

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»

На правах рукописи



Ней Вин Аунг

**ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОПЛЕНКИ
ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ МЕДИ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОЧАСТИЦ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент Пугачевский М.А.

Курск – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОКСИДОВ МЕДИ.....	15
1.1 Строение и физико-химические свойства углеродных наноматериалов	15
1.2 Атомная структура и физико-химические свойства оксида меди.....	33
1.3 Формирование и физико-химические свойства композиционных структур C/CuO (УНТ, графен)	42
Выводы по первой главе.....	51
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПЛЕНОК C/CuO.....	53
2.1 Методы получения электрофоретических композиционных структур CNPs/CuO	53
2.2 Спектроскопия Комбинационного Рассеяния	56
2.3 Рентгеновский порошковый дифрактометр	59
2.4 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье.....	64
2.5 Атомно-силовая микроскопия	67
2.6 Сканирующая электронная микроскопия	71
2.7 Оптическая спектрофотометрия	74
2.8 Методы исследования физико-химических свойств композиционных структур CNPs/CuO.....	76
Выводы по второй главе.....	78
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР CNPs/CuO.....	80
3.1 Анализ размеров и морфологии центрифугированных композиционных структур C/CuO до и после электрофоретического синтеза.....	80
3.2 Исследование химического и фазового состава композиционных структур CNPs/CuO до и после электрофоретического синтеза.....	90

3.3 Элементный анализ электрофоретических композиционных структур CNPs/CuO	95
Выводы по третьей главе	98
ГЛАВА 4. СЕНСОРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПЛЕНОК CNPs/CuO	99
4.1 Электрофизические свойства композиционных нанопленок CNPs/CuO.....	99
4.2 Оптические и сенсорные свойства композиционных нанопленок CNPs/CuO в ультрафиолетовом, видимом и ИК-диапазонах.....	104
4.3 Деградация молекулярных газов на воздушном фильтре из композиционных нанопленок CNPs/CuO.....	112
Выводы по четвертой главе	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

УНТ	– углеродные нанотрубки
GO	– оксид графена
ОУНТ	– одностенные углеродные нанотрубки
<i>f</i> -ОУНТ	– функционализированные одностенные углеродные нанотрубки
МУНТ	– многостенные углеродные нанотрубки
<i>f</i> -МУНТ	– функционализированные многостенные углеродные нанотрубки
CNPs	– углеродные наночастицы
<i>n</i> -ОУНТ	– полупроводниковая одностенная углеродная нанотрубка
<i>m</i> -ОУНТ	– металлическая одностенная углеродная нанотрубка
ХОГФ	– химическое осаждение из газовой фазы
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
EDX	– энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ИКС	– инфракрасная спектроскопия
АСМ	– атомно-силовая микроскопия
РФА	– рентгенофазовый анализ
ОКР	– область когерентного рассеяния
ДМФА	– диметилформамид
ДСН	– додецилсульфат натрия
СЭМ	– сканирующий электронный микроскоп
ИСП-МС	– масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
УФ	– ультрафиолетовое излучение
ИК	– инфракрасное излучение
КР	– комбинационное рассеяние
SAED	– дифракция в выбранной области
РСА	– п-хлоранилин
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ЭПР	– эффективная площадь рассеяния

СФ	– спектрофотометр
АЦП	– аналого-цифровой преобразователь
РДМ	– радиальных дыхательных мод
ЭДС	– электродвижущая сила
FWHM	– полная ширина на половине высоты

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

E_g	– ширина запрещённой зоны
q	– элементарный заряд
E_{bulk}	– ширина запрещенной зоны массивного материала
m_e и m_h	– эффективная масса электрона и дырка
m_0	– масса покоя электронов
ε_0	– электрическая проницаемость
ε_r	– диэлектрическая проницаемость
C_h	– круговой вектор
d_t	– поперечный диаметр УНТ
E_0, E	– напряженности внешнего и внутреннего поля
D	– напряженность поля смещения
U	– внешнее приложенное напряжение
I_D	– интенсивность продольных мод
I_G	– интенсивность тангенциальных мод
R_0, R	– исходное и изменяемое электрическое сопротивление
$\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$	– продольная и поперечная поляризуемости
l	– длина углеродной нанотрубки
C_M	– молярная теплоемкость
μ	– молярная масса углерода
s_2	– удельная поверхность
v_L и v_T	– продольная и поперечная скорости
T	– коэффициент пропускания
R	– коэффициент отражения
α	– коэффициент поглощения
$h\nu$	– энергия фотона (эВ)
f	– частота света
h	– постоянная Планка
$\hbar$	– приведенная постоянная Планка

N	– показатель преломления
A^*	– некоторая не зависящая от частоты постоянная
ν	– частота
n	– показатель степени
ω	– частота падающих фотонов
ω_ν	– частота рассеянных фотонов
d_{hkl}	– межплоскостное расстояние (hkl) в прямой решетке
d	– размер кристаллита
k	– константа коэффициента формы
β	– полная ширина на половине высоты (FWHM) в радианах
λ	– длина волны рентгеновского излучения
θ	– угол Брэгга
F	– сила упругости
k	– жесткость пружины (Н/м)
x	– изгиб кантилевера
I_t	– интенсивность прошедшего света
I_0	– интенсивность падающего света

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

В последнее время большое внимание исследователей привлечено к разработке новых способов получения и исследования свойств композиционных структур на основе углеродных материалов и оксидов переходных металлов. Это связано с возможностью получения на таких структурах материалов с уникальным сочетанием особых физико-химических свойств. Помимо того, что наноккомпозиты на основе углеродных материалов обладают высокой стабильностью [1–4], хорошими электрофизическими свойствами [5–8], оптическим поглощением в широком спектральном диапазоне [9–14], они способны также демонстрировать люминесцентное свечение [15–18], избирательные электроемкостные характеристики [19–21] и др. Наиболее интересными углеродными материалами в этом отношении являются углеродные нанотрубки, графен, фуллерены, углеродные кластеры [22–24], поэтому большое внимание уделяется разработке новых методов синтеза композиционных материалов на их основе [25–30].

Одним из перспективных способов получения композиционных наноструктур может служить метод электрофоретического синтеза [31], в котором под действием сил электрического поля происходит упорядочивание наноструктур вдоль линий напряженности внешнего силового поля. Синтезированные пленки могут иметь отличительные функциональные свойства. Так, например, композиционные нанопленки на основе углеродных наночастиц (CNP) с оксидами переходных металлов (Cu, Ti, Zn) могут обладать высоким коэффициентом поглощения в широком спектральном оптическом диапазоне [13, 18, 32–36], включая инфракрасный диапазон, что потенциально позволяет изготавливать из них сенсорные устройства. Среди оксидов переходных металлов, оксид меди (CuO) выделяется сочетанием

высокого оптического поглощения, варьируемой шириной запрещенной зоны (1,5–2,1 эВ) и проводимостью р-типа, что позволяет изготавливать из него эффективные солнечные элементы и оптические датчики [37–39]. Кроме того, композиционные нанопленки при прохождении электрических токов проводимости могут проявлять электрокаталитические свойства [40], благодаря чему они пригодны для использования в системах очистки воздушных и водных сред от органических загрязнений. Таким образом, получение и исследование композиционных электрофоретических наноструктур из углеродных наночастиц с оксидами меди представляется весьма важной и актуальной задачей, имеющей большое практическое значение.

Существующий уровень разработанности темы исследования

Большинство существующих способов получения композиционных нанопленок основаны, как правило, на физических методах, к примеру ионно-лучевое напыление или лазерная абляция, которые характеризуются относительно низкой производительностью, высокими требованиями к техническому обслуживанию и др. В этой связи электрофоретический синтез позволяет создавать композиционные структуры на основе углеродных частиц, сохраняя уникальность их каталитических и физических свойств, при этом существенно превосходя аналоги по целому ряду характеристик, тем самым, решая актуальную проблему по созданию новых материалов, способных, в частности, служить в качестве эффективных катализаторов различных окислительных процессов.

Цель диссертационной работы

Целью работы является синтез электрофоретическим методом оригинальных композиционных нанопленок из углеродных наночастиц, модифицированных оксидом меди, а также изучение влияния размерных характеристик, структуры, химического и фазового состава синтезированных пленок на их электрофизические свойства.

Объект исследования – композиционные нанопленки CNPs/CuO

Предмет исследования – химический состав, морфология, структура, оптикоэлектрические и электрокаталитические свойства композиционных нанопленок CNPs/CuO, синтезированных электрофоретическим методом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику формирования однослойных и многослойных композиционных нанопленок CNPs/CuO электрофоретическим синтезом;
2. Провести гранулометрический анализ синтезированных композиционных нанопленок CNPs/CuO в зависимости от режимов получения;
3. Определить элементный, химический и фазовый анализ синтезированных нанопленок CNPs/CuO;
4. Исследовать оптические и сенсорные свойства синтезированных композиционных нанопленок CNPs/CuO в зависимости от спектрального (ультрафиолетового, видимого и инфракрасного) состава падающего излучения;
5. Изучить электрокаталитические свойства синтезированных композиционных нанопленок CNPs/CuO в реакции деградации молекулярных газов.

Методология и методы исследования. Для достижения поставленной цели и решения указанных задач были применены следующие аналитические методы: конфокальная микроскопия (КМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая электронные микроскопии (СЭМ), ИК-Фурье спектроскопия (ИКС), рентгенофазовый анализ (РФА), рамановская спектроскопия – комбинационное рассеяние света (КРС), электрофизические измерения на основе аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

Научная новизна работы:

1. Обнаружен размерный фотоэффект на резонансном поглощении при переотражении ИК излучения (1.06 мкм) на гетерогенных границах раздела фаз воздух/пленка/подложка, сопровождаемый ростом фото-ЭДС от 17 ± 2 мВ до 122 ± 2 мВ при изменении толщины пленок от 200 ± 10 нм до 2000 ± 100 нм.

2. Доказано, что высокая скорость деградации молекулярных газов изопропилового спирта и бутилацетата на поверхности композиционных нанопленок CNPs/CuO обусловлена механизмом электрокаталитического разложения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Электрофоретическое осаждение из углеродных коллоидных систем, предварительно центрифугированных при относительном ускорении $70\times g$, $1700\times g$, $6700\times g$ и $12000\times g$, приводит к формированию нанопленок из углеродных наночастиц со средними размерами 65 нм, 55 нм, 32 нм и 23 нм, соответственно.

2. Механизм электролитического осаждения обуславливает модификацию поверхности углеродных наночастиц оксидом меди (II) при формировании композиционных наноструктур CNPs/CuO электрофоретическим методом.

3. Теоретическая модель электропроводности, построенная в рамках приближения эффективной среды для двухфазной системы, состоящей из нанокompозитной пленки CNPs/CuO и водного растворителя, адекватно описывает электрофизические процессы, протекающие в нанокompозитных пленках при электрофоретическом синтезе.

4. Синтезированные многослойные композиционные нанопленки CNPs/CuO обладают электрооптическими сенсорными свойствами в широком (200–1100 нм) спектральном диапазоне с установленной

фоточувствительностью: в ультрафиолетовом (200–400 нм) – до 40 мВ/Вт·см⁻²; в видимом (400–800 нм) – до 130 мВ/Вт·см⁻²; в инфракрасном спектре (800–1100 нм) – до 200 мВ/Вт·см⁻².

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Построена электрофизическая модель проводимости электрофоретических пленок в рамках приближения эффективной гомогенизированной среды, адекватно описывающая электрофизические процессы при электрофоретическом синтезе.

2. Получены электрофоретические многослойные композиционные нанопленки CNPs/CuO с сенсорными свойствами в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах. Получен патент на изобретение.

3. На основе композиционных нанопленок CNPs/CuO изготовлены пористые структуры с высокой электрокаталитической активностью в реакциях деградации органических молекулярных газовых систем.

4. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при изучении дисциплин «Физика конденсированного состояния», «Физика наносистем», «Материаловедение наноструктурных материалов» и рекомендованы к внедрению в профильные специальности магистерской и аспирантской подготовки.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов работы обеспечена проведением комплексных исследований композиционных наноструктур современными взаимодополняющими наноинструментальными методами (СЭМ, РФА, КРС, ИК), 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: X Всероссийской научно-практической конференции

«Нанотехнологии: образование, наука, инновации», Курск, 2019; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2020; «Физика: Фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы XVI региональной научной конференции», Хабаровск, 2020; II Международная молодежная конференция «Современные материалы и технологии», Саратов, 2021; 15th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications, Екатеринбург, 2021; VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз, Москва, 2022; The Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Владивосток, 2022; Сборник научных статей 2-й Международной конференции . «Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства НТ-03», Курск, 2022. V Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития», Волгоград, 2025; 6-й международной конференции по биомедицинским материалам ICBM-2025, Гуйлинь, Китай, 2025.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автор проводил функционализацию растворов углеродных наночастиц, разрабатывал методику синтеза и получал экспериментальные образцы электрофоретическим методом. Автор участвовал в проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных данных, а также принимал участие в подготовке статей к публикации.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе – 7 статей в рецензируемых научных журналах (3 – WOS&Scopus, 4 – Перечень ВАК), 1 – патент, 9 – материалов и тезисов конференций.

Соответствие паспорту научной специальности Содержание,

направленность диссертационной работы и её основные научные результаты соответствуют паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, а именно: по п 5. «Разработка технологии и оборудования для получения наноструктурных металлических, диэлектрических, керамических, композиционных (на основе металлической, диэлектрической, минеральной и полимерной матриц) материалов, в том числе, с наноструктурами поверхностными функциональными слоями и покрытиями, обладающих широким спектром функциональных свойств»; по п 6. «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из списка сокращений и обозначений, введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 145 страницы, содержит 70 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы включает 159 наименований.

ГЛАВА 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОКСИДОВ МЕДИ

1.1 Строение и физико-химические свойства углеродных наноматериалов

Углеродные аллотропные модификации [41] в основном состоят из 1) нульмерных (0D) фуллеренов, 2) одномерных (1D) углеродных нанотрубок (УНТ), 3) трехмерных (3D) материалов типа графита и алмаза, которые связаны различными комбинациями четырех $2s^2 2p^2$ орбитальных валентных электронов от каждого углеродного атома (рис. 1.1).

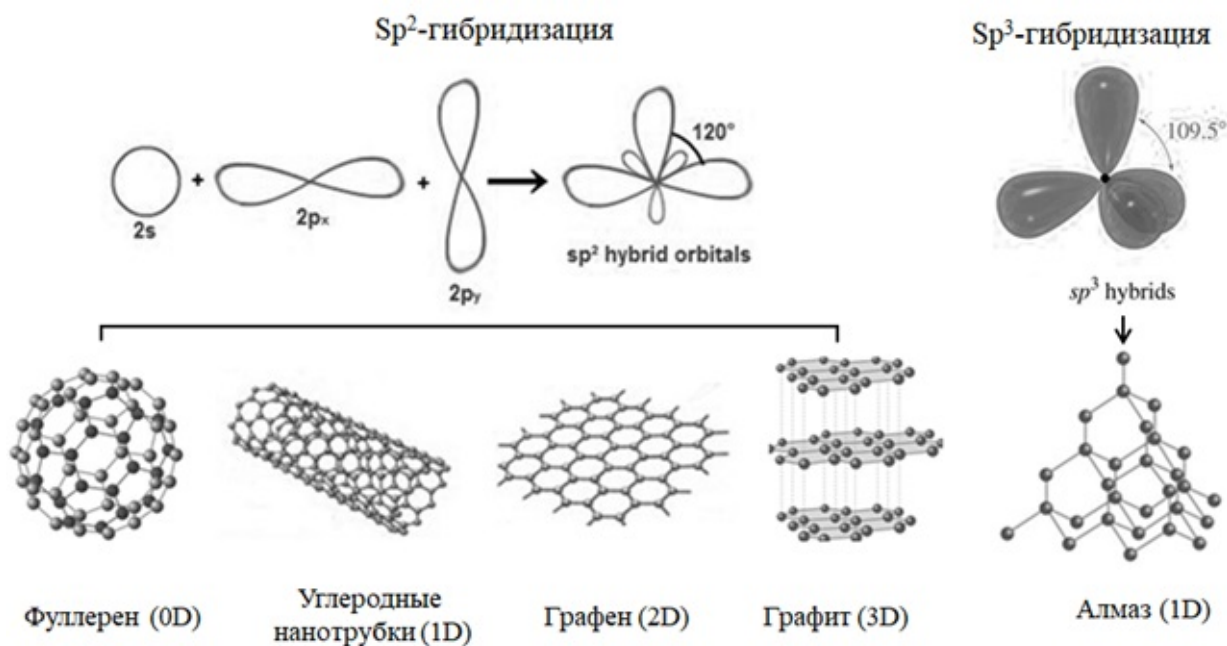


Рисунок 1.1 – Аллотропные модификации углерода sp^2 -гибридизации (фуллерены, углеродные нанотрубки, графит) и sp^3 -гибридизации (алмаз) [41]

Три электрона размещаются на каждой из гибридных орбиталей в соответствии с правилом Хунда, наполовину заполняя орбитали. Такая конфигурация электронов формирует вакантное место, поэтому четвертый

электрон либо заполняет половину sp^2 -орбитали, либо располагается на вакантной $2p_y$ -орбитали [42]. Как правило, сначала заполняются орбитали с одинаковой энергией перед переходом на орбиталь с более высокой энергией. Однако, если разница энергий между орбиталями мала (как здесь), электрону легче заполнить $2p_y$ -орбиталь с более высокой энергией, что приводит к трем наполовину заполненным sp^2 -орбиталям и одной наполовину заполненной p -орбитали. Благодаря четырем электронам во внешнем электронном слое атом углерода имеет валентность четыре и может быть связан одинарными, двойными или тройными ковалентными связями, а также с другими элементами. Эти свойства атомов углерода характеризуются их особой электронной структурой и меньшими размерами по сравнению с другими элементами IV группы (переходными металлами) [43–45].

Структура и физико-химические свойства одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ).

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой слои графита, свернутые в трубку. УНТ считаются почти одномерными структурами из-за их большого аспектного отношения длины к диаметру. Наиболее интересными структурами в силу своих свойств являются одностенные (ОУНТ) и многостенные нанотрубки (МУНТ). ОУНТ представляют собой листы графена, свернутые в длинную полую трубку с толщиной стенки в один атом. МУНТ похожи на набор концентрических ОУНТ и состоят из нескольких скрученных слоев графена. (рис. 1.2) [46]. Диаметр этих видов трубок обычно варьируется от 0,7 до 2,5 нм, а их аспектное соотношение может достигать 10^4 – 10^5 . Это довольно большое значение, позволяющее трубкам проявлять свойства, характерные для одномерных материалов [47–49].

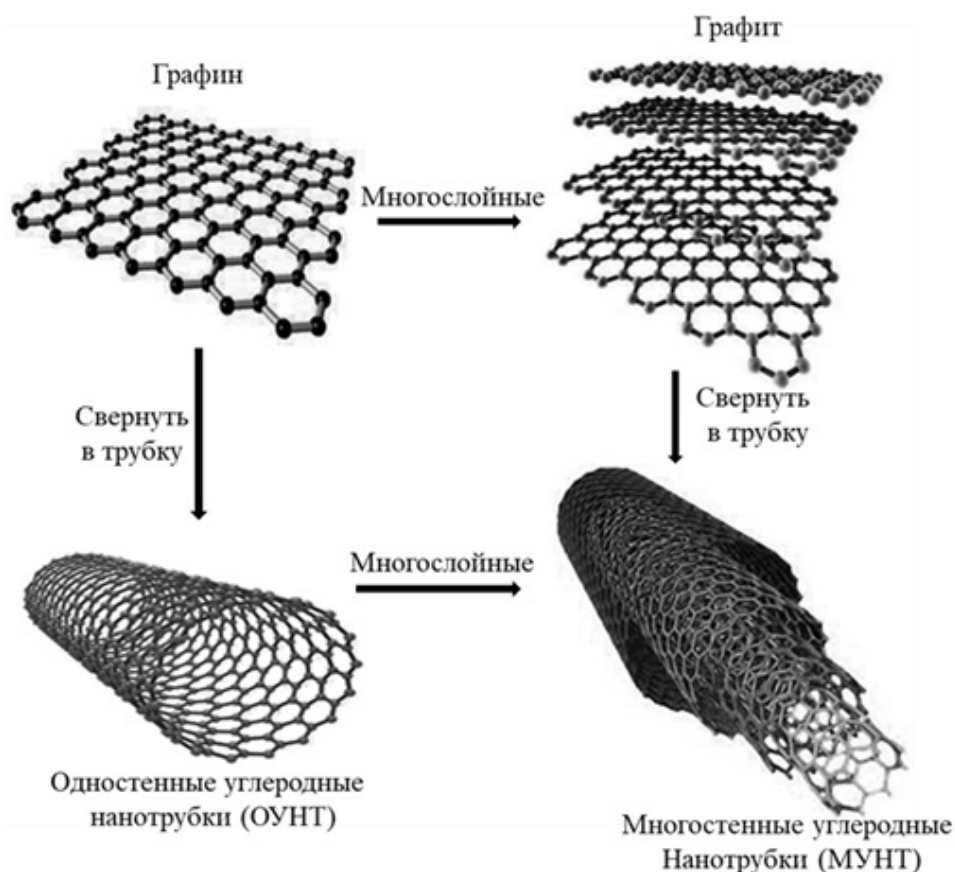


Рисунок 1.2 – Структуры углеродных нанотрубок [46]

Авторы [50] отмечают, что каждая структура ОУНТ имеет характерный диаметр и угол сворачивания (или, чаще, «хиральный» угол) α , однозначно связанный с парой целых чисел (n, m) , описывающие длину и ориентацию вектора окружности нанотрубки в графеновом листе (рис. 1.3). Углы сворачивания варьируются от 0° для «зигзагообразных» структур ($m = 0$) до 30° для «кресельных» структур ($m = n$). ОУНТ «зигзаг» и «кресло» идентичны своим зеркальным отображениям и поэтому классифицируются как «хиральные». Другие ОУНТ являются хиральными, потому что они имеют различные формы зеркального отображения (энантиомеры) противоположной направленности. В большинстве случаев для углеродных трубок $n \geq m$, что соответствует хиральности одностенных углеродных нанотрубок. Энантиомерная форма трубок (n, m) может также обозначаться как (m, n) .

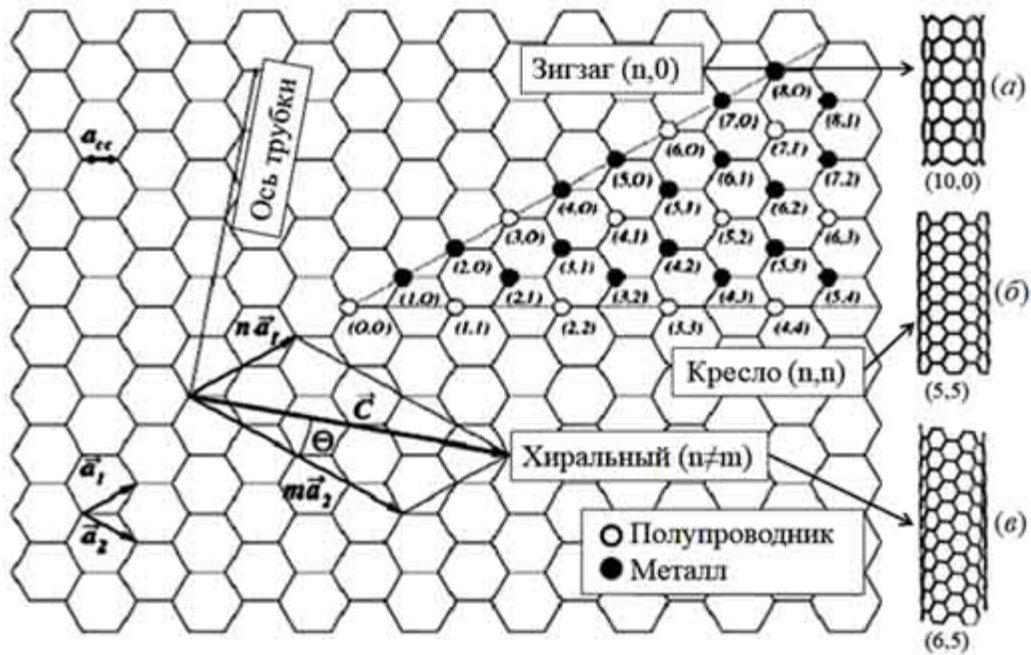


Рисунок 1.3 – Одностенные углеродные нанотрубки:
Зигзаг (а), Кресло (б) и Хираль (в) [50]

Простые выражения связывают структурные параметры нанотрубки с ее индексами (n, m) . Свернутый или хиральный вектор описывается формулой $C_h = na_1 + ma_2$, где $a \equiv |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$, а длина связи углерод-углерод $a_{C-C} = 0.144$ nm. Длина вектора C_h , представляющего собой окружность нанотрубки, равна [51]:

$$L = |C_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (1.1)$$

а диаметр нанотрубки d_t равен L/π . Угол сворачивания или хиральный определяется выражением:

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3} m}{2n + m} \right) \quad (1.2)$$

Движение электрона по окружности нанотрубки квантуется циклическим граничным условием волновой функции. Таким образом, разрешенные состояния имеют дискретные значения волнового вектора для движения, перпендикулярного оси нанотрубки, но непрерывные значения вдоль оси, образуют серию подзон внутри зоны проводимости и валентной

зоны. Они представлены набором линий в гексагональной зоне Бриллюэна, отстоящих друг от друга на $2/d_t$, где d_t — диаметр нанотрубки. Ориентация этих «разрезных» линий внутри зоны определяется углом свертывания нанотрубки. В каждой вершине зоны есть точка K или K' , в которой встречаются валентная зона и зона проводимости. Если структура нанотрубки дает линию разреза, пересекающую такую точку, то такая структура называется металлической и не имеет зазора между разрешенными состояниями в ее валентной зоне и зоне проводимости. Однако, если ни одна линия разреза не пересекает точки K или K' , существует энергетическое разделение (запрещенная зона) между валентной зоной и зоной проводимости, и структура нанотрубки является полупроводниковой [52].

Когда эти условия связаны с индексами (n, m) , обнаруживается, что существуют три основные категории электронной структуры ОУНТ, определяемые остатком, когда разность между n и m делится на 3. Виды $v = 0$ могут быть далее разделены на кресельные ($n = m$) и некресельные ($n \neq m$) виды. Кресельные нанотрубки $v = 0$ являются металлическими и не имеют запрещенной зоны, тогда как некресельные имеют малую ширину запрещенной зоны, вызванную кривизной, величину которой можно оценить по формуле;

$$E_g = \frac{3\gamma_0 a_{c-c}^2}{4d_t^2} \cos(3\alpha) \quad (1.3)$$

здесь $\gamma_0 \sim 2,9$ эВ — интеграл переноса к ближайшим соседям на решетке графена. Например, для ОУНТ $(12, 0)$, для которых $d_t = 0,95$ нм и $\alpha = 0^\circ$, ширина запрещенной зоны, индуцированная искривлением, $E_g \sim 50$ мэВ. Когда $v = 1$ или 2 , ОУНТ является полупроводниковым с предсказанной шириной запрещенной зоны;

$$E_g(eV) \sim \frac{0.7}{d_t(nm)} \quad (1.4)$$

в рамках простейшей жесткой модели. Полупроводниковые структуры категорий $\nu = 1$ и 2 обычно называют ОУНТ «mod 1» и «mod 2» соответственно [53, 54].

Авторы [55] отмечают, что между валентной зоной и зоной проводимости происходят оптические переходы по описанным выше правилам отбора. Поскольку переходы между состояниями в валентной зоне точно меняются в зависимости от диаметра трубки в оптическом режиме; нанотрубки были быстро признаны отличными кандидатами для применения в оптоэлектронике. Межзонные переходы в ОУНТ отражают лежащую в основе кристаллическую симметрию нанотрубки. Поскольку большинство синтезированных ОУНТ имеют диаметр от 0,5 до 1,5 нм, переходы E_{11} и E_{22} находятся в диапазоне от 800 мэВ до 3 эВ. С повышением чистоты и индивидуализации наблюдались переходы более высокого порядка (вплоть до E_{66}), а также фоновые боковые полосы. В каждой полосе имеется несколько пиков поглощения, происходящих от различных (n, m) частиц, присутствующих в образце. Поэтому трудно количественно определить распределение (n, m) , если только образец не обогащен сильно одним (n, m) видом. Тем не менее, соотношение интенсивностей между пиками поглощения металлических трубок и пиками поглощения полупроводниковых трубок позволяет качественно оценить соотношение заселенностей между этими двумя типами.

Рисунок 1.4 (а) иллюстрирует предсказание простой модели сильной связи для плотности состояний полупроводниковой ($\nu = 1$ или 2) ОУНТ (n -ОУНТ). Выраженные пики (сингулярности Ван Хофа) являются результатом экстремумов на дисперсионных кривых для квазиодномерного движения π -электронов. Каждая особенность является частью подполосы состояний, имеющих одинаковую величину проекции углового момента вдоль оси ОУНТ. Числовые метки, показанные на сингулярностях, являются квантовыми числами для этих проекций. Простые модели электронной

структуры предсказывают энергетическое разделение между подзонами, включая размер запрещенной зоны, в масштабе, обратном диаметру нанотрубки (см. уравнение (1.4)). Схематический график плотности состояний для «кресельной» металлической ОУНТ (*м*-ОУНТ) эквивалентного диаметра показан на рисунке 1.4 (б) [56–58].

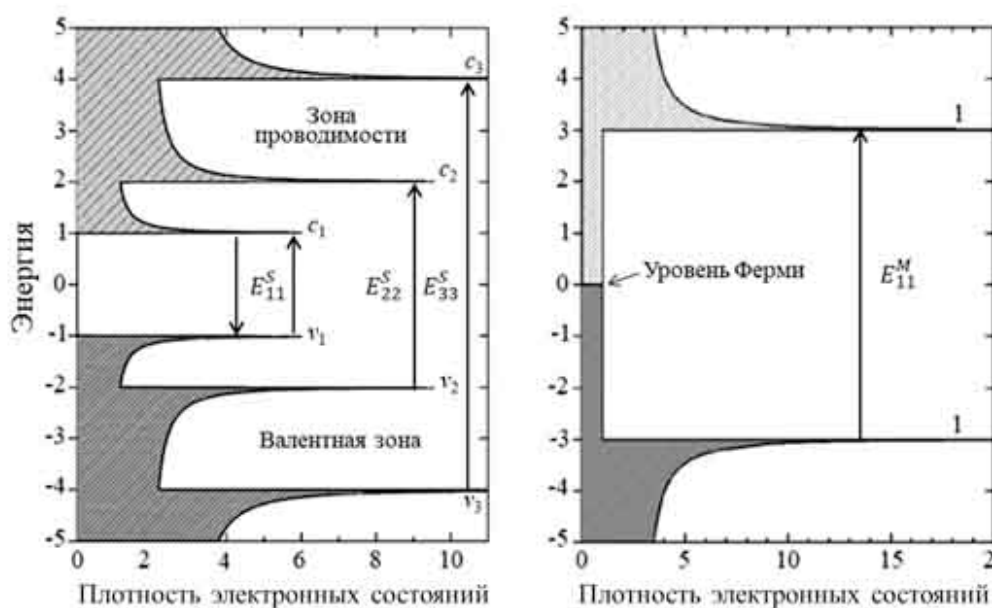


Рисунок 1.4 – Диаграмма энергетических зон и плотность состояний для (а) переходов E_{11} , E_{22} и E_{33} для полупроводниковых нанотрубок и (б) переходов E_{11} для металлических нанотрубок [56]

В работе [59], морфология поверхности и размеры полученных ОУНТ, выращенных методом термического химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), могут быть охарактеризованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, ускоряющее напряжение 200 кВ), который был использован для изучения морфологии ОУНТ. На изображении ПЭМ (рис. 1.5) показаны ОУНТ, полученные совместным напылением Mo-Fe на поддерживающий слой Al, предварительно нанесенный на подложку SiO_2/Si . На изображении ПЭМ видны несколько ОУНТ в форме пучков нанотрубок. Согласно гранулометрическому анализу, проведенному с помощью

программы цифровой микрофотографии по ПЭМ изображениям, было обнаружено, что средний диаметр трубки составляет около 1,43 нм.

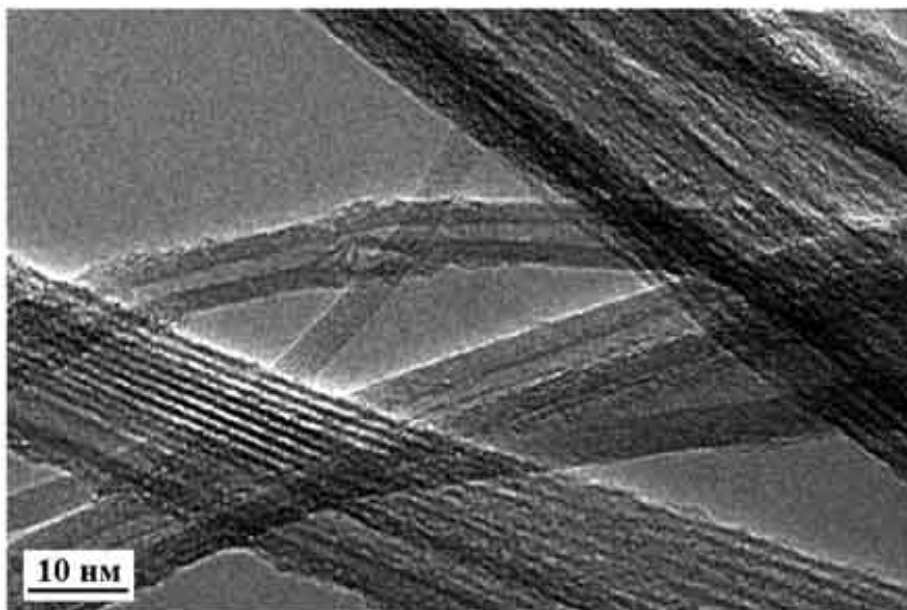


Рисунок 1.5 – ПЭМ-изображение роста ОУНТ методом термического ХОГФ [59]

Оптическое поглощение в углеродных нанотрубках отличается от поглощения в обычных трехмерных материалах за счет наличия острых пиков (одномерные нанотрубки) вместо порогового поглощения, характерного для большинства трехмерных твердых тел. Поглощение в нанотрубках происходит за счет электронных переходов с уровней v_2 на уровень c_2 (энергия E_{22}) или v_1 на уровень c_1 (E_{11}) и т. д. Переходы относительно резкие и могут быть использованы для идентификации типов нанотрубок [60]. Наличие взаимодействий между нанотрубками уширяет оптические линии. Связывание трубок сильно влияет на их фотолюминесценцию, но, в гораздо меньшей степени, на оптическое поглощение и комбинационное рассеяние. Наличие последних двух факторов значительно облегчает пробоподготовку образцов. Оптическое поглощение

обычно используется для количественной оценки качества порошков углеродных нанотрубок.

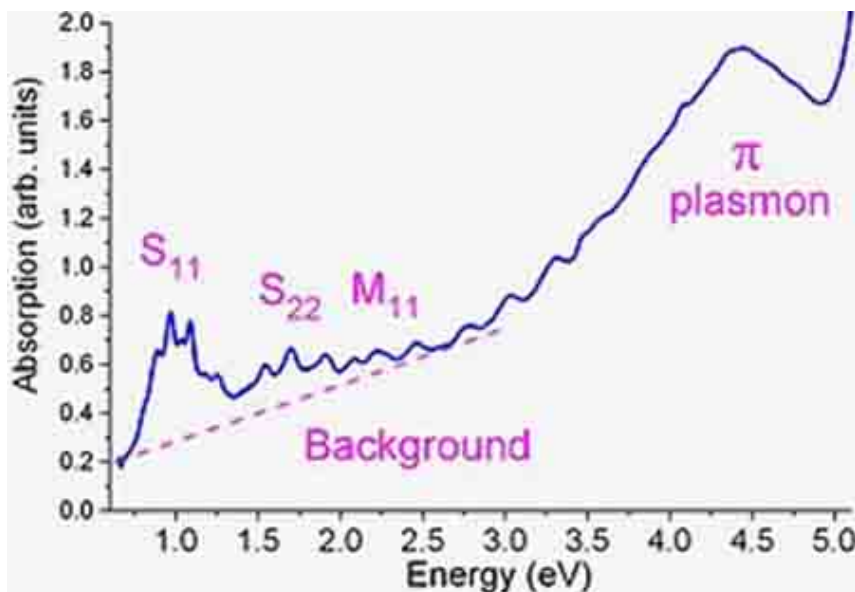


Рисунок 1.6 – Спектр оптического поглощения дисперсных однослойных углеродных нанотрубок [61]

Анализируя спектр нанотрубок по пикам интенсивности, можно отметить, что фон и плазмонный пик π -углерода возникают в основном из ненанотрубчатого углерода и, как правило, в загрязненных образцах (рис. 1.6). Однако, недавно было показано, что при объединении полупроводниковых нанотрубок с хиральностью почти равной единице в плотно упакованные Ван-дер-Ваальсовы пучки, фон поглощения характеризуется переходом свободных носителей заряда, возникающих в результате переноса заряда между трубками [61, 62].

Структура и физико-химические свойства углеродных наночастиц (CNP_s).

Необычайные свойства углерода особенно значительно проявляются в углеродных наноматериалах. Первые углеродные наночастицы (CNP_s) были открыты в 1980-х годах. CNP_s представляют собой широкий спектр

углеродных индивидуумов, включая аморфные углеродные наночастицы (ультрадисперсные углеродные частицы, углеродные наночастицы и углеродные точки), углеродные наноматериалы sp^2 (фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродные нанорога, графен, графеновые квантовые точки) и наноалмазы. CNPs образуются из чистого углерода; следовательно, они обладают высокой стабильностью, отличной электро- и теплопроводностью, механическими свойствами (чрезвычайная жесткость, прочность и ударная вязкость), высокой биосовместимостью при низкой токсичности; кроме того, они обладают высокой гидрофобностью из-за их sp^2 -гибридизации [63]. Одним из наиболее изученных CNPs является графен, который является структурным родителем нескольких аллотропных модификаций углерода (графеноидов), включая нанокольца, одно-, двух- и многостенные нанотрубки, графит, углеродные волокна и графен.

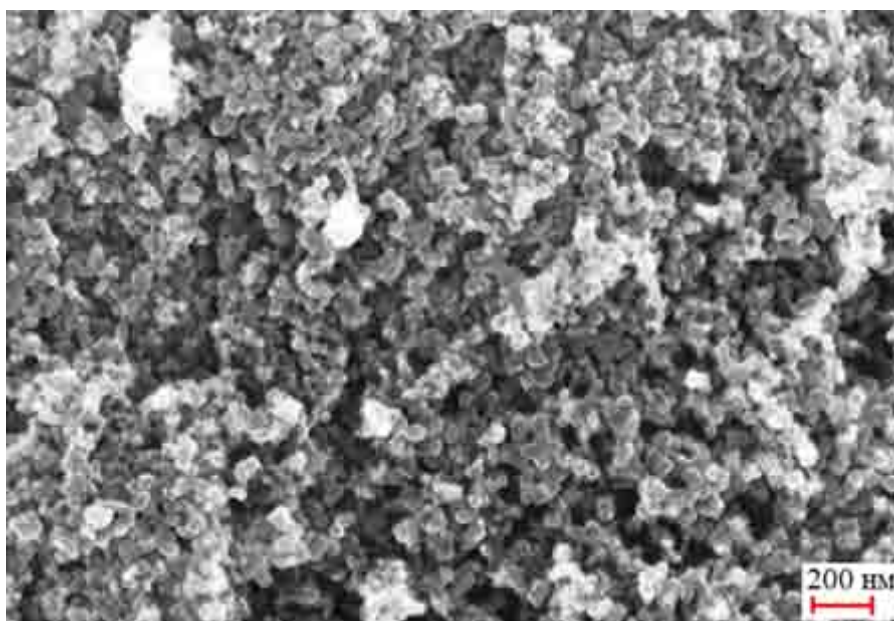


Рисунок 1.7 – Морфология поверхности CNPs в СЭМ [64]

На рисунке 1.7 показаны СЭМ изображения, на которых углеродные наночастицы обладают по большей части сферической формой, а также

характеризуются узким размерным распределением со средним размером 85-98 нм [64].

