UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii

Aleksandra Ścigała

Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów na bazie azotku miedzi

Rozprawa doktorska

Promotor: prof. dr hab. Edward Szłyk
Promotor pomocniczy: dr Robert Szczęsny

Toruń 2025

Niniejsza rozprawa doktorska została częściowo wykonana w ramach realizacji projektu Preludium 20 o nr 2021/41/N/ST5/04413 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

NARODOWE CENTRUM NAUKI

Badania opisane w rozprawie były także realizowane w ramach projektów Grants4NCUStudents finansowanych ze środków programu IDUB (2021, 2022), projektu PROM finansowanego ze środków agencji NAWA (2019) oraz grantów Młodych Naukowców przyznawanych przez Dziekana Wydziału Chemii (2019, 2020, 2021).

UCZELNIA BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

NAWA
NARODOWA AGENCJA WYMIANY AKADEMICKIEJ

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
Wydział Chemii

Pragnę serdecznie podziękować:

Panu prof. dr hab. Edwardowi Szłykowi
za nieocenione wsparcie i przekazaną wiedzę,
poświęcony czas, życzliwość i wyrozumiałość,
inspirację i motywację do rozwoju naukowego

Panu dr Robertowi Szczęsnemu
za wsparcie i opiekę naukową,
poświęcony czas i cierpliwość,
cenne wskazówki i przekazaną wiedzę

Pracownikom i doktorantom Wydziału Chemii UMK
za pomoc w codziennej pracy i miłą atsmoferę

Patrykowi Rybczyńskiemu
za rozmowy naukowe, pomoc i wiarę w moje możliwości

Moim Bliskim i Rodzinie
za nieustające wsparcie i motywację

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów i symboli 7

Wprowadzenie 9

CZĘŚĆ LITERATUROWA 10

1. Azotki 11

1.1. Podział, właściwości i zastosowania 11

1.1.1. Azotki pierwiastków bloku s 12

1.1.2. Azotki pierwiastków bloku p 13

1.1.3. Azotki pierwiastków bloku d 14

1.1.4. Azotki pierwiastków bloku f 17

1.2. Metody otrzymywania 17

2. Azotek miedzi 20

2.1. Struktura krystaliczna 20

2.2. Właściwości optyczne i elektryczne 21

2.3. Właściwości fizykochemiczne 22

2.4. Metody otrzymywania 22

2.4.1. Reakcja amonolizy 22

2.4.2. Reakcje w roztworze 23

2.4.3. Reakcje w fazie stałej 25

2.5. Zastosowania 25

2.5.1. Optoelektronika 25

2.5.2. Magazynowanie energii 26

2.5.3. Kataliza reakcji elektrochemicznych 27

2.5.4. Sensory 30

2.5.5. Kataliza reakcji organicznych 30

3. Trójskładnikowe azotki miedzi 32

4. Hipotezy badawcze i cele rozprawy 36

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA 38

5. Materiały i metody badawcze 39

5.1. Odczynniki 39
5.2. Materiały 40
5.3. Aparatura 40
6. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N w reakcji amonolizy prekursorów tlenkowych 43
6.1. Otrzymywanie cienkich warstw Cu_3N z zastosowaniem utleniania warstw metalicznej miedzi w roztworze amoniaku 44
6.1.1. Procedura otrzymywania warstw 44
6.1.2. Charakterystyka otrzymanych warstw 44
6.2. Otrzymywanie cienkich warstw Cu_3N z zastosowaniem utleniania warstw metalicznej miedzi w roztworze nadsiarczanu amonu 55
6.2.1. Procedura otrzymywania warstw 55
6.2.2. Charakterystyka otrzymanych warstw 56
7. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N metodą redukcji w roztworze długołańcuchowych amin 73
7.1. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N metodą konwencjonalną 73
7.1.1. Opis syntezy 73
7.1.2. Charakterystyka otrzymanych struktur 74
7.2. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N w reaktorze mikrofalowym 77
7.2.1. Opis syntezy 77
7.2.2. Charakterystyka otrzymanych struktur 77
8. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych metalami przejściowymi metodą redukcji w roztworze długołańcuchowych amin 86
8.1. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych srebrem 86
8.1.1. Opis syntezy 87
8.1.2. Charakterystyka otrzymanych struktur 88
8.2. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych cynkiem 98
8.2.1. Opis syntezy 98
8.2.2. Charakterystyka otrzymanych struktur 99
8.3. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych niklem 102
8.3.1. Opis syntezy 102

