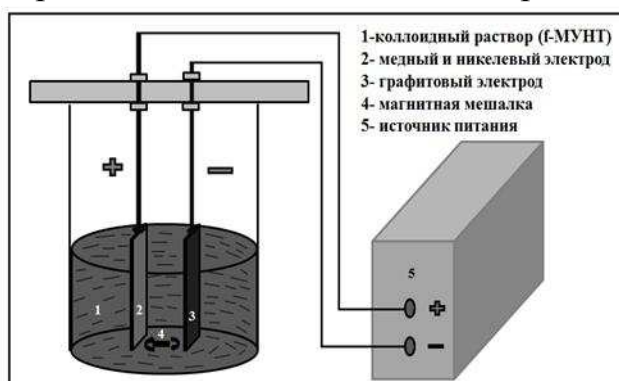


Рисунок 2 – Схематическое изображение ЭХС оксидов меди и никеля.

На способ получения трубчатых наноструктур CuO и NiO было получено два патента. Разработанный способ включал в себя: 1) подготовку путем ультразвукового перемешивания стабильно существующего в течение всего электрохимического процесса водного коллоидного раствора из f-МУНТ; 2) ванну с полученным коллоидным раствором и двумя электродами: медным (положительный) и графитовым (отрицательный), располагаемыми строго параллельно; 3) источник постоянного напряжения, подключаемый к

электродам в соответствии с требуемой полярностью; 4) величина тока и длительность процесса его протекания через стабилизированный коллоидный раствор f-МУНТ определяют внешний диаметр и толщину трубчатых структур (II) на поверхности f-МУНТ; 5) после отключения источника отстаивание раствора осадок декантируется и сушится, представляя f-МУНТ покрытым слоем CuO; 6) отжиг высушенного осадка при температуре $500 \div 600$ °С.

Характеризация синтезированных трубчатых наноструктур производилась комплексом наноаналитического инструментария, включающего: просвечивающую электронную микроскопию с спектроскопией характеристических потерь энергии электронов, атомно-силовую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ с термическим нагревом, спектроскопию комбинационного рассеяния и др.

Третья глава содержит результаты собственных исследований гранулометрии, морфологии, строения и фазового состава синтезированных нанокомпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ и отожженных трубчатых наноструктур CuO и NiO на их основе.

Согласно результатам СЭМ и ПЭМ, синтезированные нанокомпозиты состоят как из глобулярной части, так и из нитевидных структур. Размер глобул варьируется в пределах от 10 до 50 нм, в то время как нитевидные структуры имеют размеры в поперечном срезе от 10 до 20 нм, а в длину могут достигать микронных размеров. На рисунках 3 и 4 представлены изображения электронной микроскопии нанокомпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ до и после термической обработки соответственно.

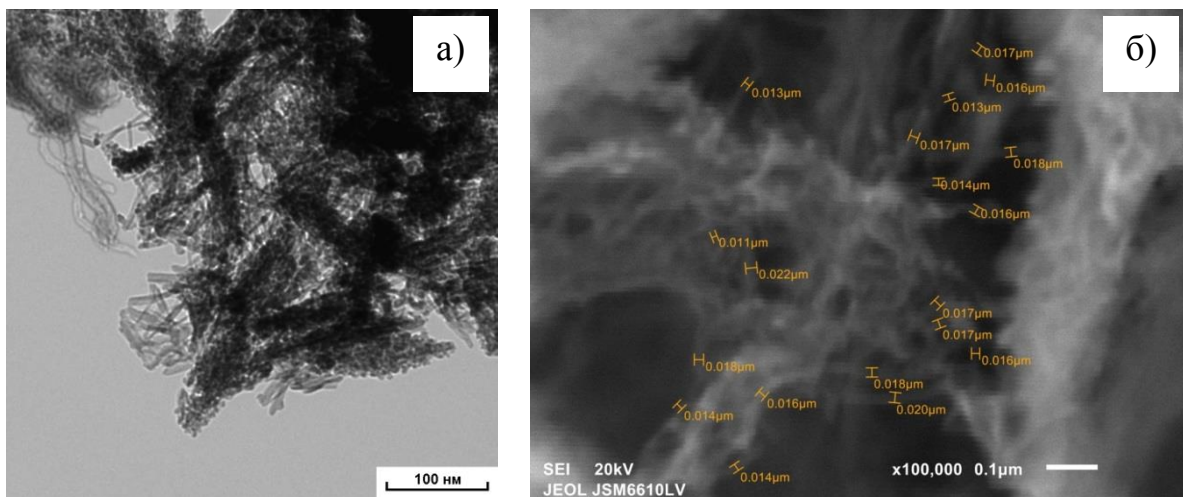


Рисунок 3 – Электронные изображения нанокомпозитов CuO/f-МУНТ до (а) и после (б) термической обработки при 500 °С в течение 4 ч