Спектр комбинационного рассеяния CNPs показал два заметных пика при 1580 и 1340 см^{-1} , которые соответствовали модам графита E_{2g} (пик G) и аморфного углерода (пик D), соответственно (рис. 1.8, а). Так же рамановский спектр очищенной по методу Сокслета ипритной сажи имеет два ярко выраженных пика при 1590 и 1347 см^{-1} , которые соответствуют E_{2g} (пик G) и индуцированным модам (пик D). Рентгенодифракционный спектр углеродных наночастиц на рисунке 1.8, (б) показывает, что имеются два брэгговских дифракционных пика вблизи $2\theta = 23,68^\circ$ и $44,01^\circ$. Сообщалось, что пики вблизи $2\theta = 23,68^\circ$ и $44,01^\circ$ были обозначены плоскостями (002) и (101), что соответствует наличию большого количества аморфных углеродных наноматериалов в ассоциации с гексагональной решеткой графита [65, 66].

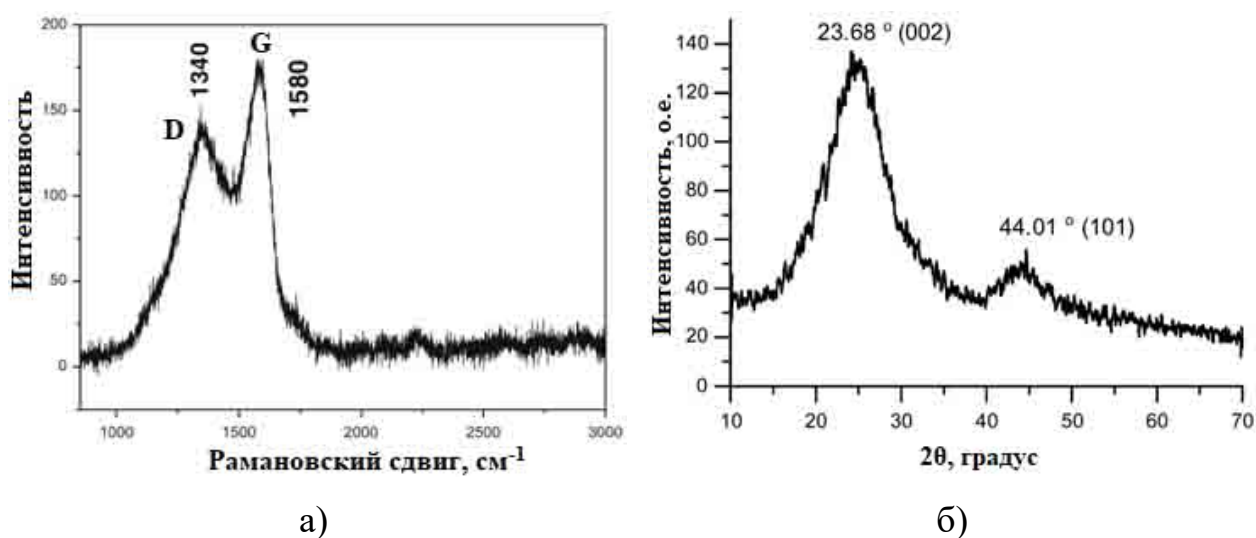


Рисунок 1.8 – Раман-анализ [65] (а) и рентгенодифракционный спектр [66] (б) углеродных наночастиц

В работе [67] интенсивно изучалась чувствительность прибора к инфракрасному излучению с использованием ИК-лазера ($\lambda=1064$ нм), который работал в импульсном режиме с настраиваемой шириной и частотой

импульса в качестве источника света при комнатной температуре. Ширина импульса лазера была зафиксирована на уровне 2 мс. Падающая мощность инфракрасного излучения контролировалась измерителем мощности. Чувствительность прибора регистрировалась малошумящим предусилителем тока и генератором синтезированных функций. На рисунке 1.9, (а) показана типичная реакция фототока (за вычетом темнового тока) 1 пикселя матрицы, которая характеризовалась изменением тока при фиксированном смещении 5 В с различной плотностью мощности падающего инфракрасного излучения. Зависимость фототока от плотности мощности падающего инфракрасного излучения, как и ожидалось, демонстрирует линейную зависимость (рис. 1.9, б).

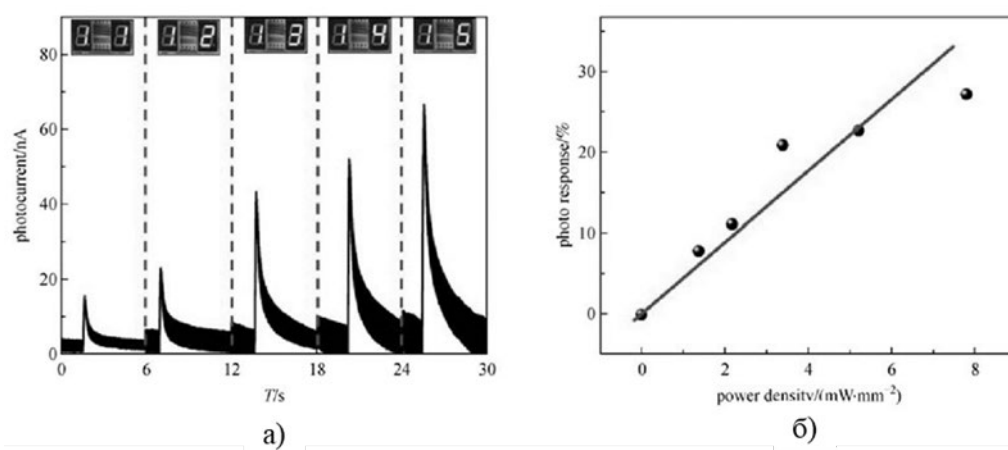
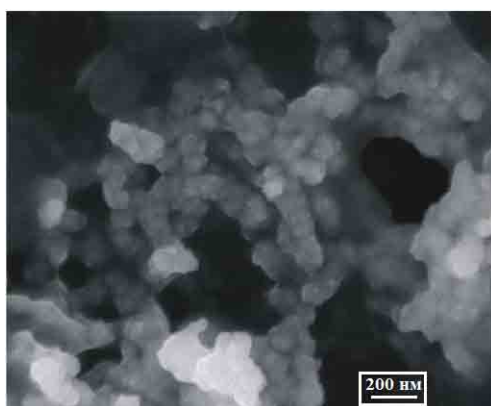


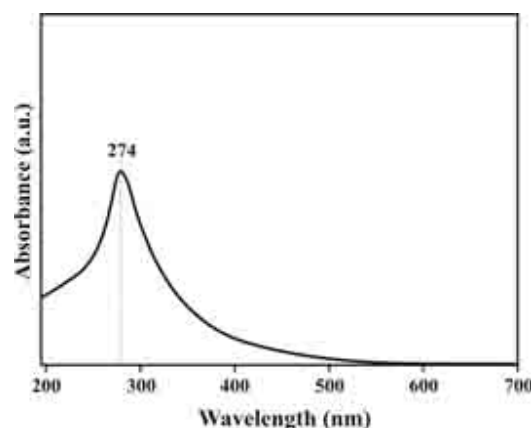
Рисунок 1.9 – Фототоковая характеристика устройства (а) и зависимость фототока устройства (б) при различных плотностях мощности [67]

Углеродные наночастицы были синтезированы с помощью лазерной абляции графитовой мишени в диметилформамиде (ДМФА) с использованием лазера с длиной волны 1064 нм в работе [68]. Мишень облучалась лазерным лучом с энергией в импульсе 3 Дж, частотой следования импульсов 2 Гц и длительностью импульса 5 мс. СЭМ-изображения показали, что морфология графитов в мишени

трансформировалась в сферическую форму с широким распределением по размерам от 80 до 130 нм (рис. 1.10, а). УФ-видимые и флуоресцентные спектрометры использовались для исследования характеристик поглощения и излучения углеродных наночастиц. Флуоресцентные углеродные наночастицы, аблированные в ДМФА, могут поглощать свет в УФ-диапазоне и излучать флуоресценцию яркого сине-зеленого цвета. УФ-видимый спектр углеродных наночастиц, взвешенных в ДМФА, показан на рисунке 1.10, (б), где виден пик поглощения при 274 нм. Спектры поглощения углеродных наночастиц возникают в результате электронного перехода между состояниями $\pi \rightarrow \pi^*$.



а)



б)

Рисунок 1.10 – СЭМ-изображение (а) и УФ-видимый спектр (б)
CNTs, взвешенных в ДМФА [68]

Центрифугирование углеродных систем

Методы центрифугирования позволили добиться больших успехов при изучении УНТ, особенно в области однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Центрифугирование растворов с использованием поверхностно-активных веществ, а также процессов окисления описывались достаточно давно как метод очистки ОУНТ. Кроме того, было отмечено, что высокоскоростное центрифугирование обеспечивает высокую долю

индивидуализации ОУНТ в дисперсном растворе, обладающих различной длиной или электронными характеристиками: полупроводниковыми, металлическими, а также образцов с заданной хиральностью. Центрифугирование успешно применялось для характеристики распределения по длине образцов ОУНТ и размеров сольватной сферы ОУНТ, а также для определения конфигурации молекул ПАВ вокруг диспергированных ОУНТ. В частности, эти эксперименты предоставили обширную информацию о применении теорий седиментации к ОУНТ. Кроме того, центрифугирование широко применяется и развивается в качестве метода определения размеров оксида графена в дисперсной среде и других двумерных материалов.

Теория центрифугирования применяется к селективному осаждению ОУНТ и согласуется с влиянием различных процессов окисления и химической функционализацией ОУНТ. Разработан логический метод для расчета и количественного определения дисперсионных ОУНТ: металлических катализаторов, углеродных примесей и агрегатов. Сначала, обобщаются экспериментальные методы очистки центрифугированием, затем излагается теоретический подход; и, наконец, модель применяется к экспериментальным данным для общей интерпретации. Полученные результаты седиментации наночастиц различной формы и размеров, полезны для разработки и масштабирования процессов разделения частиц в жидких суспензиях [69]. На рисунке 1.11 (а, б) показаны два метода центрифугирования: а) боковое сечение наклонного флакона в машине Hermle Z383 с координатами положения; б) боковое сечение перпендикулярно расположенного флакона в роторе Beckman Coulter SW55Ti в процессе центрифугирования.

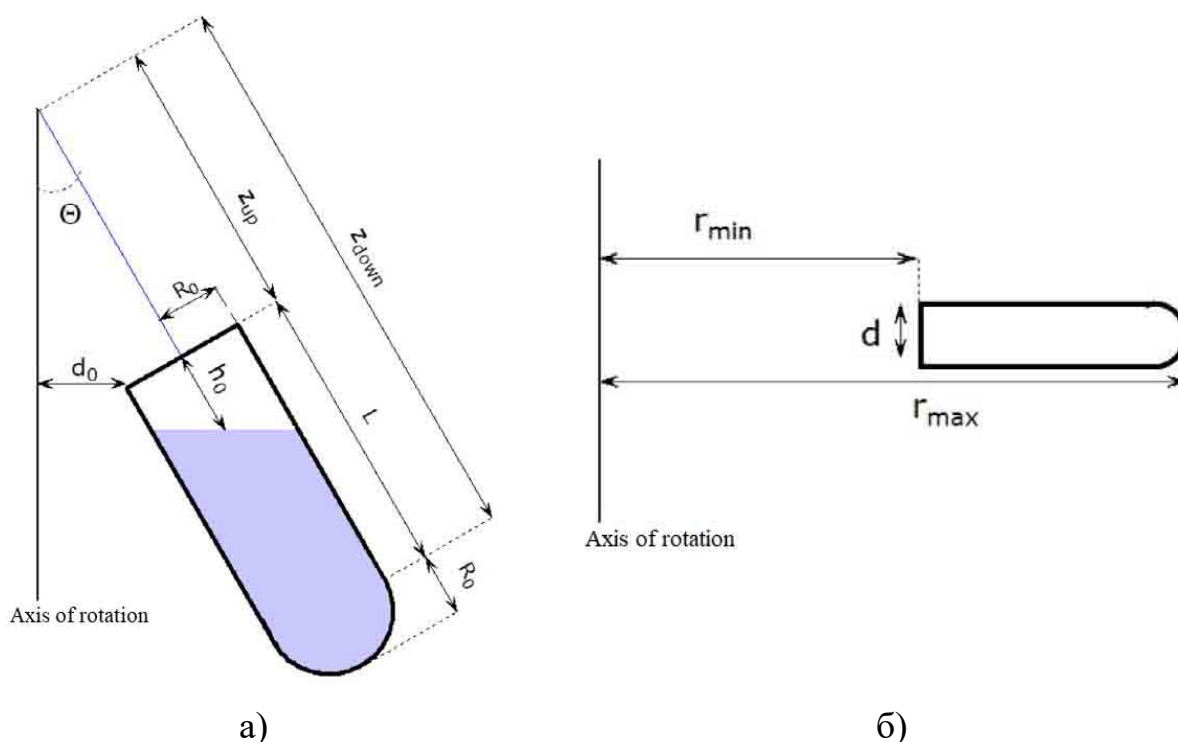


Рисунок 1.11 – Схематические диаграммы, показывающие параметры рассмотренных геометрий ротора: Боковой разрез наклонного флякона в машине Hermle Z383 с координатами положения (а); Боковой разрез перпендикулярно наклоненного флякона в роторе Beckman Coulter SW55Ti в движении (б) [69]

В работе [70] были получены частицы ОУНТ массой 10 мг во взвешенном состоянии в 40 мл смеси азотной и серной кислот в объемном соотношении 1:3. Смесь перемешивалась в течение 48 часов при комнатной температуре, а затем обрабатывалась ультразвуком в течение 10 часов с использованием ультразвуковой ванны (40 кГц, 185 Вт). Эту реакционную смесь разбавляли 200 мл дистиллированной воды. Разбавленный раствор пропускали через фильтр с размером пор 0,2 мкм в вакууме с помощью аспиратора. Осадок, образовавшийся на мембране фильтра, многократно промывали 10 мМ раствором NaOH и дистиллированной водой до pH = 7. Остаток погружали в дистиллированную воду и удаляли с мембраны фильтра обработкой ультразвуком (30 мин). После перемешивания в течение 30 мин

полученная суспензия может сохранять стабильную гомогенную дисперсию. Для разделения различных элементов полученной суспензии применяли центробежный процесс. На рисунке 1.12 представлена схема получения образцов.

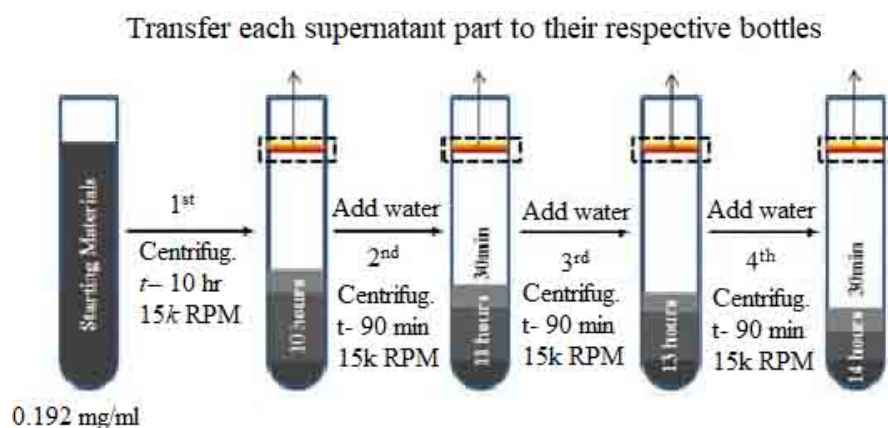


Рисунок 1.12 – Схема процесса отделения супернатантной части ОУНТ, полученной центрифугированием [70]

Электрофоретический синтез

Электрофорез — термин, используемый для описания движения частиц в гелии или жидкости в относительно однородном электрическом поле. Данный метод используется для разделения молекул в соответствии с их зарядом, размером и аффинности связывания. Метод в основном применяется для разделения и анализа биологических молекул, а также для покрытия поверхности мелкими частицами, обеспечивая глубокое их проникновение в углубления и поры материала матрицы. Существует два типа электрофореза: когда частицы заряжены положительно, происходит осаждение на катоде, и этот процесс называется катафорез. Осаждение отрицательно заряженных частиц на положительном электроде (аноде) называется анафорез. Подходящим изменением поверхностного заряда частиц возможен любой из двух режимов осаждения. На рисунке 1.13 представлено схематическое изображение двух процессов

электрофоретического осаждения. Метод электрофореза был успешно использован для толстой пленки кремнезема, наноразмерной цеолитной мембраны, гидроксиапатитного покрытия на металлической подложке для биомедицинских применений, люминесцентных материалов, сверхпроводящих пленок, газовых диффузионных электродов и датчиков, многослойных композиционных нанопленок, оксидных наностержней, углеродных наноматериалов. функционально-градиентной керамики, слоистой керамики, сверхпроводников, пьезоэлектрических материалов и др. [71].

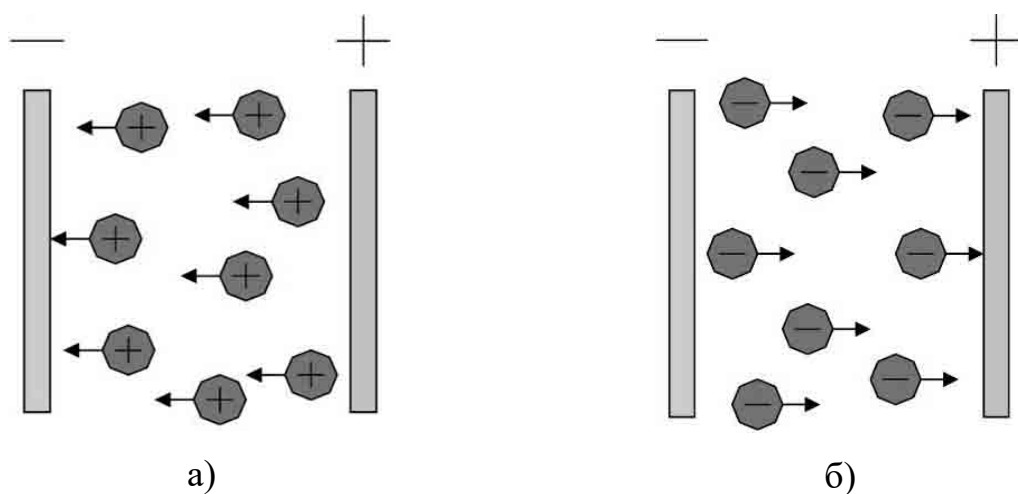


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение процесса электрофореза: катафорез (а) и анафорез (б) [71]

В области углеродных материалов электрофоретический синтез углеродных нанотрубок (УНТ) был использован десять лет назад [72]; с тех пор эта область постоянно расширялась благодаря эффективному упорядочиванию УНТ (как одностенными (ОУНТ), так и многостенными (МУНТ) для таких приложений, как автоэмиссионные устройства, топливные элементы, суперконденсаторы, датчики газа и биомедицинские каркасы, и другие. Суспензии наноалмазов использовались для приготовления графеновых слоев посредством электрофоретического осаждения и термообработки. В последнее время растет число исследований, связанных с электрофоретическим осаждением графена и материалов на его основе, что

отражает интерес к поиску новых способов обработки, способствующих использованию уникальных физических свойств графена, тем самым, обуславливая большие перспективы использования этого материала для приложений в высокотехнологичных отраслях [73].

В работе [74] рассмотрено влияние электрических полей на процессы самоорганизации предварительно функционализированных карбоксильными группами УНТ – COOH различной концентрации в коллоидных растворах додецилсульфата натрия (ДСН) с деионизированной водой (ДВ) и без ДСН. Полученный коллоидный раствор УНТ наносили капельным способом между медными электродами пространства печатной платы как показано на рисунке 1.14, а. Исследовалось структурирование коллоидного раствора УНТ в процессе его испарения при постоянном напряжении (от 10 до 50 В). Движение частиц в электрическом поле при испарении фиксировалось видеокамерой. С помощью видеофайлов был проведен динамический анализ поведения частиц.

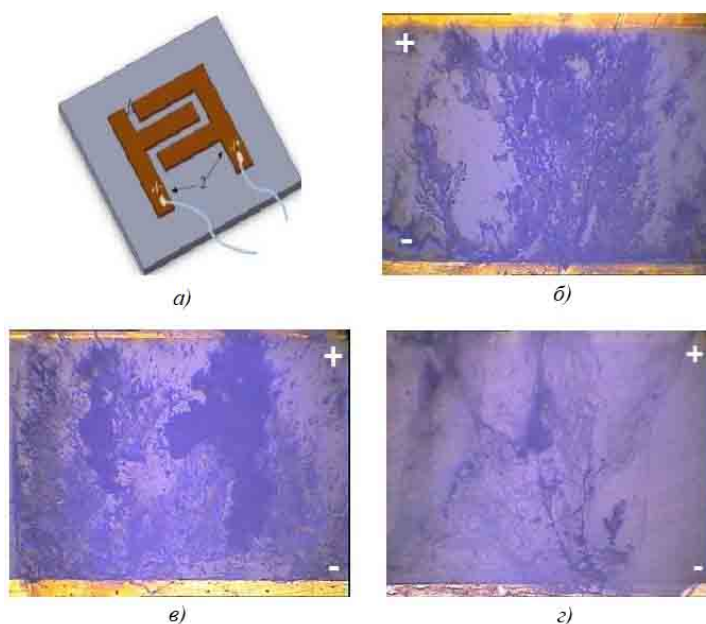


Рисунок 1.14 – Изображения печатной платы (а) и микроструктуры наплавки из коллоидного раствора УНТ на стеклянной подложке при 15 В (б), 16 В (в), 45 В (г) [74]

Конфокальные изображения структур после электрофоретического процесса представлены на рисунке 1.14, б – г (при расстоянии между электродами 1500 мкм; снизу располагается катод, а сверху – анод). Различные структуры УНТ формировались на подложке за счет электрофоретических сил при 15 В (рис. 1.14 – б), 16 В (рис. 1.14 – в) и 45 В (рис. 1.14 – г).

1.2 Атомная структура и физико-химические свойства оксида меди

Металлические или полупроводниковые оксидные наночастицы вызывают интерес благодаря своим механическим, электрическим, магнитным, оптическим, химическим и другим физическим свойствам [75]. Особое место среди них занимают оксиды переходных металлов, относящиеся к классу полупроводников, поскольку обладают широкой областью применения, например в магнитных носителях информации, в преобразователях солнечной энергии, в электронике и катализе [76]. Наночастицы оксида меди (II) (CuO) представляют собой полупроводниковый металл с уникальными оптическими, электрическими и магнитными свойствами [77]. Благодаря таким уникальным качествам он используется в каталитических приложениях, также в качестве сверхпроводящего, термоэлектрического и сенсорного материала, используется при изготовлении стекол, керамики и т.д. Оксид меди (II) – полупроводниковый оксид переходного металла с шириной запрещенной зоны (E_g) 1,5–2,5 эВ. Он привлекает повышенное внимание, поскольку используется для фотопроводящих и фототермических применений. Это хорошо известный полупроводник р-типа, обычно черного или серебристо-стального цвета. Было разработано множество физико-химических методов для синтеза наноразмерных частиц CuO с различными формами и размерами, а также различной размерностью: нульмерные ($0D$), одномерные ($1D$), двухмерные ($2D$) и трехмерные ($3D$). Кроме того, из-за своей токсичности он

также широко используется в качестве противомикробного средства. Основные физические свойства оксида меди (II), изучаемые в этом исследовании, перечислены в таблице 1.1 [78].

Таблица 1.1 – Основные свойства CuO [78]

Характеристики	Свойство
Внешний вид	Черный цвет
Молекулярная формула	CuO
Молекулярная масса	79.545 г/моль
Плотность	6.31 г/см ³
Температура плавления	1201°C
Растворимость в воде	Растворимый
Теплопроводность	76 Вт/мК
Диэлектрическая постоянная	18.1
Показатель преломления	1.4

На рисунке Рисунок 1.15 показаны структуры элементарных ячеек оксидов меди (II) (CuO) и меди (I) (Cu₂O). Трансформация между этими формами играет важную роль в химической кинетике взаимодействия газа и твердого тела. Кристаллическая структура CuO включает квадратные плоские координационные полиэдры (в каждом из которых расположен один атом меди и четыре атома кислорода). Структура представляет собой моноклинное искажение тетрагональной структуры [79].

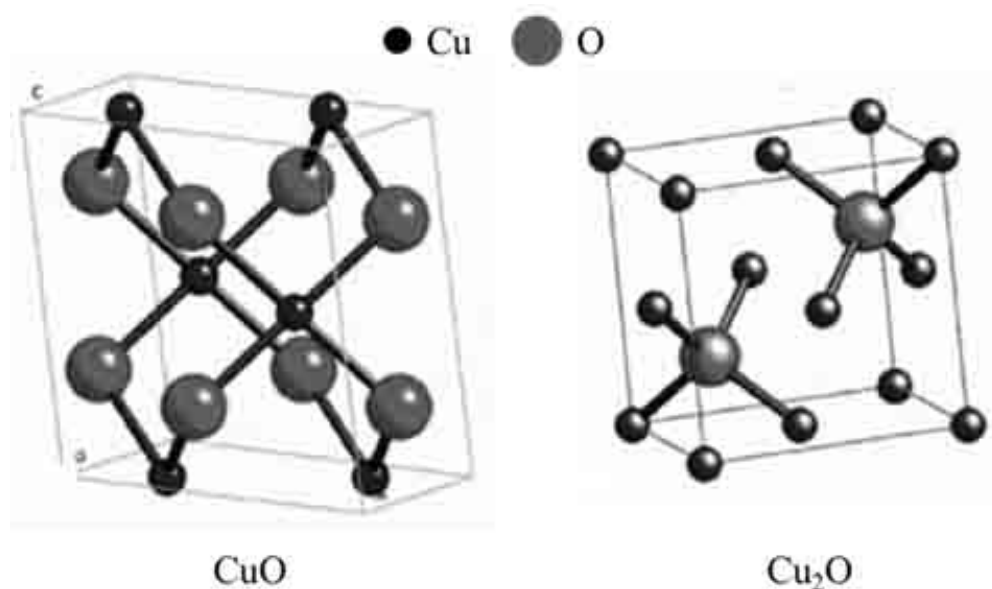


Рисунок 1.15 – Структура элементарной ячейки оксида меди (II) (CuO) и меди (I) (Cu₂O) [79]

В кристаллической системе CuO [80] основными структурными элементами являются координационные параллелограммы кислорода, которые образуют цепочки с общими ребрами. Такие цепочки пересекают структуру в направлениях [110], а в направлении [001] чередуются два типа цепочек. Каждый тип цепи уложен в стопку в направлении [010] с расстоянием между цепями около 2,7 Å. На этом расстоянии не происходит склеивания. Каждая отдельная цепь в группе сложенных цепочек типа [110] связана с каждой цепью в двух соседних группах типа [110] общим углом.

Химическая связь каждого атома меди координирована с четырьмя компланарными атомами кислорода, расположенными в углах почти прямоугольного параллелограмма. Каждый атом кислорода координирован с четырьмя атомами меди, расположенными в углах искаженного тетраэдра. Оксиды переходных металлов в основном характеризуются ионным типом связи, нежели ковалентным. Однако, разница электроотрицательности Полинга между кислородом и медью составляет 1.8, а оценка «процентного

ионного содержания» составляет 40%. В связи с чем, связь в CuO можно рассматривать как преимущественно ковалентную [81].

Закись меди (Cu₂O) представляет собой оксид металла с кубической решеткой (структура куприта), пространственной группой *Pn3m* (224) и параметром объемной решетки 4,27Å. Cu₂O демонстрирует естественную проводимость *p*-типа и прямую запрещенную зону ~ 2,17 эВ при 4,2 К. В Cu₂O атомы меди и кислорода обладают ковалентной связью. Кристаллы закиси меди имеют кубическую форму. При нагревании раствора Cu₂O в присутствии водорода раствор быстро восстанавливается до меди и воды. В растворе кислоты диссоциирует с образованием ионов меди (I) и меди (II). Закись меди при нагревании с металлической медью превращается в окись меди. Известно, о потенциальном применении Cu₂O в транзисторах, солнечных элементах, нелинейных оптических устройствах, катализе и фотокатодах для производства H₂, а совсем недавно, при легировании переходными металлами, закись меди рассматривалась для применения в спинтронике. Кристаллическая структура Cu₂O образована двумя взаимопроникающими трехмерными решетками Cu₂O [82, 83].

Эта структура стабилизируется ван-дер-ваальсовым взаимодействием Cu-Cu и межатомным взаимодействием Cu-O. Теоретические исследования направлены на определения взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами нелегированного и легированного Cu₂O и обнаружения зависимости ширины запрещенной зоны Cu₂O от взаимодействий Cu-Cu. Ослабление взаимодействий Cu-Cu приводит к увеличению ширины запрещенной зоны [84].

Авторы [85] отмечают, что согласно схематической диаграмма относительного положения зон проводимости (CB) и валентных зон (VB) CuO, MnO, TiO₂ (показана на рисунке 1.16), CuO и MnO относятся к *p*-типу, а TiO₂ — к *n*-типу полупроводникового материала. Сочетание полупроводников с более широкой и маленькой шириной запрещенной зоны

может увеличить поглощение видимого света, улучшить разделение зарядов и увеличить время жизни носителей заряда за счет фотоиндуцированного генерируемого интерфейса *p-n* перехода. Процесс переноса электронов между смешанными полупроводниками может способствовать механизму разделения зарядов за счет формирования внутреннего электрического поля на границе раздела гетеропереходов и тем самым подавлять электронно-дырочную рекомбинацию при облучении видимым светом.

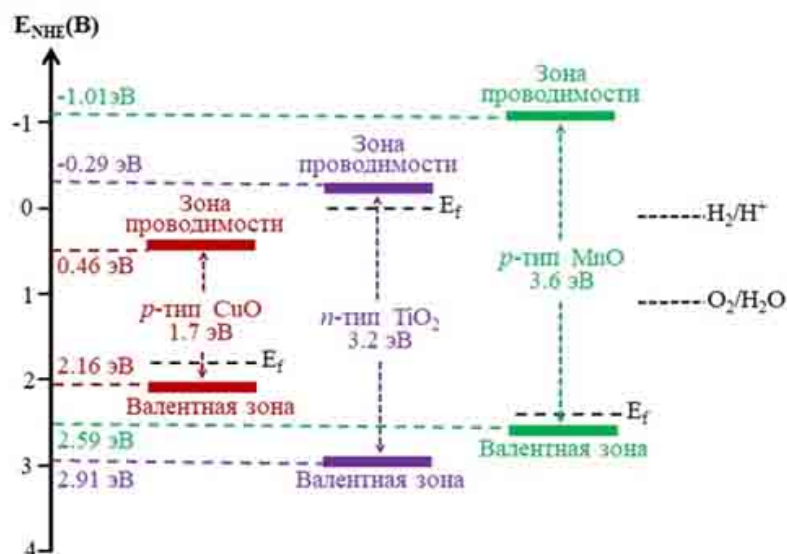


Рисунок 1.16 – Схематическое представление структуры энергетических зон CuO p-типа, TiO₂ n-типа и MnO p-типа [85]

Простым методом определения того, является ли запрещенная зона прямой или косвенной, может служить спектроскопия оптического поглощения. По зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов можно определить значение ширины запрещенной зоны, и ее характер. Для прямой запрещенной зоны коэффициент поглощения связан с частотой света в соответствии со следующей формулой:

$$\alpha \approx A^* \sqrt{hf - E_g} \quad (1.5)$$

$$A^* = \frac{q^2 x_{vc}^2 (2m_r)^{\frac{3}{2}}}{\lambda_0 \varepsilon_0 \hbar^3 n} \quad (1.6)$$

где α — коэффициент поглощения, f — частота света, h — постоянная Планка, $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, N — показатель преломления, E_g — ширина запрещенной зоны, q — элементарный заряд, а ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, A^* — константа, не зависящая от энергии фотона.

«Матричный элемент» с единицами длины и типичным значением того же порядка величины, что и постоянная решетки:

$$m_r = \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \quad (1.7)$$

где m_e^* и m_h^* — эффективные массы электрона и дырки соответственно (m_r называется «приведенной массой»).

Эта формула действительна только для света с энергией фотона не сильно превышающей ширину запрещенной зоны (точнее, эта формула предполагает, что полосы имеют приблизительно параболическую форму), и игнорирует все другие источники поглощения, такие как полосное поглощение, а также электрическое взаимодействие между электронами и дырками, кроме ширины запрещенной зоны. Это также неверно в случае, когда прямой переход запрещен или в случае, когда многие состояния валентной зоны пусты или состояния зоны проводимости заполнены [86–88].

Авторы работы [89] утверждают, что и валентная зона, и зона проводимости CuO происходят из сильно смешанных состояний $Cu\ 3d$ и $O\ 2p$ (рисунок 1.17), что согласуется с моделью сильно коррелированного изолятора Мотта (переноса заряда). Расчетные магнитные моменты CuO составляют $0,608\ \mu_B$ на атомах Cu^{2+} и $0,183\ \mu_B$ на магнитных ионах O^{2-} (по сравнению с экспериментальными значениями $0,65$ и $0,14\ \mu_B$ соответственно). Несмотря на то, что результаты для ширины запрещенной зоны (по сравнению с низкотемпературными измерениями $1,4$ – $1,5$ эВ)

несколько завышены, величина точного обмена, используемая в расчетах, не подвергалась дополнительной настройке, чтобы сохранить самосогласованный характер определяемых значений и свести к минимуму ручную настройку системы. Кроме того, результаты количественно соответствуют предыдущим данным CuO.

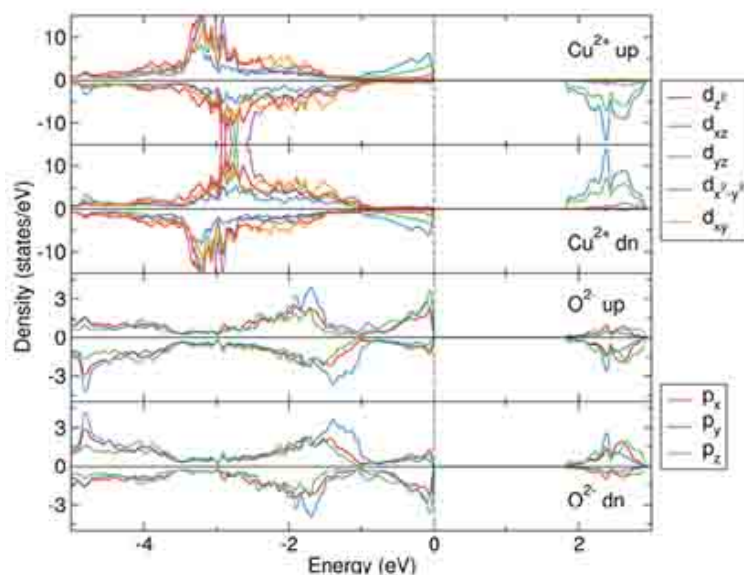


Рисунок 1.17 – Орбитально-разложенная электронная плотность состояний Cu *d* и O *p* CuO, полученная с использованием приближения SC-B3LYP.

Пунктирная линия указывает на наивысшее заполненное валентное состояние [89]

В работе [90] оптические свойства наночастиц CuO были исследованы с использованием спектра поглощения в УФ-видимой области и спектра фотолюминесценции. Спектр поглощения наночастиц CuO в УФ-видимой области показан на рисунке 1.18. Энергия оптической запрещенной зоны (E_g) наночастиц CuO может быть рассчитана по соотношению Тауца ;

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1.8)$$

где α — коэффициент поглощения, ν — частота фотона, h — постоянная Планка, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, n — показатель

степени, определяющий тип электронного перехода, вызывающего поглощение, и может принимать значения 1/2 и 2 в зависимости от того, является ли переход прямым или непрямым соответственно.

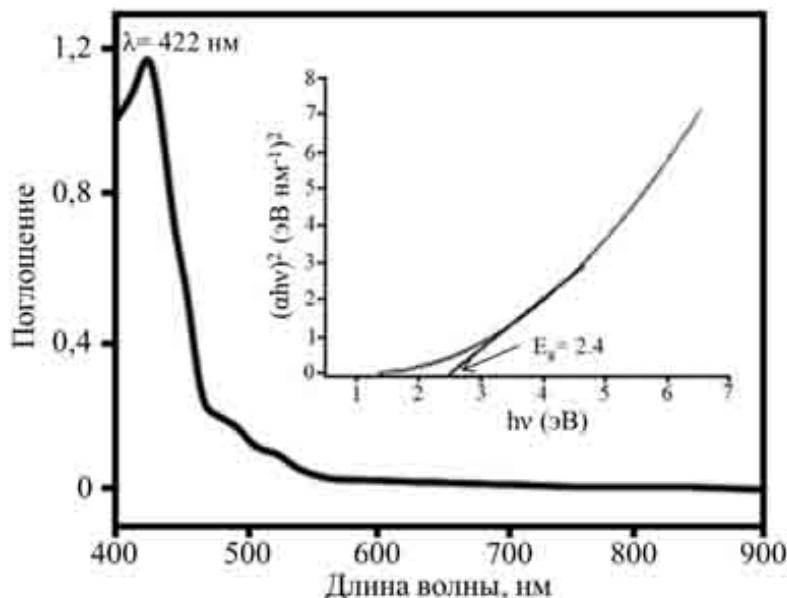


Рисунок 1.18 – Спектр поглощения в УФ-видимой области и (вставка) график Тауца для оптической ширины запрещенной зоны наночастиц CuO [91]

На рисунке 1.18 (вставка) показан график Тауца для наночастиц CuO [91]. Ширина запрещенной зоны наночастиц CuO оценивается по энергии пересечения экстраполяцией линейной части кривой до $(\alpha h\nu)^2 = 0$ и составляет 2,4 эВ, что намного больше ширины запрещенной зоны объемного CuO (1,85 эВ). Здесь наблюдается сильное гипсохромное смещение из-за эффекта квантового ограничения, возникающего из-за уменьшения размерной структуры и размера наночастиц. Спектр фотолюминесценции дает энергию переходов, которую можно использовать для определения электронных уровней энергии.

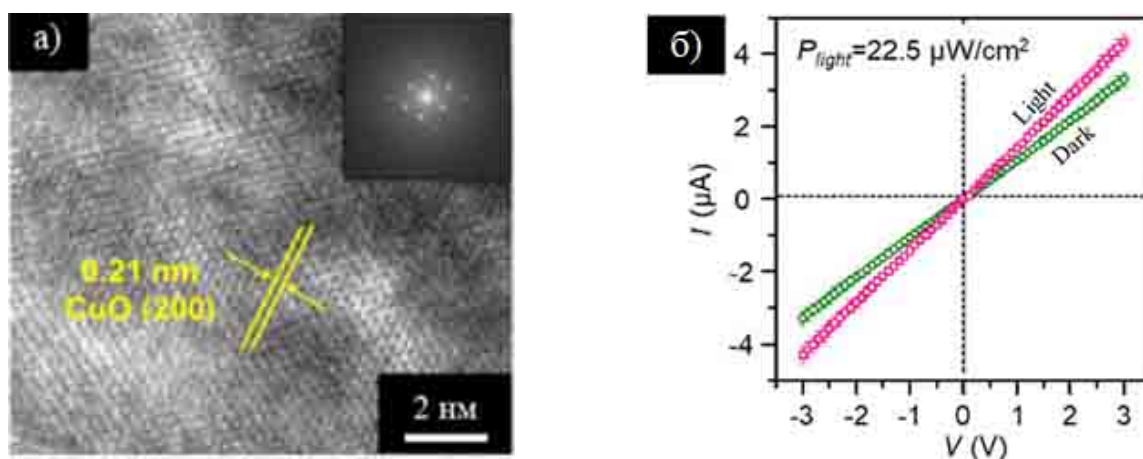


Рисунок 1.19 – Увеличенное ПЭМ-изображение CuO (вставка: картина преобразования Фурье одиночного зерна CuO) (а) и I - V устройства (б) [92]

Автор в [92] демонстрирует фотодетектор видимого света CuO со сверхвысокой производительностью, в котором используются идеально выровненные структуры массива нанопроволок. Нанопроволоки CuO с критическим размером ширины 300 нм подавляли транспортные свойства носителей в темном состоянии и усиливали преобразование фотонов в носители зарядов; кроме того, упорядоченное положение нанопроволок с заданной геометрией улучшило поглощение света за счет конструктивного интерференционного эффекта. Предложенные наноструктуры обеспечивают преимущества по темновому току, фототоку и времени отклика, демонстрируя беспрецедентно высокие (современные) оптоэлектронные характеристики, включая высокие значения чувствительности ($S=172,21\%$), светочувствительности ($R= 16,03 \text{ A/Вт}$, $\lambda = 535 \text{ нм}$), фотодетекторной способности ($D^* = 7,78 \times 10^{11} \text{ Jones}$), время нарастания/спада ($\tau_r/\tau_d = 0,31 \text{ с}/1,21 \text{ с}$). Изображения ПЭМ также подтвердили, что нанопроволоки формируются только на верхней части нанорешетки SiO₂, как было запланировано. Используя режим высокого разрешения и схему преобразования Фурье по ПЭМ, было подтверждено, что каждое зерно имеет монокристаллическую структуру высокого качества (рис. 1.19, а). По экспериментальным измерениям вольт-амперные характеристики прибора в

темном состоянии (зеленый кружок на рис. 1.19, б) и освещенном состоянии ($P_{\text{свет}} = 22,5 \text{ мкВт/см}^2$, розовый квадрат на рис. 1.19, б) были определены с помощью трех устройств с одинаковыми размерами. По омическому контакту были проведены последующие оптоэлектрические измерения при напряжении менее 3 В ($I_{\text{dark}} = 3,29 \text{ мкА}$).

