

УДК 681.518.3

АВТОМАТИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО CuO В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ЕГО ПРЕКУРСОРА

Саломатина А.И.

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: salomatina-a97@mail.ru*

В данной работе рассматриваются возможные методы синтеза наночастиц оксида меди (II). В отличие от обычной структуры оксидов переходных металлов с кристаллической решеткой, кристаллическая структура CuO является моноклинной, у которой атом меди окружен четырьмя атомами кислорода и имеет искаженную плоскую квадратную конфигурацию. Оксид меди (II), полупроводник p-типа с энергией запрещенной зоны от 1,2 В до 2,1 эВ, очень привлекателен, как фотоэлектрод в фотоэлектрохимических элементах и фотокатализатор. По сравнению с TiO_2 основным преимуществом является то, что CuO может поглотить всю видимую область, интенсивно исследуется для осуществления преобразования солнечной энергии в электрическую. Синтез данного продукта занимает достаточно продолжительное время, поэтому актуальным представляется автоматизировать данный процесс, что сократит время термообработки прекурсора оксида меди (II) и позволит установить причины «потери» массы и его точный состав.

Ключевые слова: нанотехнологии, прекурсор, оксид меди, наночастицы, термообработка, синтез, фотокатализаторы, бароэлектротермоакустический анализ, автоматизация

AUTOMATION OF CONTROL OF PRODUCTION OF PHOTO-CATALYTICALLY ACTIVE CuO AS A RESULT OF THERMO-PROCESSING OF ITS PRECURSOR

Salomatina A.I.

Don state technical University, Rostov-on-Don, e-mail: salomatina-a97@mail.ru

In this paper, we consider possible methods for the synthesis of copper (II) oxide nanoparticles. Unlike the conventional structure of transition metal oxide crystals with a crystal lattice, the crystal structure of CuO is monoclinic, in which the copper atom is surrounded by four oxygen atoms and has a distorted flat square configuration. Copper oxide (II), a p-type semiconductor with a band gap energy from 1.2 V to 2.1 eV, is very attractive, as a photoelectrode in photoelectrochemical elements and a photocatalyst. Compared with TiO_2 , the main advantage is that CuO can absorb the entire visible region, it is intensively studied to convert the solar energy into electrical energy. Synthesis of this product takes quite a long time, so it is important to automate this process, which will shorten the heat treatment time of the copper (II) oxide precursor and allow to establish the causes of the «loss» of the mass and its exact composition.

Keywords: nanotechnology, precursor, copper oxide, nanoparticles, heat treatment, synthesis, photocatalysts, baroelectrothermoacoustic analysis, automation

В современном мире нанотехнологии позволяют разрабатывать практичные покрытия наружных поверхностей, которые характеризуются как «умные» защитные материалы. Перспективным для использования представляется материал, который имеет относительно низкую стоимость по сравнению с уже существующими аналогами и, соответственно, доступность. Одним из развивающихся направлений нанотехнологий в данной области является создание материалов для катализа.

Актуальным является модификация поверхности оксидов металлов, что в свою очередь может привести к усилению фотокаталитической активности данного материала. В настоящее время налажено производство устройств и изделий, использующих принцип фотокатализа. Например, получили распространение фотокаталитические бытовые и промышленные очистители воздуха, антибактериальные фильтры, незапотеваю-

щие стекла и самоочищающиеся покрытия для наружной отделки городских зданий и автодорожной инфраструктуры, а также ученые работают над разработкой «умной» перезаписывающейся бумаги [1].

Фотокаталитически активные материалы инициируют реакции полного разложения органических загрязнителей (до углекислого газа и воды) под действием ультрафиолетового излучения или даже видимого света, не требуя применения дополнительных реагентов [2], что способствует улучшению условий окружающей среды.

В настоящее время наиболее распространенным и изученным полупроводниковым материалом для фотокатализа является диоксид титана. Однако основным недостатком его является большая ширина запрещенной зоны (около 3,0 – 3,2 эВ), что приводит к поглощению только 5% солнечного света, это свидетельствует о том, что для эффективной работы данного материала

требуется применение дополнительных источников ультрафиолетового излучения, что понижает экономическую эффективность.

Перспективным представляется материал, имеющий относительно низкую стоимость, доступность, прост в получении и является подходящей альтернативой наночастицам диоксида титана, например, нанокompозиты на основе оксида меди (II). Конкурентными преимуществами наночастиц оксида меди как эффективного фотокатализатора являются важные функциональные свойства [3]: высокая активность в окислительно-восстановительных реакциях, не токсичность, а также он экономически выгоден. Кроме того, по сравнению с TiO_2 основным преимуществом является то, что CuO может поглотить всю видимую область (ширина запрещенной зоны около 1,2 эВ), что расширяет область работоспособности данного материала [4].

Фотокаталитические свойства ярче всего выражены у наночастиц оксида меди пластинчатой формы. Однако в настоящее время для получения наночастиц оксида меди указанной морфологии применяют дорогостоящие гидротермальные или электрохимические методы. По этой причине существует потребность в поиске новых экономически и энергоэффективных технологий, получения фотокаталитически активных наночастиц оксида меди и композитов на его основе.

Основным способом получения основного оксида меди (II) является термическое разложение твердого нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (как безводной соли, так и различных кристаллогидратов), которое проводят в токе воздуха при температурах от 200 до 700°C [5]. В случае нанесения каталитически активного слоя на другие оксидные материалы, одним из самых распространенных способов является метод пропитки, который заключается в том, что порошки или гранулы одного из компонентов пропитывают концентрированным водным раствором неорганической соли каталитически активного компонента, затем сушат с последующим прокаливанием [6,7].