Гранулометрический анализ свидетельствует о достаточно узком распределении размеров нитевидных структур в поперечном сечении до электрохимического синтеза и более широком распределении после синтеза (рис. 5, а и б). Средний поперечный размер для f-МУНТ составил 14 нм, в то

время как для нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ он был составил 28 нм и 23 нм, соответственно. В результате комплексных исследований было установлено, что в процессе электрохимического синтеза на поверхности функционализированных углеродных трубок осаждается неравномерный слой оксидной фазы, толщина которого может достигать 5÷10 нм в случае CuO и 3÷5 нм для NiO. При этом, форма и размер f-МУНТ в процессе синтеза не изменяются.

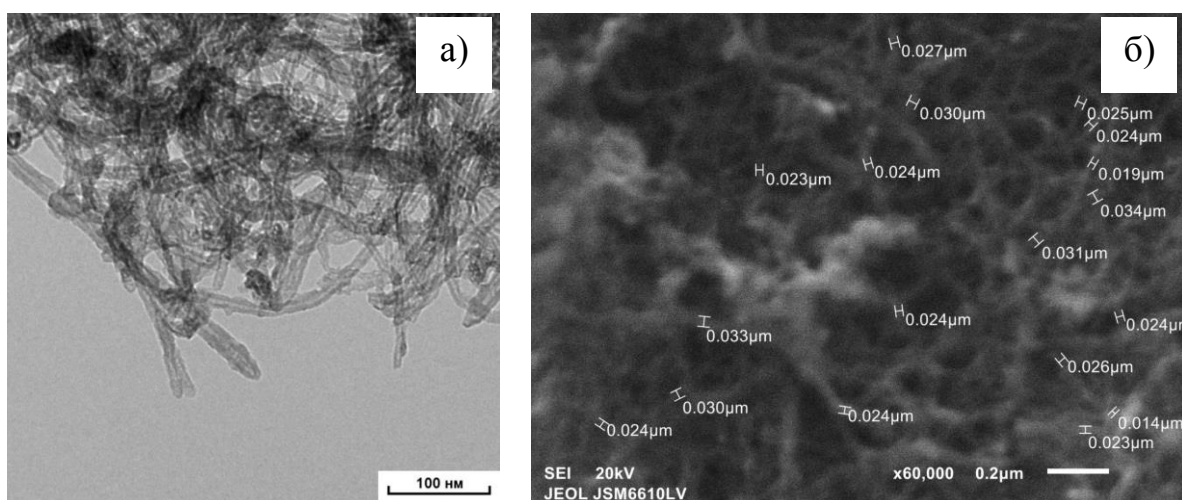


Рисунок 4. – Электронные изображения нанокompозитов NiO/f-МУНТ до (а) и после (б) термической обработки при 600 °С в течение 4 ч

После термической обработки форма и размеры синтезированных нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ значительно изменялись. Синтезированные образцы подвергались термическому отжигу в высокотемпературной приставке-нагревателе рентгеновского дифрактометра при температуре 500 °С для CuO и 600 °С для NiO в течение 2 ч, 4 ч, 6 ч и 8 ч. Исследования показали, что термический отжиг для CuO при 500 °С, а для NiO при 600 °С уже после 4 ч приводит к полному сторанию углеродных нанотрубок и формированию трубчатых структур из оксидов меди и никеля. Данный факт доказывается исследованиями химического и фазового состава нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ до и после термической обработки. Поперечный размер нанокompозитов после отжига изменяется незначительно (рис. 5, в и г), однако, наблюдается уширение размерного распределения.

После отжига в течение 6 часов и дольше происходит трансформация трубчатых структур в глобулярные с последующей их агрегацией друг с другом. Конечный размер агрегатов может быть субмикронным. При длительном нагреве (≥ 8 ч) агрегаты приобретают ограниченные кубические формы.

Согласно результатам СХПЭЭ и ЭДС, в синтезированных нанокompозитах CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ присутствуют элементы углерода, кислорода и металла (CuO и NiO).