1.3 Формирование и физико-химические свойства композиционных структур С/CuO (УНТ, графен)

Композиционные наноструктуры углеродных наночастиц с покрытием CuO обладают уникальными физико-химическими свойствами. Исследованиям и разработкам углеродных нанотрубок (УНТ) и композиционных нанопленок на их основе по-прежнему уделяется большое внимание благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, которые не только широко используются в катализаторах, нанoeлектронных устройствах, солнечных элементах, дисплеях, материалах для хранения водорода, суперконденсаторах, но также имеет потенциальное применение в датчиках различного типа [93].

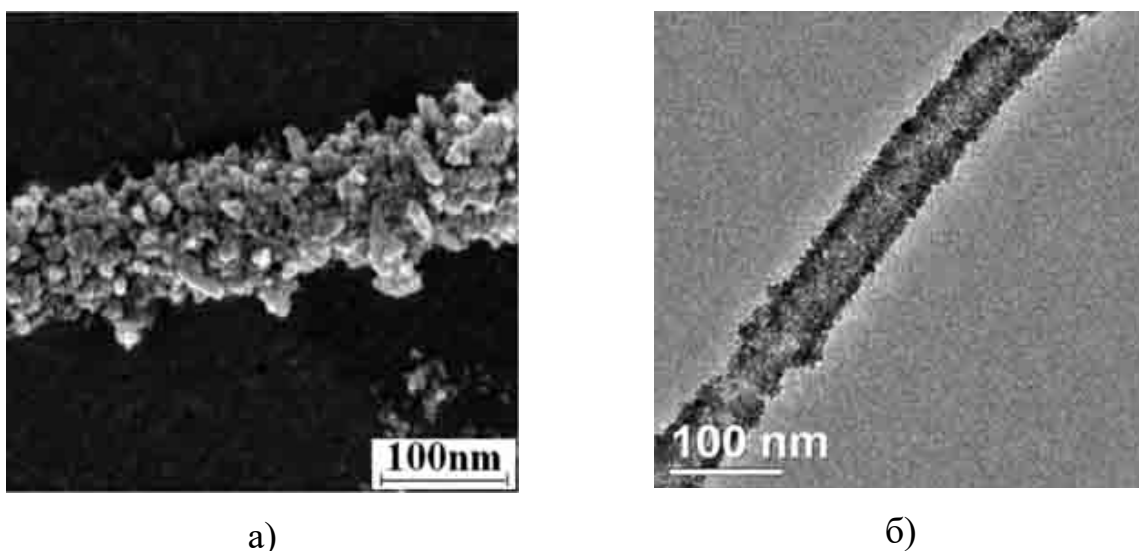


Рисунок 1.20 – СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения композиционных нанопленок УНТ/CuO [94]

В данной работе получены композиционные наноструктуры УНТ/CuO и изучено их каталитическое действие на термическое разложение перхлората аммония, согласующиеся с результатами, полученными в работе [94]. В данном эксперименте УНТ (углеродные нанотрубки), ДСН (додецилсульфат натрия) и хлорид меди (CuCl_2) диспергировали в 50 мл дистиллированной воды под действием ультразвука в течение 30 мин, после чего в раствор добавляли избыток водного раствора аммиака и раствор натрия, затем все перемешивалось при 50°C , и в раствор по каплям добавляли гидроксид натрия (NaOH), после чего опять перемешивали при 50°C еще 1 час. Наконец, образец фильтровали, несколько раз, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали в муфельной печи при 400°C в течение 2 ч. Наночастицы оксида меди (II) (CuO) были успешно нанесены на поверхность углеродных нанотрубок (УНТ) методом комплексного осаждения. На рисунке 1.20 (а) показано СЭМ-изображение УНТ/CuO, в котором CuO наночастицы хорошо распределены по поверхности УНТ. На рисунке 1.20 (б) представлено ПЭМ-изображение УНТ/CuO, что дополнительно свидетельствует о равномерной дисперсии CuO наночастиц на УНТ, а также указывает на равномерную толщину слоя.

Формирование CuO на CNPs в форме архитектуры ядро-оболочка осуществляется с помощью гидротермального метода, также и в работе [95]. Образование CuO на CNPs, ряд наностержней CuO упорядоченно вырастают на поверхности CNPs и плотно оборачивают матрицу ядра, создавая архитектуру ядро-оболочка CNPs/CuO (1:2). Толщина CuO оценивается как ~ 500 нм, а средний диаметр равен 36 нм (рис. 1.21, а). Электростатическое взаимодействие поверхностных несбалансированных оксидных функциональных групп CNPs и положительно заряженных ионов Cu^{2+} гомогенно связывает ионы Cu^{2+} на поверхности CNPs.

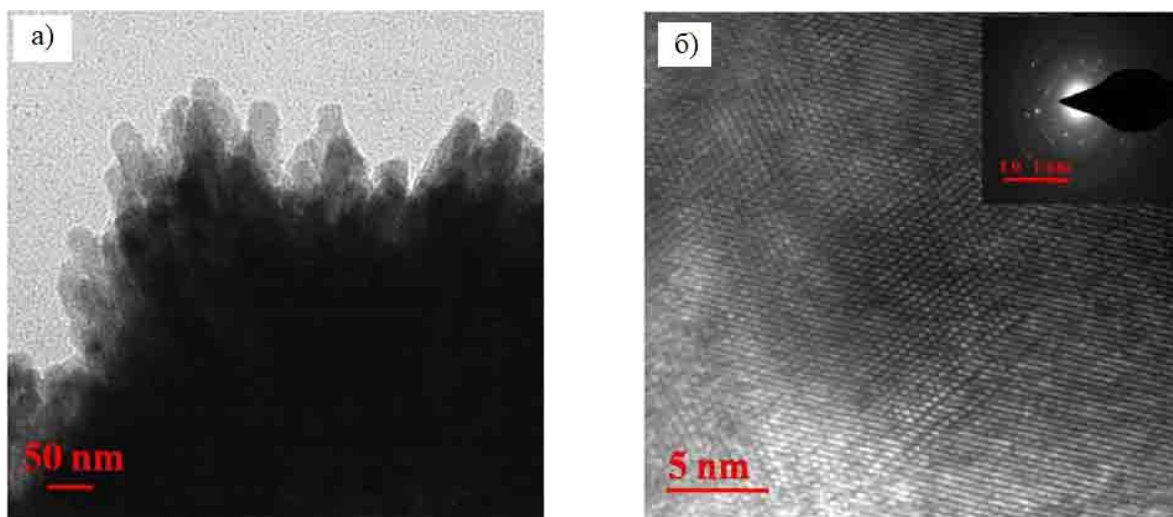
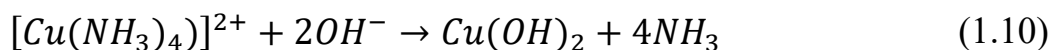
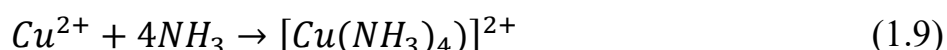


Рисунок 1.21 – ПЭМ-изображение (а) и ПЭМ-изображение CNPs/CuO (вставка SAED-паттерн) (б) [95]

Внесенный NH_4OH реагирует с ионами Cu^{2+} и образует аддукт $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, после чего происходит его стабилизация за счет эффекта Яна-Теллера [96]. Благодаря константе устойчивости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($15,5 \pm 0,1$) и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($12,4 \pm 0,3$) ионы OH^- реагируют с аддуктом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и самопроизвольно образуют ядра $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на CNPs. В гидротермальном процессе зародыши CuO образуются при дегидратации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с последующим образованием наночастиц CuO на CNPs [97]. Для минимизации межфазной поверхностной энергии образующиеся наночастицы CuO самоорганизуются в наностержни CuO на CNPs:



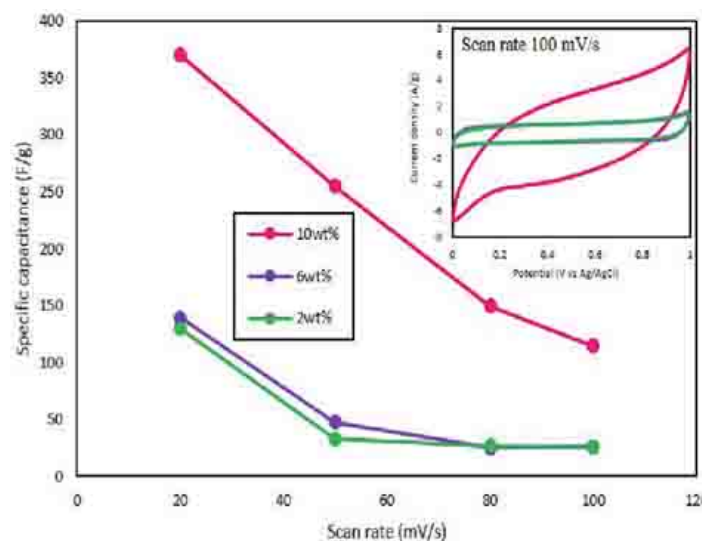
Сильно связанные между собой наностержни CuO на сердцевине CNPs открывают каналы «V-типа», создавая щели и поры вдоль сформированных наноструктур. Период решетки (0,232 нм), соответствующий плоскости отражения (111), демонстрирует моноклинную структуру CuO в CNPs/CuO (1:2) (рис. 1.21, б). Поликристаллическая структура CNPs/CuO (1:2)

наблюдается по размытой кольцевой картине со светлыми пятнами на картине SAED (Дифракция в выбранной области) (вставка к рис. 1.21, б).

Авторы [98] методом гидротермального синтеза получили композиционные наноструктуры углерод/CuO с электрохимическими свойствами. В работе характеризованы структура, морфология поверхности и дисперсность металла композиционных нанопленок C/Cu с обработкой карбонизацией и без нее при 550°C (рис. 1.22, а). Исследованы электрохимические свойства композиционных нанопленок C/Cu по циклическим вольтамперограммам и гальваническому заряду/разряду. Композиционные наноструктуры C/Cu, сформированный с содержанием Cu 10 мас.% одностадийной гидротермальной обработкой при 190 °C в течение 24 ч, показал хорошее диспергирование Cu на углеродной поверхности, хороший перенос заряда и высокую удельную емкость до 370 Ф/г (рис. 1.22, б).



а)



б)

Рисунок 1.22 – Микрофотографии ПЭМ композиционных нанопленок C/Cu, образованных гидротермальной обработкой (а), и удельная емкость с различным содержанием меди при 550 °C (б) [98]

В работе [99] CNPs/CuO продемонстрировал превосходную каталитическую активность в отношении самосочетания аминов при оптимальных условиях реакции: время реакции 12 ч, 25 мг катализатора, воздушной атмосферы и температуре 110 °С. Содержание Cu в CNPs/CuO определяли с помощью СЭМ- ЭДС и ИСП-МС. Как и ожидалось, спектры ИСП-МС и ЭДС подтвердили, что только приготовленный CNPs не содержит металлов. Однако в случае CNPs/CuO содержание Cu составило 5,9 мас.%, что подтверждается ЭДС (рис. 1.23). Никакие другие элементы не были обнаружены для CNPs/CuO с помощью ЭДС, что свидетельствует о высокой чистоте образца, а также о пригодности исследуемого метода приготовления.

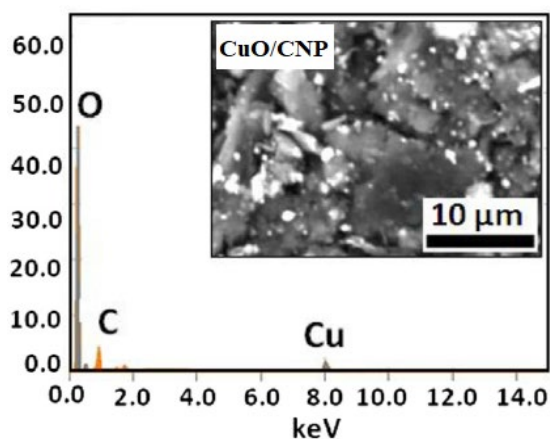


Рисунок 1.23 – Спектр ЭДС CNPs/CuO (вставка СЭМ-изображение) [99]

В работе [100] по созданию композиционных нанопленок на основе углеродных наночастиц (CNPs), декорированные наночастицами оксида меди (CuO), были получены в виде коллоидной суспензии с помощью метода импульсной лазерной абляции в жидкой среде. На рентгенограммах полученных CNPs обнаружены пики при $26,58^\circ$ и $43,78^\circ$ (2θ), идентичные плоскостям (002) и (111) соответственно углеродных фаз. Он также показал новые пики при $38,5^\circ$ и $48,64^\circ$ (2θ) после легирования наночастицами CuO (рис. 1.24, а). Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

выявили кристаллическую природу со сферической формой приготовленных CNPs с диапазоном диаметров 5-40 нм (рис. 1.24, б).

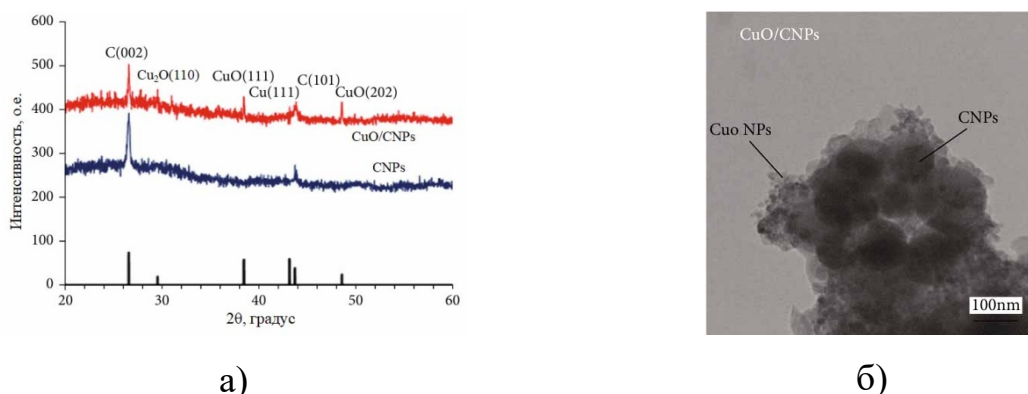
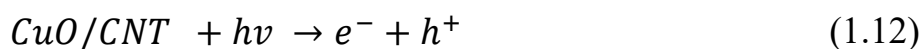
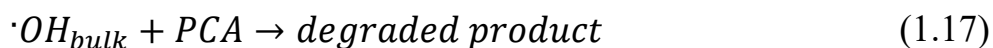
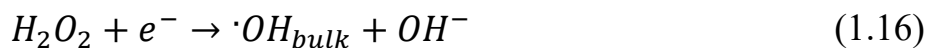


Рисунок 1.24 – Рентгенограммы (а) и ПЭМ-изображение (б) композиционных нанопленок CNPs/CuO [100]

Фотодеградация п-хлоранилина под действием видимого света показала, что катализатор УНТ/CuO дает наибольшую деградацию [101], поэтому он был выбран для следующего определения механизма разложения п-хлоранилина (РСА). Для определения ключевых факторов реакции использовали три поглотителя: оксалат натрия, пероксодисульфат калия и бикарбонат натрия, которые действуют как ловушки для дырок (h^+), электронов (e^-) и поверхностных гидроксильных радикалов ($\cdot OH_{surf}$), соответственно [102]. Как показано на рисунке 1.25 (а), порядок этих ключевых факторов следующий: $e^- < \cdot OH_{surf} < h^+$. Таким образом, на основании этих и всех вышеприведенных результатов предлагается следующий механизм фотодеградации РСА. Облучение видимым светом вызывает перенос фотогенерированных электронов на CuO и УНТ в их зону проводимости (СВ), оставляя дырки в их валентной зоне (VB) в уравнении (1.12) [103, 104]:



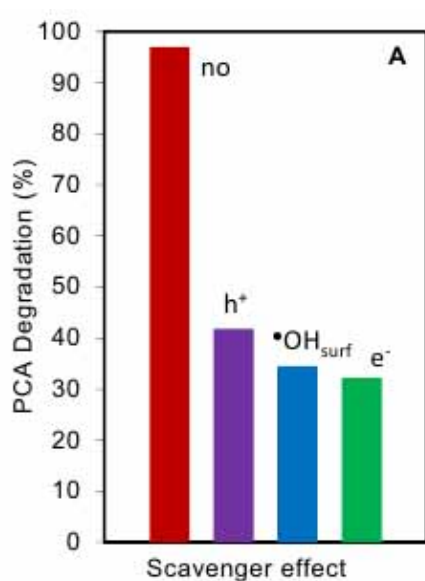
Однако, из-за черного цвета всех катализаторов их ширина запрещенной зоны не может быть определена на основании литературных данных; ширина запрещенной зоны CuO находится в диапазоне 1,2–1,5 эВ [105]. По данным РФЭС, рамановского и ЭПР-анализа наличие поверхностных дефектов (SD) и V_o как на CuO, так и на УНТ между их VB и CB также позволяет проводить фотоокисление в видимой области света (рис. 1.25, б). Возбуждение электронов с VB на SD и V_o и с этих уровней на CB приводило к генерации большего количества электронно-дырочных пар. Затем e^- восстанавливает O_2 с образованием супероксидных анион-радикалов $\cdot O_2^-$ в уравнении (1.13), которые затем восстанавливаются с образованием активных частиц $\cdot OH_{bulk}$ (уравнения (1.14 – (1.16) для деградации PCA, уже адсорбированный на поверхности катализатора в уравнении (1.17):



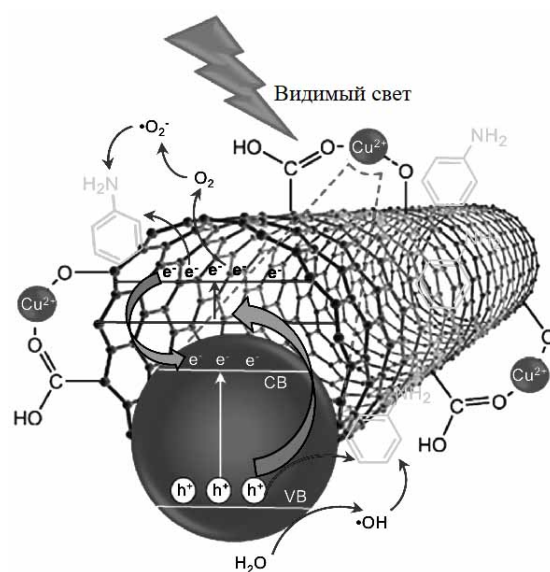
Затем h^+ реагировал с адсорбированными на поверхности гидроксильными группами (OH^-) из воды с образованием $\cdot OH_{surf}$, который впоследствии разрушал PCA в уравнении (1.18). Кроме того, h^+ также запускает прямое окисление п-хлоранилина с образованием реакционноспособных промежуточных соединений в уравнении (1.19):



Электроны, генерируемые в *CB* УНТ, могли мигрировать в фазу CuO из-за более низких краевых потенциалов *VB* CuO по сравнению с УНТ [106]. Результаты воздействия поглотителей показали, что фотогенерированный электрон был ключевым фактором фотодеградации, за ним следовали $\cdot\text{OH}_{\text{surf}}$ и дырки. Поверхностные дефекты и V_o играют важную роль в сужении запрещенной зоны катализаторов, как захватчики электронов в препятствовании электронно-дырочной рекомбинации и усилении этой фотодеградации, чувствительной к видимому свету.



a)



б)

Рисунок 1.25 – Эффект поглотителя для деградации PCA (a), и предполагаемый механизм фотодеградации PCA (б) на УНТ/ CuO [106]

В работе [107] авторы использовали метод струйного распыления для приготовления газочувствительных тонких композиционных нанопленок УНТ/ CuO / ZnO . При характеризации тонких пленок УНТ/ CuO / ZnO камера вакуумировалась до базового давления 10^{-2} Торр с помощью роторного насоса, а электрические измерения проводились при фиксированной температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме. Отклик, т. е. значение сопротивления, считался эталонным откликом для расчета чувствительности. Температуру

контролировали изменением тока, протекающего через нагреватель, и измеряли с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ с помощью терморегулятора с индикатором. Вся система была расположена в стеклянной камере с резиновой трубкой у основания для обеспечения полного вакуума в камере за счет всасывания с помощью вакуумного насоса большой мощности. Камера и электрические измерительные системы были хорошо разработаны для контролируемых изменений температуры и давления внутри камеры с целью контролируемого газоанализа. Изменения сопротивления показаны на рисунке 1.26.

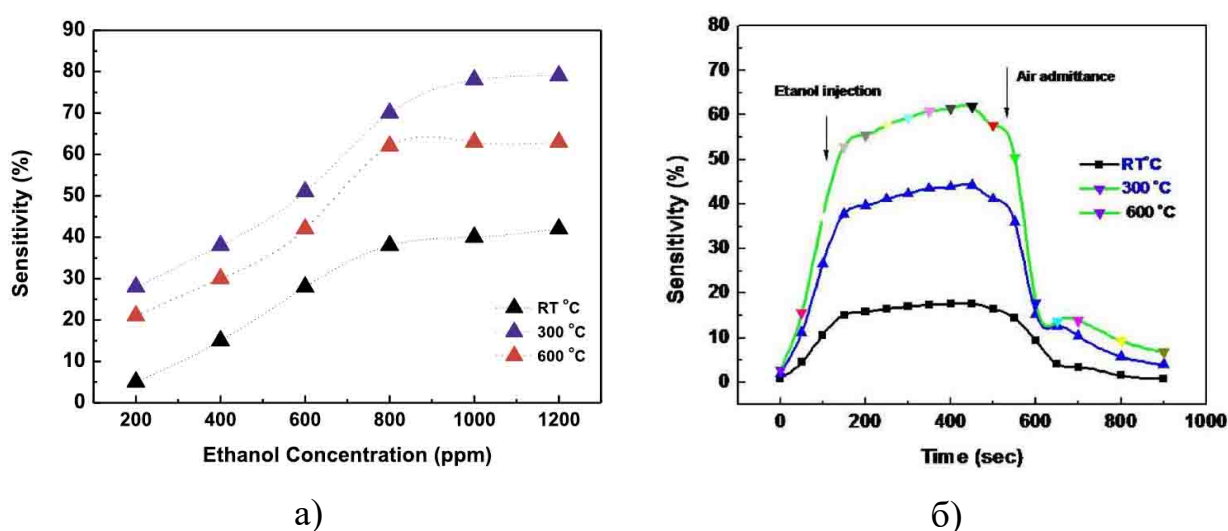


Рисунок 1.26 – Анализ чувствительности CNT/CuO/ZnO при комнатной температуре, 300 °C и 600 °C (а), и изменение времени (сек.) в зависимости от чувствительности (%) (б) [107]

Авторы [108] изучили влажочувствительные свойства композиционных структур GO/CuO (оксид графена), полученных с помощью одnoreакторного гидротермального метода с использованием микроволнового излучения. Влажочувствительные свойства оценивали с помощью электрохимического интерфейса и анализатора фазы импеданса/усиления. Результаты зондирования композиционных нанопленок GO/CuO, измеренные при различной относительной влажности (RH) на разных частотах представлены

на рисунке 1.27, (а). На рисунке 1.27, (б) показаны кривые отклика и восстановления композиционных нанопленок GO/CuO, измеренные при частоте 10 Гц, когда относительная влажность попеременно изменяется от 11% до 98%. Результаты показали, что датчик на основе композиционных нанопленок имеет гораздо более высокий импеданс, чем чистый CuO. Датчики на основе чистых GO и CuO продемонстрировали относительно хорошие характеристики определения влажности с точки зрения времени отклика и значения отклика.

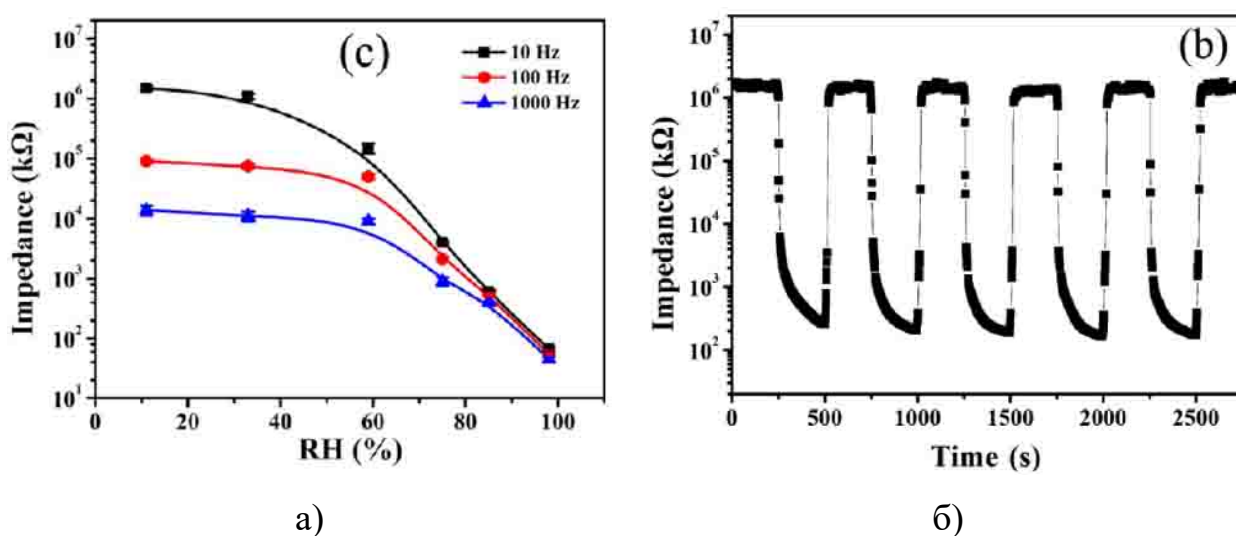


Рисунок 1.27 – Импедансы сенсоров на основе композиционных нанопленок GO/CuO при разных RH, измеренные на разных частотах (а), и сенсорные характеристики композиционных нанопленок (б) [108]

Выводы по первой главе

Проведенный анализ литератур по отечественным и зарубежным источникам позволяет сделать следующие выводы:

1. Наноматериалы на основе оксида меди и углерода обладают выраженными оптическими и электрическими свойствами из-за их узкой запрещенной зоны, благодаря чему их можно использовать в электронных и оптических наноустройствах.

2. Среди разработанных способов получения композиционных нанопленок C/CuO, одним из наиболее перспективных может являться электрофоретический синтез углеродных наночастиц, модифицированных оксидом меди.

3. Композиционные наноструктуры углеродных наночастиц с покрытием CuO привлекают большое внимание исследователей из-за их уникальных физических и химических свойств, которые можно широко использовать не только в производстве высокоэффективных катализаторов, нанoeлектронных устройств, солнечных элементов, суперконденсаторов, но также имеет потенциальное применение в оптических датчиках широкого спектрального действия.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПЛЕНОК C/CuO

2.1 Методы получения электрофоретических композиционных структур CNPs/CuO

В диссертационной работе разработан метод получения композиционных нанопленок C/CuO с заданной удельной поверхностью и размером частиц. Для получения предельных размеров наночастиц композиционных структур C/CuO необходимо было провести два этапа: первый этап – приготовление коллоидной системы углеродных наночастиц (CNPs) методом центрифугирования; второй – формирование композиционных структур методом электрофоретического синтеза. В данной работе был исследован углеродный материал на основе углеродных трубок и наночастиц, наполненных УНТ TUBALL (углеродные нанотрубки TUBALL TM: 0,2%, лигносульфонат Vanisperse A: 1%, вода: 98,8%, номер партии: 19HO05.N1.003), изготавливаемых по технологии OCSiAl [109,110].

Коллоидные системы углеродного материала были получены методом центрифугирования по принципу. Исходный угольный раствор и дистиллированную воду смешивали в течение 45 минут в ультразвуковой ванне (Quick 218). Раствор центрифугировали с помощью центрифуги miniSpin (Eppendorf AG 5452, 22331 Hamburg) и декантировали верхний объем. При центрифугировании, углеродный раствор разделялась на две части: нижняя часть пробирки содержала нанотрубки и крупные частицы, а верхняя часть объема центрифужной пробирки была обогащена наночастицами. Контролируя скорость центрифугирования можно задавать состав смеси обогащенный либо нанотрубками, либо наночастицами. Растворы из нанотрубок (зигзагообразные, «кресло», хиральные) можно использовать для получения нанопроводов различной длины и электропроводности, в то время как растворы из наночастиц подходят для синтеза нанопленок с различным функциональными свойствами. Углеродные

пленки из наночастиц, покрытых оксидами металлов, обладают повышенной чувствительностью, что позволяет использовать их в качестве высокочувствительных сенсоров излучения УФ, ИК и видимого диапазонов.

На рисунке 2.1 схематически представлен процесс получения композиционных структур CNPs/CuO с использованием электрофоретического синтеза. Приготовление композиционных структур с наночастицами меди, покрытыми углеродными наночастицами, представляет собой следующие этапы: сначала, коллоидный раствор CNPs центрифугировали при 800, 1000, 5000, 8000, 10000 и 13400 об/мин с помощью высокоскоростной центрифуги для задания предельного размера частиц. Раствор углеродных наночастиц (CNPs) в объеме 1,5 мкл наносили пипеткой (капельным методом) на поверхность печатной платы, изготовленной методом фотолитографии с медной магнетронной пленкой. Затем, к медным электродам прикладывали постоянное электрическое поле напряженностью 17 кВ/м для проведения электрофоретического процесса внутри жидкой капли раствора углеродных наночастиц [111, 112].

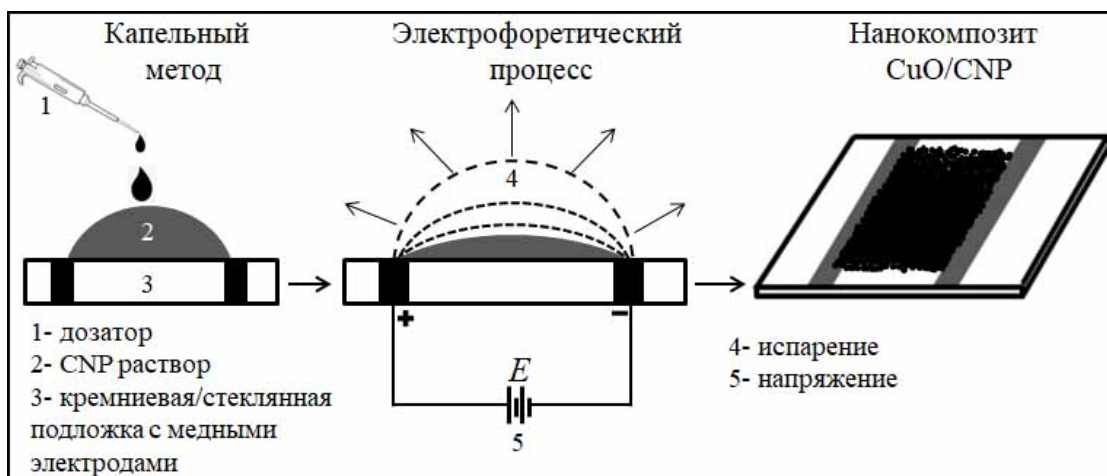


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение электрофоретического синтеза коллоидной системы углеродных наночастиц с медными электродами

При электрофоретическом синтезе одновременно протекал ряд параллельных процессов: во-первых, под действием электрофоретических сил из углеродных наночастиц формировалась композиционная нанопленка. Во-вторых, на углеродные наночастицы электролитически осаждалась медь с электродов, а вода в каплях испарялась за счет выделения теплоты Джоуля-Ленца при протекании электрического тока. После 5-минутного испарения капли воды на подложке формировались композиционные наноструктуры CNPs/CuO.

Электроды изготавливались на подложке методом фотолитографии. Данный метод включал в себя осаждение на фотошаблон магнетронным распылением материала из медной мишени. В результате чего удавалось получить расстояния между электродами порядка 1000 мкм. Геометрия фотомаски определялась необходимостью реализации два режима взаимодействия поля с исследуемыми образцами: однородное в области параллельных электродов и неоднородное в угловом соединении электродов. Постоянное напряжение 10 – 20 В подавалась на электроды от программируемого стабилизированного источника питания АКТАКОМ АТН-1351 (300 В/0.4 А).

Морфологию поверхности, размер наночастиц и химический состав композиционных структур CNPs/CuO анализировали с помощью следующих инструментов: спектроскопия комбинационного рассеяния света (Omega Scope™, 532 нм, $0,8\text{ см}^{-1}$), атомно-силовая микроскопия (AIST-NT SmartSPM), сканирующая электронная микроскопия (JEOL JSM-6610), рентгеновский порошковый дифрактометр (ЭММА), ИК-Фурье-спектроскопия (Nicolet iS50), спектрофотометр (СФ-2000) и др. Далее будут рассмотрены устройство и основные принципы действия использованных в работе аналитических методов.

2.2 Спектроскопия Комбинационного Рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния – это метод колебательной спектроскопии, основанный на неупругом рассеянии света. С момента разработки первого коммерческого рамановского спектрометра в 1953 году достижения в области лазеров и детекторов, а также открытие новых явлений расширили использование этого метода в нескольких областях исследований. В 1966 году Делхай и Мижон предположили, что комбинационное рассеяние не зависит от объема образца и, следовательно, может применяться для микроскопического анализа частиц. На основе этой концепции в 1974 году были разработаны и выпущены на рынок первые рамановские микроспектрометры, которые обеспечивали точечный рамановский анализ и анализ изображений. Усиление, полученное путем объединения спектральной информации с пространственной информацией, позволило использовать этот метод для анализа различных матриц. Использование спектроскопических изображений позволяет оценить пространственное распределение соединений на основе полученных спектров, что имеет основополагающее значение для понимания характеристик и химических и/или физических свойств, связанных с образцом [113, 114].

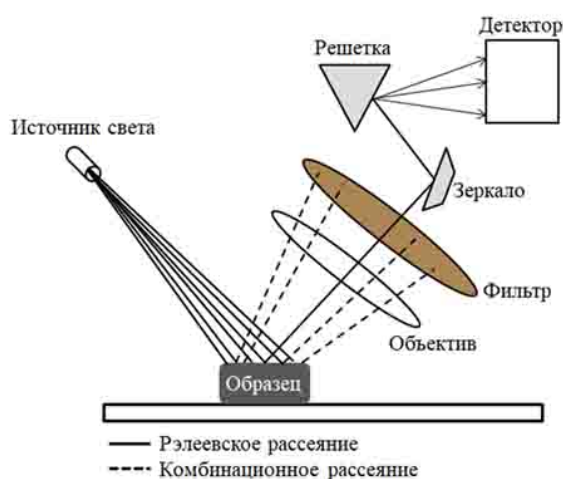


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение прибора рамановской спектроскопии [115]

Система рамановской спектроскопии обычно состоит из четырех основных компонентов: источник и система освещения (лазер), светособирающая оптика, селектор длины волны (фильтр или спектрофотометр), детектор (матрица фотодиодов, устройство с зарядовой связью или фотоумножитель) (рис. 2.2) [115].

Когда лазерный луч падает на колеблющиеся молекулы, энергия фотона может измениться. Возбужденная молекула или атомы перемещаются в другое состояние. Изменение энергии между исходным состоянием и новым состоянием приводит к смещению излучаемого фотона. Возбужденная молекула переходит в сторону более высоких частот в отличии от исходного и называется стоксовым комбинационным рассеянием (стоксовский сдвиг), если же происходит обратный процесс, то есть переход в низкие частоты то называют антистоксовым комбинационным рассеянием (антистоксовский сдвиг) соответственно [116]. Химический состав и структура молекул влияют на модифицированное рассеяние, и нет двух абсолютно одинаковых спектров. Таким образом, рамановский сдвиг может быть полезен для нахождения разницы в структурах различных компонентов и молекул.

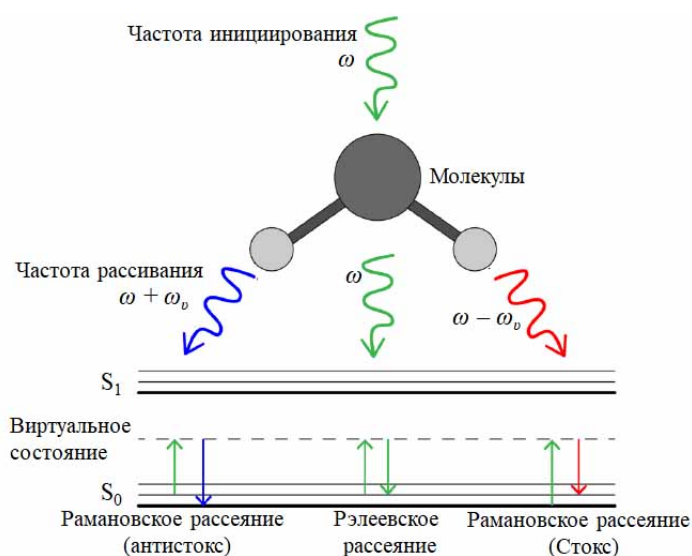


Рисунок 2.3 – Схема и диаграмма Яблонски, иллюстрирующие рамановское и рэлеевское рассеяние [117]

Спектроскопия комбинационного рассеяния света представляет собой неупругую часть рассеянного света, возникающую при взаимодействии падающего света с молекулами. Оно отличается от упругого (рэлеевского) рассеяния (рис. 2.3) [117].

Комбинационное рассеяние показывает изменение частоты между падающими (ω) и рассеянными фотонами (ω_v), что соответствует поглощению или выделению энергии, возникающему при взаимодействии фотона с молекулами, причем последние в этом процессе изменяют свою внутреннюю энергию (обычно из-за колебательных переходов). Частота красного смещения ($\omega - \omega_v$) определяется как стоксовый сдвиг и соответствует потере энергии фотона в процессе рассеяния, а частота синего смещения ($\omega + \omega_v$) определяется как антистоксовый сдвиг и соответствует выигрышу энергии. В большинстве случаев стоксовый сдвиг доминирует над рамановским рассеянием, потому что большинство молекул при комнатной температуре находятся в основном электронном и колебательном состоянии из-за распределения Больцмана [118, 119]. Изменение частоты рассеянных фотонов выражается как комбинационное смещение в обратных сантиметрах (см^{-1}), которое может быть преобразовано из длины волны λ с помощью уравнения (2.1). Рамановское рассеяние включает не прямое поглощение фотонов, а индуцированный светом переход между основным состоянием и возбужденным молекулярным виртуальным состоянием и обратно, либо в основное состояние (рэлеевское рассеяние), либо в возбужденное молекулярное состояние (рамановское стоксовое рассеяние). Рамановский сдвиг связан с длиной волны падающего света ($\lambda_{\text{лазер}}$) и рассеянного света ($\lambda_{\text{рамановский сигнал}}$) следующим выражением:

$$\text{Рамановский сдвиг (см}^{-1}\text{)} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{лазер}}(\text{нм})} - \frac{10^7}{\lambda_{\text{рамановский сигнал}}(\text{нм})} \quad (2.1)$$

Энергии колебаний, обеспечиваемые различными химическими связями в спектрах комбинационного рассеяния, предоставляют обширную

молекулярную информацию, включая структуру, ориентацию, состав и т. д., что позволяет проводить фундаментальные исследования физико-/химико-поведения одиночных молекул. В частности, визуализация на основе рамановской спектроскопии обеспечивает высокую разрешающую способность различных молекулярных составов тканей, что позволяет идентифицировать клетки и точно определять границы раковых поражений [120].