Известно, что применение микроволновой энергии во время гидротермического процесса для синтеза наноструктуры CuO стало важной темой в научном сообществе из-за его низкого энергопотребления, быстрого нагрева и кинетики кристаллизации [8]. Использование гидротермальной СВЧ для синтеза наноструктурных слоев CuO до малого диаметра при небольшом проме-

жутке времени отжига с высоким выходом, по сравнению с обычным гидротермальным процессом, является перспективным [9].

Более эффективным методом можно назвать осаждение гидроксидов или основных солей из водных растворов солей. При осаждении используют такие реагенты как сода или гидроксид натрия (калия), а также концентрированный раствор гидроксида аммония, которые берутся в избытке. Метод химического соосаждения используют для синтеза сложных двух- и трехмерных наноструктур CuO [10].

Отличительной чертой метода является то, что получаемый в результате оксид меди часто сохраняет морфологические особенности прокаливаемого прекурсора. Преимуществами данного метода синтеза являются относительно низкая температура процесса, отсутствие трудоемких и малоэффективных операций промывки и фильтрования конечных продуктов, регулируемая дисперсность и высокая чистота получаемых порошков [11].

В целях усовершенствования метода актуальным является автоматизация процесса термической обработки прекурсора. В ходе термообработки прекурсора значительная часть массы теряется, а нестабильность поддержания температуры в муфельной печи не позволяет обеспечить процесс прокаливания исследуемого объекта при постоянной температуре. Перспективным представляется метод бароэлектротермоакустического анализа и автоматизированная система диагностики и испытаний (АСДИ) веществ и материалов в условиях эксплуатации. С помощью данного метода можно осуществлять термобарограмметрию (ТБГ) – реализуемую магнитометрическими весами WZA- 224CW (фирмы Sartorius) со встроенной поверочной гирей 200 г., управляемые компьютером, позволяющими провести их поверку с восстановлением массы тары (тигла- термоэлектродилатометра на термоакустическом шток-волноводе – ТЭД ТАШВ) в любой 6 момент времени (что особенно важно при изменениях давления), с разрешающей способностью измерения массы образца (до 50 г.) – m в 10 мкг, а в режиме двойной точности – дифференциальную термобарограмметрию (ДТБГ) с разрешающей способностью dm – до 1 мкг/с [12].

Систематические исследования экспериментальных параметров показывают, что источник Cu , температура реакции, время реакции и поверхностно-активное вещество вместе с величиной pH раствора прекурсора влияют на морфологию, рост и размеры

получаемых наночастиц CuO [13-16], что в свою очередь значительно влияет на фотокаталитические свойства полученного продукта. Автоматизированный метод термической обработки значительно упрощает метод получения CuO и увеличивает качество продукта за счёт надёжного и достаточного точного метода получения.

Список литературы

1. Обучаемся.com. [Электронный ресурс]. – URL: <http://obuchaemsja.com/it-news/bumaga-budushhego-netrebuyushhaya-chemil/>. (дата обращения 29.03.2017).
2. Sun S., Zhang X., Zhang J., Wang L., Song X., Yang Z. Surfactant-free CuO mesocrystals with controllable dimensions: green ordered-aggregation-driven synthesis, formation mechanism and their photochemical performances. *CrystEngComm* 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CE26216A>.
3. Liu, X., Li, Z., Zhao, C., Zhao, W., Yang, J., Wang, Y., & Li, F. (2014). Facile synthesis of core-shell CuO/Ag nanowires with enhanced photocatalytic and enhancement in photocurrent. *Journal of colloid and interface science*, 419, 9-16.
4. Kamat P.V. et al. Beyond photovoltaics: semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells // *Chemical reviews*. – 2010. – Т. 110. – №. 11. – С. 6664-6688.
5. Zhu J. et al. CuO nanocrystals with controllable shapes grown from solution without any surfactants // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Т. 109. – №. 1. – С. 34-38.
6. Moon W.J. The CO and H₂ gas selectivity of CuO-doped SnO₂-ZnO composite gas sensor / W.J. Moon, J.H. Yu, G.M. Choi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2002. – V.87. – Iss.3. – P. 464-470.
7. Ling, Z. Heterojunction gas sensors for environmental NO₂ and CO₂ monitoring / Z. Ling, C. Leach, R. Freer // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – V.21. – Iss.10-11. – P.1977-1980.
8. Volanti D.P. et al. Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly // *CrystEngComm*. – 2010. – Т. 12. – №. 6. – С. 1696-1699.
9. Volanti D.P. et al. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Т. 459. – №. 1. – С. 537-542.
10. Keyson D. et al. CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – Т. 43. – №. 3. – С. 771-775.
11. Zhuang Z., Peng Q., Li Y. Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Т. 40. – №. 11. – С. 5492-5513.
12. Белозеров В.В., Кальченко И.Е., Прус Ю.В. Модель интернет-системы термoeлектроакустической диагностики материалов и огнезащитных покрытий // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – №. 1.
13. Singh D.P., Ali N. Synthesis of TiO₂ and CuO nanotubes and nanowires // *Science of Advanced Materials*. – 2010. – Т. 2. – №. 3. – С. 295-335.
14. Yang C. et al. Gas sensing properties of CuO nanorods synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Т. 158. – №. 1. – С. 299-303.
15. Lu Y. et al. Facile synthesis of graphene-like copper oxide nanofilms with enhanced electrochemical and photocatalytic properties in energy and environmental applications // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – Т. 7. – №. 18. – С. 9682-9690.
16. Xu X., Yang H., Liu Y. Self-assembled structures of CuO primary crystals synthesized from Cu (CH₃COO)₂-NaOH aqueous systems // *CrystEngComm*. – 2012. – Т. 14. – №. 16. – С. 5289-5298.