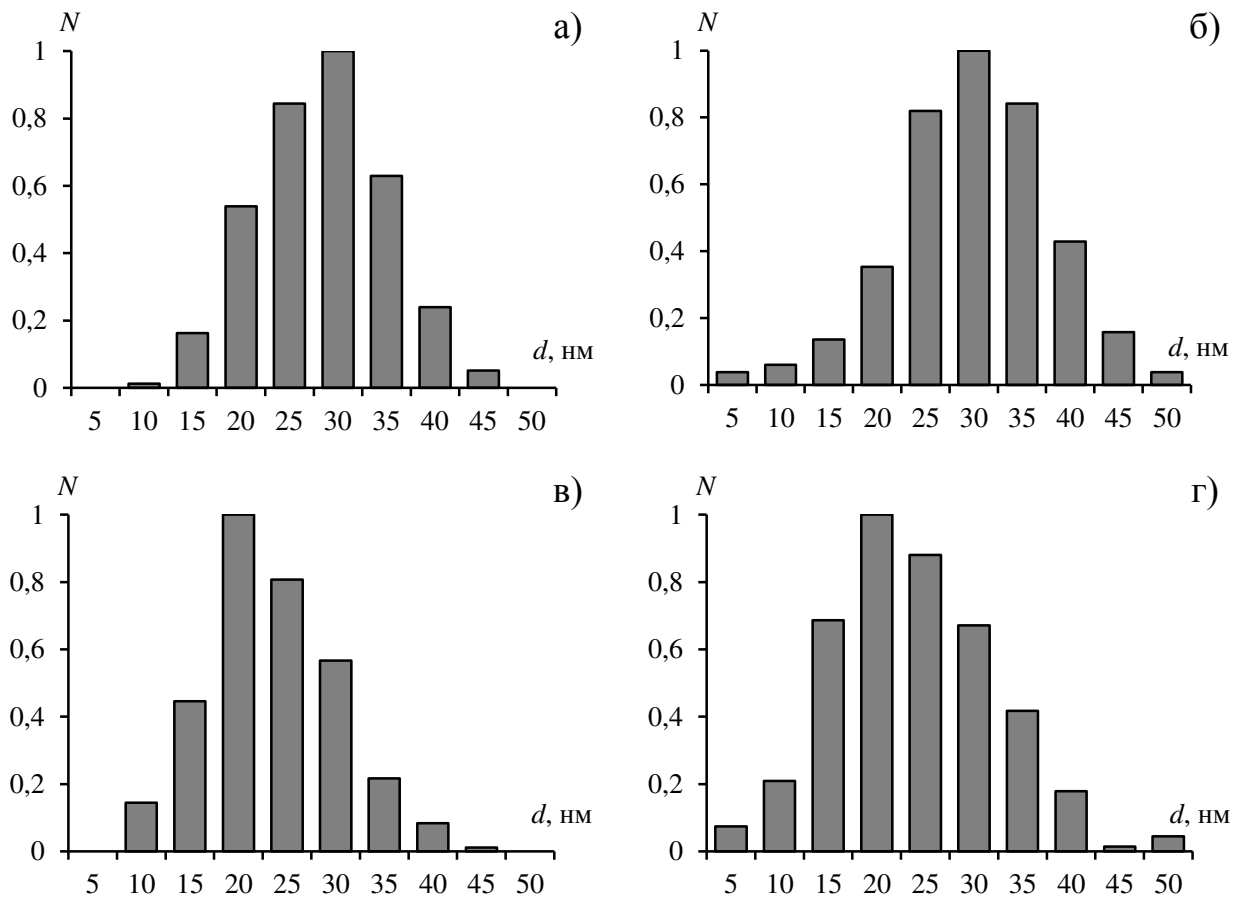


Рисунок 5 – Гранулометрический анализ нанокompозитов CuO/f-МУНТ (а, б) и NiO/f-МУНТ (в, г) до (а, в) и после (б, г) термического отжига

После термического отжига пик характеристических потерь на краю поглощения С-К значительно снижается, в то время как интенсивности краев поглощения О-К, Cu-L_{2,3}, а также Ni-L_{2,3} увеличиваются. Полученный результат объясняется тем, что температурная обработка нанокompозитов приводит к термическому сжиганию углеродных трубок и, как следствие, к значительному снижению пика С-К, в то время как увеличение пиков О-К и Cu-L_{2,3} может происходить за счет роста и повышения кристалличности оксидных фаз CuO и NiO, соответственно.

Результаты РФА (рис. 6) и ЭД (рис. 7) свидетельствует о формировании в процессе ЭХС на поверхности f-МУНТ низкокristаллических фаз оксидов меди (II) и никеля (II).

По дифракционным максимумам на основании уравнения Шерера были оценены размеры областей когерентного рассеяния:

$$D = \frac{k\lambda}{\delta \cos \theta} \quad (1)$$

где k – постоянная; δ – ширина дифракционных максимумов на уровне половины амплитуды; θ – брегговский угол рассеяния; λ – постоянная излучения, равная 0.154 нм для Cu на линии K_{α} . Согласно

оценкам, размер D для нанокompозитов CuO/f-МУНТ составил 25 нм, для NiO/f-МУНТ – 23 нм.