2.3 Рентгеновский порошковый дифрактометр

Рентгеновская дифракция (РФА) — это метод, используемый в материаловедении для определения атомной и молекулярной структуры материала. Это делается путем облучения материала падающими рентгеновскими лучами и последующего измерения интенсивности и углов рассеяния рентгеновских лучей, которые рассеиваются материалом. Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения изображается как функция угла рассеяния, а структура материала определяется на основе анализа положения, угла и интенсивности пиков рассеянной интенсивности [121]. Помимо возможности измерить среднее положение атомов в кристалле, можно получить информацию о том, как реальная структура отличается от идеальной, например, из-за внутренних напряжений или дефектов.

Типичная схема рентгенофазовой установки представлена на рис. 2.4. Она состоит из источника рентгеновского излучения, расходящейся щели, держателя образца, приемной щели и детектора рентгеновского излучения. Такая система аналогична аппарату, впервые использованному Брэггом для их рентгеновских исследований, и, соответственно, известна как геометрия Брэгга-Брентано [122]. Создаваемое рентгеновское излучение проходит через расходящиеся щели и достигает образца, где дифрагирует в различных

направлениях. Дифрагированные лучи достигают детектора после прохождения через приемную щель.

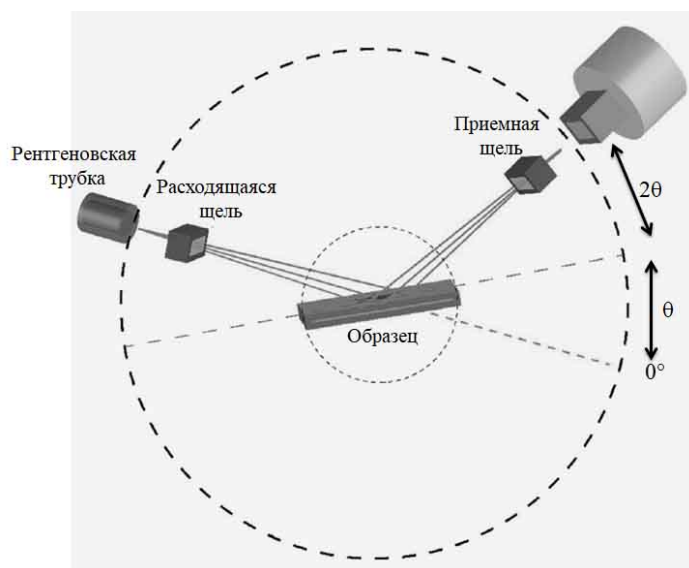


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение рентгеновского дифрактометра [122]

Рентгеновские дифрактометры состоят из трех основных элементов: рентгеновской трубки, держателя образца и детектора рентгеновского излучения. Рентгеновские лучи генерируются в электронно-лучевой трубке путем нагревания нити накала и термической эмиссии электронов. Электроны под действием ускоряющего напряжения формируют электронный пучок, бомбардирующий материал мишени. При достаточной энергии, пучок выбивает электроны внутренних оболочек материала мишени, формируя характеристические рентгеновские спектры [123]. Эти спектры состоят из нескольких компонентов, наиболее распространенными из которых являются K_α и K_β . K_α частично состоит из $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. $K_{\alpha 1}$ имеет немного более короткую длину волны и вдвое большую интенсивность, чем $K_{\alpha 2}$. Конкретные длины волн характерные для материала мишени (Cu, Fe, Mo, Cr) описаны в литературе. Фильтрация с помощью фольги или кристаллических монокроматоров необходима для получения

монохроматических рентгеновских лучей, необходимых для дифракции. $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ достаточно близки по длине волны, так что используется их средневзвешенное значение. Медь является наиболее распространенным материалом-мишенью для монокристаллической дифракции с излучением $\text{CuK}_{\alpha} = 1,5418\text{\AA}$. Эти рентгеновские лучи фокусируются и направляются на образец. При вращении образца и детектора регистрируется интенсивность отраженного рентгеновского излучения. Когда геометрия падающих на образец рентгеновских лучей удовлетворяет закону Брэгга, возникает конструктивная интерференция и появляется пик интенсивности. Детектор записывает и обрабатывает этот рентгеновский сигнал и преобразует сигнал в скорость счета, которая затем выводится на устройство, такое как принтер или компьютерный монитор.

Закон Брэгга дает простое условие, при котором можно наблюдать дифрагированный луч. На рисунке 2.5 показан пучок параллельных рентгеновских лучей, проходящих через набор параллельных плоскостей решетки с индексами h,k,l , расстоянием d и углом падения θ [124]. Плоскости решетки представлены как зеркало.

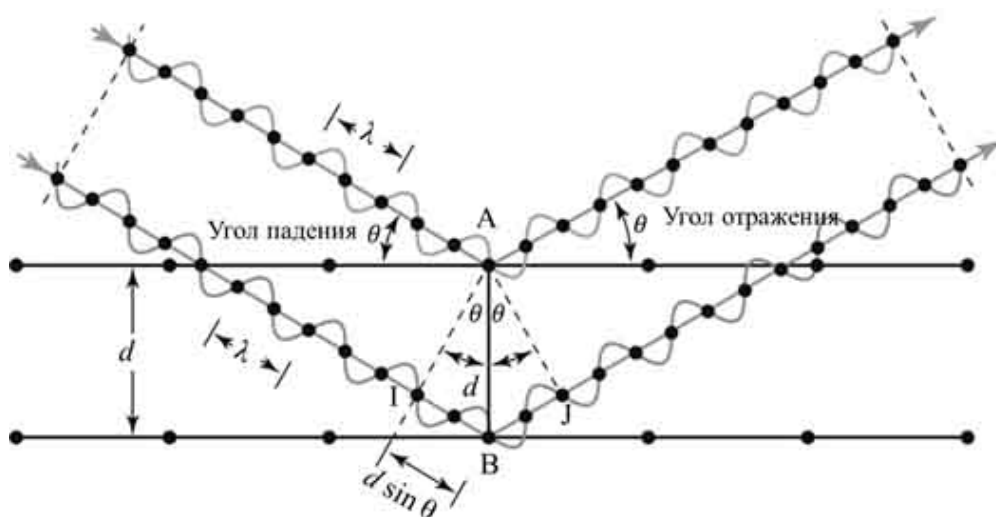


Рисунок 2.5 – Условие отражения – закон Брэгга [124]

Разность хода между волнами, рассеянными в A и B , равна:

$$IB + IJ = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

«Отраженные» волны будут объединяться, чтобы сформировать дифрагированный пучок (максимальная конструктивная интерференция, обычно называемая «отражением»), если разность хода кратна длине волны λ :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) является уравнением Брэгга. «Отраженные» волны, не подчиняющиеся этому правилу, будут интерферировать деструктивно. В уравнении (2.3) значение n дает «порядок» дифракции.

Эффект дифракции n -го порядка за счет отражения от плоскостей решетки (hkl) всегда можно интерпретировать как отражение первого порядка от плоскостей мнимой решетки ($h'k'l'$) с индексами $h' = nh$, $k' = nk$, а $l' = nl$ и расстояние $d_{h'k'l'} = d_{hkl}/n$ ($n = 2$) для (hkl) плоскостей эквивалентно $n = 1$ для ($2h2k2l$) плоскостей с расстоянием $d/2$.

Таким образом, на практике значение n можно считать равным 1, и уравнение (2.3) принимает вид:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (2.4)$$

Еще одно свойство обратного пространства состоит в том, что:

$$r_\gamma = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.5)$$

где d_{hkl} — расстояние между плоскостями (hkl) в прямой решетке.

Видно, что для кристалла (периодического объекта) амплитуда рассеянной волны будет отлична от 0 только в том случае, если S совпадает с точкой обратной решетки:

$$S = r_\gamma \quad (2.6)$$

Используя уравнение (2.6), можно записать как:

$$S = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.7)$$

Из уравнения ((2.4) можно определить минимальное значение d (также называемое разрешением) для любого обычного излучения. Это будет соответствовать максимальному значению θ данных дифракции. Например, для излучения $\text{Mo K}\alpha$ ($0,71 \text{ \AA}$) $d_{\min}$ будет составлять $0,71/2 \sin 27^\circ = 0,78 \text{ \AA}$. Значение $\theta_{\max}$ должно обеспечивать минимальное количество отражений, рекомендованного для измерения среднего структурного исследования. На практике это значение может быть установлено равным 27° для излучения $\text{Mo K}\alpha$.

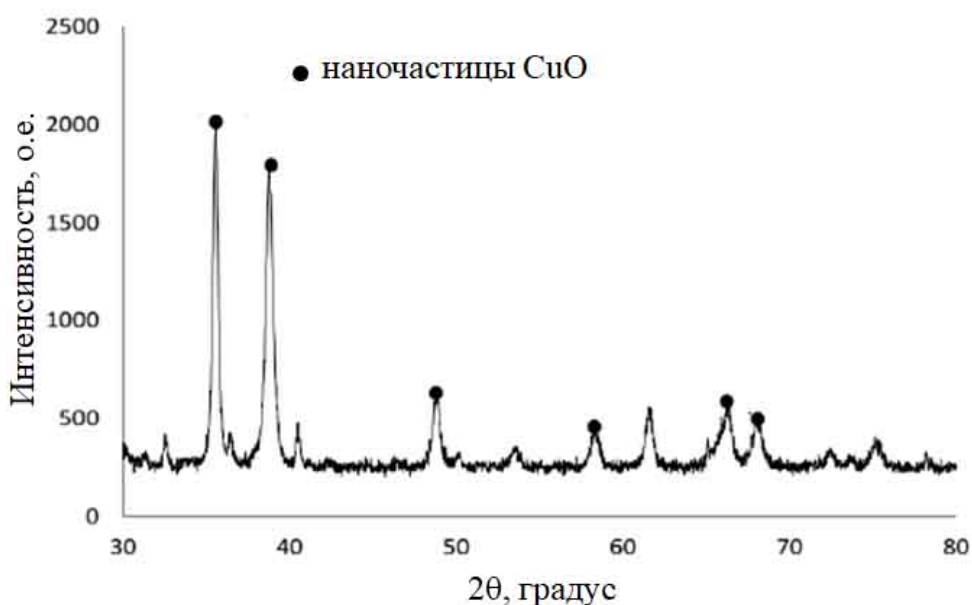


Рисунок 2.6 – Рентгенограмма синтезированных наночастиц CuO [125]

По рентгенограмме размеры кристаллитов синтезированных наноматериалов CuO оцениваются с помощью уравнения Шерера (2.8).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.8)$$

где d — размер кристаллита в нанометрах, k — константа коэффициента формы, равная 0,89, β — полная ширина на половине высоты (FWHM) в радианах, λ — длина волны рентгеновского излучения, а θ — угол Брэгга. Интенсивность спектра РФА наноматериалов CuO в зависимости от 2θ показана на рисунке 2.6.

Уширение пиков на дифрактограмме свидетельствует о том, что синтезированный образец представляет собой наноструктуры с низкой степенью кристалличности 16,1844%. Кристаллический размер или область когерентного рассеяния (ОКР) наночастиц CuO рассчитывали по уравнению Дебая-Шеррера. В результате размер ОКР наночастиц CuO, соответствующий наивысшему пику, составил 22,60 нм [125].

2.4 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

Установка, определяющая спектр оптического поглощения соединения, называется спектрофотометром. Спектрофотометр с преобразованием Фурье позволяет получить ИК-спектр гораздо быстрее, чем традиционный спектрофотометр. На рисунке 2.7 схематично показан основной компонент простого ИК-Фурье-спектрофотометра [126].

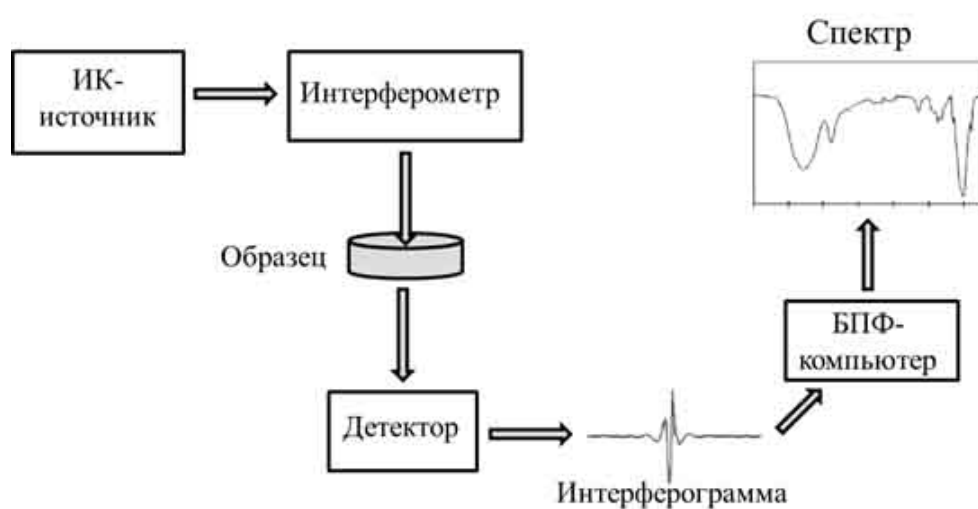


Рисунок 2.7 – Настройка прибора для ИК-Фурье спектроскопии [126]

Установка формирует пучок ИК-излучения, который исходит от светящегося источника черного тела. Пучок попадает в интерферометр, где происходит спектральное кодирование. Рекомбинация пучков с разной длиной пути в интерферометре создает конструктивную и деструктивную интерференцию, называемую интерферограммой. Далее луч попадает в отделение для образцов, и образец поглощает определенные частоты энергии, которые являются уникальными характеристиками образца на интерферограмме. Детектор измеряет сигнал специальной интерферограммы в зависимости энергии от времени для всех частот одновременно. В то же время луч накладывается, чтобы обеспечить ориентир (фон) для работы прибора. Наконец, требуемый спектр получается при вычитании фона из спектра образца с помощью компьютерной программы.

ИК-диапазон лежит между видимым и микроволновым границами спектра электромагнитного излучения. Как правило, он делится на три основные части: ближний ИК ($14000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), средний ИК ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и дальний ИК ($400\text{--}40\text{ см}^{-1}$) [127]. ИК-спектроскопия представляет собой передовой и широко используемый аналитический инструмент, с помощью которого исследует структурную химию образцов, обладающих, как правило, молекулярным строением. Молекулы или образец поглощают ИК-излучение и отображают спектр поглощения. Спектроскопическая установка определяет поглощенное молекулой ИК-излучение и его интенсивность при различных молекулярных движениях, создающих результирующий дипольный момент.

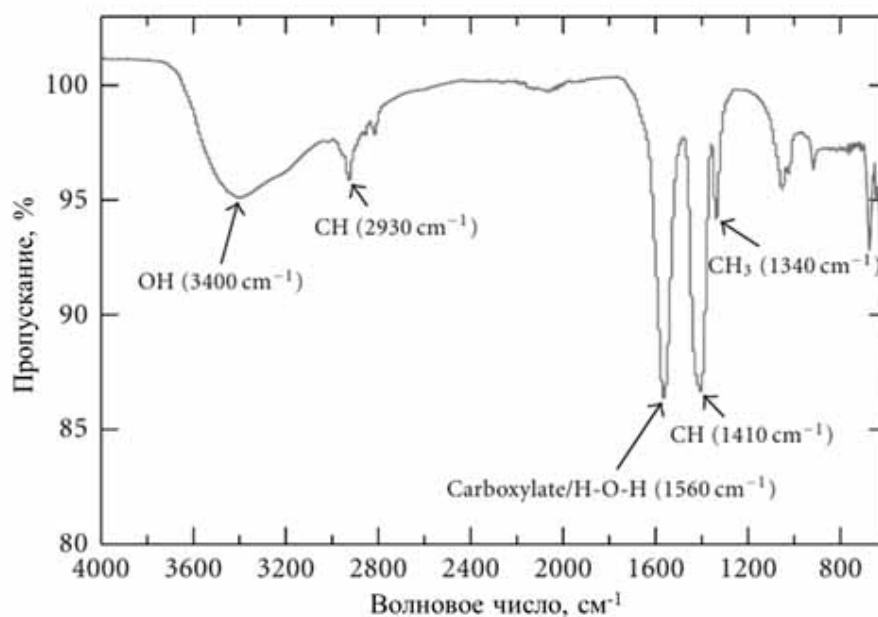


Рисунок 2.8 – ИК-Фурье-спектр нанокристаллов CuO [128]

Молекула считается ИК-активной, если молекула имеет суммарный дипольный момент (например, CH_4 , C_2H_6 , NO_2 , TiO_2), в противном случае она будет ИК-неактивной (например, H_2 , O_2 и т. д.). Одним из основных преимуществ ИК-Фурье спектроскопии является ее способность идентифицировать функциональные группы, такие как $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$ или $\text{N}-\text{H}$. ИК-Фурье спектроскопия позволяет измерять все типы образцов: твердые тела, жидкости и газы. Например, на рисунке 2.8 показан ИК-Фурье спектр нанокристаллов CuO. Пик при 1560 см^{-1} довольно сложно определить, поскольку в этот диапазон попадают как плоскостные деформационные колебания, так называемые ножничные воды $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, так и асимметричное растяжение аниона карбоксилата, но оба они должны быть представлены, поскольку оба присутствуют в реакции [128]. Таким образом, данные свидетельствуют о том, что ацетат (с учетом пиков карбоксилата и $\text{C}-\text{H}$), гидроксид и молекулы воды из синтеза адсорбируются на поверхности нанокристаллов.

2.5 Атомно-силовая микроскопия

АСМ основана на относительно простом принципе: она заключается в растровом сканировании острого и твердого острия (зонда), расположенного на свободном конце гибкого кантилевера. Игла сканирует поверхность образца, испытывая ван-дер-ваальсовы силы между иглой и образцом (рис. 2.9). Образец крепится к пьезоэлектрическому сканеру, который обеспечивает трехмерное позиционирование с субнанометровой точностью. Взаимодействие между иглой и поверхностью образца приводит к изгибу кантилевера, который измеряется лазерным излучением, отраженным от кантилевера на позиционно-чувствительный фотодетектор. Поскольку изменения отклонения кантилевера приводят к изменению расстояния между наконечником и образцом, постоянное расстояние восстанавливается с помощью контура обратной связи между системой позиционирования образец-наконечник и управляемым компьютером пьезоэлектрическим сканером. Зарегистрированные значения отклонения кантилевера преобразуются электронным способом в псевдо-трехмерное изображение образца. В результате АСМ дает реальные трехмерные изображения образца с разрешением по вертикали 0,1 нм и латеральным разрешением в 1 нм. Основные преимущества АСМ по сравнению с обычной световой или электронной микроскопией при изучении морского органического вещества включают (i) трехмерное изображение с высоким разрешением различных компонентов морской воды (биотических и абиотических), соединяющее микрометрические и нанометровые размеры; (ii) образцы неразрушающим образом визуализируются в воздухе и в условиях воды, близких к естественным; (iii) наномеханическое картирование (т.е. модуль Юнга, деформация, гидрофобность, адгезия); и (iv) определение внутри- и межмолекулярных сил в гетерогенных молекулярных ансамблях [129].

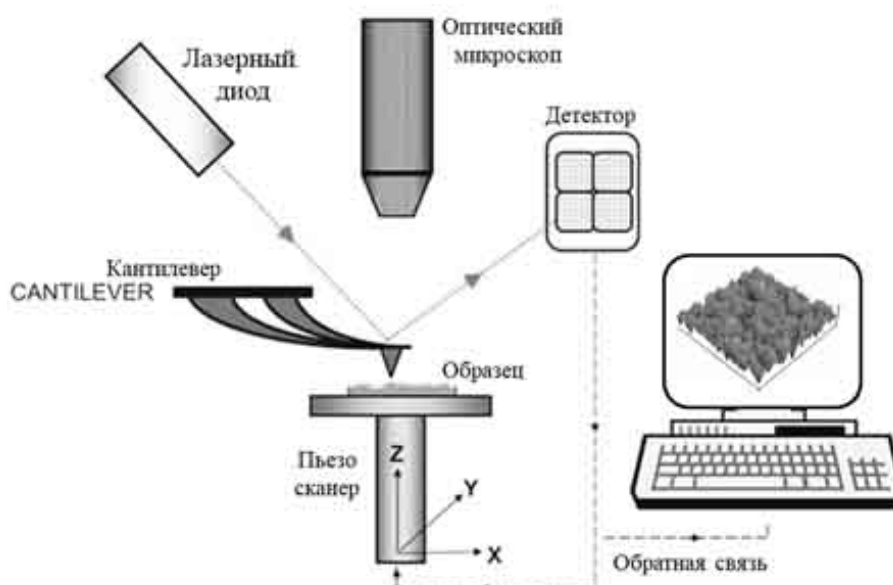


Рисунок 2.9 – Основной принцип работы атомно-силовой микроскопии [129]

АСМ измеряет силы, действующие между тонким наконечником и образцом. Наконечник прикреплен к свободному концу пружинного кантилевера и поднесен очень близко к поверхности. Когда игла помещается в межатомное расстояние между иглой и образцом возникают межатомные потенциалы, что приводит к возникновению сил притяжения или отталкивания. Когда игла сканирует поверхность образца, сила между наконечником и образцом изменяется в зависимости от того, что воспринимается наконечником. Величина силы между зондом и образцом зависит от жесткости пружины кантилевера и расстояния между зондом и поверхностью образца (рис. 2.10) [130]. Эту силу можно охарактеризовать законом Гука.

$$F = -kx \quad (2.9)$$

где F — сила упругости, k — жесткость пружины (Н/м), а x — изгиб кантилевера.



Рисунок 2.10 – Кривая сила-расстояние для атомно-силовых микроскопов [130]

Следующим шагом является преобразование Z_p в значения, которые действительно отражают относительное положение зонда по отношению к образцу. Это достигается определением точки контакта, то есть значения Z_p , при котором игла достигает образца. Значения слева от точки контакта будут представлять «расстояние» между наконечником и образцом, а значения справа от точки контакта будут представлять «отступ» образца от наконечника (рис. 2.11, а) [131]. Таким образом, в точке контакта значение по оси абсцисс должно быть равно 0. Если между наконечником и образцом нет притягивающего или дальнодействующего взаимодействия, d (точка контакта) также будет равно 0. Следует отметить, что при опускании кантилевера в образец происходит как изгиб кантилевера, так и деформация образца. Следовательно, чтобы вычислить вдавливание образца (δ), изгиб кантилевера вычитается из движения кантилевера вниз с помощью $\delta = Z_p - d - (Z_p) - d$, где δ смещено так, что в точке контакта $\delta = 0$. Точное определение точки контакта имеет решающее значение для получения надежных оценок

модулей упругости, поскольку погрешности, например, в 50 нм, могут привести к завышению или недооценке расчетной жесткости образца.

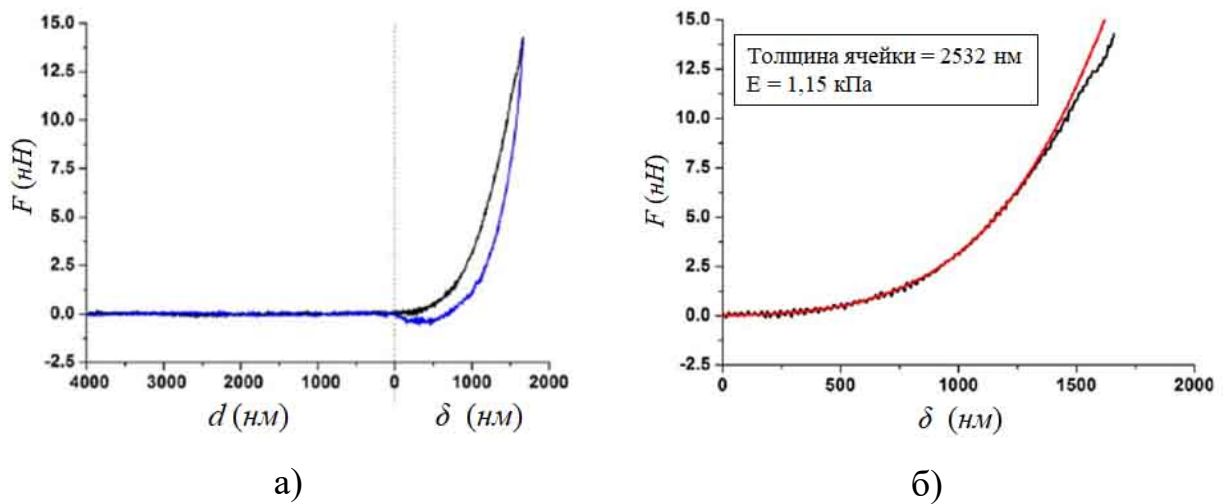


Рисунок 2.11 – Кривая усилия: расстояние между наконечником и образцом (левая часть) и отступ от образца (правая часть) (а), контактная часть (кривая приближения) с адекватной моделью контактной механики (б) [131]

Кроме того, учитывая большое количество кривых усилия, обычно получаемых за эксперимент, определение точки контакта должно выполняться полностью автоматически и умеренно быстро. Для определения точки контакта был предложен ряд различных стратегий. Самый простой подход основан на последовательном просмотре кривой силы, где каждая точка кривой оценивается как потенциальная точка контакта [132]. Для каждой потенциальной точки контакта кривая зависимости Z_p от d преобразуется в зависимость d от F , а затем аппроксимируется выбранной моделью контактной механики для получения оценки r^2 . Например, выбирается точка с самым высоким значением r^2 , которая затем и принимается за точку контакта. Существуют и другие более эффективные стратегии. Как только точка контакта установлена, получают соответствующую кривую зависимости δ от F и согласовывают с моделью

контактной механики, чтобы получить оценки модулей упругости или других механических параметров (рис. 2.11, б).

2.6 Сканирующая электронная микроскопия

В сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) устанавливают специальный держатель для образца, закрепленный заглушками и содержащий образец на поверхности. Как правило, для приклеивания образца к заглушке используется углеродный скотч, чтобы избежать перезарядки на поверхности. Эта перезарядка может привести к чрезмерной яркости и плохому изображению. Непроводящие образцы, такие как полимеры, обычно покрывают напылением из тонкого слоя углерода или металла, который легко отражает электроны и обеспечивает проводящую поверхность для электронов, т.е. золото или платина [133].

В СЭМ электронный пучок, взаимодействуя с кулоновским полем (электрическим зарядом) электронов исследуемого образца, производит различные процессы, такие как обратное возникновение рассеянных электронов, генерацию фотонов рентгеновского диапазона, используемого для элементного анализа, и видимого света при катодолуминесценции [134]. Сигналы собираются коллекторами электронов (детекторами), которые затем обрабатываются компьютером для формирования требуемого изображения. В соответствии с обнаруженным сигналом (вторичные электроны, обратно рассеянные электроны или рентгеновские лучи) можно получить различную информацию об образце. Как правило, используемыми электронами для создания изображения образца являются обратно рассеянные и вторичные электроны. Однако, вторичные электроны считаются наиболее важными электронами, свидетельствующими о морфологии и топографии образца, а обратнорассеянные электроны используются для демонстрации контрастов в составе многофазных образцов. Точно так же рентгеновские лучи генерируются неупругими столкновениями падающих электронов с

электронами, имеющимися на атомных орбиталях образца. Электроны возбуждаются на более высокие энергетические уровни. При возвращении на нижние энергетические уровни, они испускают рентгеновские лучи, имеющие определенную длину волны, зависящую от разницы энергетических уровней различных элементов [135]. Таким образом, каждый элемент генерирует характеристическое рентгеновское излучение после попадания пучка электронов. СЭМ является неразрушающим, так как генерация рентгеновских лучей не приводит к потере объема образца; следовательно, можно многократно анализировать один и тот же материал (рис. 2.12).

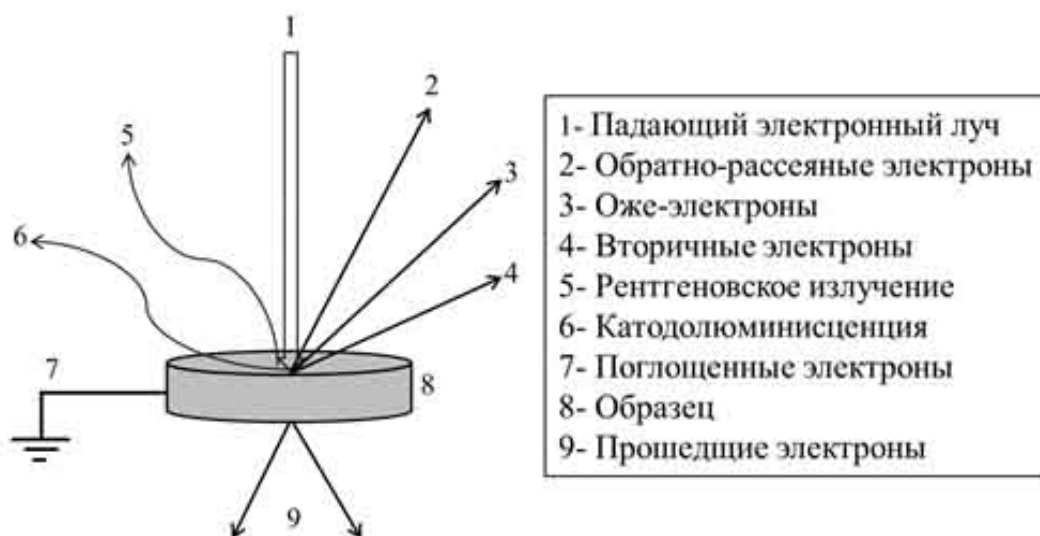


Рисунок 2.12 – Взаимодействие электронного пучка с образцом и сигнал, излучаемый образцом [135]

Работа СЭМ во многом похожа на видеокамеру. СЭМ состоит из цилиндрической камеры, установленной сверху на коробчатую камеру/камеру для образцов, как показано на рисунке 2.13 [136].



Рисунок 2.13 – Принципиальная схема сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [136]

Внутренняя часть микроскопа представляет собой вакуум, чтобы электронные лучи не тормозились молекулами воздуха. Основные компоненты следующие:

Электронная пушка: В верхней части СЭМ находится электронная пушка, испускающая электроны. Как правило, для испускания электронов используются нагретые вольфрамовые нити. Анод притягивает эти электроны и пропускает их через диафрагму. Этот луч отклоняется отклоняющими катушками и сканируется по образцу по осям x и y , аналогично работе электронно-лучевой трубки.

Линзы: электроны имеют форму луча, который необходимо сфокусировать на маленьком пятне размером около одной миллиардной метра, прежде чем они достигнут образца. Эта фокусировка осуществляется с помощью электромагнитных линз, которые используют свойство криволинейного движения электрона в магнитном поле.

Камера для образцов: Образец находится на дне камеры для образцов, которую можно перемещать по осям x , y и z , а также можно поворачивать на

определенные углы. Она также изолирует СЭМ от вибраций. СЭМ имеет очень высокую чувствительность к вибрациям, так как она вызывает искажение получаемого им изображения. Образец должен быть очищен от пыли и обладать определенной проводимостью. В случае необходимости, для заземления образца наносят тонкое металлическое покрытие.

Детекторы сигналов: Когда электронный луч падает на поверхность образца, генерируется ряд сигналов. Каждый сигнал обнаруживается отдельными детекторами. Вторичные электроны, генерируемые электронным лучом, обнаруживаются с помощью сцинтиллятора/фотоумножителя, который представляет собой детектор на основе твердотельных диодов.

Вакуумная камера: Вакуум является важным критерием для правильного функционирования СЭМ. При низком вакууме электроны, генерируемые электронной пушкой, подвергаются постоянным помехам из-за столкновений электронов с газовыми молекулами внутри камеры. СЭМ работает при давлении 0,0001 торр.

Пульт управления отвечает за регулировку излучений электронной пушки, фокусировку электромагнитных линз, ускоряющий потенциал луча, размер и скорость сканирования. Электроны, улавливаемые СЭМ детекторами, подаются на монитор, на котором формируется изображение [137]. Качество СЭМ изображений сильно зависит от скорости сканирования.

2.7 Оптическая спектrophотометрия

Спектрофотометрия и различные виды спектроскопии — это методы, которые используются для идентификации и количественного определения количества вещества. Данные методы основаны на определении количества излучения, поглощаемого или отражаемого образцом, зависит от интенсивности падающего луча/света на определенной длине волны. Эти методы используют для анализа чистоты, процентного содержания в смеси, типа протекающих реакций/химических взаимодействий/поглощения или

отражения света для окрашенных веществ/растворов, которые поддаются обнаружению и количественному определению [138].

Спектрофотометр состоит из двух частей: спектрометра и фотометра. Спектрометр должен излучать свет любой длины волны, а фотометр — измерять интенсивность света. Исследуемый образец помещается между спектрометром и фотометром, измеряющим количество света, прошедшего через образец. В зависимости от функционального назначения спектрофотометры могут быть 45-градусные, сферические и многоугловые спектрофотометры.

Как правило, спектрофотометр состоит из источника света, цифрового дисплея, монохроматора, оптических элементов определенной длины волны, коллиматора для прямого пропускания светового луча, фотоэлектрического детектора и кюветы для помещения образца (рис. 2.14) [139].

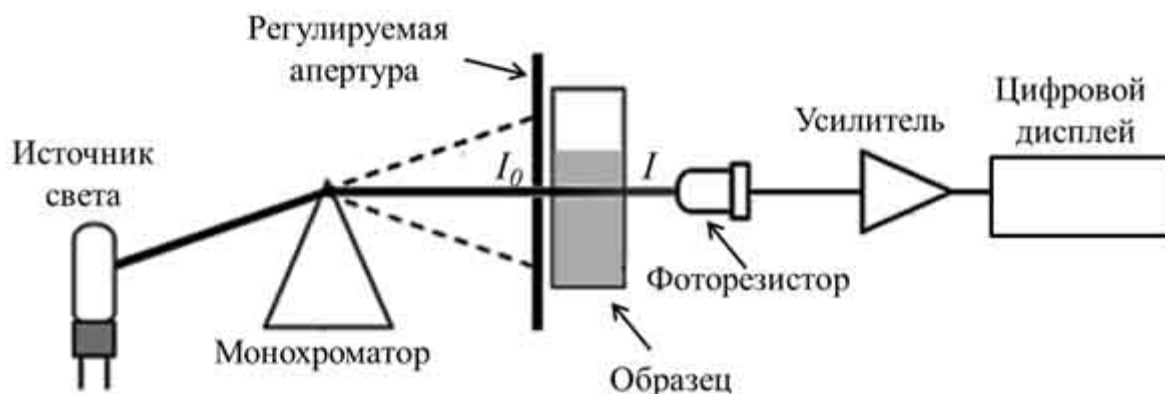


Рисунок 2.14 – Основные приборы спектрофотометра [139]

Исходная интенсивность света обозначается как I_0 . При прохождении света через образец, часть его поглощается и формируется интенсивность (I). Другими важными факторами являются поглощение (A) и пропускание (T).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

$$A = -\log_{10} T \quad (2.11)$$

Для калибровки правильности результатов исследований необходимо измерить интенсивность света, проходящего через холостой раствор, а затем через образец. Общее количество пропускаемых и поглощаемых фотонов зависит от длины кюветы и концентрации вещества.

Существует несколько разновидностей спектрофотометрических устройств, таких как УФ-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрофотометрия, атомно-адсорбционная спектрофотометрия и многие другие. Спектрофотометрию также можно разделить на два типа в зависимости от диапазона длин волн источника света, таких как спектрофотометрию УФ, ИК- и видимого диапазона. Спектрофотометры используются практически во всех промышленных и коммерческих областях.

2.8 Методы исследования физико-химических свойств композиционных структур CNPs/CuO

Установка для изучения сенсорных свойств композиционных структур CNPs/CuO

Сенсорные свойства композиционных структур CNPs/CuO исследовались при облучении светом УФ/ИК/видимого диапазона. Фотовольтаика композиционных нанопленок измерялась с помощью 2-канального 14-битного аналого-цифрового преобразователя (ADC L-CARD E2010D) [140]. На рисунке 2.15 представлена блок-схема установки для исследования сенсорных свойств композиционной пленки CNPs/CuO. Синтезированные композиционные нанопленки облучали ультрафиолетовым, инфракрасным и видимым излучением с экспозицией 3 мин, что приводило к индуцированию в пленках фотогальванического эффекта. С помощью аналого-цифрового преобразователя регистрировали

вольт-амперные характеристики при включенном и выключенном облучении, а результаты записывали в компьютер.

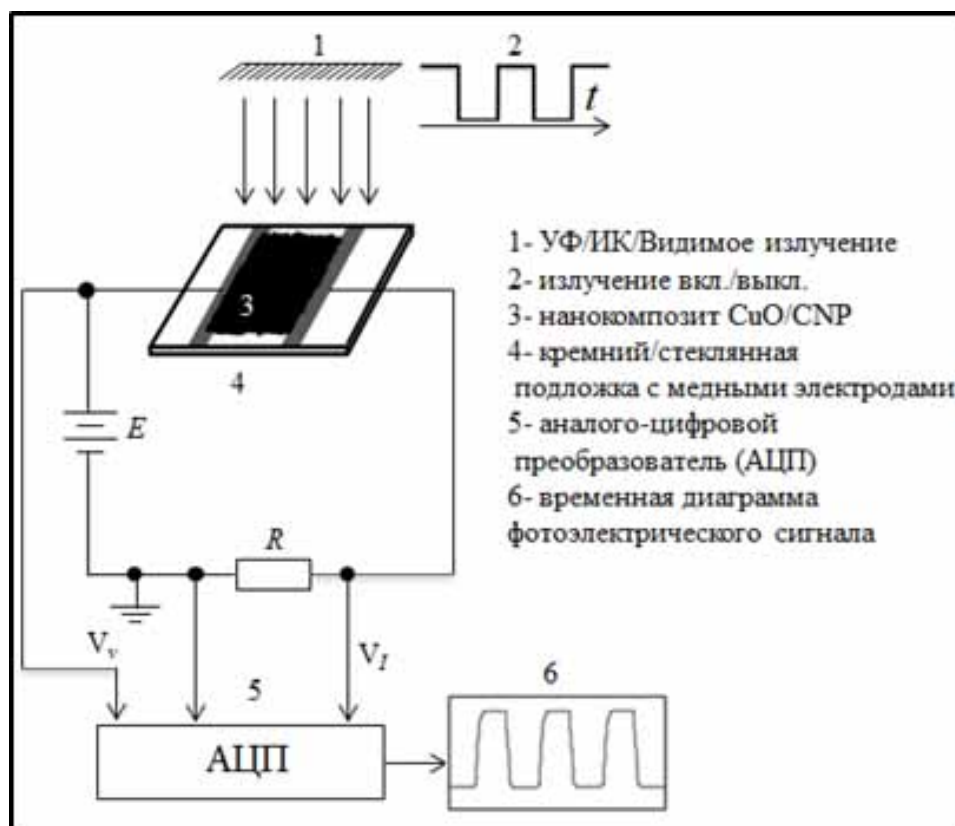


Рисунок 2.15 – Блок-схема установки для изучения сенсорных свойств композиционных структур CNPs/CuO при облучении светом УФ/ИК/видимого диапазона

Установка для исследования деградации молекулярных газов на воздушном фильтре из композиционных нанопленок CNPs/CuO

Деградация молекулярных газов, таких как изопропилового спирта и бутилацетата, исследовалась на специально изготовленном воздушном фильтре из синтезированных композиционных нанопленок CNPs/CuO. Разложение молекул газа измеряли с помощью датчика качества воздуха AGS02MA (ASAIR/ TVOC промышленный датчик газа с модулем MEMS). На рисунке 2.16 представлена блок-схема установки для исследования степени деградации молекулярных газов на воздушном фильтре из

композиционных пленок. Изопропиловый спирт и бутилацетат в виде капли помещалась в сосуд с выдержкой в 60 мин и по мере испарения капли, образующиеся пары под действием вентилятора направлялись на композиционные нанопленки, размещенные на воздушном фильтре. С помощью датчика качества воздуха регистрировали разложение молекул газа при включении и выключении напряжения (0В, 9В, 17В) и результаты отображались на экране монитора компьютера. Деградацию молекулярных газов на воздушном фильтре из синтезированных композиционных нанопленок CNPs/CuO исследовали также с помощью ИК-Фурье спектрометра с газовой ячейкой.