8.3.2. Charakterystyka otrzymanych struktur 103
8.4. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N domieszkowanego palladem 107
8.4.1. Opis syntezy 107
8.4.2. Charakterystyka otrzymanych struktur 107
9. Badanie właściwości elektrokatalitycznych otrzymanych materiałów 115
9.1. Właściwości elektrokatalityczne nanostruktur Cu_3N i Cu_3PdN 115
9.1.1. Wykonanie pomiarów 115
9.1.2. Reakcja redukcji dwutlenku węgla 116
9.1.3. Reakcje redukcji tlenu i azotanów(V) 122
9.2. Właściwości elektrokatalityczne nanostruktur Cu_3N/Ag/Cu 125
10. Podsumowanie i wnioski 126
Lista publikacji 129
Literatura 130

Wykaz stosowanych skrótów i symboli

ATR	całkowite osłabione odbicie (ang. *attenuated total reflectance*)
CA	Chronoamperometria (ang. *chronoamperometry*)
CO_2RR	reakcja redukcji dwutlenku węgla (ang. *carbon dioxide reduction reaction*)
CMOS	komplementarnay półprzewodnik tlenku metalu (ang. *complementary metal-oxide semiconductor*)
CV	woltamperometria cykliczna (ang. *cyclic voltammetry*)
CVD	chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *chemical vapor deposition*)
DRS	spektroskopia rozproszonego odbicia (ang. *diffuse reflectance spectroscopy*)
EDX	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
E_g	przerwa energetyczna (ang. *energy gap*)
FE	wydajność faradajowska (ang. *faradaic efficiency*)
FFT	Szybka transformacja Fouriera (ang. *fast Fourier transform*)
GCE	elektroda z węgla szklistego (ang. *glassy carbon electrode*)
HER	reakcja wydzielania wodoru (ang. *hydrogen evolution reaction*)
LIBs	baterie litowo-jonowe (ang. *lithium-ion batteries*)
LMBs	baterie litowo-metalowe (ang. *lithium-metal batteries*)
LSV	woltamperometria z liniowo zmieniającym się potencjałem (ang. *linear sweep voltammetry*)
MRAM	magnetorezystancyjna pamięć o dostępie swobodnym (ang. *magnetoresistive random access memory*)
NCs	nanosześciany (ang. *nanocubes*)
NIBs	baterie sodowo-jonowe (ang. *sodium-ion batteries*)
NMR	magnetyczny rezonans jądrowy (ang. *nuclear magnetic resonance*)
NO_2RR	reakcja redukcji azotanów(III) (ang. *nitrite reduction reaction*)
NO_3RR	reakcja redukcji azotanów(V) (ang. *nitrate reduction reaction)*
NRR	reakcja redukcji azotu (ang. *nitrogen reduction reaction*)
NWs	nanodruty (ang. *nanowires*)
OAm	oleiloamina (ang. *oleylamine*)
ODA	oktadecyloamina (*ang. octadecylamine*)

ODE	oktadeken (ang. *octadecene*)
OER	reakcja wydzielania tlenu (ang. *oxygen evolution reaction*)
ORR	reakcja redukcji tlenu (ang. *oxygen reduction reaction*)
PVD	fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *physical vapour deposition*)
PXRD	proszkowa dyfraktometria rentgenowska (ang. powder *X-ray diffraction*)
SAED	dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru (ang. *selected area electron diffraction*)
SCE	nasycona elektroda kalomelowa (ang. *saturated calomel electrode*)
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *scanning electron microscope*)
STEM	skaningowo-transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. *scanning transmission electron microscope*)
TEM	transmisyjny mikrokop elektronowy (ang. *transmission electron microscope*)
t.t.	temperatura topnienia
XPS	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*)