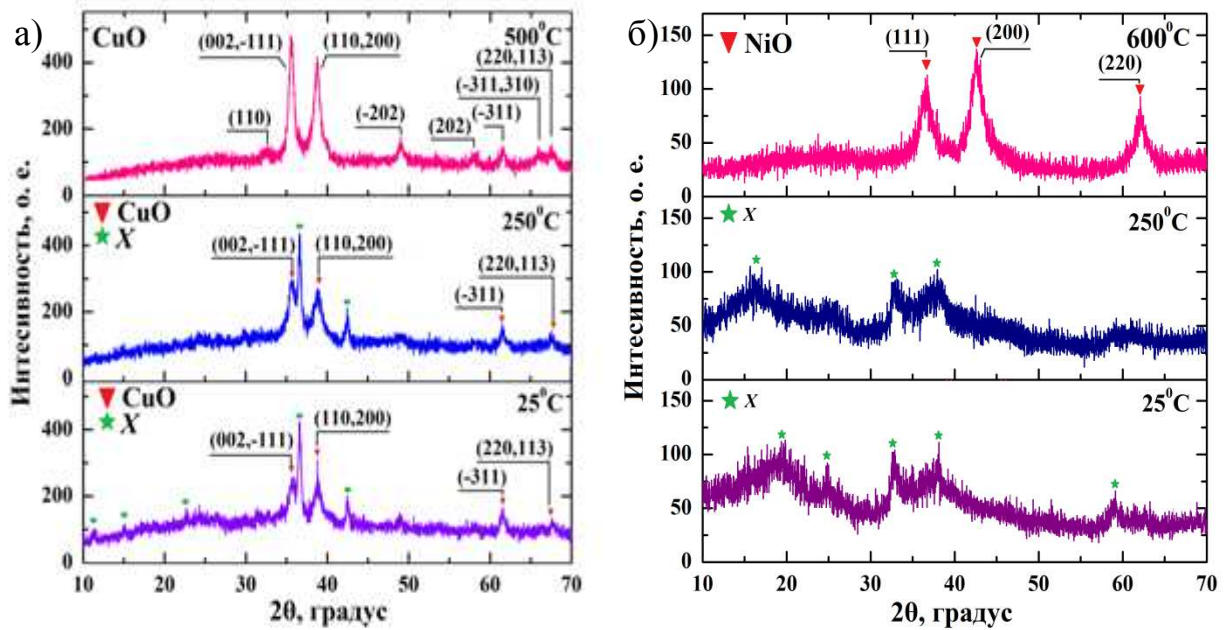


Рисунок 6 – Рентгеновские дифрактограммы от нанокompозитов CuO/f-МУНТ (а) и NiO/f-МУНТ (б) до и после отжига: ▲ – фаза f-МУНТ; ▼ – фаза оксидов меди (II) и никеля (II)

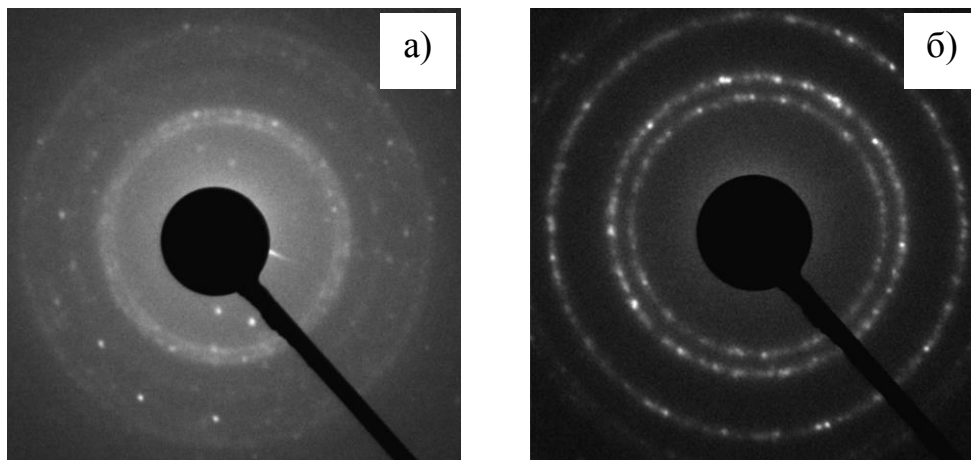


Рисунок 7 – Электронограммы от отожженных трубчатых наноструктур CuO (а) и NiO (б)

В спектрах КРС в образцах CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ (до отжига) были обнаружены линии $D = 1336 \div 1353 \text{ cm}^{-1}$ («дефектная мода» с симметрией A -типа) и $G = 1567 \div 1600 \text{ cm}^{-1}$ (тангенциальные колебания) с характерным для МУНТ распределением интенсивности ($I_D > I_G$) (рис. 8). Отношение $I_D/I_G \approx 1.6$, что свидетельствует о значительной дефектности f-МУНТ. После отжига при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ линии D и G пропадают, что свидетельствует о сгорании f-МУНТ. Другая информативная часть спектра в области до 600 cm^{-1} , показывает пики при $\approx 220 - 350 \text{ cm}^{-1}$ и при 550 cm^{-1} , которые в целом термоустойчивы в исследованном диапазоне (первая структура несколько сужается).