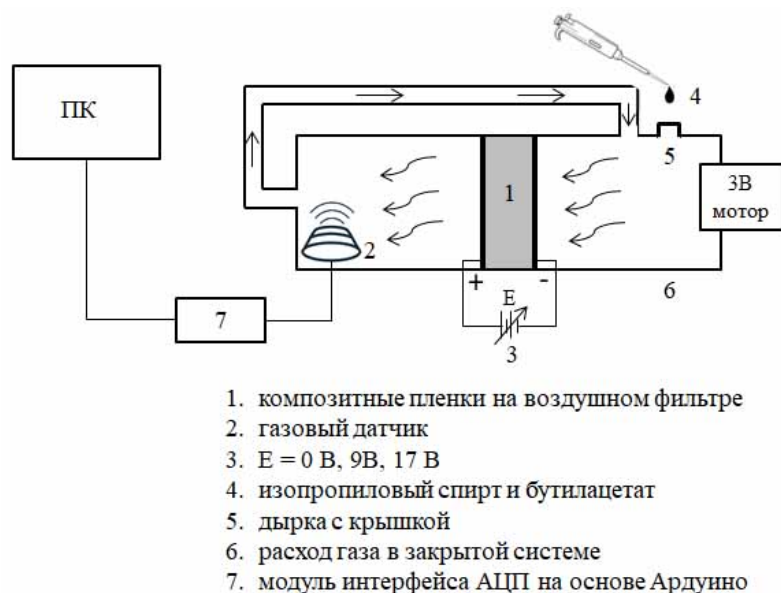


Рисунок 2.16 – Блок-схема установки для исследования разложения молекул газа на воздушном фильтре из композиционных пленок

Выводы по второй главе

По результатам методологической части по формированию и исследованию композиционных нанопленок C/CuO можно сделать следующие выводы:

1. Разработан метод получения водных углеродных систем с различным содержанием нанотрубок и наночастиц.

2. Разработана методика получения композиционных нанопленок CNPs/CuO с помощью электрофоретического синтеза.

3. Изучены принципы работы аналитических приборов для определения размера частиц, морфологии и химического состава композиционных структур.

4. Разработана методика измерения сенсорных свойств получаемых композиционных структур CNPs/CuO при облучении светом УФ/ИК/видимого диапазона.

5. Разработана методика исследования деградации молекулярных газов на воздушном фильтре из композиционных нанопленок CNPs/CuO .

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР CNPs/CuO

3.1 Анализ размеров и морфологии центрифугированных композиционных структур C/CuO до и после электрофоретического синтеза

Как упоминалось в разделе 2.1, коллоидные растворы для проведения электрофоретического синтеза были получены из исходного углеродного наноматериала (TUBALL TM PD 0130) методом центрифугирования. Также было отмечено, что в процессе синтеза формируется композиционная структура из углеродных частиц CNPs, покрытых оксидом меди. Разнообразие структурных форм и размеров частиц исходного углеродного раствора демонстрируют результаты СЭМ и АСМ изображений (рис. 3.1 – 3.6). На рисунке 3.1 представлен снимок сканирующего электронного микроскопа с функционализированным углеродным наноматериалом [141].

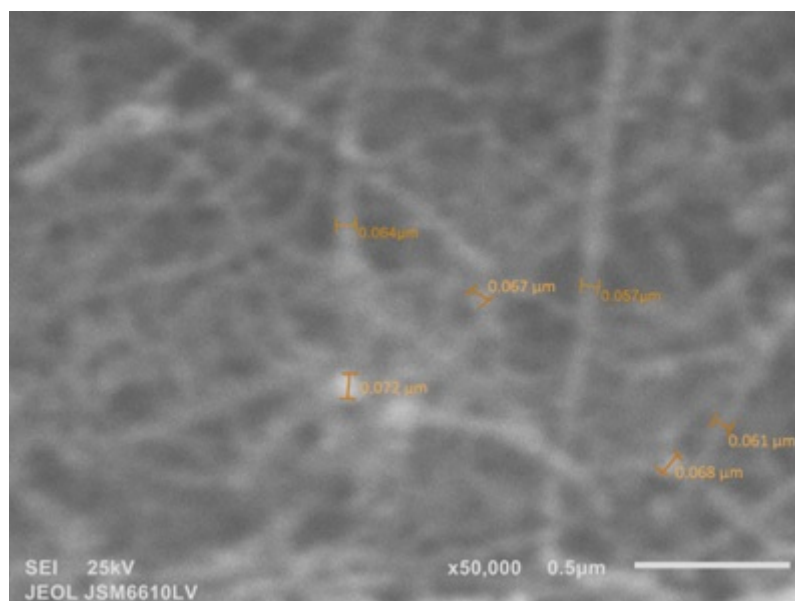
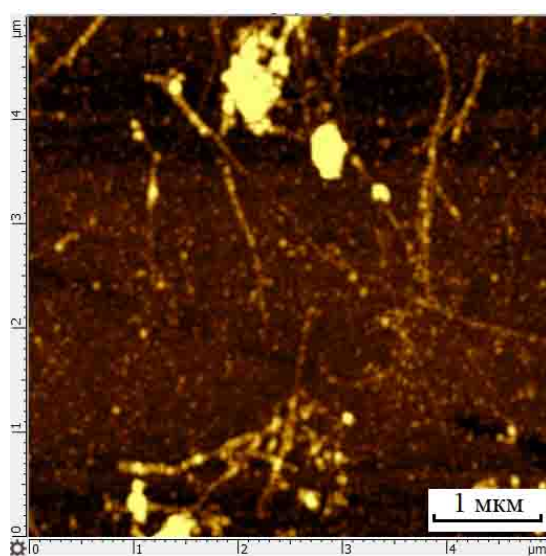
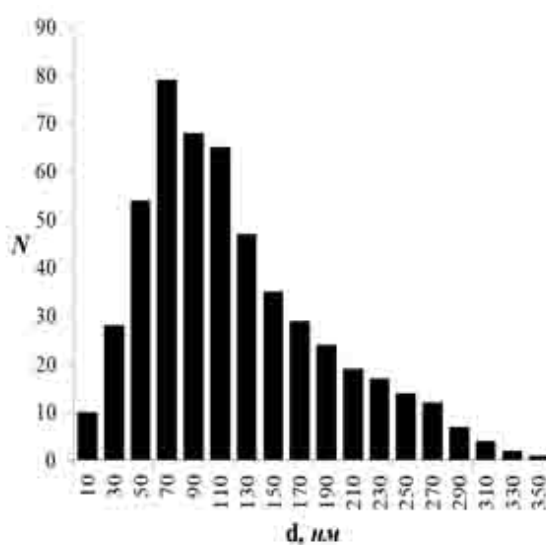


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображение углеродного наноматериала TUBALLTM на основе УНТ при увеличении 50000^x

Результаты исследований углеродного наноматериала TUBALL™, состоящего из углеродных нанотрубок, применяющихся в качестве основы для синтеза исследуемых материалов, показали, что исходный материал представляет собой коллоидный раствор из нанотрубок и частиц, размеры которых варьируются от 10 до 500 нм. Это подтверждается изображениями, полученными с помощью АСМ (рис. 3.2 (а)) и гранулометрическим анализом углеродного наноматериала TUBALL™ без центрифугирования (рис. 3.2 (б)).



а)



б)

Рисунок 3.2 – АСМ-изображение углеродного наноматериала TUBALL™ на основе УНТ (а) и гранулометрический анализ (б)

Коллоидный раствор TUBALL™ до и после центрифугирования наносился капельным методом на поверхность очищенной подложки между медными электродами [142]. После нанесения капли коллоидного раствора на подложку она имела следующие размеры: высота - $h_k = 500$ мкм, диаметр - $d_k = 1000$ мкм. В ходе протекания тока между электродами происходило испарение капли, а на поверхности нанотрубок и наночастиц образовывался слой CuO. На рисунке 3.3 (а, б) показаны результаты конфокальной

микроскопии углеродного наноматериала TUBALL™ на основе УНТ без центрифугирования и после центрифугирования (образовалась пленка из углеродных наночастиц) под действием электрофоретической силы.

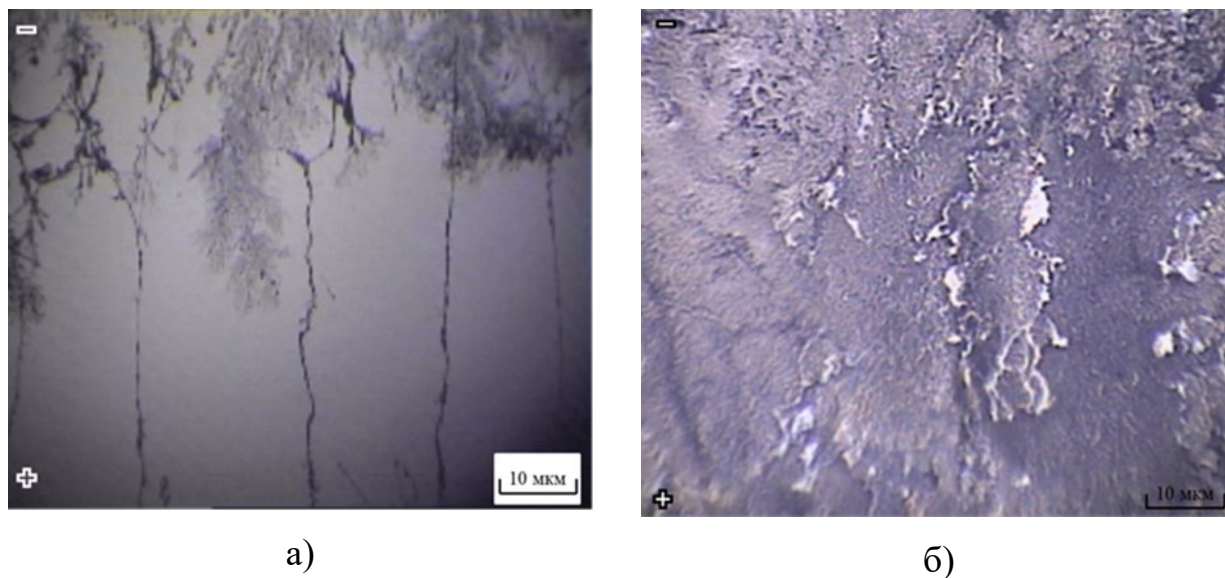
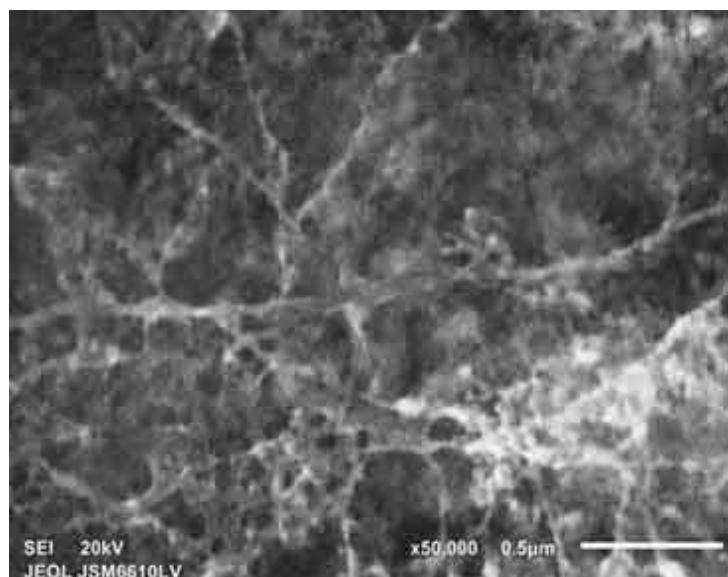
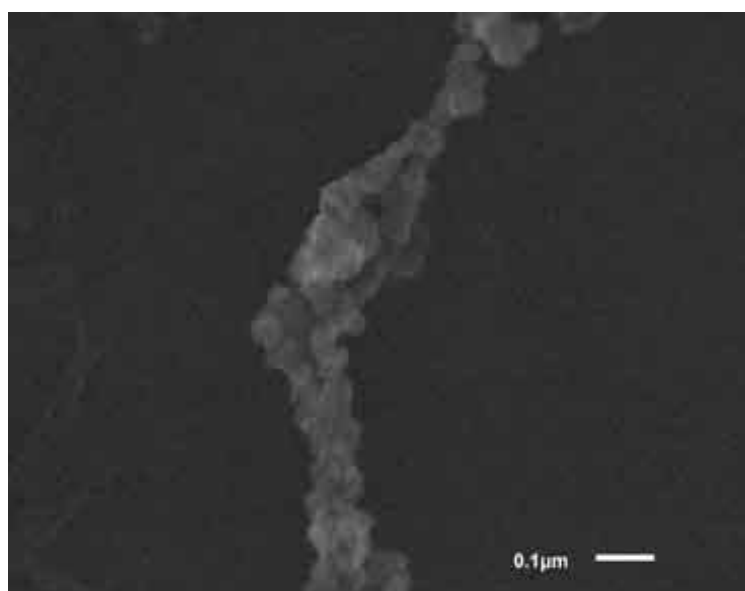


Рисунок 3.3 – Конфокальное изображение без центрифугирования (а) и после центрифугирования при 13400 об/мин с образованием пленки углеродных наночастиц (б) при в направлении напряженности статического электрического поля

Изображение линейных структур композиционных C/CuO после электрофоретического синтеза углеродных растворов без центрифугирования, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии, представлено на рисунке 3.4 (а, б). Из анализа полученных изображений следует объяснить утолщение, которое связано с упорядочением дополнительного слоя наночастиц оксида меди на поверхности нанотрубок и наночастиц (размер колеблется от 40 до 80 нм). Полученные структуры упорядочивались по линиям напряженности электрического поля и образовывали цепочку последовательно соединенных участков длиной от 100 до 800 мкм.



а)



б)

Рисунок 3.4 – СЭМ-изображение композиционных структур C/CuO, упорядоченных в постоянном электрическом поле при увеличении 50000^x (а) и 100000^x (б) до центрифугирования

На рисунке 3.5 показан результат исследования углеродных наночастиц из верхней части объема пробирки полученные в процессе центрифугирования. Углеродные структуры, видимые с помощью

сканирующего электронного микроскопа, формируются из частиц размером 14–80 нм.

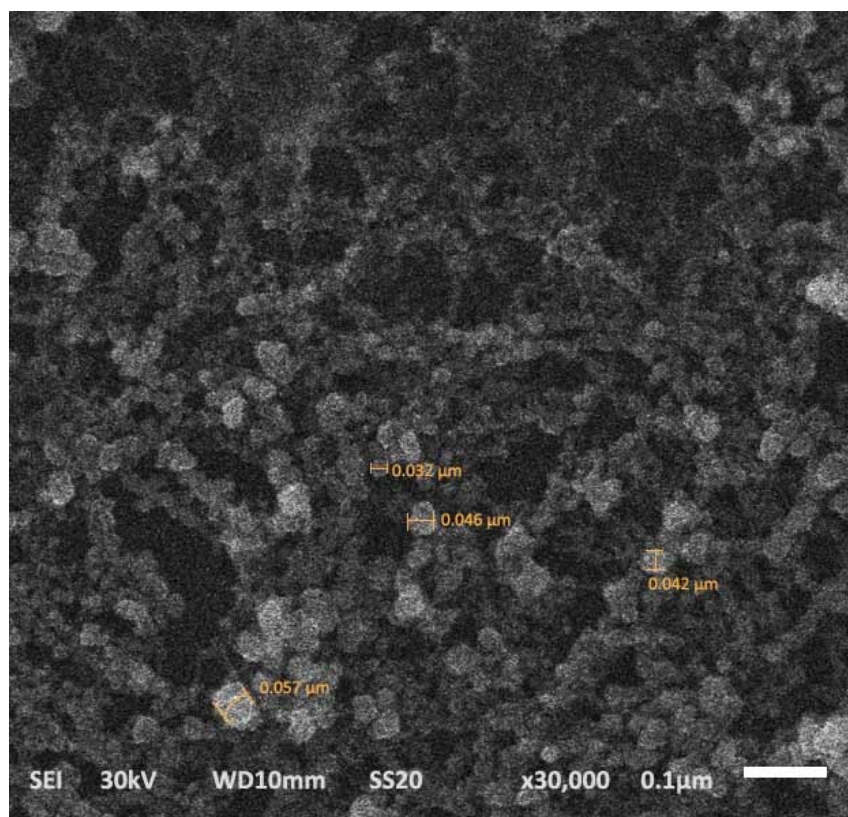
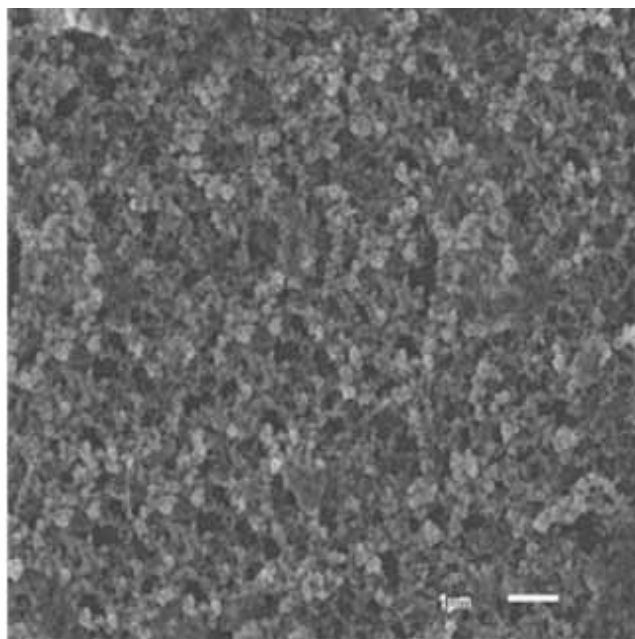
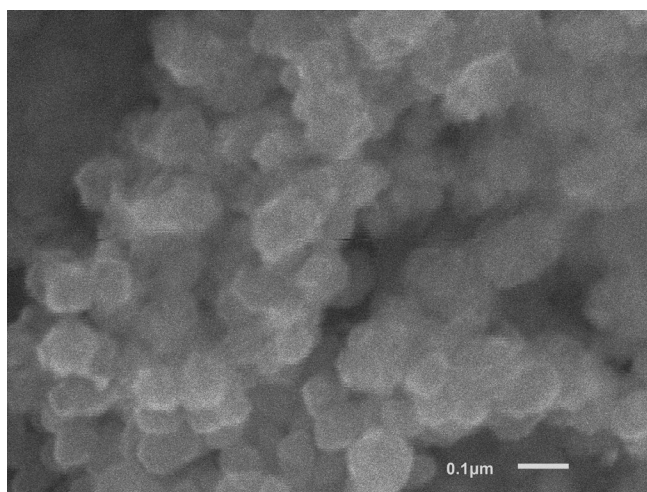


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображение центрифугированных углеродных частиц из верхней части объема пробирки

Композиционные нанопленки CNPs/CuO формируются на подложке из-за того, что CuO равномерно покрывает поверхность углеродных наночастиц в ходе реакции электрофоретического осаждения. На рисунке 3.6 (а, б) показано формирование пленки композиционной структуры CNPs/CuO с помощью сканирующего электронного микроскопа. Таким образом, утолщение происходит в основном за счет упорядочения дополнительного слоя наночастиц оксида меди на поверхности углеродных наночастиц, размер которых находится в диапазоне 40–85 нм.



а)

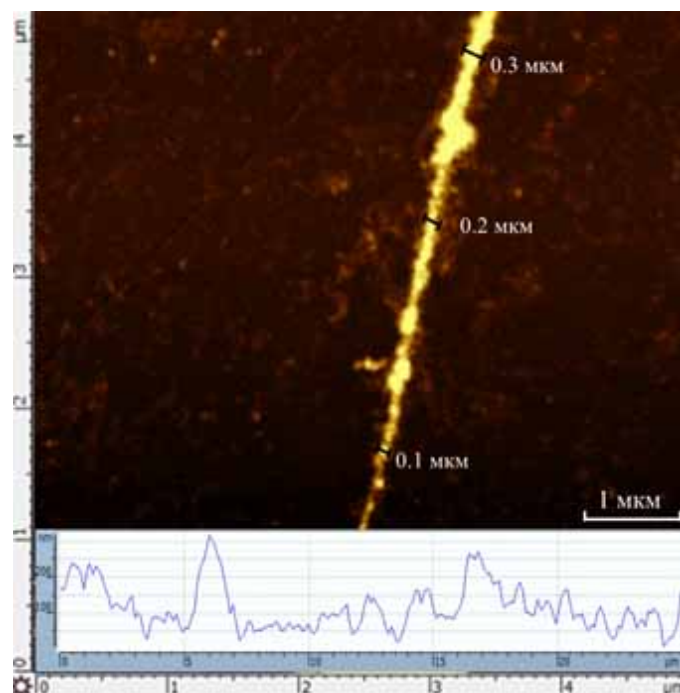


б)

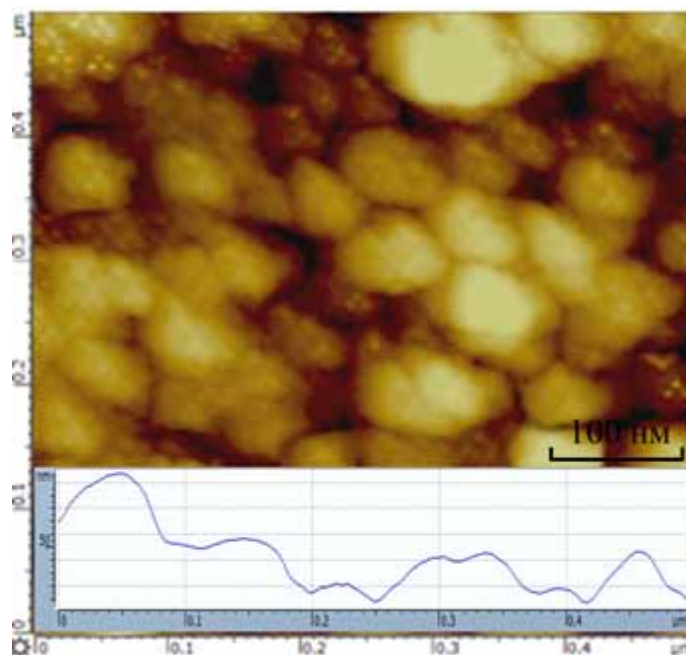
Рисунок 3.6 – СЭМ-изображение композиционной пленки CNPs/CuO ,
упорядоченной в постоянном электрическом поле, при увеличении
 $50000\times$ (а) и $100000\times$ (б)

Композиционные наноструктуры CNPs/CuO , сформированные под действием электрофоретических сил, характеризовались методом атомно-силовой микроскопии (рис. 3.7 б), в), г), д)). Согласно полученным данным толщина композиционной нанопленки, синтезированной в один слой составляет от 180 до 230 нм, со средним значением 200 ± 10 нм. При

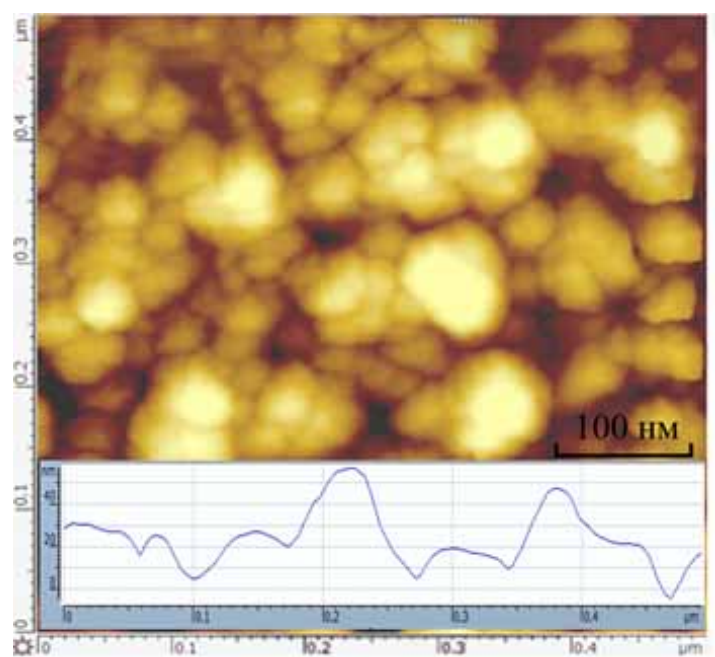
мультислойном электрофоретическом осаждении, когда на поверхность уже сформированного слоя пленки последовательно осаждается последующий, общая толщина многослойной пленки прямопропорциональна количеству слоев.



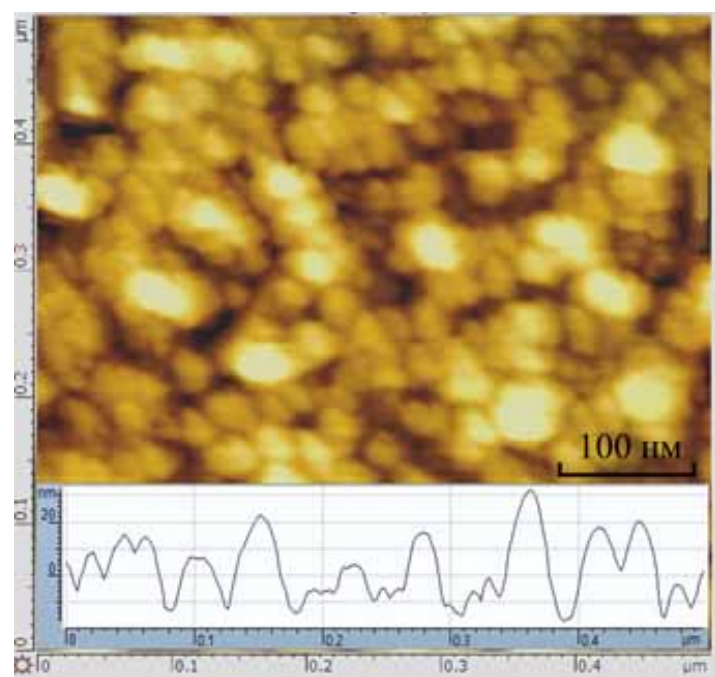
а)



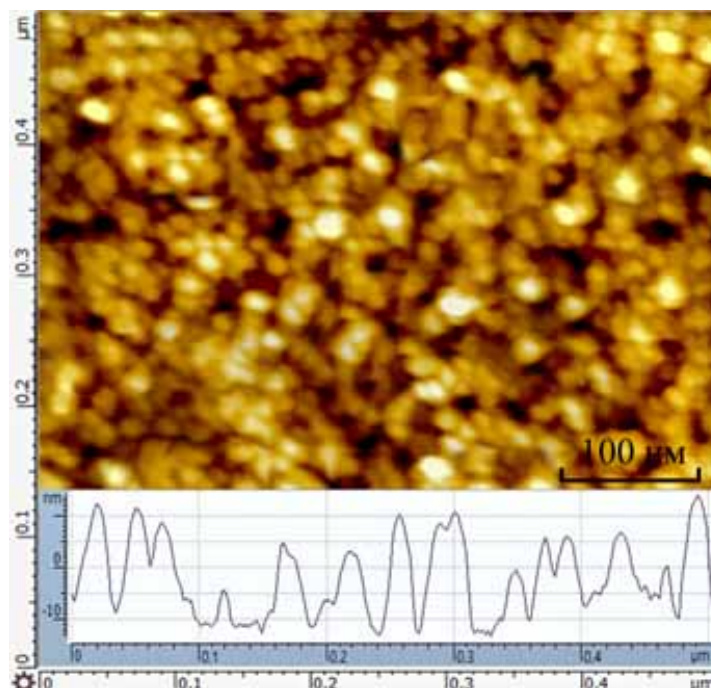
б)



В)



Г)

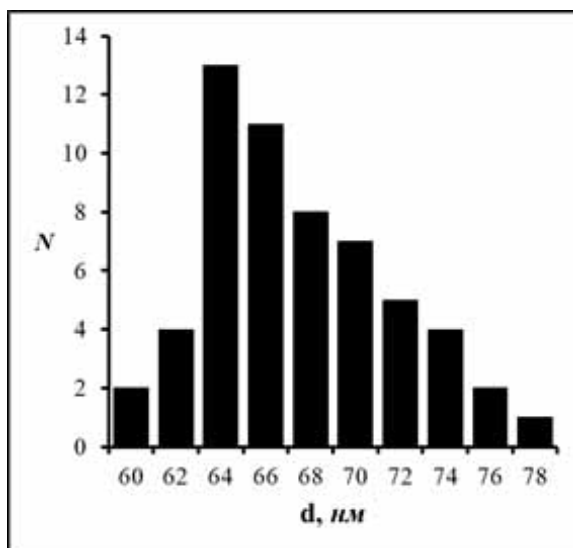


д)

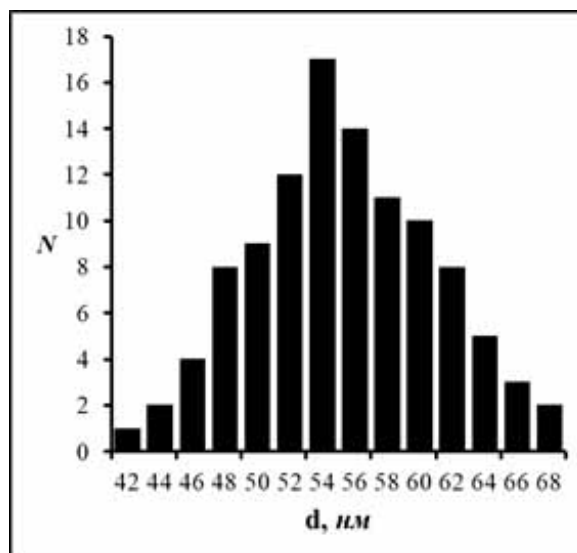
Рисунок 3.7 – АСМ-изображение синтезированных композиционных структур C/CuO без центрифугирования (а) и композиционных нанопленок CNPs/CuO при разном относительном ускорении центрифугирования: 70×g (б), 1700×g (в), 6700×g (г) и 12000×g (д) после центрифугирования

По результатам атомно-силовой микроскопии (АСМ) после электрофоретического синтеза композиционной пленки CNPs/CuO при изменении относительного ускорения центрифугирования наблюдается упорядоченное распределение частиц формирующихся на подложке (средний размер: 70×g – 65 нм; 1700×g – 55 нм, 6700×g – 34 нм, 12000×g – 23 нм).

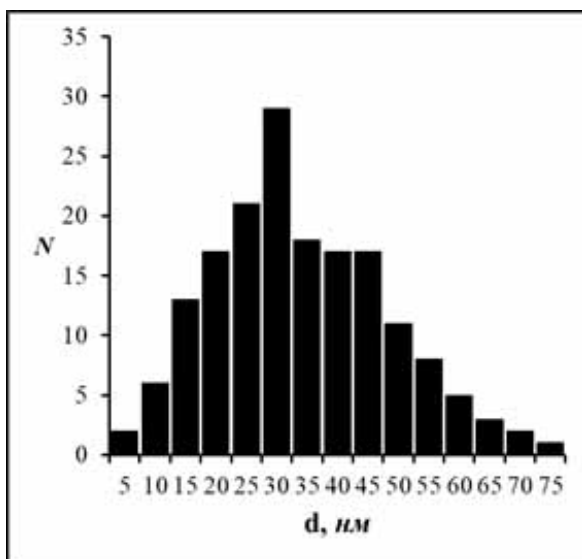
На рисунке 3.8 представлены результаты гранулометрического анализа нескольких изображений центрифугированных композиционных нанопленок CNPs/CuO после электрофоретического синтеза при 70×g (рис. 3.8, а), 1700×g (рис. 3.8, б), 6700×g (рис. 3.8, в) и 12000×g (рис. 3.8, г).



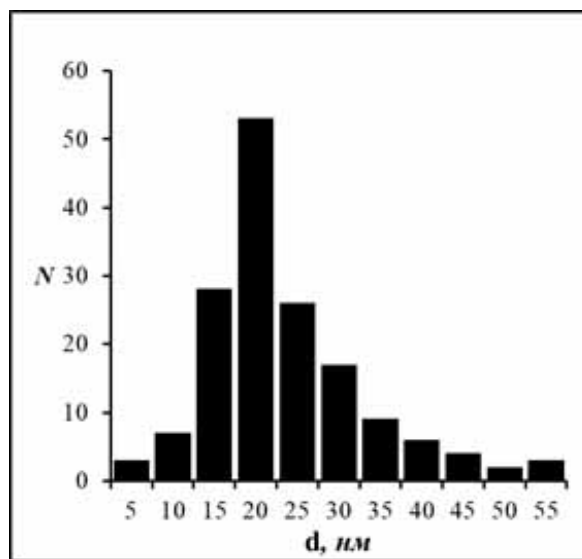
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.8 – Гранулометрический анализ композиционных нанопленок CNPs/CuO при 70×g об/мин (а), 1700×g (б), 6700×g (в) и 12000×g (г)

Согласно анализу полученных изображений методами гранулометрии, можно сделать вывод о том, что с увеличением скорости центрифугирования коллоидных растворов размер углеродных наночастиц в них уменьшается.

3.2 Исследование химического и фазового состава композиционных структур CNPs/CuO до и после электрофоретического синтеза

Композиционные наноструктуры C/CuO исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии при комнатной температуре для определения химического состава и подтверждения формирования покрытий CuO на поверхности углеродных наночастиц (CNPs).

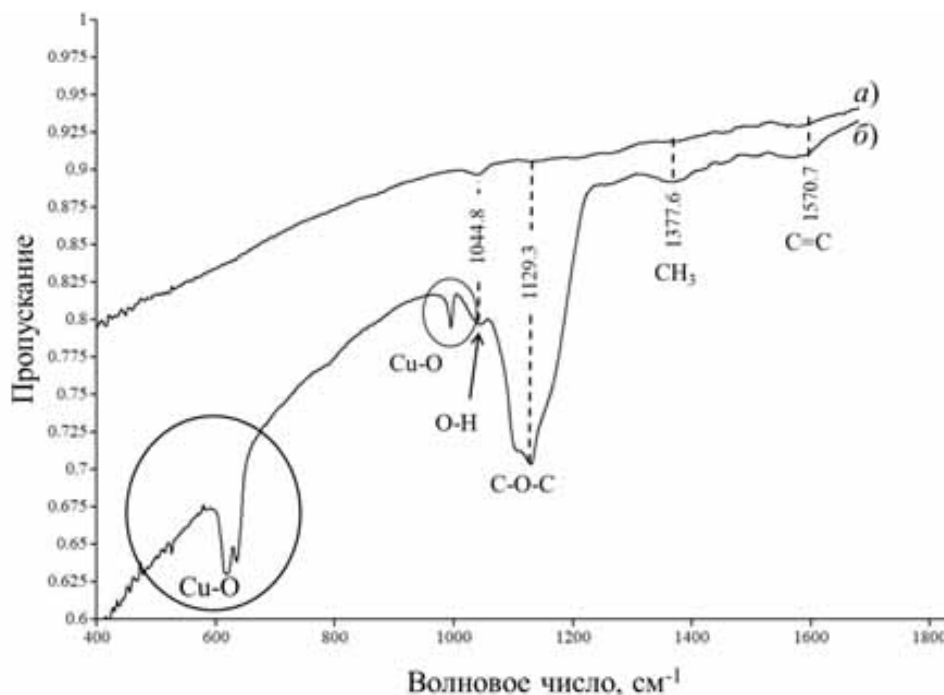


Рисунок 3.9 – Результаты ИК-Фурье спектроскопии углеродных частиц и композиционных нанопленок CNPs/CuO после электрофоретического синтеза

На рисунке 3.9 показаны результаты исследования углеродных наноматериалов до электрофоретического синтеза (покрытия их поверхности CuO), и соответственно после электрофоретической реакции композиционных структур C/CuO. По результатам ИК-Фурье спектроскопии получены пики интенсивности при 1570,7 cm^{-1} (C=C – асимметричное растяжение в графитовом слое) [143], ~ 1377,6 cm^{-1} (CH₃ – симметричная деформация) [144], 1129,3 cm^{-1} (C-O-C – симметричные

валентные колебания) [145], $1044,8 \text{ см}^{-1}$ (О-Н - плоскостные деформационные колебания) [146]. Новые пики появились после электрофоретического синтеза композиционных структур C/CuO при $\sim 617,6$ и 1011 см^{-1} (колебания Cu-O) [147, 148]. CNPs имеют характеристические полосы для колебаний C=C и C-O-C при $\sim 1570,7 \text{ см}^{-1}$ и $1044,8 \text{ см}^{-1}$ соответственно, что указывает на присутствие sp^2 -гибридизации. Приведенное выше наблюдение означает, что синтезированные высокофлуоресцентные CNPs состоят из sp^2 -гибридизированных атомов углерода с гидроксильными, карбонильными и карбоксильными функциональными группами. Кроме того, высокочастотная мода при 1011 см^{-1} может быть отнесена к связям Cu-O в направлении [101], что подтверждает наличие CuO на поверхности CNPs.

Особенности кристаллической структуры композиционных нанопленок C/CuO были изучены с помощью рамановской спектроскопии при возбуждении лазером ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $2,3 \text{ эВ}$) (рис. 3.10). Результаты исследования CNPs показали три характерных пика при 1340 см^{-1} , 1587 см^{-1} и 2672 см^{-1} соответствующие полосам *D*, *G* и *2D* соответственно (рис. 3.10, *a*). Полоса *G* соответствует моде E_{2g} графита, относящейся к колебаниям sp^2 -связанных атомов углерода в двумерной гексагональной решетке, тогда как полоса *D* соответствует дефектам в гексагональных слоях графита, а полоса *2D* является характерным пиком для структуры графена. Три характерных пика с почти одинаковой интенсивностью при 1340 , 1587 и 2672 см^{-1} соответствуют полосам *D*, *G* и *2D*, соответственно, для композиционных структур C/CuO (рис. 3.10, *б*). Соотношение комбинационного рассеяния I_D/I_G (где I_D и I_G — интенсивность полос *D* и *G*) соответствует плотности дефектов в материалах на основе графена. Отношение I_D/I_G для композиционных нанопленок C/CuO оказалось равным $0,69$, что больше, чем для CNPs ($0,063$). Данный факт свидетельствует о наличии большего количества дефектов в композиционных нанопленках C/CuO [149].

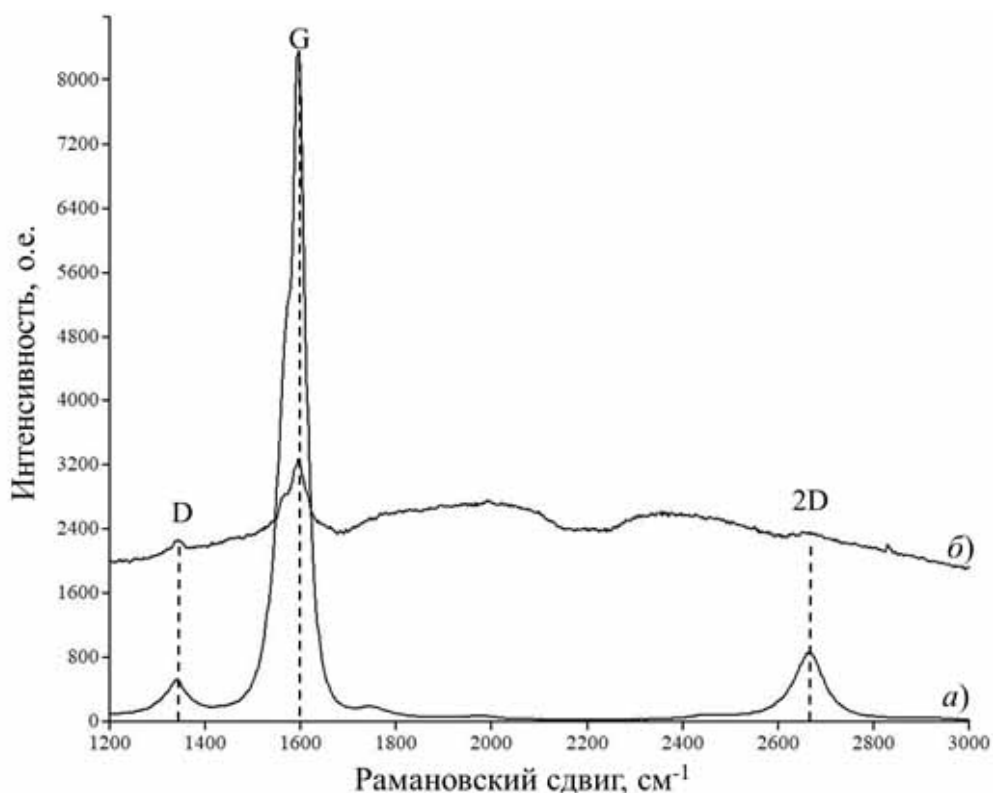


Рисунок 3.10 – Рамановское рассеяние света на углеродных наноматериалах (a) и композиционных наноструктурах CNPs/CuO (б)

На рисунке 3.11 показана рамановская спектроскопия низкоэнергетической области частот на углеродных наноматериалах и композиционных структурах CNPs/CuO. По полученным данным (рис. 3.11, a) в области 153 и 179 см⁻¹ проявились пики радиальной моды углеродных наночастиц ($\omega_{\text{РДМ}}$) (области низкоэнергетических частот). Расчеты размеров (d) по частоте радиальной дыхательной моды проводились на основе пиков радиальной дыхательной моды ($\omega_{\text{РДМ}}$) для углеродных наноматериалов на основе УНТ [150] по уравнению:

$$\omega_{\text{РДМ}} = \frac{A}{d} + B \quad 3.1$$

где постоянная величина A равна 248 см⁻¹, а B равна 0. Таким образом, размер, определенный по частотам радиальной дыхательной моды (d) $\omega_{\text{РДМ}}$ 153 см⁻¹ и 179 см⁻¹ можно описать как 1,7 нм и 1,5 нм соответственно.