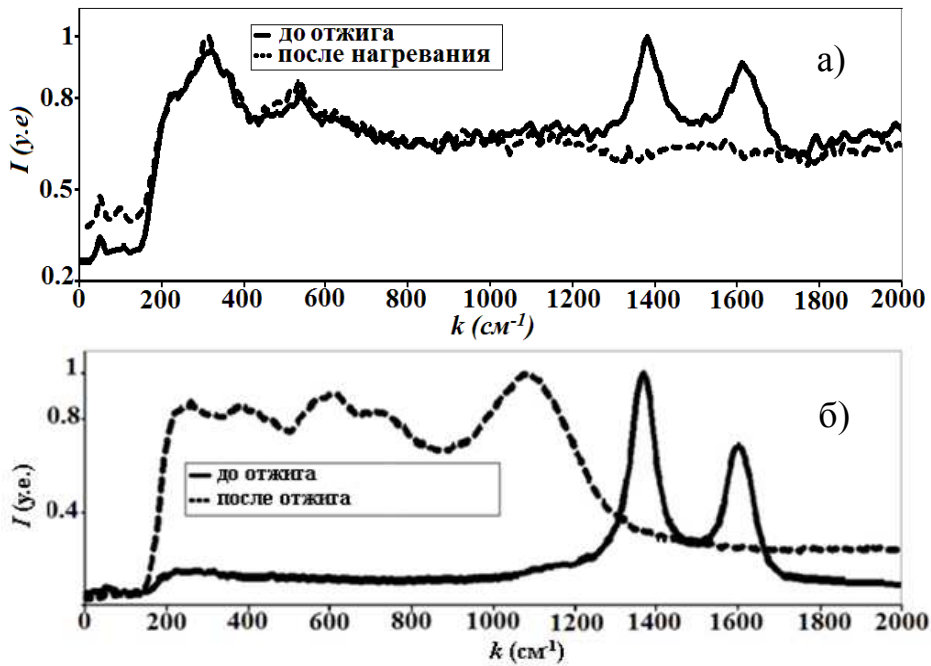


Рисунок 8 – Результаты КРС для нанокompозитов CuO/f-МУНТ (а) и NiO/f-МУНТ (б) до и после отжига

CuO принадлежит к пространственной группе C_{2h}^6 , с двумя молекулами в примитивной ячейке. Имеются девять центральнозонных фононных мод с симметриями $4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$, только три моды $A_g + 2B_g$ проявляются в области КРС, и они обусловлены колебаниями атомов кислорода. Для монокристаллического и порошкового оксида эти моды видны при 298, 345 и при 632 cm^{-1} . В то же время для нанокристаллических структур CuO положения пиков смещаются с существенным уширением, например [7], в 288, 330 и 621 cm^{-1} для образца с размером округлых зерен около 10 нм. Такие изменения объясняются дефектностью кристаллической структуры, которая увеличивается с уменьшением размеров кристаллов. Схожие результаты КРС получены для нанокompозитов NiO/f-МУНТ.

Согласно РФА, ЭД и КРС, термический отжиг приводил к сгоранию углеродных нанотрубок, а также к кристаллизации медных и никелевых структур. О сжигании углеродных нанотрубок свидетельствует также исчезновение характеристических линий D (1336 ÷ 1353 cm^{-1}) и G (1567 ÷ 1600 cm^{-1}) на спектрах комбинационного рассеяния (рис. 8). В то время как для NiO существуют одно- и двухфононные моды в области 200 ÷ 1100 cm^{-1} [8].

Совместный анализ результатов РЭМ, РФА и КРС позволяет сделать вывод о том, что малая концентрация молекул оксидов и ионов переходного металла, связанная с их медленным растворением с поверхности медного анода, приводит к равномерной кристаллизации оксидных слоев на поверхности наноструктур f-МУНТ. При этом комплексный анализ свидетельствует о существенной дефектности как синтезированных нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ, так и трубчатых наноструктур

CuO и NiO (после отжига) по сравнению с объемными кристаллическими оксидами. Таким образом, в обоих случаях можно говорить о получении нового наноструктурированного материала.

Четвёртая глава посвящена исследованию оптических и фотокаталитических свойств нанокомпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ и отожженных трубчатых наноструктур CuO и NiO на их основе. Для характеристики электронной структуры, определения края оптического поглощения и ширины запрещенной зоны были изучены оптические свойства образцов, в частности, спектры оптического поглощения нанокомпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ до и после термического отжига (рис. 9).