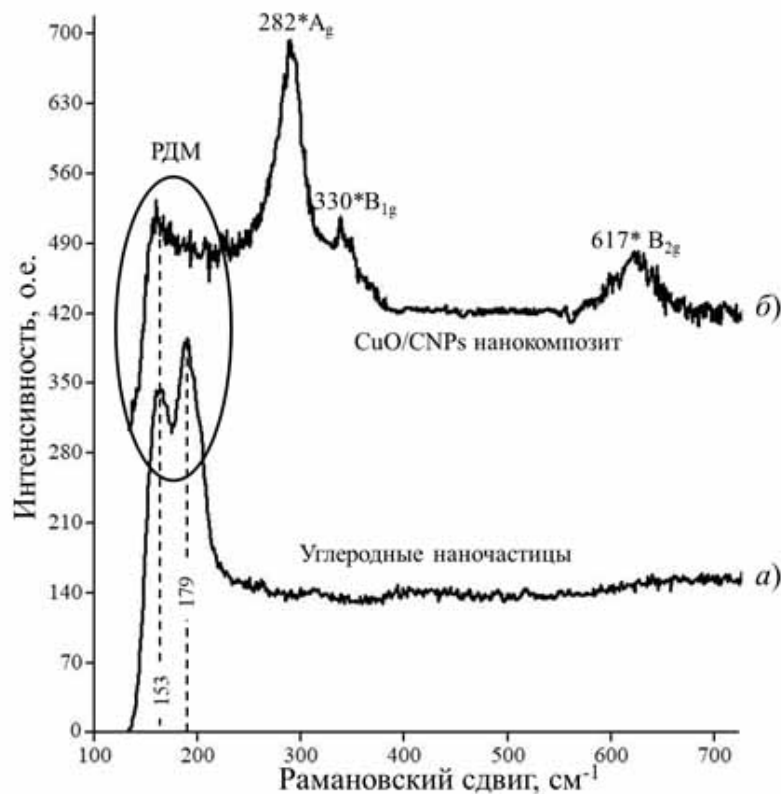


Рисунок 3.11 – Рамановская спектроскопия низкоэнергетической области частот на углеродных наноматериалах (а) и композиционных структурах CNPs/CuO (б)

Частоты радиальных дыхательных мод можно определить в полупроводниковой области при энергии лазерного возбуждения 2,3 эВ [151]. Колебательные спектры наноструктур CuO проявлялись при 282 cm^{-1} (мода A_g), 330 cm^{-1} (мода B_g) [152–154]. Описанная низкоэнергетическая область частот композиционных структур C/CuO показана на рисунке 3.11, б.

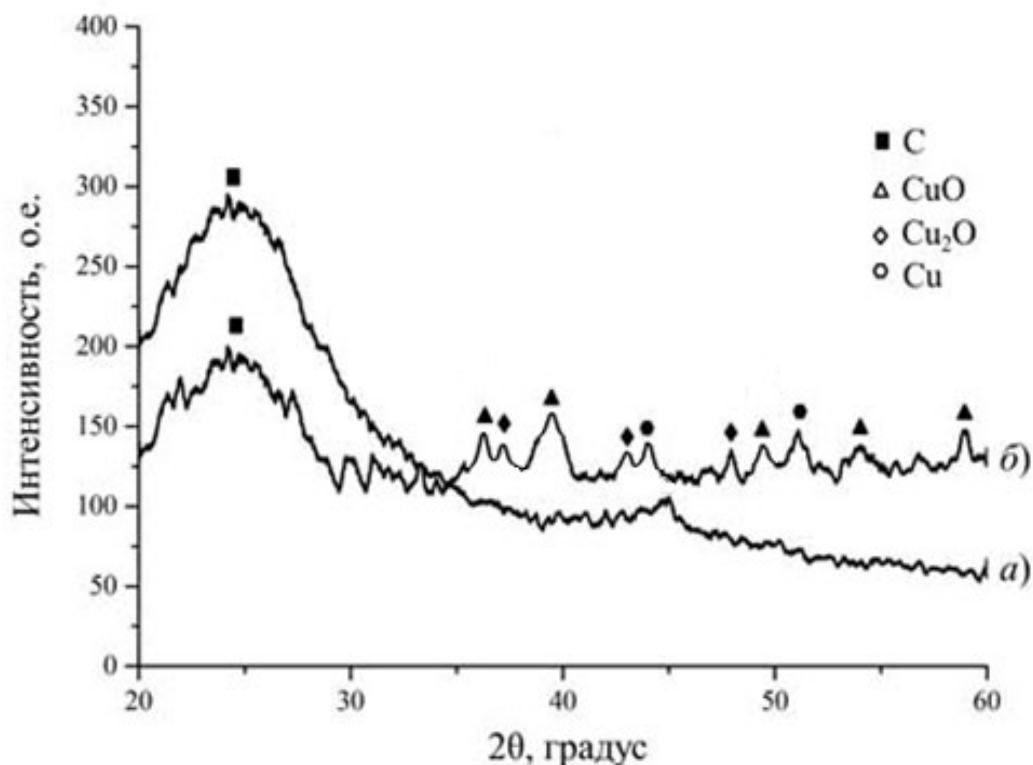


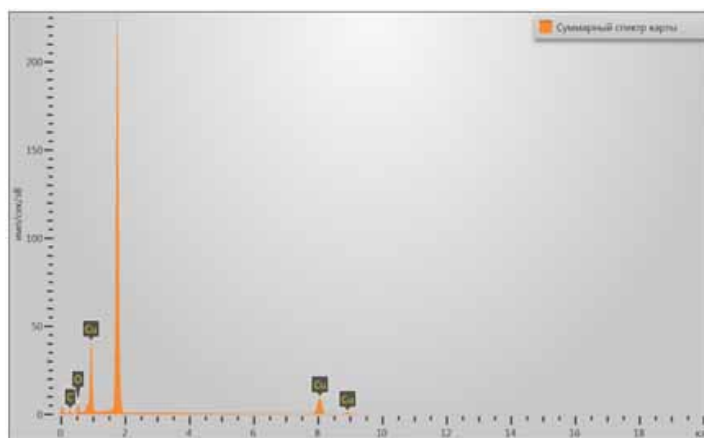
Рисунок 3.12 – Рентгенограмма CNPs до электрофореза (а) и композиционная нанопленка CNPs/CuO после электрофореза (б)

На рисунке 3.12 показана рентгенограмма (РФА) в диапазоне углов 2θ от 20° до 60° . Можно видеть, что на рентгенограммах проявляются максимумы интенсивности, которые по межплоскостным расстояниям соответствуют как углеродным наночастицам (CNPs), так и фазам оксидов меди (CuO и Cu_2O). В спектрах РФА углеродных наночастиц (CNPs) проявлялись два основных Брэгговских дифракционных пика, подобных углеродным наноматериалам при $23,84^\circ$ и $44,64^\circ$ (рис. 3.12, а). Значительное уширение пиков на $2\theta = 23,84^\circ$ связано с большим содержанием аморфной составляющей. Пик на $2\theta = 44,64^\circ$ может быть связан с углеродной решеткой гексагональной сингонии. На рентгенограмме композиционных структур CNPs/CuO после электрофоретического синтеза также проявляется максимум интенсивности на $2\theta = 24,22^\circ$, связанный с CNPs, однако, имеется

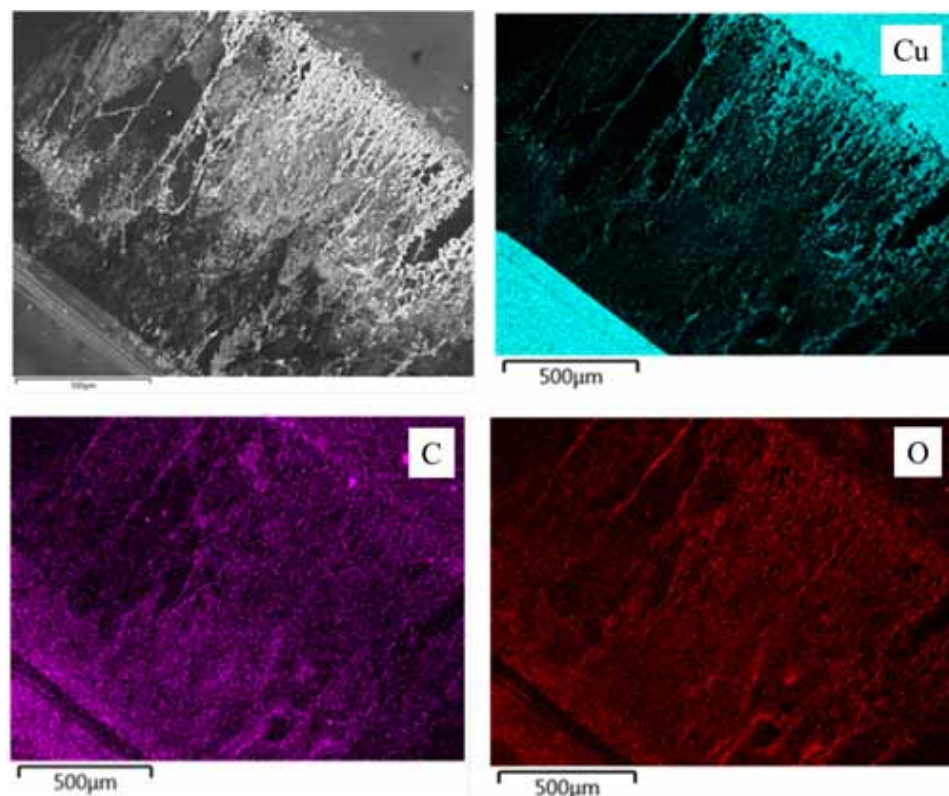
небольшое смещение в сторону сокращения межплоскостных расстояний. Помимо этого, присутствуют максимумы на $2\theta = 36,22^\circ$; $39,48^\circ$; $49,52^\circ$; $54,16^\circ$; $59,2^\circ$, относящиеся к межплоскостным расстояниям оксида меди (II) (CuO) с индексами (002), (200), (-202), (020), (202), и максимумы на $2\theta = 37,18^\circ$; $43,02^\circ$ оксида меди (I) (Cu₂O) с индексами (111), (200), соответственно. При этом по интенсивности дифракционных рефлексов было установлено, что содержание оксида меди (II) значительно превышает фазу оксида меди (I). Наличие дифракционных пиков, соответствующим CNPs и оксидам меди 3.12, (б) со сдвигом в сторону сокращения межплоскостных расстояний, может свидетельствовать о формировании ковалентной химической связи этих фаз в электрофоретической композиционной пленке CNPs/CuO.

3.3 Элементный анализ электрофоретических композиционных структур CNPs/CuO

Синтезированные композиционные нанопленки CNPs/CuO также исследовались с помощью элементного анализа на сканирующем электронном микроскопе со спектроскопической энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDX). Результаты EDX и элементного картирования композиционных нанопленок представлены на рисунке 3.13 (а, б). В таблице 3. 1 указан количественный элементный состав образцов.



а)



б)

Рисунок 3.13 – Энергодисперсионная спектроскопия (а) и элементное картирование Cu, C и O (б) композиционных структур CNPs/CuO

Таблица 3. 1 – Элементный состав композиционных структур CNPs/CuO

Элемент	Тип линии	Вес. %	Сигма Вес. %	Атом. %
C	К серия	21.24	0.11	48.90
O	К серия	12.99	0.05	22.46
Cu	К серия	65.77	0.10	28.63
Сумма:		100.00		100.00

Результаты EDX и РФА анализа подтверждают, что синтезированные пленки содержат элементы углерода, кислорода и меди, формируя двухфазную композиционную структуру CNPs/CuO [155].

Таким образом, на основании результатов исследований композиционных пленок методами комбинационного рассеяния света, РФА и энергодисперсионного анализа, было установлено, что поверхность углеродных наночастиц в процессе электрофоретического синтеза модифицируется CuO , что может обуславливаться механизмом электролитического осаждения. Суть механизма электролитического осаждения с последующим формированием оксида меди (CuO) на поверхности углеродных наночастиц заключается в комбинации электрохимических реакций на медных электродах и гетерогенных химических реакций, протекающих при электрофоретическом синтезе. При пропускании постоянного тока между медными электродами в водном растворе углеродных наночастиц, на аноде происходит электрохимическое растворение меди: атомы меди переходят в раствор в виде ионов Cu^{2+} , теряя два электрона, которые мигрируют в водный раствор. Ионы Cu^{2+} активно адсорбируются на функциональных группах (например, карбоксильных - COOH) поверхности углеродных наночастиц. Вблизи поверхности катода, где среда становится более щелочной за счет восстановления воды и выделения водорода, происходит локальное увеличение pH. Это приводит к гидролизу адсорбированных ионов меди и осаждению малорастворимых гидроксидов, в первую очередь $\text{Cu}(\text{OH})_2$, непосредственно на углеродных наночастицах. Наконец, за счет локального повышения температуры вблизи токопроводящих частиц при протекании тока, нестабильный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ дегидратируется, превращаясь в термодинамически стабильный оксид CuO , который и образует прочно связанное с поверхностью наночастиц покрытие. Таким образом, можно заключить, что в процессе электрофоретического синтеза композиционных наноструктур модификация поверхности углеродных наночастиц оксидом меди (II) обуславливается механизм электролитического осаждения.

Выводы по третьей главе

По результатам анализа фазового и химического состава, морфологии и гистограмм, углеродных наноматериалов и композиционных структур C/CuO можно сделать следующие выводы:

1. Исходный раствор углеродного материала представляет собой коллоидную водную систему из углеродных нанотрубок и частиц с размерами от 10 до 500 нм.

2. Согласно полученным данным АСМ толщина композиционной нанопленки, синтезированной в один слой составляет от 180 до 230 нм, со средним значением 200 ± 10 нм. При мультислойном электрофоретическом осаждении, когда на поверхность уже сформированного слоя пленки последовательно осаждается последующий, общая толщина многослойной пленки прямопропорциональна количеству слоев.

3. Согласно морфологическому и гранулометрическому анализу показано, что варьируя скорость центрифугирования можно получать углеродные растворы, обогащенные либо нанотрубками, либо наночастицами. С увеличением скорости центрифугирования коллоидных растворов размер углеродных наночастиц в них уменьшается: при относительном ускорении $70 \times g$, $1700 \times g$, $6700 \times g$ и $12000 \times g$ средний размер углеродных наночастиц составляет 65 нм, 55 нм, 32 нм и 23 нм, соответственно.

4. По данным рамановской спектроскопии и элементного анализа полученные электрофоретическим синтезом композиционные нанопленки состоят из углеродных наночастиц, покрытых оксидом меди.

5. Согласно рентгенофазовому анализу в синтезированных композиционных нанопленках обнаруживаются фазы углеродных наночастиц (CNPs) и оксидов меди CuO и Cu₂O.

ГЛАВА 4. СЕНСОРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПЛЕНОК CNPs/CuO

4.1 Электрофизические свойства композиционных нанопленок CNPs/CuO

Исследование временных характеристик электрического тока при электрофоретическом структурировании композиционных нанопленок, осуществлялись с помощью цифрового запоминающего осциллографа Tektronix – TDS 2022C, сопряженного с персональным компьютером (рис. 4.1).

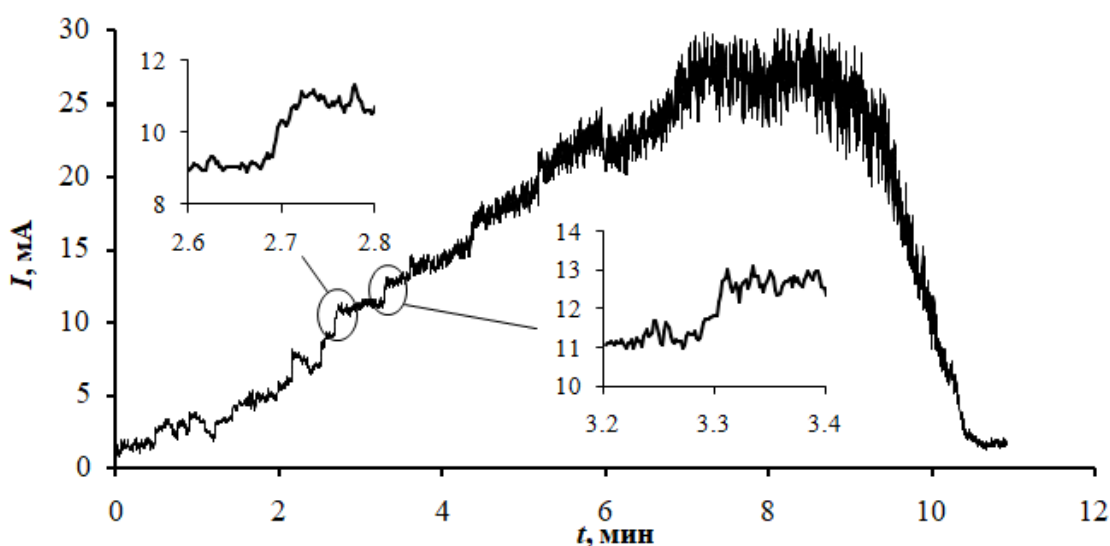


Рисунок 4.1 – Временные характеристики тока при электрофоретическом синтезе композиционных нанопленок

Из рисунка 4.1 видно, что с момента включения внешнего электрического поля, проводимость коллоидного раствора CNPs начинает монотонно увеличиваться, достигая максимума спустя 8 секунд, затем достаточно быстро снижается до значений $10^{-4} \div 10^{-5}$ См. При этом можно заметить ступенчатые изменения проводимости в локальном масштабе, представленные на вставках. Сравнивая токовые диаграммы с

видеоизображениями можно объяснить протекающие электрические процессы, следующим образом. При включении внешнего источника, через коллоидный раствор CNPs протекает электрический ток главным образом через водную фазу. С течением времени вдоль линий напряженности внешнего поля упорядочиваются CNPs, формирующие параллельные электрические цепи, что проявляется как плавными, так и скачкообразными изменениями на временных диаграммах. Протекающий по CNPs электрический ток за счет Ленц-Джоулева тепла нагревает их, рассеивая тепловую энергию в водной фазе. Поглощение энергии приводит к постепенному нагреву и кипению коллоидного раствора, что в свою очередь приводит к полному испарению водной фазы спустя 9-10 секунд. В связи с чем, электрическая проводимость сначала увеличивается, а затем снижается до минимального значения.

Построение электрофизической модели проводимости композиционных нанопленок CNPs/CuO

Для характеристики электрических свойств самих углеродных наночастиц может быть поставлена задача в рамках приближения эффективной гомогенизированной среды для двухфазной системы, состоящей из CNPs/CuO и водного растворителя. В этом случае определим следующее выражение:

$$\mathbf{R}_e = c_0 \mathbf{R}_0 + c_1 \mathbf{R}_1 \quad 4.1$$

где $\mathbf{R}_e$ – тензор электрического рассеяния эффективной среды, c_0 и c_1 – объемные концентрации среды растворителя и композиционных нанопленок CNPs/CuO, $\mathbf{R}_0$ и $\mathbf{R}_1$ – тензоры электрического рассеяния среды растворителя и композиционных нанопленок CNPs/CuO, соответственно.

Рассматривая тензор электрического рассеяния i -й фазы как:

$$\mathbf{R}_i = \left[(\mathbf{M}_i - \mathbf{M}_r)^{-1} + \mathbf{S}_i \mathbf{M}_r^{-1} \right]^{-1} \quad 4.2$$

где $\mathbf{M}_i$ – тензор удельной проводимости i -й фазы, $\mathbf{S}_i$ – S -тензор Эшелби

i -й фазы в референтной среде, $\mathbf{M}_r$ – тензор удельной проводимости референтной среды, можно соответственно записать:

$$\begin{aligned} \left[(\mathbf{M}_e - \mathbf{M}_r)^{-1} + \mathbf{S}_e \mathbf{M}_r^{-1} \right]^{-1} = c_0 \left[(\mathbf{M}_0 - \mathbf{M}_r)^{-1} + \mathbf{S}_0 \mathbf{M}_r^{-1} \right]^{-1} \\ + c_1 \left[(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_r)^{-1} + \mathbf{S}_1 \mathbf{M}_r^{-1} \right]^{-1} \end{aligned} \quad 4.3$$

В приближении эффективной гомогенизированной среды свойства референтной среды являются свойствами эффективной среды, в связи с чем:

$$c_0 \left[(\mathbf{M}_0 - \mathbf{M}_e)^{-1} + \mathbf{S}_0 \mathbf{M}_e^{-1} \right]^{-1} + c_1 \left[(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_e)^{-1} + \mathbf{S}_1 \mathbf{M}_e^{-1} \right]^{-1} = 0 \quad 4.4$$

Тензоры удельной проводимости могут быть определены законом Ома:

$$J_i = M_{ij} E_j \quad 4.5$$

где $\mathbf{J}$ и $\mathbf{E}$ – векторы плотности электрического тока и электрической напряженности.

В эксперименте векторы трехмерного базиса ориентировались ортогонально в условиях соответствия вектору напряженности электрического поля 3-го направления, 1-2 направления – поперечная плоскость. В соответствии с этим, в рамках гомогенизированной среды тензоры $\mathbf{M}_0$ и $\mathbf{M}_1$ были определены как:

$$\mathbf{M}_0 = \begin{bmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{bmatrix}, \quad \text{и} \quad \mathbf{M}_1 = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad 4.6$$

где σ_0 – удельная электрическая проводимость водного растворителя, σ_1 и σ_3 – удельные электрические проводимости композиционных нанопленок CNPs/CuO в поперечном и продольном направлениях, при этом $\sigma_3 \gg \sigma_1 \approx 10^{-1} \div 10^1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

S-тензоры Элшби для каждой из рассматриваемых фаз определялись в аналогичной симметрии:

$$\mathbf{S}_0 = \begin{bmatrix} S_{00} & 0 & 0 \\ 0 & S_{00} & 0 \\ 0 & 0 & S_{00} \end{bmatrix}, \text{ и } \mathbf{S}_1 = \begin{bmatrix} S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & S_{11} & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} \end{bmatrix} \quad 4.7$$

где $S_{00} = 1/3$ в силу изотропности водного раствора; $S_{11} = S_{22} = 1/3$ и $S_{33} = 0$ для углеродных нанотрубок с длиной и диаметром $L \gg d$.

Для любого тензора второго порядка его ориентационное усреднение определяется как среднее значение трех диагональных компонент умноженное на единичный тензор второго порядка. В связи с этим, выражение может быть упрощено как:

$$c_0 \frac{\sigma_0 - \sigma_e}{\sigma_e + \frac{1}{3}(\sigma_0 - \sigma_e)} + c_1 \frac{1}{3} \left[\frac{2(\sigma_1 - \sigma_e)}{\sigma_e + S_{11}(\sigma_1 - \sigma_e)} + \frac{(\sigma_3 - \sigma_e)}{\sigma_e + S_{33}(\sigma_3 - \sigma_e)} \right] = 0 \quad 4.8$$

Решая данное уравнение относительно σ_3 , можно получить:

$$\sigma_3 = \frac{\sigma_e - \kappa \cdot (\sigma_e - S_{33} \cdot \sigma_e)}{S_{33} \cdot \kappa + 1} \quad 4.9$$

где

$$\kappa = \frac{2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_e)}{\sigma_e + S_{11} \cdot (\sigma_1 - \sigma_e)} + \frac{3 \cdot c_0 \cdot (\sigma_0 - \sigma_e)}{c_1 \cdot [\sigma_e + S_{00} \cdot (\sigma_0 - \sigma_e)]} \quad 4.10$$

Ступенчатые изменения на временных токовых диаграммах могут быть связаны с упорядочиванием параллельных линейных структур из углеродных трубок. Расчет ступенчатых изменений на временных токовых диаграммах (рис. 4.1a) показал, что продольная удельная электрическая проводимость отдельных трубок, находится в пределах от 10^4 до 10^7 См·м⁻¹, в зависимости от их геометрии.

Используя полученные значения проводимости были рассчитаны вольтамперные характеристики композиционных нанопленок CNPs/CuO, которые имели хорошее согласие с экспериментальными данными (рис. 4.16).

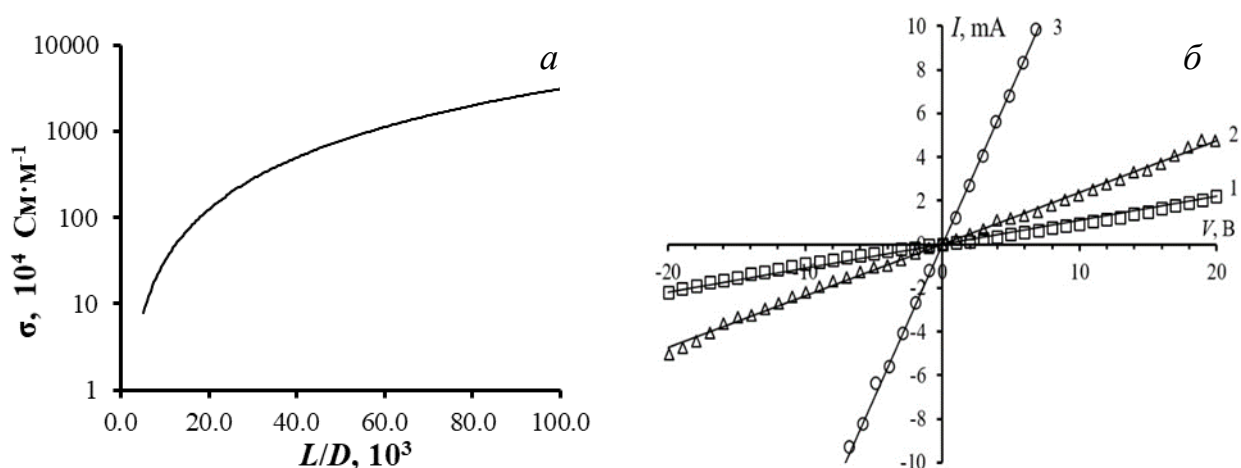


Рисунок 4.2 – Расчет удельной электрической проводимости электрофоретических структур (а); Вольт-амперные характеристики (б) композиционных нанопленок CNPs/CuO с толщиной 200 ± 10 нм (1), 400 ± 20 нм (2), 2000 ± 200 нм (3). Сплошные линии – расчетные данные.

Известно [156], что тип проводимости углеродных трубок зависит от их хиральности, т.е. от группы симметрии, к которым принадлежат данные наночастицы. Трубки, индексы которых равны между собой или же их разность делится на три, обладают полуметаллической проводимостью (10^5 до $10^7 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), в противном случае у них проявляются полупроводниковые свойства (10^1 до $10^5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$).

Таким образом, по результатам поставленных экспериментов и проведенных численных расчетов, структурированные композиционные нанопленки CNPs/CuO можно отнести к структурам со смешанным типом проводимости, в которых могут проявляться как полуметаллические, так и полупроводниковые свойства. То есть в их электронной структуре имеют место фазы как с перекрытием валентной зоны и зоны проводимости, так и с шириной запрещенной зоны до 0.5-1 эВ. Кроме того, исходя из хорошего согласия расчетных и экспериментальных данных, можно заключить, что разработанная теоретическая модель электропроводности, построенная в рамках приближения эффективной среды для двухфазной системы,

состоящей из нанокompозитной пленки CNPs/CuO и водного растворителя, адекватно описывает электрофизические процессы, протекающие в нанокompозитных пленках при электрофоретическом синтезе.

4.2 Оптические и сенсорные свойства композиционных нанопленок CNPs/CuO в ультрафиолетовом, видимом и ИК-диапазонах

Как упоминалось в разделе 2, композиционные наноструктуры CNPs/CuO, полученные методом электрофоретического синтеза, могут обладать сенсорными свойствами в широком спектральном диапазоне. Для повышения чувствительности к оптическому излучению, особенно длинноволнового инфракрасного спектра. Многослойные композиционные нанопленки CNPs/CuO получали электрофоретическим синтезом в постоянном электрическом поле выполнением ряда последующих этапов.

Раствор углеродных наночастиц наносился на стеклянную подложку с изготовленными предварительно медными электродами. К данным электродам прикладывалось постоянное электрическое поле напряженностью 17 кВ/м для проведения электрофоретического процесса в жидкой капле из раствора углеродных наночастиц. При электрофоретическом синтезе одновременно протекал ряд параллельных процессов: во-первых, под действием электрофоретических сил из углеродных наночастиц формировалась композиционная нанопленка. Во-вторых, на углеродные наночастицы электролитически осаждались медные ионы из электродного материала. В течение процесса водная среда испарялась за счет выделения теплоты Ленца-Джоуля при протекании электрического тока, после чего на стеклянной подложке между электродами формировался композиционный слой CNPs/CuO. Вышеописанный процесс повторялся до получения многослойной пленки с заданным количеством слоев: 2 раза для создания двухслойного покрытия, 5 раз – для 5 слоев, 7 раз – для 7 слоев и 10 раз – для

получения 10 слоев путем послойного синтеза многослойных пленок CNPs/CuO [157].

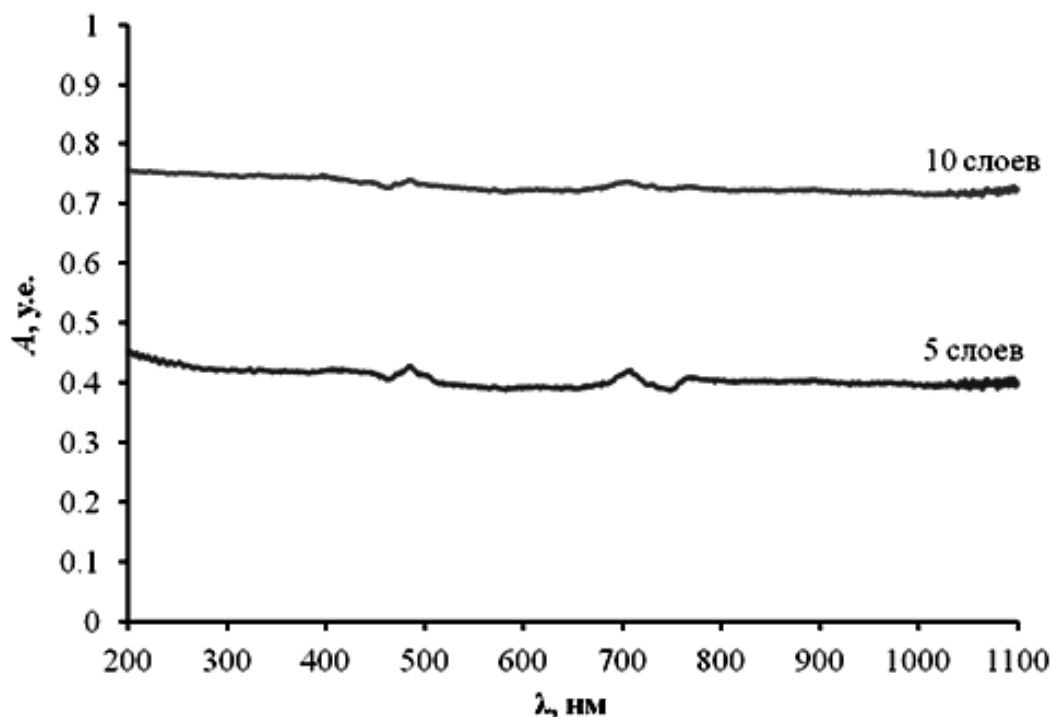


Рисунок 4.3 – Оптические спектры поглощения многослойных композиционных нанопленок CNPs/CuO толщиной 5 и 10 слоев

Оптические спектры в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм синтезированных многослойных композиционных нанопленок CNPs/CuO толщиной 5 и 10 слоев представлены на рисунке 4.3. Полученные структуры обладают отличительными оптическими сенсорными свойствами в широком спектральном диапазоне от 200 нм до 1100 нм.

По результатам экспериментов установлено, что с увеличением количества слоев в многослойной композиционной пленке чувствительность сенсора значительно возрастает, особенно к излучению в инфракрасном диапазоне за счет увеличения коэффициента поглощения длинноволнового излучения.

Исследования электрофизических свойств композиционных нанопленок CNPs/CuO с источником УФ-излучения показывают, что при

увеличении интенсивности I УФ-света от 4 до 20 мВт/см² возбуждаемая электродвижущая сила (ЭДС) E в пленке увеличивается от $0,35 \pm 0,02$ до $1,0 \pm 0,02$ мВ (рис. 4.4). В работе также исследовалось влияние условий получения пленок на их сенсорную чувствительность C , которая определялась как:

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad 4.11$$

где ΔE — изменения электродвижущей силы, возбуждаемой в композиционной нанопленке CNPs/CuO, ΔI — интенсивность оптического излучения.

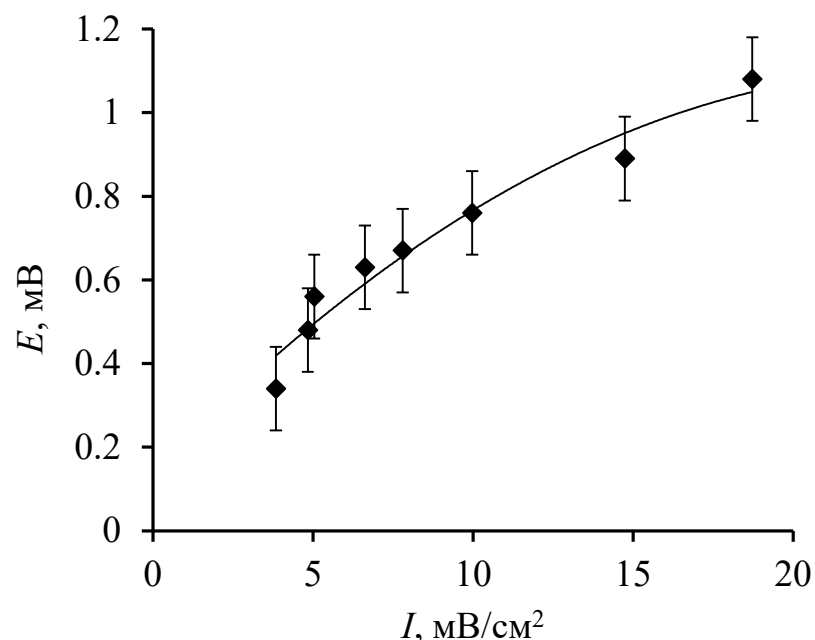


Рисунок 4.4 – Зависимость ЭДС композиционных нанопленок CNPs/CuO от интенсивности УФ-облучения

На рисунке 4.5 представлена зависимость чувствительности к УФ-излучению композиционной пленки CNPs/CuO от скорости центрифугирования коллоидного раствора CNPs. Из рисунка видно, что максимальная чувствительность достигается до 40 мВ/Вт*см⁻².

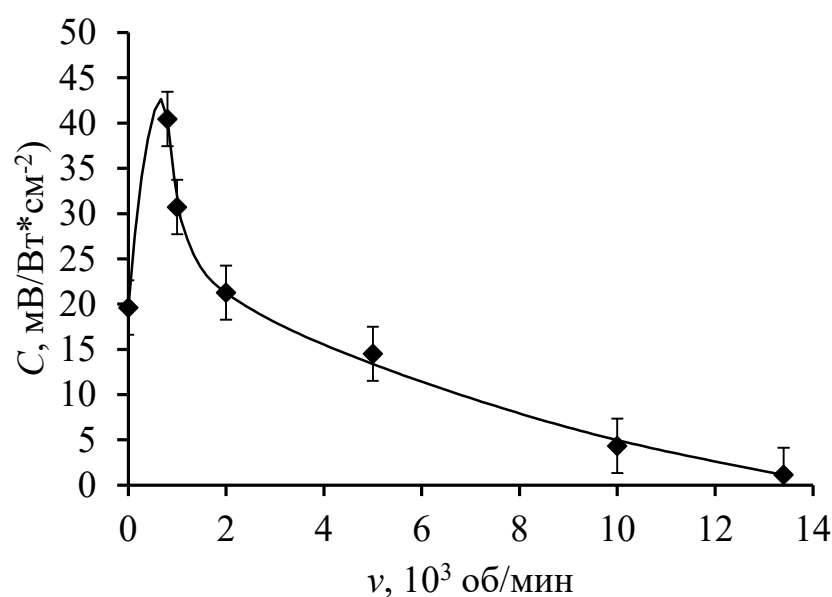


Рисунок 4.5 – Зависимость чувствительности выращенных нанопленок CNPs/CuO при УФ-облучении от скорости центрифугирования коллоидных углеродных растворов

Результаты фотоэлектрических измерений композиционной пленки CNPs/CuO с источником белого света свидетельствуют, что с ростом интенсивности облучения с 1.5 до 8.3 мВт см⁻² электродвижущая сила (ЭДС) возбуждаемая в пленке возрастает от 0,57±0,02 до 2,3±0,02 мВ (рис. Рисунок 4.6). На рисунке 4.7 представлены экспериментальные данные зависимости чувствительности композиционной пленки CNPs/CuO от скорости центрифугирования коллоидного раствора CNPs под воздействием белого света. Из рисунка видно, что максимальная чувствительность достигается до 130 мВ/Вт*см⁻².

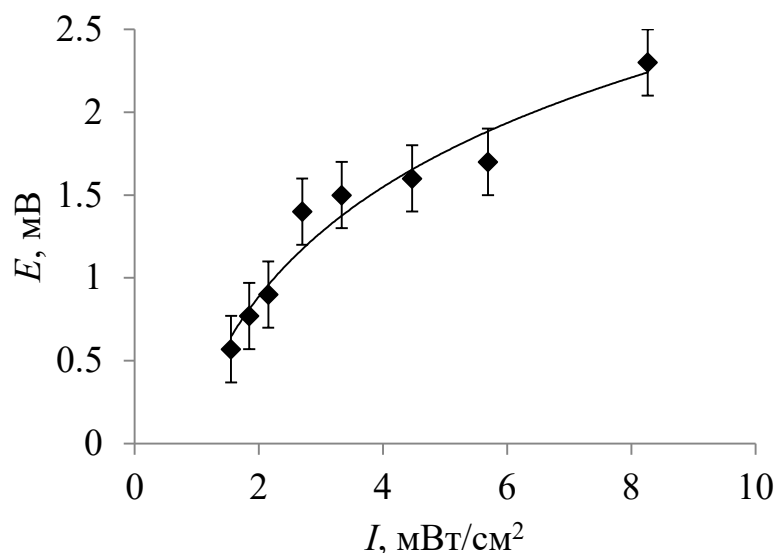


Рисунок 4.6 – Зависимость ЭДС композиционных нанопленок CNPs/CuO от интенсивности белого излучения

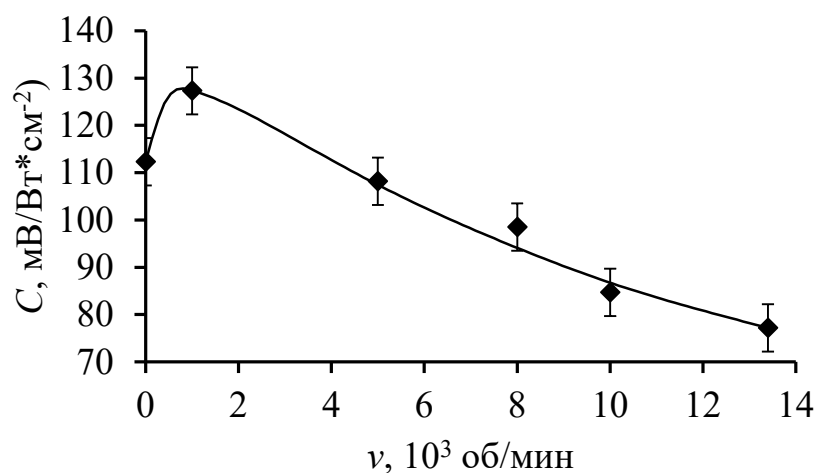


Рисунок 4.7 – Зависимость чувствительности выращенных нанопленок CNPs/CuO от скорости центрифугирования коллоидных углеродных растворов под действием белого света

По результатам исследования сенсорных свойств синтезированных композиционных нанопленок CNPs/CuO с ИК-источником установлено, что с ростом интенсивности ИК-облучения (длина волны 1.06 мкм) I от 14 до 75 мВт см⁻² возбуждаемая в пленке электродвижущая сила (ЭДС) E

увеличивается с $6,4 \pm 2$ до 17 ± 2 мВ (рис. 4.8). Из рисунка видно, что максимальная чувствительность достигается до $200 \text{ мВ/Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

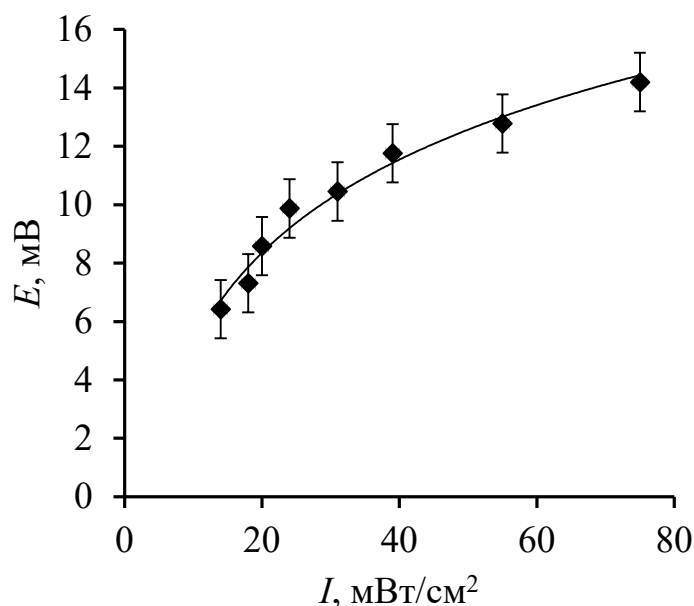


Рисунок 4.8 – Зависимость ЭДС композиционных нанопленок CNPs/CuO от интенсивности ИК-излучения

Из рисунков 4.5 и 4.7, видно, что с увеличением скорости центрифугирования коллоидных углеродных растворов чувствительность выращенных композиционных нанопленок снижается. Поскольку в работе в качестве основы использовался коллоидный раствор углеродных частиц системы TUBALL™, состоящий как из углеродных нанотрубок, так и из углеродных наночастиц различных размеров и морфологии. При высоких скоростях центрифугирования (> 5000 об/мин) в коллоидной системе сохранялись только частицы углерода с предельным размером не более 30–40 нм, а при низких скоростях (800–1000 об/мин) присутствовали как частицы, так и углеродные нанотрубки. В процессе электрофореза углеродные трубки были основанием, на котором создавались композиционные пленки, ориентированные по направлению электрического поля от анода к катоду. При исследовании оптоэлектрических свойств полученных композиционных нанопленок, углеродные нанотрубки,

располагающиеся внутри пленки, выступают в роли проводников, по которым ЭДС «стекает» к электродам при облучении оптическими фотонами.

На рисунках 4.9 и 4.10 представлены результаты исследования зависимости электродвижущей силы (ЭДС) многослойных композиционных нанопленок CNPs/CuO под действием ИК-излучения. Включение/выключение инфракрасного облучения многослойных композиционных устройств, осуществлялось с помощью волоконного лазера, включающий монохроматическое излучение с длиной волны 1064 нм с пятиминутным интервалом [158]. Временной фотоотклик одно-, двух-, пяти-, семи- и десятислойных композиционных устройств при интенсивности инфракрасного света 73 мВт/см^2 представлен на рисунке Рисунок 4..

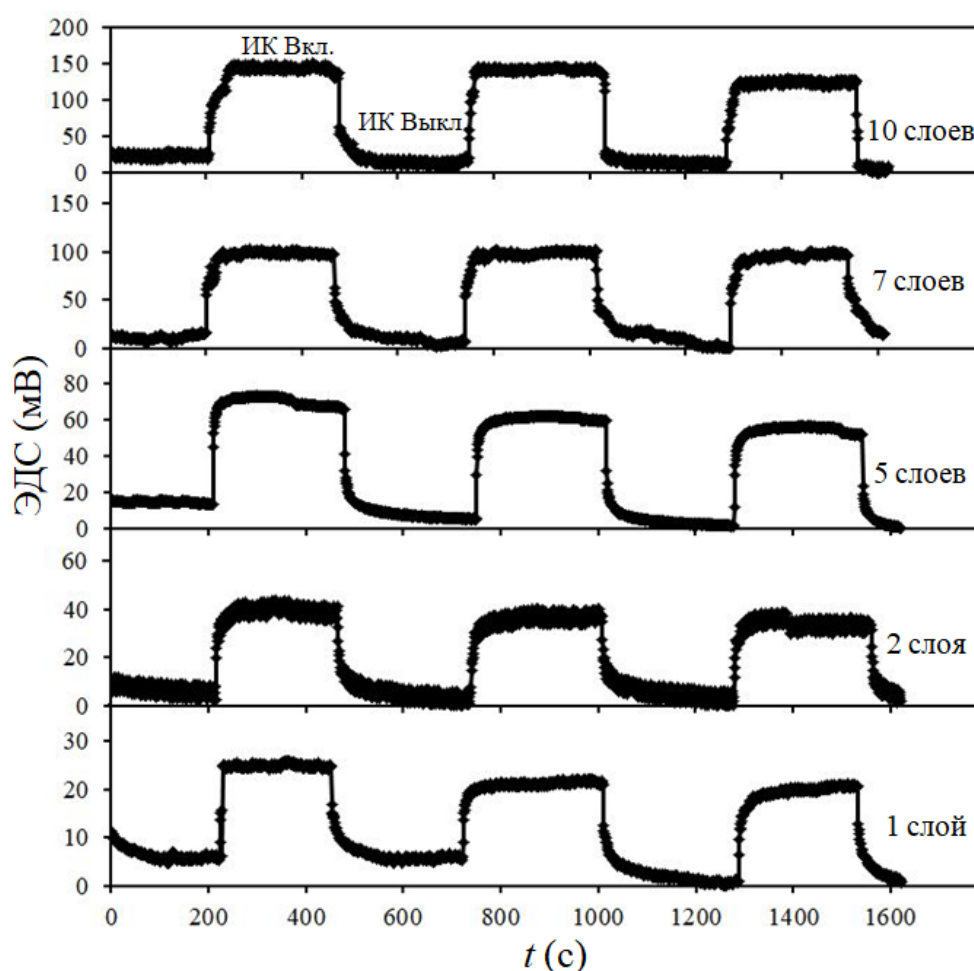


Рисунок 4.9 – Зависимость электродвижущей силы с временным фото-откликом от количества слоев многослойных композиционных нанопленок CNPs/CuO

Согласно фотоэлектрическим исследованиям, значения ЭДС (мВ) при ИК облучении 73 мВт/см^2 достигали значений $17 \pm 2 \text{ мВ}$, $23 \pm 2 \text{ мВ}$, $59 \pm 2 \text{ мВ}$, $79 \pm 2 \text{ мВ}$ и $122 \pm 2 \text{ мВ}$ для одно-, двух-, пяти-, семи- и десятислойных композиционных нанопленок CNPs/CuO, соответственно (рис. 4.10).

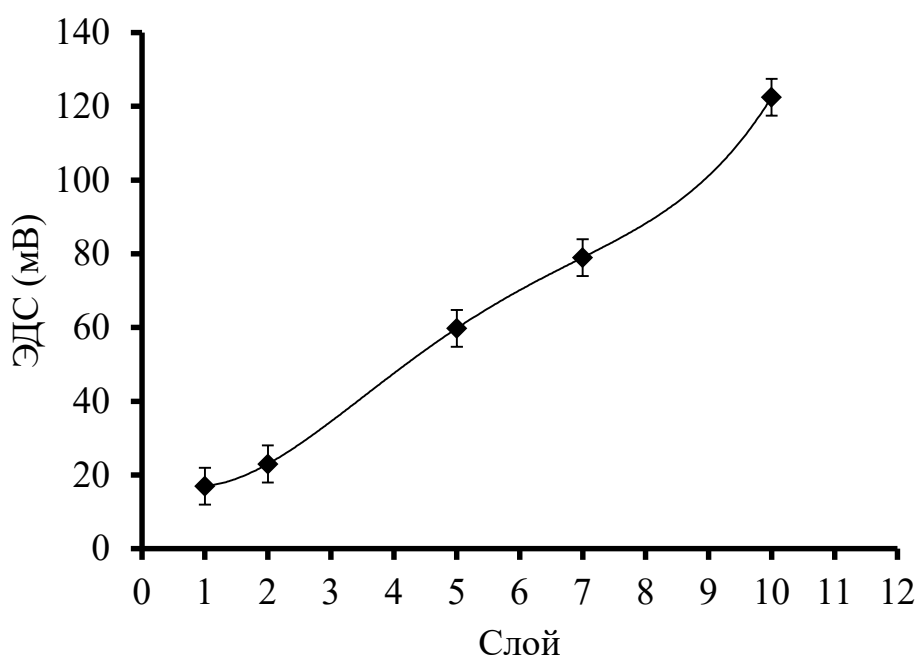


Рисунок 4.10– Зависимость ЭДС многослойных композиционных нанопленок CNPs/CuO от количества слоев при ИК-излучении

Согласно полученным данным можно констатировать, что многослойные нанопленки CNPs/CuO, полученные электрофоретическим синтезом, обладают хорошими сенсорными свойствами в инфракрасном диапазоне. При этом, наиболее высокое значение фото-ЭДС достигается при облучении многослойных пленок толщиной $2000 \pm 100 \text{ нм}$ (10 слоев).

Данные результаты можно объяснить следующим образом. При ИК облучении происходит поглощение фотонов в композиционной нанопленке

CNPs/CuO , что сопровождается как повышением температуры пленки, так и фотогенерацией электрон-дырочных носителей заряда, в том числе посредством фононного взаимодействия. Генерированные носители заряда формируют наведенное фото-ЭДС, которое увеличивается с ростом интенсивности инфракрасного облучения. Кроме того, на межфазных границах оксида меди и углеродных наночастиц образуется большое количество структурных дефектов, служащие ловушками для зарядов, которые могут значительно увеличивать время жизни фотогенерированных носителей заряда, препятствуя их обратной рекомбинации. С ростом количества слоев многослойной композиционной пленки до десяти ее толщина увеличивается до 2000 ± 100 нм и становится сравнимой с длиной волны инфракрасного излучения 1.06 мкм, использованного оптоволоконного лазера. В этом случае значительно увеличивался коэффициент поглощения пленкой оптического излучения, с возможностью его многократного резонансного переотражения на границах раздела фаз пленка/стеклянная подложка и пленка/воздух. Этот эффект сопровождается значительным увеличением конверсии энергии оптического излучения в энергию фотогенерированной ЭДС, возникающее в синтезированной нанопленке CNPs/CuO.

4.3 Деградация молекулярных газов на воздушном фильтре из композиционных нанопленок CNPs/CuO

В данной работе были проведены исследования по деградации молекулярных газов на воздушном фильтре из композиционных нанопленок CNPs/CuO при различном напряжении 0В, 9В и 17В.

Изучалось влияние электрокаталитических процессов, протекающих на синтезированной композиционной пленке воздушного фильтра при прохождении сквозь него молекулярных газов, таких как изопропиловый

спирт ((CH₃)₂CHOH) и бутилацетат (C₆H₁₂O₂) [159]. Для этого, была специально изготовлена экспериментальная установка, включающая стеклянную камеру с замкнутым воздушным продувом, нагнетатель воздуха, воздушный фильтр с композиционными нанопленками и газовый сенсор, либо воздушную ячейку ИК-Фурье спектрометра. Капельным методом в замкнутую систему вносили в жидкой фазе (CH₃)₂CHOH и C₆H₁₂O₂, в результате чего, по мере испарения капли, образующиеся пары в воздушном потоке под давлением нагнетателя-вентилятора проходили сквозь воздушный фильтр. Полученный результат регистрировался с помощью датчика качества воздуха (AGS02MA).

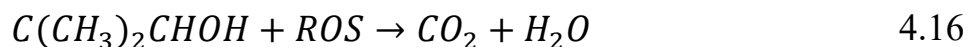
Дегградация изопропилового спирта

В электрокаталитическом процессе, приложенное напряжение вызывает генерацию электрон-дырочных пар в композиционной пленке, которые, взаимодействуя с растворенными в воздухе молекулами воды и кислорода, образуют активные формы кислорода OH^{*}, O₂⁻ и др., способные разрушать органические молекулы:



Дегградация ((CH₃)₂CHOH) в CO₂ и пары воды было доказано с помощью ИК-Фурье спектрометрии. При прохождении газовых продуктов электрокатализа сквозь воздушную ячейку ИК-Фурье спектрометра были

установлены продукты конверсии по инфракрасной полосе поглощения CO_2 (дуплет при 2363 см^{-1} и 2340 см^{-1}) и паров воды ($4000 - 3500 \text{ см}^{-1}$, $2000 - 1400 \text{ см}^{-1}$), которые могут возникать в результате реакции:



На рисунке 4.11 показаны результаты разложения молекул изопропилового спирта (газа) при приложенном различном напряжении на композиционных пленках CNPs/CuO с помощью ИК-Фурье-спектрометра. Изопропиловый спирт (газ) исследовали в сравнении на воздушном фильтре без и с композиционными нанопленками CNPs/CuO и при различных напряжениях (линия № 1 на рис. 4.11), в котором функциональная группа $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$ наблюдается при следующих колебаниях: при 3658 см^{-1} – вибрационные колебания О-Н водородной связи, 2983 см^{-1} и 2892 см^{-1} – ассиметричные колебания CH_3 , 1385 см^{-1} – веерное колебание CH_3 , 1073 см^{-1} – первичный спирт С-О колебания, 958 см^{-1} – колебания $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ и 812 см^{-1} – симметричное колебание С-О-С. Результаты фильтрации воздуха из композиционных нанопленок показаны на линии № 2 рисунка 4.11, в которой интенсивность функциональных групп $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$ с течением времени уменьшалась. Линии № 3 и № 4 рисунка 4.11 получены с композиционными нанопленками при напряжении 9В и 17В, соответственно. Как можно видеть из представленных данных молекулы газа $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$ подверглись деградации на пары воды ($4000 - 3500 \text{ см}^{-1}$, $2000 - 1400 \text{ см}^{-1}$) и углекислый газ (CO_2 – дуплет при 2360 см^{-1} и 2339 см^{-1}) за счет протекания электрокаталитических процессов на композиционных пленках CNPs/CuO.

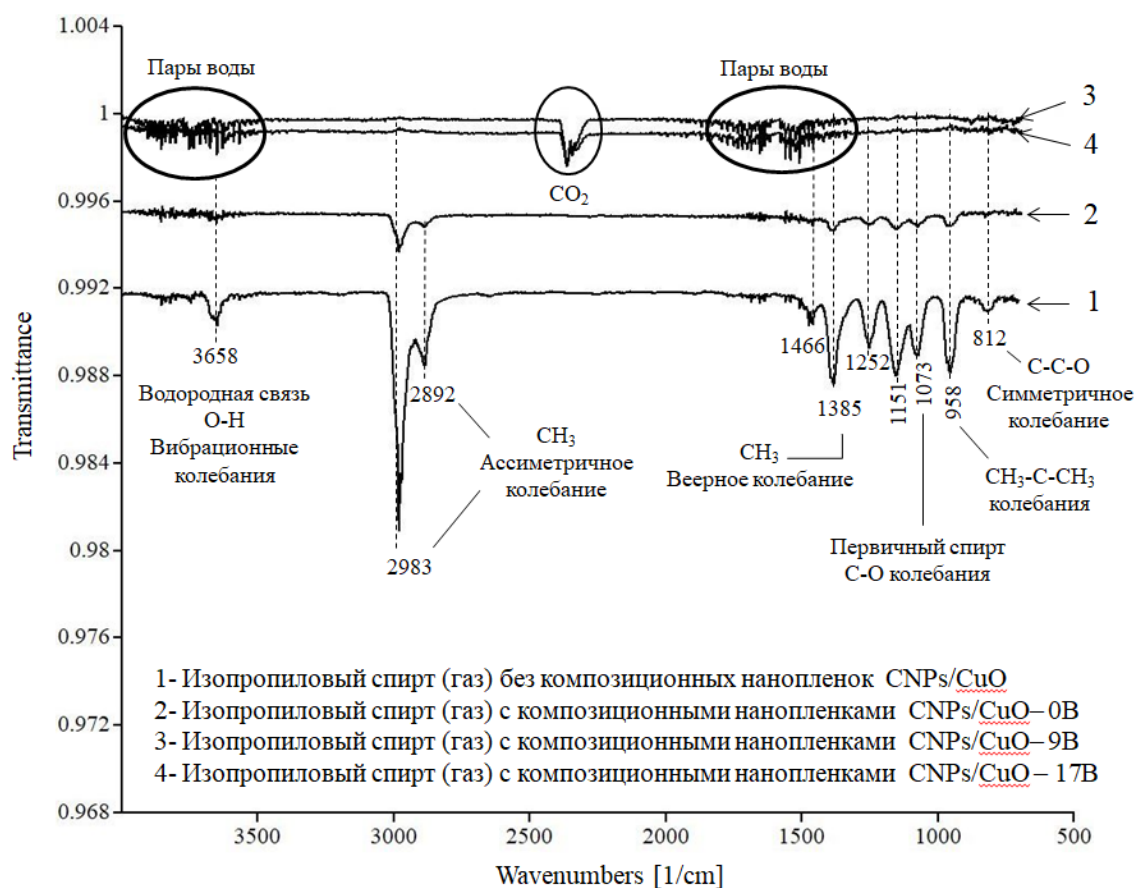


Рисунок 4.11 – Результаты ИК-Фурье разложения молекул газа (изопропилового спирта) на воздушном фильтре без и с композиционными нанопленками CNPs/CuO (0 В, 9 В, 17 В)

Газ, полученный из капли изопропилового спирта ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), пропускали через композиционные нанопленки CNPs/CuO, нанесенные на воздушный фильтр, с помощью двигателя постоянного тока (3В) в цилиндрической замкнутой системе с регулируемым затвором. Все детали эксперимента подробно описаны в разделе 2.1. Разложение молекул газа исследовались в разных условиях: 1) воздушный фильтр без композиционных нанопленок CNPs/CuO, 2) воздушный фильтр с композиционными нанопленками – 0 В, 3) 9 В и 4) 17 В, регистрацию полученных результатов осуществляли с использованием датчика качества воздуха.

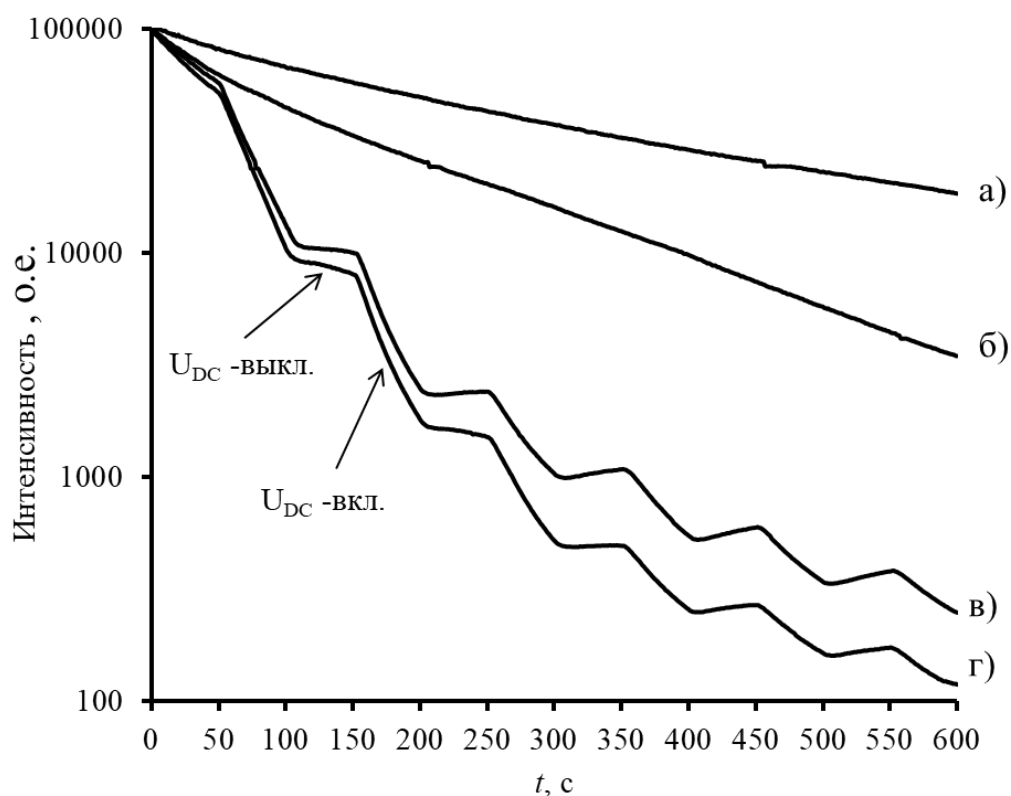


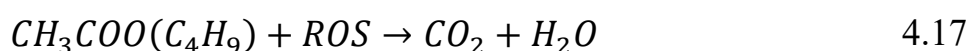
Рисунок 4.12 – Результаты разложения молекул газа (изопропилового спирта) на воздушном фильтре без композиционных нанопленок CNPs/CuO (а), с CNPs/CuO – 0 В (б), 9 В (в) и 17 В (г)

На рисунке 4.12 (а) концентрация молекул газа очень медленно уменьшалась в зависимости от времени. При установке композиционных нанопленок в замкнутую систему концентрация молекул газа снижалась на порядок быстрее (рис. 4.12, б). На рисунке 4.12 (в, г) показаны результаты разложения молекул газа ((CH₃)₂CHOH) при включении/выключении постоянного напряжения.

Согласно проведенным исследованиям, прохождение летучих органических соединений, таких как изопропиловый спирт, через воздушный фильтр с композиционными нанопленками CNPs/CuO при подаче электрического напряжения (9 В, 17 В) приводит к их полному разложению на CO₂ и H₂O.

Дегградация бутилацетата

Разложение бутилацетата ($\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)$) на CO_2 и пары воды анализировали также с помощью ИК-Фурье-спектрометрии при пропускании через воздушный фильтр с композиционными нанопленками CNPs/CuO. При прохождении газовых продуктов электрокатализа сквозь воздушную ячейку ИК-Фурье спектрометра были установлены продукты конверсии по инфракрасной полосе поглощения CO_2 (дуплет при 2358 см^{-1} и 2345 см^{-1}) и паров воды ($4000 - 3500\text{ см}^{-1}$, $2000 - 1400\text{ см}^{-1}$), которые могут возникать в результате реакции:



На рисунке 4.13 представлены результаты разложения молекул бутилацетата (газа) при приложенном различном напряжении на композиционных пленках CNPs/CuO с помощью ИК-Фурье-спектрометра. Бутилацетат (газ) исследовали в сравнении на воздушном фильтре без и с композиционными нанопленками CNPs/CuO и при различных напряжениях (линия № 1 на рис. 4.13), в котором функциональная группа $\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)$ обнаруживается: при 2974 см^{-1} и 2886 см^{-1} – ассиметричные колебания CH_3 , 1765 см^{-1} – колебания $\text{C}=\text{O}$, 1372 см^{-1} – веерное колебание CH_3 , 1240 см^{-1} – колебания $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ и 1071 см^{-1} – ассиметричные колебания $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$. Результаты, полученные при пропускании через воздушный фильтр с композиционными нанопленками (0 В) показаны на кривой № 2 рисунка 4.13, в которой интенсивность функциональных групп $\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)$ уменьшилась. Линии № 3 и № 4 рисунка 4.13 получены с композиционными нанопленками при напряжении 9В и 17В, соответственно. Молекулы газа $\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)$ разлагались на пары воды ($4000 - 3500\text{ см}^{-1}$, $2000-1400\text{ см}^{-1}$) и CO_2 (дублет при 2358 см^{-1} и 2345 см^{-1}) за счет протекания электрокаталитических процессов на композиционных пленках CNPs/CuO.

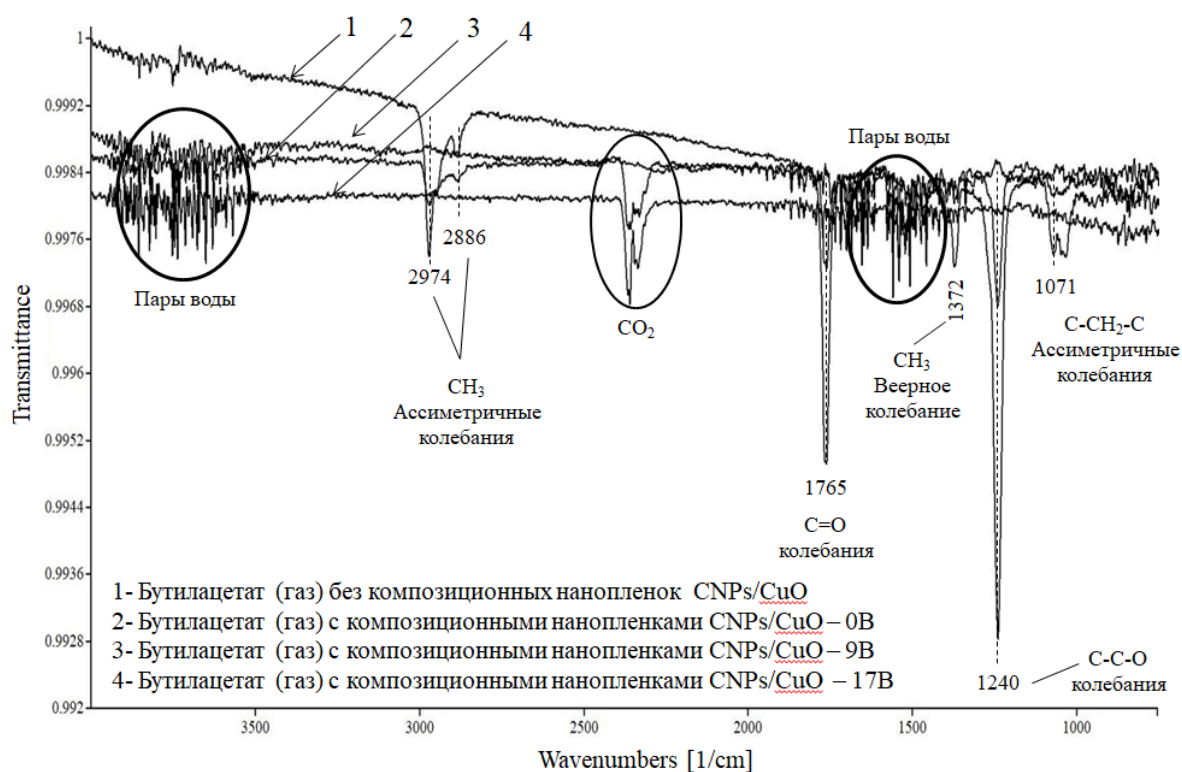


Рисунок 4.13 – Результаты ИК-Фурье разложения молекул газа (бутилацетата) на воздушном фильтре без и с композиционными нанопленками CNPs/CuO (0 В, 9 В, 17 В)

Газ, полученный из бутилацетата $\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_4\text{H}_9)$, пропускали через композиционные нанопленки CNPs/CuO, нанесенные на воздушный фильтр, с помощью двигателя постоянного тока (3В) в цилиндрической замкнутой системе с регулируемым затвором. Все условия эксперимента выполнялись также как в экспериментах с изопропиловым спиртом. Разложение молекул бутилацетата исследовались в условиях: 1) воздушный фильтр без композиционных нанопленок CNPs/CuO, 2) воздушный фильтр с композиционными нанопленками – 0 В, 3) 9 В и 4) 17 В, регистрацию полученных результатов осуществляли с использованием датчика качества воздуха.

На рисунке 4.14 (а) концентрация молекул газа очень медленно уменьшалась в зависимости от времени. При установке композиционных

нанопленок в замкнутую систему концентрация молекул газа снижалась на порядок быстрее (рис. 4.14, б). На рисунке 4.14 (в, г) показаны результаты разложения молекул бутилацетата при включении/выключении постоянного напряжения.

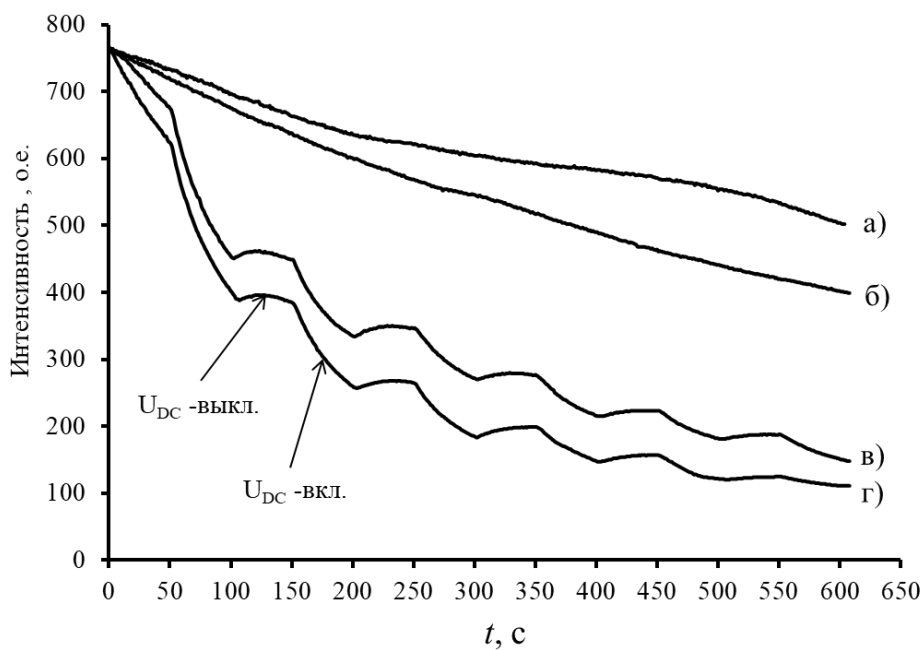


Рисунок 4.14 – Результаты разложения молекул газа (бутилацетата) на воздушном фильтре без композиционных нанопленок CNPs/CuO (а), с композиционными нанопленками CNPs/CuO – 0 В (б), 9 В (в) и 17 В (г)

Согласно проведенным исследованиям, прохождение летучих органических соединений, таких как бутилацетат, через воздушный фильтр с композиционными нанопленками CNPs/CuO при подаче электрического напряжения (9 В, 17 В) приводит к их полному разложению на CO₂ и H₂O.

Механизм электрокаталитического разложения молекулярных газов изопропилового спирта и бутилацетата на поверхности композиционных нанопленок CNPs/CuO

Рассматривая процессы, приводящие к деградации молекулярных газов изопропилового спирта и бутилацетата на поверхности композиционных нанопленок CNPs/CuO можно пояснить следующее.

В условиях отсутствия приложенного напряжения, снижение концентрации молекулярных газов может быть обусловлено поглощением пористыми структурами композиционных нанопленок CNPs/CuO молекул изопропилового спирта и бутилацетата.

При пропускании электрического тока через слой композиционных нанопленок CNPs/CuO начинает разогреваться за счет сопротивления на межфазных границах между частицами, создавая локальные зоны высокой температуры. Воздух, выполняющий роль окислительной среды, доставляет кислород к активным центрам катализатора. Молекулы изопропилового спирта и бутилацетата из газового потока адсорбируются на развитой поверхности углеродных наночастиц, где ключевую роль играют дефекты и функциональные группы. Под действием тепла, а также электрическим полем, ослабляющего химические связи, начинается процесс окислительного разложения. Первичной стадией является дегидрирование: молекулы спирта и бутилацетата теряют атомы водорода с образованием адсорбированных дегидрированных продуктов, являющихся промежуточным продуктом. Кислород из воздуха, адсорбированный на соседних активных центрах, взаимодействуя при высокой температуре с высвобождающимися атомами водорода, формирует активные радикалы, типа $\text{HOO}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ дополнительно атакующих молекулы спирта и бутилацетата. Происходит окислительное расщепление молекулы, которое включает разрыв связей C-C и C=O, приводя к образованию смеси газообразных продуктов, диоксид углерода CO_2 и вода, а также, возможно, следовых количеств альдегидов и карбоновых кислот. Производные сложные молекулы испытывают дальнейшее окисление до формирования конечных продуктов CO_2 и H_2O . Таким образом, на поверхности композиционных нанопленок CNPs/CuO

реализуется механизм электрокаталитического разложения молекулярных газов изопропилового спирта и бутилацетата.

Выводы по четвертой главе

По результатам исследований физико-химических свойств композиционных нанопленок CNPs/CuO можно сделать следующие выводы:

1. Наблюдаемые на временных токовых диаграммах ступенчатые изменения определяются структурной перестройкой в коллоидной системе «CNPs/CuO – вода» и вызваны образованием упорядоченных проводящих углеродных структур в коллоидном растворе между электродами.

2. В рамках приближения эффективной гомогенизированной среды для двухфазной системы, состоящей из композиционных нанопленок CNPs/CuO и водного растворителя построена теоретическая модель электропроводности, адекватно описывающая электрофизические процессы, протекающие в композиционных пленках CNPs/CuO при электрофоретическом синтезе.

3. Согласно численным расчетам на основе полученных экспериментальных данных определено, что структурированные электрофоретические композиционные нанопленки CNPs/CuO характеризуются как полуметаллическими, так и полупроводниковыми свойствами.

4. Полученные многослойные композиционные нанопленки характеризуются хорошей поглощательной способностью в широком спектральном диапазоне от 200 нм до 1100 нм.

5. По данным фотоэлектрических измерений композиционных нанопленок CNPs/CuO установлено, что при увеличении интенсивности облучения ультрафиолетовым светодиодным источником с длиной волны 260 нм от 3.5 до 18 мВт см⁻² электродвижущая сила (ЭДС) на пятислойной

пленке возрастает от $0,35 \pm 0,02$ до $1.0 \pm 0,02$ мВ. Фоточувствительность пленки в УФ диапазоне достигает значений до $40 \text{ мВ/Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

6. Установлено, что при увеличении интенсивности облучения белым светом от 1.5 до 8.3 мВт см^{-2} электродвижущая сила (ЭДС) на семислойной композиционной CNPs/CuO нанопленке возрастает от $0,57 \pm 0,02$ до $2,3 \pm 0,02$ мВ. Фоточувствительность пленки в видимом диапазоне достигает значений до $130 \text{ мВ/Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

7. С ростом интенсивности ИК-облучения (длина волны 1.06 мкм) I от 14 до 75 мВт см^{-2} возбуждаемая в однослойной пленке CNPs/CuO электродвижущая сила (ЭДС) E увеличивается с $6,4 \pm 2$ до 17 ± 2 мВ. При облучении синтезированных нанопленок толщиной от одного до десяти слоев инфракрасным излучением интенсивностью 75 мВт/см^{-2} величина фотогенерированной ЭДС достигает значений от 17 ± 2 до 122 ± 2 мВ, соответственно. Фоточувствительность пленки в ИК диапазоне достигает значений до $200 \text{ мВ/Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

8. Наблюдается размерный фотоэффект на резонансном поглощении при переотражении ИК излучения (1.06 мкм) на гетерогенных границах раздела фаз воздух/пленка/подложка, усиливающийся с ростом толщины пленки до $2000 \pm 100 \text{ нм}$.

9. Согласно результатам ИК-Фурье спектроскопии, прохождение высокомолекулярных газов, таких как изопропиловый спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и бутилацетат $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, сквозь воздушный фильтр с композиционными нанопленками CNPs/CuO с подключенным электрическим напряжением (9В , 17В), приводит к их полному разложению на CO_2 и H_2O .

10. Высокая скорость деградации молекулярных газов изопропилового спирта и бутилацетата на поверхности композиционных нанопленок CNPs/CuO обусловлена механизмом электрокаталитического разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненных работ по синтезу и исследованию физико-химических свойств композиционных нанопленок CNPs/CuO сформулированы следующие выводы:

1. Согласно морфологическому и гранулометрическому анализу установлено, что изменение скорости центрифугирования углеродных коллоидных растворов приводит к формированию водных систем, обогащенных либо углеродными нанотрубками, либо наночастицами. С увеличением относительного ускорения (с $70\times g$ до $12000\times g$) центрифугирования растворов размер углеродных структур в них уменьшается (с 65 нм до 23 нм).

2. Электрофоретический синтез в центрифугированных углеродных коллоидных растворах приводит к формированию композиционных нанопленок из углеродных наночастиц, модифицированных CuO. Модификация поверхности углеродных наночастиц оксидом меди (II) обусловлена механизмом электролитического осаждения окисленных ионов меди.

3. В рамках приближения эффективной гомогенизированной среды для двухфазной системы, состоящей из композиционных нанопленок CNPs/CuO и водного растворителя построена теоретическая модель электропроводности, адекватно описывающая электрофизические процессы, протекающие в композиционных нанопленках CNPs/CuO при электрофоретическом синтезе.

4. По данным фотоэлектрических измерений установлено, что синтезированные композиционные нанопленки CNPs/CuO обладают хорошими сенсорными свойствами. При УФ облучении с ростом интенсивности освещения от 3.5 до 18 мВт см^{-2} электродвижущая сила (ЭДС) на пятислойной пленке возрастает от $0,35\pm 0,02$ до $1\pm 0,02$ мВ; при облучении

белым светом с ростом интенсивности освещения от 1.5 до 8.3 мВт см⁻² электродвижущая сила (ЭДС) возрастает от 0,57±0,02 до 2,3±0,02 мВ; при ИК-облучении с ростом интенсивности освещения от 14 до 75 мВт см⁻² возбуждаемая в однослойной нанопленке CNPs/CuO электродвижущая сила (ЭДС) E увеличивается с 6,4±2 до 17±2 мВ.

5. С ростом толщины пленок от 200±10 нм до 2000±100 нм при ИК-облучении с длиной волны 1.06 мкм и интенсивностью 75 мВт/см² происходит увеличение фото-ЭДС от 17±2 мВ до 122±2 мВ, обусловленное эффектом резонансного поглощения при переотражении ИК излучения на гетерогенных границах раздела фаз воздух/пленка/подложка.

6. Синтезированные многослойные композиционные нанопленки CNPs/CuO обладают фоточувствительностью до 40 мВ/Вт·см⁻² в ультрафиолетовом, до 130 мВ/Вт·см⁻² – в видимом, и до 200 мВ/Вт·см⁻² в инфракрасном диапазонах.

7. Согласно результатам ИК-Фурье спектроскопии, прохождение высокомолекулярных газов, таких как изопропиловый спирт (CH₃)₂CHOH и бутилацетат C₆H₁₂O₂, сквозь воздушный фильтр с композиционными пленками CNPs/CuO с приложенным электрическим напряжением (9В, 17В), приводит к их полному разложению на CO₂ и H₂O.

8. Механизм электрокаталитического разложения обуславливает высокую скорость деградации молекулярных газов изопропилового спирта и бутилацетата на поверхности композиционных нанопленок CNPs/CuO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandel, N. Synergistic effect of single wall carbon nanotubes/graphene oxide hybrid nano-filler on thermal stabilization and tensile strength of polyacrylonitrile copolymer / N. Chandel, M. Kapurderiya, A. Kanse, R. Rohini, T.V. Sreekumar // *Polymer Composites*. – 2023. – Vol. 44. – P. 8589-8600.
2. Verma, S. Hierarchically architecture of Ru-doped multichannel carbon nanotubes embedded with graphene oxide for supercapacitor material with long-term cyclic stability / S. Verma, T. Das, S. Verma, V.K. Pandey, S.K. Pandey, H. Verma, B. Verma // *Fuel*. – 2025. – Vol. 381. – P. 133517.
3. Mirzapour, M. Dispersion Characteristics, the Mechanical, Thermal Stability, and Durability Properties of Epoxy Nanocomposites Reinforced with Carbon Nanotubes, Graphene, or Graphene Oxide / M. Mirzapour, P. Cousin, M. Robert, B. Benmokrane // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – P. 1836.
4. Yang, H. Carbon-based nanotube and graphene thermal stable materials generated via surface oxidation and chemical modification / H. Yang, J. Zhao, A.N. Alodhayb, G. Ma // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – Vol. 160. – P. 111972.
5. Shin, M. Carbon-based nanocomposites for biomedical applications / M. Shin, J. Lim, Y. Park, J.-Y. Lee, J. Yoon, J.-W. Choi // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14. – P. 7142-7156.
6. Vessally, E. Overview of recent developments in carbon-based nanocomposites for supercapacitor applications / E. Vessally, R.M. Rzayev, A.A. Niyazova, T. Aggarwal, K.E. Rahimova // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14. – P. 40141-40159.
7. Alexandre, S.A. Tuning the electrochemical properties of carbon-based supercapacitors by composite preparation and cell asymmetries / S.A. Alexandre, G.G. Silva, J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall // *Electrochimica Acta*. –

2024. – Vol. 465. – P. 143004.