Коэффициент поглощения в данном случае определялся формулой:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^4}{2T^2} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^4}{2T^2} + R^2 \right)} \right], \quad (2)$$

где d – толщина объекта, T и R – значения пропускания и отражения в области поглощения на соответствующей длине волны.

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g):

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0(h\nu - E_g)^n, \quad (3)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона (эВ), α_0 – характеристический параметр, не зависящий от энергии фотона для соответствующих переходов, а n – характеристический показатель.

На спектрах отчетливо выявлялся край оптического поглощения, по которому была определена ширина запрещенной зоны. Так, для нанокомпозитов CuO/f-МУНТ без термической обработки ширина запрещенной зоны E_g составляла 1.67 эВ, что согласовалось с литературными данными [1]. Кроме того, в области 1.55 ÷ 1.65 эВ наблюдались пики оптического поглощения, которые могут быть связаны с углеродной фазой и дефектами оксидной структуры. После термической обработки нанокомпозитов CuO/f-МУНТ, согласно исследованиям, происходит батохромный сдвиг края оптического поглощения, что приводит к снижению E_g до 1.65 эВ. Для NiO/f-МУНТ ширина запрещенной зоны составляла 4.02 эВ. После термического отжига, также как и в случае CuO/f-

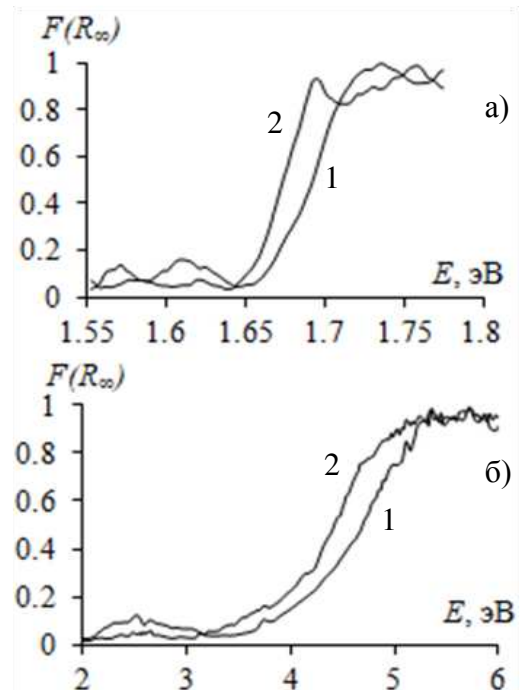


Рисунок 9 – Оптический спектр поглощения полученных композитов CuO/f-МУНТ (а) и NiO/f-МУНТ (б) до (1) и после отжига (2)

МУНТ, E_g уменьшалась до 3.94 эВ.

В диссертационной работе химические свойства трубчатых наноструктур CuO и NiO изучались на примере исследования их фотокаталитической активности в реакции разложения органического красителя метиленового синего под действием ультрафиолетового света.

Эксперименты проводили в соответствии с международным стандартом ISO 10678:2010 [9]. Результаты исследований показали,

что синтезированные наноконпозиты CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ, а также отожженные трубчатые наноструктуры CuO и NiO, обладают хорошими фотокаталитическими свойствами (рис. 10). Было установлено, что фотокаталитическая активность синтезированных наноконпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ выше эталонных нанопорошков CuO и NiO, соответственно, при этом наилучшие каталитические свойства наблюдаются у наноконпозитов CuO/f-МУНТ, не подвергнутых термической обработки. После отжига в печи каталитическая активность трубчатых наноструктур CuO и NiO снижается.

Объясняя полученные результаты можно отметить следующее: согласно данным оптической спектроскопии, в наноконпозитах CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ наблюдается области оптического поглощения: на $1.55 \div 1.65$ эВ – связанные, по всей видимости, с углеродной фазой и дефектами оксидной структуры, и 1.6 эВ (4.0 эВ) – край оптического поглощения оксидов CuO (NiO). То есть процесс генерации электрон-дырочных пар в наноконпозитах CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ за счет присутствия УНТ может протекать более эффективно, чем в трубчатых наноструктурах CuO и NiO. С другой стороны, интерфейс двух фаз CuO-f-МУНТ (NiO -f-МУНТ) всегда порождает большое число структурных дефектов, формирующих зарядовые ловушки, что увеличивает продолжительность жизни генерированных носителей зарядов. Эти факторы могут обуславливать высокую фотокаталитическую активность наноконпозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ.

Во-вторых, термический отжиг в печи приводит к сгоранию УНТ и увеличению толщины образуемых трубчатых структур CuO и NiO, что приводит к снижению их удельной поверхности. Также в процессе отжига происходит батохромный сдвиг оптического края поглощения и снижение ширины запрещенной зоны до 1.65 эВ (для CuO) и до 3.94 эВ (для NiO), что лежит в качественном согласии с размерным изменением E_g по формуле Брюса [10]:

$$\Delta E = E_{bulk} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R'} \quad (4)$$

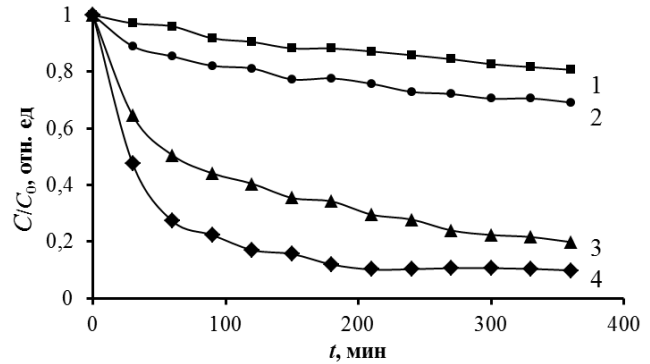


Рисунок 10 – Фотокаталитические свойства: (1) без катализатора; (2) эталон; (3) отожженный CuO; (4) CuO/f-МУНТ

где E_{bulk} – ширина запрещенной зоны массивного материала (для CuO – 1.6 эВ); m_e и m_h – соответственно эффективная масса электрона и дырка со значением $0.4 m_0$ и $9.7 m_0$ (m_0 – масса покоя электронов); ϵ_0 – электрическая проницаемость; ϵ_r – диэлектрическая проницаемость (10^4 для CuO); R – линейный размер наноструктуры.

Кроме того, за счет увеличения кристалличности оксидных фаз снижается число структурных дефектов и локализованных на них зарядовых ловушек. Данные факторы могут приводить к снижению фотокаталитической активности трубчатых наноструктур CuO и NiO по сравнению с активностью нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ.

Наконец, согласно экспериментальным данным, фотокаталитическая активность полученных трубчатых наноструктур CuO и NiO остается выше использованных для сравнения эталонных промышленных нанопорошков, что свидетельствует о высокой эффективности синтезированных наноструктур CuO и NiO как фотокатализаторов.

Основные результаты и выводы:

1. В процессе электрохимического синтеза нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ на поверхности функционализированных углеродных нанотрубок формируются оксидные фазы меди (II) и никеля (II).

2. Термический отжиг при 500 °С (для CuO) и 600 °С (для NiO) приводит к сжиганию углеродных трубок и формированию трубчатых наноструктур CuO и NiO.

3. Средний поперечный размер синтезированных нанокompозитов CuO/f-МУНТ составляет 30 нм. После термической обработки поперечный размер отожженных трубчатых наноструктур CuO и NiO незначительно увеличивается.

4. Ширина запрещенной зоны нанокompозитов CuO/f-МУНТ составляет 1.67 эВ, а нанокompозитов NiO/f-МУНТ – 4.02 эВ. Термический отжиг нанокompозитов CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ приводит к батохромному сдвигу оптического края поглощения и снижению ширины запрещенной зоны до 1.65 эВ (для CuO) и до 3.94 эВ (для NiO).

5. Синтезированные нанокompозиты CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ, а также отожженные трубчатые наноструктуры CuO и NiO обладают высокой фотокаталитической активностью.

6. Термический отжиг приводит к незначительному снижению фотокаталитической активности трубчатых наноструктур CuO и NiO по сравнению с нанокompозитами CuO/f-МУНТ и NiO/f-МУНТ.

Список цитируемой литературы

1. Paul, D. Synthesis, Characterization and a comparative antibacterial study of CuO, NiO and CuO-NiO mixed metal oxide / D. Paul, S. Neogi // Materials Research Express . – 2019. – Vol. 6, No. 5. – P. 055004-1 – 055004-16.

2. Sani, G.D. Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review / G.D. Sani, A. Yakubu, S. Yakubu // International Journal of Engineering Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, No. 4. – P. 461-467.

3. Navaei, D.T. Synthesis, characterization, and application of nickel oxide/CNT nanocomposites to remove Pb²⁺ from aqueous solution / D.T. Navaei, K. Zare, F. Taleshi, M. Yousefi // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2017. – Vol. 7, No.3. – P. 273-281.

4. Gai, G. Facile electrospinning fabrication of nickel oxide nanotubes and their photocatalytic properties / G. Gai, L. Wang, L. Zhao, F. Bi, S. Xiao, G. Zhao, S. Zou // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28, No.10. – P. 7271-7276.