8. Nguyen, T.D. Carbon-Based Materials and Their Applications in Sensing by Electrochemical Voltammetry / T.D. Nguyen, M.T.N. Nguyen, J.S. Lee // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. – P. 81.

9. Arooj, M. Experimental and theoretical review on covalent coupling and elemental doping of carbon nanomaterials for environmental photocatalysis / M. Arooj, J.B.M. Parambath, N. Ali, A. Khan, S. Malik, M. Bilal, A.A. Mohamed // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2022. – Vol. 48, No. 2. – P. 215-256.

10. Kharlamova, M.V. Electrochemistry of Carbon Materials: Progress in Raman Spectroscopy, Optical Absorption Spectroscopy, and Applications / M.V. Kharlamova, C. Kramberger // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – P. 640.

11. Chandrappa, S. Extending the Optical Absorption Limit of Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts: A Review / S. Chandrappa, S.J. Galbao, A. Furube, D.H.K. Murthy // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2023. – Vol. 6, No. 21. – P. 19551-19572.

12. Owida, H.A. Carbon nanomaterials advancements for biomedical applications / H.A. Owida, N.M. Turab, J. Al-Nabulsi // *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*. – 2023. – Vol. 12, No. 2. – P. 891-901.

13. Ye, X. Zero to Three Dimension Structure Evolution from Carbon Allotropes to Phosphorus Allotropes / X. Ye, M. Qi, M. Chen, L. Zhang, J. Zhang // *Adv. Mater. Interfaces*. – 2023. – Vol. 10. – P. 2201941.

14. Hassan, F. Photochromic Carbon Nanomaterials: An Emerging Class of Light-Driven Hybrid Functional Materials / F. Hassan, Y. Tang, H.K. Bisoyi, Q. Li // *Advanced Materials*. – 2024. – Vol. 36, No. 32. – P. 2401912.

15. Sonkaya, O. N-doped carbon nanomaterials as fluorescent pH and metal ion sensors for imaging / O. Sonkaya, S. Ocak, A. Toksoy, M.P. Algi, F. Algi // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2023. – Vol. 292. – P. 122412.

16. Jiang, M. Multicolor luminescence of carbon Dots: From mechanisms to applications / M. Jiang, Y. Sun, M. Chen, H. Ji, Y. Liu, R. Qin, X. Li, H. Gao, R. Zhang, L. Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 496. – P. 153761.
17. Mandal, T. Fluorescent carbon nanomaterials from coal and its derivatives: structure, properties, and applications / T. Mandal, S.R. Mishra, K. Singh, H. Agarwalla, R.E. Masto, M. Kumar, V. Singh // *J Nanopart Res.* – 2024. – Vol. 25. – P. 125.
18. Kumar, V. Luminescence nanomaterials for biosensing applications / V. Kumar, D. Bhatt, Saruchi, S. Pandey // *Luminescence*. – 2023. – Vol. 38. – P. 1011-1015.
19. Nerath, G. Using Carbon Nanotubes to Improve Enzyme Activity and Electroactivity of Fatty Acid Langmuir-Blodgett Film-Incorporated Galactose Oxidase for Sensing and Energy Storage Applications / G. Nerath, D.A. Oliveira, J.R. Siqueira Jr, L. Caseli // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2025. – Vol. 17, No. 9. – P. 13018-13028.
20. Tundwal, A. Developments in conducting polymer-, metal oxide-, and carbon nanotube-based composite electrode materials for supercapacitors: a review / A. Tundwal, H. Kumar, B.J. Binoj, R. Sharma, G. Kumar, R. Kumari, A. Dhayal, A. Yadav, D. Singh, P. Kumar // *RSC Adv.* – 2024. – Vol. 14. – P. 9406-9439.
21. Pham, V.H. Synthesis of Microscopic 3D Graphene for High-Performance Supercapacitors with Ultra-High Areal Capacitance / V.H. Pham, C. Wang, Y. Gao, J. Weidman, K.-J. Kim, C. Matranga // *Small Methods*. – 2024. – Vol. 8. – P. 2301426.
22. Xu, J. Multifacets of Fullerene–Metal Clusters: From Fundamental to Application / J. Xu, Y.-K. Li, E. Janssens, G.-L. Hou // *Accounts of Chemical Research*. – 2024. – Vol. 57, No. 12. – P. 1670-1683.
23. Ayanda, O.S. Recent progress in carbon-based nanomaterials: critical review / O.S. Ayanda, A.O. Mmuoegbulam, O. Okezie et al. // *J Nanopart Res.* –

2024. – Vol. 26, No. 12. – P. 1-42.

24. Jia, L. Growth Patterns of Carbon Clusters C_n ($n = 2-60$) Identified via ABCluster Searching and DFT Benchmarking / L. Jia, Y. Wang, X. Tian, S. Wang, X. Wang // The Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 128, No. 38. – P. 8009-8023.

25. Sabet, M. Advanced developments in carbon nanotube polymer composites for structural applications / M. Sabet // Iran Polym J. – 2024. – Vol. 34. – P. 917-946.

26. Reddy, M.R.A.K. Review on Advancements in Carbon Nanotubes: Synthesis, Purification, and Multifaceted Applications / M.R.A.K. Reddy, A. Darwiche, M.V. Reddy, K. Zaghib // Batteries. – 2025. – Vol. 11. – P. 71.

27. Bharadia, H.A. Future of Environment with Carbon Allotropes / H.A. Bharadia, J.K. Shah, D.K. Sureja, K.B. Bodiwala, T.M. Dhameliya // Nirma University Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2024. – Vol. 11. – P. 33-54.

28. Bakthavatchalam, S. Nanoalchemy: Unveiling the Power of Carbon Nanostructures and Carbon–Metal Nanocomposites in Synthesis and Photocatalytic Activity / S. Bakthavatchalam, S. Mahalingam, K.S. Yoganand, S.V. Ramalingam, U. Rajendran, R. Ramu, T.-Y. Yang, J. Kim, R. Atchudan // Catalysts. – 2024. – Vol. 14. – P. 618.

29. Rustamaji, H. Recent status of application of nanocarbon composite materials for electric energy storage and conversion: A mini review / H. Rustamaji, T. Prakoso, H. Devianto, P. Widiatmoko, P. Febriyanto, S. br Ginting, D. Darmansyah, M. Martinus // Future Batteries. – 2025. – Vol. 5. – P. 100028.

30. Nedorezova, P.M. Composite Materials Based on Polypropylene and Carbon Nanofillers Obtained by in Situ Polymerization / P.M. Nedorezova, A.N. Klyamkina, O.M. Palaznik, V.G. Shevchenko // Polymer Science - Series C. – 2024. – Vol. 66. – P. 12-29.

31. Fu, H. Electrophoresis deposition construction of covalently bonded interface material with enhanced thermal conductivity / H. Fu, G. Chen, J. Gao, Y.

Wu, X. Tao, Y. Huang // Carbon Letters. – 2024. – Vol. 34. – P. 1507-1509.

32. Wang, B. In-situ construction of integrated transition metals and metal oxides with carbon nanomaterial heterostructures to modulate electron redistribution for boosted water splitting / B. Wang, Y. Liao, Y. E, R. Wang, J. Hu, M. Ma, G. He // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 83. – P. 107-144.

33. Muthu, D. Recent developments in metal-organic framework-derived transition metal oxide@carbon nanostructure and carbon nanostructure for supercapacitor applications / D. Muthu, R.K. Dharman, S.E. Muthu, T.H. Oh // Journal of Energy Storage. – 2025. – Vol. 119. – P. 116365.

34. Galvani, M. Detection Opportunities with Nanostructured Chemiresistor Gas Sensors Based on Metal Oxides, Carbon, and Transition Metal Dichalcogenides / M. Galvani, S. Freddi, L. Sangaletti // Sensors. – 2024. – Vol. 24. – P. 584.

35. Gopi, C.V.V.M. Recent advances in pseudocapacitive electrode materials for high energy density aqueous supercapacitors: Combining transition metal oxides with carbon nanomaterials / C.V.V.M. Gopi, S. Alzahmi, M.Y. Al-Haik, Y.A. Kumar, F. Hamed, Y. Haik, I.M. Obaidat // Materials Today Sustainability. – 2024. – Vol. 28. – P. 1000981.

36. Gonzalez-Banciella, A. Nanostructured Transition Metal Oxides on Carbon Fibers for Supercapacitor and Li-Ion Battery Electrodes: An Overview / A. Gonzalez-Banciella, D. Martinez-Diaz, M. Sanchez, A. Urena // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25. – P. 8514.

37. Kwiatkowski, A. Enhanced visible light-activated gas sensing properties of nanoporous copper oxide thin / A. Kwiatkowski, J. Smulko, K. Drozdowska, L. Osterlund, T. Welearegay // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2024. – Vol. 273. – P. 112940.

38. Abbas, M. Study of physical properties of copper oxide thin films prepared by spin coating for hole transport applications in perovskite solar cells /

M. Abbas, M. Imran, M. Haseeb-u-Rehman, G.H. Tariq // AIP Advances. – 2024. – Vol. 15. – P. 065218.

39. Mahana, D. Photo-sensing characteristics of CuO thin films synthesized by thermal oxidation of Cu metal films / D. Mahana, R. Yadav, P. Singh, S. Husale, S.K. Muthusamy // Optical Materials. – 2024. – Vol. 148. – P. 114903.

40. Airam, S. Hierarchical flower-like CuO/carbon dots nanocomposite as advanced bifunctional electrocatalysts for clean hydrogen generation / S. Airam, S. Manzoor, Z. Siddique, M.A. Ismail, S. Riaz, A.G. Abid, K. Zulqar, S.A. Khan, S.I. Allakhverdiev // Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – Vol. 175. – P. 114129.

41. Karthik, P.S. Carbon-Allotropes: Synthesis Methods, Applications and Future Perspectives / P.S. Karthik, A.L. Himaja, S.P. Singh // Carbon Letters. – 2014. – Vol. 15, No. 4. – P. 219-237.

42. Nasir, S. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications / S. Nasir // Materials. – 2018. – Vol. 11, No. 2. – P. 295.

43. Hu, M. Carbon Nanomaterials with Tunable Electronic Properties / M. Hu, M. Ma, Z. Zhao, D. Yu, J. He // Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 125, No. 5. – P. 055020.

44. Watanabe, K. Field Emission and Electronic Structures of Carbon Allotropes / K. Watanabe, M. Araidai, K. Tada // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 464–465. – P. 354-359.

45. Barbera, V. Controlled Functionalization of Carbon Nanomaterials / V. Barbera, A. Bernardi, G. Torrisi, A. Porta, M. Galimberti // Polymers. – 2017. – Vol. 9, No. 12. – P. 235-251.

46. Belin, T. Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review / T. Belin, F. Epron // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – Vol. 119, No. 2. – P. 105-118.

47. Huang, B. Carbon Nanotubes and Their Polymeric Composites: The Applications in Tissue Engineering / B. Huang // *Biomanufacturing Reviews*. – 2020. – Vol. 5. – P. 3.
48. Monea, B.F. Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Structures Used for Temperature Measurement / B.F. Monea, E.I. Ionete, S.I. Spiridon, D. Ion-Ebrasu, E. Petre // *Sensors*. – 2019. – Vol. 19, No. 11. – P. 2464.
49. Ribeiro, B. Carbon Nanotube Buckypaper Reinforced Polymer Composites: A Review / B. Ribeiro, E.C. Botelho, M.L. Costa, C.F. Bandeira // *Polímeros*. – 2017. – Vol. 27, No. 3. – P. 247-255.
50. Dresselhaus, M.S. Physics of Carbon Nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // *Carbon*. – 1995. – Vol. 33, No. 7. – P. 883-891.
51. Hresko, W. Feature Article / W. Hresko // *Remedial and Special Education*. – 1989. – Vol. 10, No. 3. – P. 8-15.
52. Lähde, T.A. Notes on Basic Nanotube Concepts / T.A. Lähde // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27, No. 35. – P. 355701.
53. Lambin, P. Electronic Structure of Carbon Nanotubes / P. Lambin // *Comptes Rendus Physique*. – 2003. – Vol. 4, No. 9. – P. 1009–1019.
54. Charoenpakdee, J. Chirality Effects on an Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotube / J. Charoenpakdee, O. Suntijitrungruang, S. Boonchui // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – P. 7604.
55. Kuang, Z. Charge Transfer from Photoexcited Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes to Wide-Bandgap Wrapping Polymer / Z. Kuang, F.J. Berger, J.L.P. Lustres, N. Wollscheid, H. Li, J. Lüttgens, M.B. Leinen, B.S. Flavel, J. Zaumseil, T. Buckup // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, No. 15. – P. 8125-8136.
56. Wei, X. Experimental Determination of Excitonic Band Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Circular Dichroism Spectra / X. Wei, T. Tanaka, Y. Yomogida, N. Sato, R. Saito, H. Kataura // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – P. 12899.

57. Zaumseil, J. Single-Walled Carbon Nanotube Networks for Flexible and Printed Electronics / J. Zaumseil // Semiconductor Science and Technology. – 2015. – Vol. 30, No. 7. – P. 074001.
58. Louis, C. Band Structure, Density of States and Superconductivity of Adsorbed Titanium Chains on (8,8) and (14,0) Carbon Nanotubes / C.N. Louis, A.A. Raj // Materials Physics and Mechanics. – 2010. – Vol. 10. – P. 72-81.
59. Mishra, P. Trace Level Ammonia Sensing by SWCNTs (Network/Film) Based Resistive Sensor Using a Simple Approach in Sensor Development and Design / P. Mishra, Harsh, S.S. Islam // International Nano Letters. – 2013. – Vol. 3. – P. 46.
60. Venkataraman, A. Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications / A. Venkataraman, E.V. Amadi, Y. Chen, C. Papadopoulos // Nanoscale Research Letters. – 2019. – Vol. 14. – P. 220.
61. Rao, G.S. Novel Optical Properties Of Carbon Nano Tube / G.S. Rao // International Journal of Innovative Research & Development. – 2014. – Vol. 3, No. 6. – P. 234–239.
62. Sozykin, S.A. Optical Properties of Defective Carbon Nanotube (7,7) / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – Vol. 9, No. 1. – P. 73-75.
63. Holmannova, D. Carbon Nanoparticles and Their Biomedical Applications / D. Holmannova, P. Borsky, T. Svadlakova, L. Borska, Z. Fiala // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12, No. 15. – P. 7865.
64. TvN, P. Facile Green Synthesis of Carbon Nanoparticles using Medicinally *Murraya koenigii* Shoots / P. TvN, U.S.K. S, K. Govindaraju // Journal of Environmental Nanotechnology. – 2017. – Vol. 6, No. 3. – P. 01-04.
65. Murugan, K. Carbon and Silver Nanoparticles in the Fight against the Filariasis Vector *Culex quinquefasciatus*: Genotoxicity and Impact on Behavioral Traits of Non-Target Aquatic Organisms / K. Murugan, D. Nataraj, P. Madhiyazhagan, V. Sujitha, B. Chandramohan // Parasitology Research. – 2016. –

Vol. 115, No. 3. – P. 1071-1083.

66. Hossain, M.A. Synthesis of Carbon Nanoparticles from Kerosene and their Characterization by SEM/EDX, XRD and FTIR / M.A. Hossain // American Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – Vol. 1, No. 2. – P. 52-56.

67. Dai, J. Simple Infrared Nanosensor Array Based on Carbon Nanoparticles / J. Dai, L. Yuan, Q. Zhong, F. Zhang, H. Chen, C. You, X. Fan, B. Hu, J. Zhou // Frontiers of Optoelectronics. – 2012. – Vol. 5, No. 3. – P. 266-270.

68. Thongpool, V. Pulsed Laser Ablation of Graphite Target in Dimethylformamide / V. Thongpool, A. Phunpueok, V. Piriawong, S. Limsuwan, P. Limsuwan // Energy Procedia. – 2013. – Vol. 34. – P. 610-616.

69. Ciria, J.C. Rational Description and Modelling of the Separation of Nanotubes from Solid Nanoparticles in Centrifugation Processes / J.C. Ciria, A. Ansón-Casaos, A.M. Benito, W.K. Maser // Carbon Trends. – 2021. – Vol. 5. – P. 100084.

70. Lee, J.A. Effects of Centrifugation on the Carboxyl Modified Single-Walled Carbon Nanotubes Suspension / J.A. Lee, B.C. Lee, S.M. Lee, K.K. Paek, B.K. Ju, Y.H. Lee, H.J. Shin // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20, No. 32. – P. 325601.

71. Besra, L. A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD) / L. Besra, M. Liu // Progress in Materials Science. – 2007. – Vol. 52, No. 1. – P. 1-61.

72. Benko, A. Fabrication of Multi-Walled Carbon Nanotube Layers with Selected Properties via Electrophoretic Deposition: Physicochemical and Biological Characterization / A. Benko, A. Przekora, A. Wesełucha-Birczyńska, M. Nocuń, G. Ginalska, M. Błażewicz // Applied Physics A. – 2016. – Vol. 122, No. 4. – P. 321.

73. Schneider, H. Symmetrische tegmentale Nekrosen des Hirnstammes nach perinataler Asphyxie und temporärem Kreislaufstillstand / H. Schneider, R. Dicht // Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Pathologie. – 1974. – Vol.

58. – P. 575-578.

74. Kuzmenko, A.P. Structure of Carbon Nanotubes in Colloidal Solutions under the Influence of a Constant Electric Field / A.P. Kuzmenko, T.P. Naing, A.E. Kuzko, M.M. Than, A.V. Kutsenko, M.B. Dobromyslov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8, No. 3. – P. 03035.

75. Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities / I. Khan, K. Saeed, I. Khan // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12, No. 7. – P. 908-931.

76. Lany, S. Semiconducting Transition Metal Oxides / S. Lany // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – Vol. 27, No. 28. – P. 283203.

77. Grigore, M.E. Methods of Synthesis, Properties and Biomedical Applications of CuO Nanoparticles / M.E. Grigore, E.R. Biscu, A.M. Holban, M.C. Gestal, A.M. Grumezescu // Pharmaceuticals. – 2016. – Vol. 9, No. 4. – P. 75.

78. Harika, K. Experimental Determination and Comparison of Heat Transfer Coefficient and Pressure Drop for Water and Copper Oxide Nano Fluid in Shell and Tube Heat Exchangers using Helical Baffles / K. Harika, T. Likhitha, P.V. Rani, R. Ramakanth // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2017. – Vol. 108. – P. 1506-1515.

79. Heinemann, M. Band Structure and Phase Stability of the Copper Oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃ / M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87, No. 11. – P. 115111.

80. Su, D. CuO Single Crystal with Exposed {001} Facets-A Highly Efficient Material for Gas Sensing and Li-Ion Battery Applications / D. Su, X. Xie, S. Dou, G. Wang // Scientific Reports. – 2014. – Vol. 4. – P. 5753.

81. Döring, G. Shake-up Valence Excitations in CuO by Resonant Inelastic X-ray Scattering / G. Döring, C. Sternemann, A. Kaprolat, A. Mattila, K. Hämäläinen, W. Schülke // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70, No. 8. – P. 085115.

82. Gao, L. Synthesis of Hierarchical Nanoporous Microstructures via the Kirkendall Effect in Chemical Reduction Process / L. Gao, C. Pang, D. He, L. Shen, A. Gupta, N. Bao // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 16061.
83. Kaur, G. Study on the Physical Properties of Pulsed Laser Deposited Doped Copper Oxide (Cu₂O) Thin Films for Optical Device Applications / G. Kaur, A. Mitra // *Journal of Physics & Optics Sciences*. – 2020. – Vol. 2, No. 1. – P. 1-6.
84. Brandt, I.S. Structural and Optical Properties of Cu₂O Crystalline Electrodeposited Films / I.S. Brandt, C.A. Martins, V.C. Zoldan, A.D.C. Viegas, J.H. Dias Da Silva, A.A. Pasa // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 562. – P. 144-151.
85. Munawar, K. Single Step Fabrication of CuO-MnO₂-TiO₂ Composite Thin Films with Improved Photoelectrochemical Response / K. Munawar, M.A. Mansoor, W.J. Basirun, M. Misran, N.M. Huang, M. Mazhar // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7, No. 26. – P. 15885-15893.
86. Dhineshababu, N.R. Study of Structural and Optical Properties of Cupric Oxide Nanoparticles / N.R. Dhineshababu, V. Rajendran, N. Nithyavathy, R. Vetumperumal // *Applied Nanoscience*. – 2016. – Vol. 6, No. 6. – P. 933-939.
87. Wielgosz, R. Nanostructured CuO Thin Film for Nonlinear Optical Applications / R. Wielgosz, B. Kulyk, B. Turko, T. Chtouki, V. Kapustianyk, B. Sahraoui // *International Conference on Transparent Optical Networks*. – 2019. – P. 1-4.
88. Alhassan, W. Determination of Optical Energy Gap for Copper Oxide at Different Temperatures / W.A.A. Alhassan, I.A. Wadi // *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*. – 2018. – Vol. 5, No. 3. – P. 255-258.
89. Živković, A. Electronic Excitations in Copper Oxides: Time-Dependent Density Functional Theory Calculations with a Self-Consistent Hybrid Kernel / A. Živković, N.H. De Leeuw, B.G. Searle, L. Bernasconi // *Journal of*

Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, No. 45. – P. 24995-25003.

90. Sathiya, S.M. Structural, Optical and Electrical Properties of Copper Oxide Nanoparticles Prepared Through Microwave Assistance / S.M. Sathiya, G. Okram, M.J. Rajan // Advanced Materials Proceedings. – 2021. – Vol. 2, No. 3. – P. 371-377.

91. Sagadevan, S. Fabrication of CuO Nanoparticles for Structural, Optical and Dielectric Analysis Using Chemical Precipitation Method / S. Sagadevan, K. Pal, Z.Z. Chowdhury // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28, No. 16. – P. 12591-12597.

92. Jo, M.S. Aligned CuO Nanowire Array for a High Performance Visible Light Photodetector / M.S. Jo, H.J. Song, B.J. Kim, Y.K. Shin, S.H. Kim, X. Tian, S.M. Kim, M.H. Seo, J.B. Yoon // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12. – P. 5603.

93. Zheng, J. Nanocomposites of Carbon Nanotube (CNTs)/CuO with High Sensitivity to Organic Volatiles at Room Temperature / J. Zheng, Q. Zhang, X. He, M. Gao, X. Ma, G. Li // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 36. – P. 235-245.

94. Cui, P. Synthesis of CNTs/CuO and its Catalytic Performance on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate / P. Cui, A.J. Wang // Journal of Saudi Chemical Society. – 2016. – Vol. 20, No. 3. – P. 343-348.

95. Vasuki, K. Surfactant and Binder Free Hierarchical NCNPs@CuO Nanostructures on ITO for the Cost Effective Enzyme-Free Glucose Sensor Applications / K. Vasuki, G. Siva, A. Balasubramani, M. Pannipara, A.G. Al-Sehemi, Y. Xia, R. Fang, D.J. Yoo, T.R. Kumar, R. Ramachandran, G. Gnana kumar // Applied Physics A. – 2019. – Vol. 125, No. 6. – P. 414.

96. Duncombe, B.J. The Solvation of Cu²⁺ with Gas-Phase Clusters of Water and Ammonia / B.J. Duncombe, K. Duale, A. Buchanan-Smith, A.J. Stace // Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 111, No. 24. – P. 5158-5165.

97. Gao, P. Hydrothermal Preparation of Nest-Like CuO Nanostructures

for Non-Enzymatic Amperometric Detection of Hydrogen Peroxide / P. Gao, D. Liu // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, No. 31. – P. 24625-24634.

98. Sirisomboonchai, S. Fabrication of a Copper/Carbon Composite Based on Biomass for Electrochemical Application / S. Sirisomboonchai, S. Kongparakul, P. Reubroycharoen, G. Guan, H. Zhang, C. Samart // Journal of the Japan Institute of Energy. – 2017. – Vol. 96, No. 5. – P. 273-278.

99. Gopiraman, M. Highly Active and Cost-Effective CuO-Based Carbon Nanocomposite with Unique Morphology for Catalytic Synthesis of Imines under Solvent-Free Conditions / M. Gopiraman, I.M. Chung // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2017. – Vol. 81. – P. 455-464.

100. Mohammed, S.A.A. Copper Oxide Nanoparticle-Decorated Carbon Nanoparticle Composite Colloidal Preparation through Laser Ablation for Antimicrobial and Antiproliferative Actions against Breast Cancer Cell Line, MCF-7 / S.A.A. Mohammed, K.S. Khashan, M.S. Jabir, F.A. Abdulameer, G.M. Sulaiman, M.S. Al-Omar, H.A. Mohammed, A.A. Hadi, R.A. Khan // BioMed Research International. – 2022. – Vol. 2022. – P. 9863616.

101. Khusnun, N.F. Directing the amount of CNTs in CuO–CNT catalysts for enhanced adsorption-oriented visible-light-responsive photodegradation of p-chloroaniline / N.F. Khusnun, A.A. Jalil, S. Triwahyono, C.N.C. Hitam, N.S. Hassan, F. Jamian, W. Nabgan, T.A.T. Abdullah, M.J. Kamaruddin, D. Hartanto // Powder Technology. – 2018. – Vol. 327. – P. 170-178.

102. Hitam, C.N.C. Synergistic interactions of Cu and N on surface altered amorphous TiO₂ nanoparticles for enhanced photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene / C.N.C. Hitam, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, N.F. Jaafar, N. Salamun, N.A.A. Fatah, L.P. Teh, N.F. Khusnun, Z. Ghazali // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 80. – P. 76259-76268.

103. Shen, J. Facile fabrication of magnetic reduced graphene oxide-ZnFe₂O₄ composites with enhanced adsorption and photocatalytic activity / J. Shen, G. Ma, J. Zhang, W. Quan, L. Li // Applied Surface Science. – 2015. – Vol.

359. – P. 455-468.

104. Li, H. Free-standing and flexible Cu/Cu₂O/CuO heterojunction net: A novel material as cost-effective and easily recycled visible-light photocatalyst / H. Li, Z. Su, S. Hu, Y. Yan // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 207. – P. 134-142.

105. Pandiyarajan, T. Sonochemical synthesis of CuO nanostructures and their morphology dependent optical and visible light driven photocatalytic properties / T. Pandiyarajan, R. Saravanan, B. Karthikeyan, F. Gracia, H.D. Mansilla, M.A. Gracia-Pinilla, R.V. Mangalaraja // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28, No. 3. – P. 2448-2457.

106. Khusnun, N.F. Interaction between copper and carbon nanotubes triggers their mutual role in the enhanced photodegradation of p-chloroaniline / N.F. Khusnun, A.A. Jalil, S. Triwahyono, N.W.C. Jusoh, A. Johari, K. Kidam // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18, No. 18. – P. 12323-12331.

107. Saravanakkumar, D., Oualid, H.A., Brahmi, Y., Ayeshamariam, A., Karunanaithy, M. Synthesis and characterization of CuO/ZnO/CNTs thin films on copper substrate and its photocatalytic applications / D. Saravanakkumar, H.A. Oualid, Y. Brahmi, A. Ayeshamariam, M. Karunanaithy, A.M. Saleem, K. Kaviyarasu, S. Sivaranjani, M. Jayachandran // *OpenNano*. – 2019. – Vol. 4. – P. 100025.

108. Wang, Z. Humidity-sensing properties of urchinlike CuO nanostructures modified by reduced graphene oxide / Z. Wang, Y. Xiao, X. Cui, P. Cheng, B. Wang, Y. Gao, X. Li, T. Yang, T. Zhang, G. Lu // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – Vol. 6, No. 6. – P. 3888-3895.

109. Predtechenskiy, M.R. New perspectives in SWCNT applications: Tuball SWCNTs. Part 1. Tuball by itself—All you need to know about it / M.R. Predtechenskiy, A.A. Khasin, A.E. Bezrodny, O.F. Bobrenok, D.Y. Dubov, V.E. Muradyan, V.O. Saik, S.N. Smirnov // *Carbon Trends*. – 2022. – Vol. 8. – P.

100175.

110. Кузьменко, А.П. Самоорганизация стабилизированных одностенных углеродных нанотрубок в постоянном электрическом поле / А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, А.В. Кочура, Л.И. Рослякова, Ф.Ф. Ниязи, Т.П. Наинг, Н.В. Аунг // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2017. – Т. 7, № 4. – С.117-127.

111. Кузьменко, А.П. Особенности структурирования в электрическом поле функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в растворе с аэросилом / А.П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А.Е. Кузько, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции (23-25 мая 2017 года); Юго-Зап. гос. ун-т., в 2-х томах, Том 2, Курск: ЗАО «Университетская книга». – 2017, – С. 75-81..

112. Кузьменко, А.П. Образование иерархических структур из функционализированных многостенных углеродных нанотрубок в растворе с аэросилом / А.П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг, А.Е. Кузько, А.В. Кочура, Мьо Мин Тан, Ней Вин Аунг // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2016. – Т. 19, – № 4. – С. 269-276.

113. Mitsutake, H. Raman Imaging Spectroscopy: History, Fundamentals and Current Scenario of the Technique / H. Mitsutake, R.J. Poppi, M. Breitreitz // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2019. – Vol. 30, No. 11. – P. 2243-2258.

114. Li, Z. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres / Z. Li, L. Deng, I.A. Kinloch, R.J. Young // Progress in Materials Science. – 2023. – Vol. 135. – P. 101089.

115. Kim, H.H. Endoscopic Raman Spectroscopy for Molecular Fingerprinting of Gastric Cancer: Principle to Implementation / H.H. Kim // BioMed Research International. – 2015. – Vol. 2015. – P. 670121.

116. Freitas, F.S. Graphene-like MoS₂ as a low-cost counter electrode

material for dye-sensitized solar cells / F.S. Freitas, A.S. Gonçalves, A. De Moraes, J.E. Benedetti, A.F. Nogueira // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22, No. 33. – P. 17011-17017.

117. Lin, L. Surface-enhanced Raman scattering nanotags for bioimaging / L. Lin, X. Bi, Y. Gu, F. Wang, J. Ye // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – Vol. 129, No. 19. – P. 191101.

118. Chaichi, A. Raman spectroscopy and microscopy applications in cardiovascular diseases: From molecules to organs / A. Chaichi, A. Prasad, M. Ranjan Gartia // *Biosensors*. – 2018. – Vol. 8, No. 4. – P. 107.

119. Wei, L. Electronic Preresonance Stimulated Raman Scattering Microscopy / L. Wei, W. Min // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9, No. 15. – P. 4294-4301.

120. Mosca, S. Spatially offset Raman spectroscopy / S. Mosca, C. Conti, N. Stone, P. Matousek // *Nature Reviews Methods Primers*. – 2021. – Vol. 1, No. 1. – P. 21.

121. Ali, A. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions / A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos // *Minerals*. – 2022. – Vol. 12, No. 2. – P. 205.

122. Inaba, K. High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO₃/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films / K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S.L. Reddy, T. Endo // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. – 2013. – Vol. 3, No. 1. – P. 72-89.

123. Bunaciu, A.A. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications / A.A. Bunaciu, E.G. Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 45, No. 4. – P. 289-299.

124. Le Pevelen, D.D. X-ray crystallography of small molecules: Theory and workflow / D.D. Le Pevelen // *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. – 2016. – P. 624-639.

125. Subba Rao, A.N. The effect of cetyltrimethylammonium bromide on

size and morphology of ZnO and CuO / A.N. Subba Rao, V.T. Venkatarangaiah // Journal of Electrochemical Science and Engineering. – 2014. – Vol. 4, No. 2. – P. 97-110.

126. Mezzetti, A. Time-resolved infrared spectroscopy in the study of photosynthetic systems / A. Mezzetti, W. Leibl // Photosynthesis Research. – 2017. – Vol. 131, No. 2. – P. 121-144.

127. Nandiyanto, A.B.D. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material / A.B.D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita // Indonesian Journal of Science and Technology. – 2019. – Vol. 4, No. 1. – P. 97-118.

128. Lim, Y.F. Facile synthesis of colloidal CuO nanocrystals for light-harvesting applications / Y.F. Lim, J.J. Choi, T. Hanrath // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012. – P. 393160.

129. Pletikapia, G. Application of surface analytical methods for hazardous situation in the Adriatic Sea: Monitoring of organic matter dynamics and oil pollution / G. Pletikapia, N. Ivošević Denardis // Natural Hazards and Earth System Sciences. – 2017. – Vol. 17, No. 1. – P. 31-44.

130. Hiesgen, R. Atomic force microscopy / R. Hiesgen, K.A. Friedrich // PEM Fuel Cell Diagnostic Tools. – 2011. – P. 395-421.

131. Gavara, N. A beginner's guide to atomic force microscopy probing for cell mechanics / N. Gavara // Microscopy Research and Technique. – 2017. – Vol. 80, No. 1. – P. 75-84.

132. Hermanowicz, P. AtomicJ: An open source software for analysis of force curves / P. Hermanowicz, M. Sarna, K. Burda, H. Gabryś // Review of Scientific Instruments. – 2014. – Vol. 85, No. 6. – P. 063703.

133. Williams, H. SEM for conductive and non-conductive specimens / H. Williams // Physics Education. – 2021. – Vol. 56, No. 5. – P. 055016.

134. Tarka, P. An overview of structural equation modeling: its beginnings, historical development, usefulness and controversies in the social sciences / P. Tarka // Quality and Quantity. – 2018. – Vol. 52, No. 1. – P. 313–354.

135. Díez-Pascual, A.M. Advanced Carbon-Based Polymeric Nanocomposites for Forensic Analysis / A.M. Díez-Pascual, D.L. Cruz, A.L. Redondo // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 17. – P. 3598.
136. Abdullah, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review / A. Abdullah, A. Mohammed // *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*. – 2019. – P. 77-85.
137. Korchinski, D. A Brief Introduction to SEM (Scanning Electron Microscopy) / D. Korchinski, J. Duereth, R. Mcneil, M. Au, V. Schmid // *Microscopy Today*. – 2019. – Vol. 27, No. 4. – P. 12-17.
138. Dadi, M. Spectroscopy and Spectrophotometry: Principles and Applications for Colorimetric and Related Other Analysis / M. Dadi, M. Yasir // *Colorimetry*. – 2022. – P. 1-22.
139. Rocha, F.S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy—UV-Vis / F.S. Rocha, A.J. Gomes, C.N. Lunardi, S. Kaliaguine, G.S. Patience // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 96, No. 12. – P. 2512-2517.
140. Рассеко, Д.С. Исследование фотокаталитической активности оксида цинка в магнитном поле / Д. С. Рассеко, М. А. Пугачевский, Н. В. Аунг, А. П. Кузьменко // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии*. – 2022. – Т. 12, №. 2. – С. 183-195.
141. Kuzmenko A.P. Formation of hierarchical structures from functionalized multi-walled carbon nanotubes in aerosil containing solutions / A.P. Kuzmenko, Thet Phyto Naing, Myo Min Thant, Nay Win Aung // *Modern Electronic Material*. – 2020. – Vol.6. – №. 1. – P. 132-134.
142. Пугачевский М. А. Получение аблированных частиц CeO_2 с нанодисперсным распределением по составу / М.А. Пугачевский, В.А. Мамонтов, Н.В. Аунг, А.С. Чекаданов, А.П. Кузьменко // *Письма в Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 46. – №. 20. – С. 38-41

143. Lin, W. Assembling of carbon nanotube structures by chemical anchoring for packaging applications / W. Lin, Y. Xiu, L. Zhu, K.S. Moon, C.P. Wong // Proceedings - Electronic Components and Technology Conference. – 2008. – P. 421-426.
144. Amiraslanova, M.N. Investigation of the structure and mechanism of the reaction of synthesis of monoalkyl(C8-C12) phenolformaldehyde oligomers modified by imidazolines based on natural petroleum acids and polyamines using method of IR-spectroscopy / M.N. Amiraslanova, N.R. Abdullayeva, L.I. Aliyeva, R.A. Rustamov, S.F. Akhmedbekova // *Plasticheskie Massy*. – 2019. – No. 5–6. – P. 16-19.
145. Shokry, A. Supercapacitor based on polymeric binary composite of polythiophene and single-walled carbon nanotubes / A. Shokry, M. Karim, M. Khalil, S. Ebrahim, J. El Nady // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12, No. 1. – P. 11278.
146. Veeraiah, M.K. Antimicrobial Copolymers of N-vinylpyrrolidone / M.K. Veeraiah // *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. – 2016. – Vol. 4, No. 2. – P. 52-55.
147. Raul, P.K. CuO nanorods: A potential and efficient adsorbent in water purification / P.K. Raul, S. Senapati, A.K. Sahoo, I.M. Umlong, R.R. Devi, A.J. Thakur, V. Veer // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, No. 76. – P. 40580-40587.
148. Geetha, M. High-Precision Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensing Based on CNTs/CuO Nanocomposite / M. Geetha, M.R. Maurya, S. Al-maadeed, A.A. Muthalif, K.K. Sadasivuni // *Journal of Electronic Materials*. – 2022. – Vol. 51, No. 9. – P. 4905-4917.
149. Gulati, U. Reduced Graphene Oxide Supported Copper Oxide Nanocomposites from a Renewable Copper Mineral Precursor: A Green Approach for Decarboxylative C(sp³)-H Activation of Proline Amino Acid to Afford Value-Added Synthons / U. Gulati, U. Chinna Rajesh, D.S. Rawat // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2018. – Vol. 6, No. 8. – P. 10039-10051.

150. Zhang, D. (n,m) Assignments and quantification for single-walled carbon nanotubes on SiO₂/Si substrates by resonant Raman spectroscopy / D. Zhang, J. Yang, F. Yang, R. Li, M. Li, D. Ji, Y. Li // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7, No. 25. – P. 10719-10727.
151. Tian, Y. Validity of Measuring Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Fractions by Quantitative Raman Spectroscopy / Y. Tian, H. Jiang, P. Laiho, E.I. Kauppinen // *Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 90, No. 4. – P. 2517-2525.
152. Sriyutha Murthy, P. Antibiofilm activity of nano sized CuO / P. Sriyutha Murthy, V.P. Venugopalan, Arunya Das, S. Dhara, R. Pandiyan, A.K. Tyagi // *Proceedings of the International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology, ICONSET 2011*. – 2011. – P. 580-583.
153. Bello, A. Surfactant Assisted Synthesis of Copper Oxide (CuO) Leaf-like Nanostructures for Electrochemical Applications / A. Bello, K. Makgopa, M. Fabiane, N. Manyala // *Journal of Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 4, No. 2. – P. 64-73.
154. Wang, W. Synthesis of CuO nano- and micro-structures and their Raman spectroscopic studies / W. Wang, Q. Zhou, X. Fei, Y. He, P. Zhang, G. Zhang, L. Peng, W. Xie // *CrystEngComm*. – 2010. – Vol. 12. – No. 8. – P. 2232-2237.
155. Nay Win Aung. Nanocomposite films of CNPs/CuO structures by electrophoresis method / Nay Win Aung, M.A. Pugachevskii, A.P. Kuzmenko, Myo Min Than // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – V. 2064. – №. 1. – P. 012105.
156. Ней Вин Аунг. Электропроводность упорядоченных одностенных углеродных нанотрубок в постоянном электрическом поле / Ней Вин Аунг, Мьо Мин Тан, М.А. Пугачевский, В.В. Родионов, А.П. Кузьменко, Тет Пьо Наинг // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии*. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 86-98

157. Патент РФ Заявка на патент №2023103450, 15.02.2023. Пугачевский М.А., Аунг Н.В. Способ получения многослойных нанокompозитных пленок CuO/C с сенсорными свойствами в широком спектральном оптическом диапазоне // Патент России № 2810420. 2023. Бюл. №36.

158. Ней Вин Аунг. Инфракрасные сенсорные свойства многослойных нанокompозитных пленок CuO/CNPs, полученных электрофоретическим синтезом / Ней Вин Аунг, М.А. Пугачевский, В.В. Филиппов, В.М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – С. 177-188.

159. Ней Вин Аунг. Дегradация молекулярных газов на пористых композиционных наноструктурах CNPs/CuO / Ней Вин Аунг, М.А. Пугачевский // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии. – 2025. – Т. 15. – №. 3. – С. 54-66.