5. Bonomo, M. Synthesis and characterization of NiO nanostructures : a review / M. Bonomo // Journal of Nanoparticle Research – 2018. – Vol. 20, No.222. – P. 1-26.

6. Mgheer, T. A. Oxidation of multi-walled carbon nanotubes in acidic and basic Piranha mixture / T.A. Mgheer, F.H. Abdulrazzak // Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology. – 2016. – Vol. 2, No.4. – P. 155-158.

7. Goldstein, H.F. Raman study of CuO single crystals / H.F. Goldstein, D. Kim, P.Y. Yu, L.C. Bourne, J.P. Chaminade, L. Nganga // Physical Review B. – 1990. – Vol. 41, No.10. – P. 7192-7194.

8. Mironova-Ulmane, N. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO / N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs // Journal of Physics: Conference Series. – 2007. – Vol. 93, No.1. – P. 012039-1 – 012039-6.

9. Scuderi, V. Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires / V. Scuderi, G. Amiard, S. Boninelli, S. Scalese, M. Miritello, P.M. Sberna, G. Impellizzeri, V. Privitera // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2016. – Vol. 42. – P. 89-93.

10. Virdian, A. The effect of surface morphology in copper oxide nanostructure to photo detector characteristics The effect of surface morphology in copper oxide nanostructure to photo detector characteristics / A. Virdian, C.D. Satrya, E. Nurfani, Y. Darma // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – Vol. 877. – P. 012024-1 – 012024-7.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

(статьи в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК и Scopus):

1. Kuz'Menko, A.P. The electrochemical crystallization of the copper (II) oxide on multi-walled carbon nanotubes / A.P. Kuz'Menko, N.A. Khokhlov, K. Aung Hein, M. Min Than, V.V. Rodionov // Journal of Physics: Conference Series – 2019. – Vol. 1172. – P. 012050-1 – 012050-6.

2. Kuzmenko, A.P. The electrochemical decoration of multi-walled carbon nanotubes with nickel oxide coating / A.P. Kuzmenko, N.A. Khokhlov, K.A. Hein,

M.M. Than, V.V. Rodionov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1324, No.1. – P. 012041-1 – 012041-8.

3. Кузьменко, А.П. Электрохимический синтез наноструктурированного композита оксида меди (II) на многостенных углеродных нанотрубках / А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, А.В. Кочура, В.В. Родионов, М.М. Тан, Ч.А. Хеин, А.А. Гуламов, Ю.А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 94-104.

4. Кузьменко, А.П. Кристаллизация соединений меди на многостенных углеродных нанотрубках в электрохимическом процессе / А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, В.В. Родионов, М.М. Тан, Ч.А. Хеин // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 108-119.

5. Пугачевский, М.А. Формирование наноструктур оксида никеля на поверхности углеродных нанотрубок методом электрохимического синтеза / М.А. Пугачевский, Ч.А. Хеин, М.М. Тан, А.П. Кузьменко // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии. – 2020. – Т. 10, № 2. – С. 56 – 65.

(патенты, оформленные на способ получения):

6. Патент РФ № 2018142536, 03.12.2018 Кузьменко А.П., Хохлов Н.А., Хеин Ч.А., Родионов В.В., Тан М.М. Трубочатые наноструктуры оксида меди (II) и электрохимический способ их получения // Патент России № 2701786. 2018. Бюл. №19.

7. Патент РФ Заявка № 2019134862, 30.10.2019 Кузьменко А.П., Хохлов Н.А., Хеин Ч.А., Родионов В.В., Тан М.М. Трубочатые наноструктуры оксида никеля (II) и электрохимический способ их получения // Патент России № 2019134862. 2019.

(публикации в других изданиях):

8. Кузьменко А. П. Электрохимическая кристаллизация оксида меди (II) на многостенных углеродных нанотрубках / А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, Ч.А. Хеин, М.М. Тан, В.В. Родионов // Молодежь и Наука: Шаг к успеху, Сборник научных статей 3-й Всероссийской научной конференций перспективных разработок молодых ученых. – Курск, 2019. – Т. 4. – С. 221-224.

9. Кузьменко А. П. Электрохимический синтез композита CuO и многостенных углеродных нанотрубок / А.П. Кузьменко, Ч.А. Хеин, Н.А. Хохлов // Физика: Фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы XVI региональной научной конференции. – Хабаровск, 2018. – Т. 4. – С. 185-188.

10. Кузьменко А. П. Электрохимический процесс кристаллизации соединений меди на многостенных углеродных нанотрубках / А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, Ч.А. Хеин, М.М. Тан // Сборник статей X Всероссийской научно-практической конференции «Нанотехнологии: образование, наука, инновации». – Курск, 2018. – С. 139 – 142.

Подписано в печать 20.10.2020 г. Формат 60×84/16. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ__.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94