Wprowadzenie

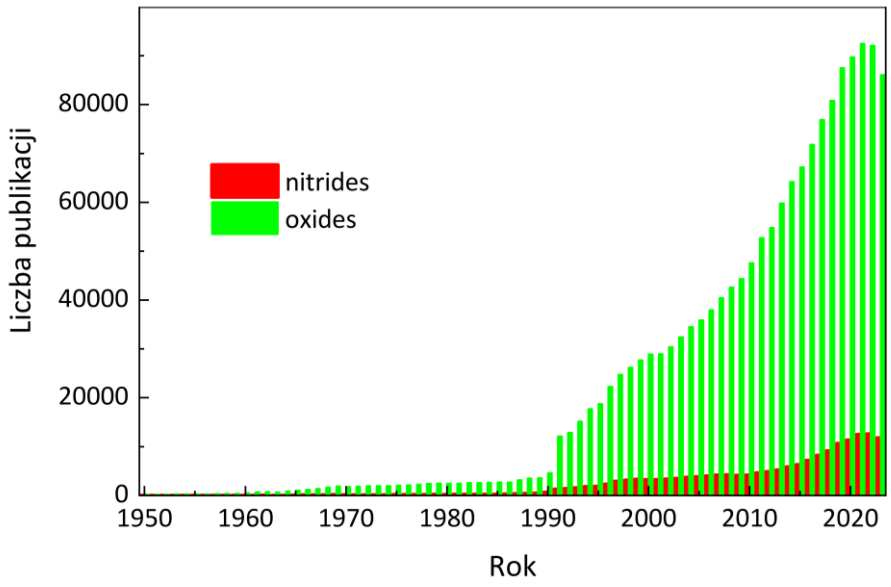
Rosnące zapotrzebowanie na energię, zmniejszające się zasoby paliw kopalnych oraz problem emisji gazów cieplarnianych przyczyniły się do poszukiwania zrównoważonych technologii konwersji i magazynowania energii. Technologie te wykorzystują reakcje elektrokatalityczne, takie jak wydzielanie tlenu (OER), wydzielanie wodoru (HER), redukcja tlenu (ORR), czy redukcja dwutlenku węgla (CO_2RR) [1]. Zazwyczaj rolę katalizatora w tych reakcjach pełnią metale szlachetne, takie jak platyna, złoto bądź iryd, które są kosztowne, a ich złoża ograniczone. Obecnie prowadzone badania koncentrują się na poszukiwaniu alternatywnych katalizatorów opartych na metalach bardziej dostępnych. Obiecującym zamiennikiem jest miedź, nie tylko ze względu na jej rozpowszechnienie i cenę, ale także unikalne właściwości katalityczne. W odróżnieniu od innych metali, miedź reprezentuje klasę katalizatorów zdolnych do elektrochemicznej reakcji redukcji CO_2 do węglowodorów, aldehydów i alkoholi [2]. Zastosowanie metalicznej miedzi skutkuje jednak niską selektywnością produktów reakcji, dlatego rozpoczęto poszukiwania katalizatorów opartych na jej związkach [3]. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie wykorzystaniem w reakcjach katalitycznych azotków metali przejściowych, w tym miedzi. Ich aktywność katalityczna wynika ze struktury elektronowej, która nadaje im właściwości podobne do metali szlachetnych, przy jednoczesnej lepszej adsorpcji reagenta w warstwie katalitycznej na powierzchni azotku [4]. Ponadto azotki metali w porównaniu do odpowiadających im tlenków, wykazują zwykle wyższe przewodnictwo elektryczne [5]. W tym aspekcie w prezentowanej rozprawie przedstawione zostały wyniki badań nad oceną możliwości aplikacyjnych azotku miedzi.

Azotek miedzi (Cu_3N) ze względu na cechy strukturalne wykazuje unikalne właściwości optyczne i katalityczne [6]. Jego struktura krystaliczna (typu *anty*-ReO_3) umożliwia wprowadzenie do sieci krystalicznej atomów metali przejściowych [7]. Modyfikacja struktury i składu chemicznego może mieć wpływ na zmianę właściwości nowego związku, w tym jego aktywność katalityczną. Ponadto, efektywność katalizatora może być polepszona przez zmniejszenie jego rozmiarów do skali nanowymiarowej [2]. Otrzymywanie nowych nanomateriałów azotkowych może przyczynić się do zwiększenia wydajności procesów katalitycznych, zmniejszenia zużycia metali szlachetnych i obniżenia kosztów produkcji [8]. Opracowanie nowych metod syntezy azotku miedzi i jego wieloskładnikowych form o kontrolowanych właściwościach strukturalnych i morfologicznych wniesie nową wiedzę do chemii nieorganicznej i materiałowej oraz zwiększy potencjalne zastosowania azotku miedzi w nowoczesnej gospodarce opartej na wiedzy oraz w działaniach na rzecz obniżenia skutków efektu cieplarnianego. Te ważne znaczenia azotków miedzi dla nauki i gospodarki wskazują na istotność tematu i skłoniły mnie do przeprowadzenia badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Azotki

Azot tworzy związki z niemal wszystkimi pierwiastkami układu okresowego (z wyjątkiem gazów szlachetnych), wśród których znajdują się jedne z najtrwalszych znanych związków chemicznych [9,10]. Mimo, że jest on głównym składnikiem atmosfery ziemskej (78%), to jego połączenia z innymi pierwiastkami, w tym metalicznymi, przez długi czas pozostawały mało zbadanym obszarem chemii, szczególnie w porównaniu do szeroko scharakteryzowanych związków tlenu. Wynika to zarówno z niewystępowania naturalnych minerałów azotkowych w skorupie ziemskiej (potwierdzono jedynie siderazot — Fe_3N [11]) oraz trudniejszej ich syntezy niż tlenków metali [12]. Dopiero w ostatnich 30 latach wzrosło zainteresowanie badaniami nad azotkami metali, co zaowocowało zwiększeniem liczby otrzymanych nowych azotków oraz stopniowym poznawaniem ich właściwości i zastosowań, a tym samym zwiększeniem liczby publikacji (rys. 1) [13].



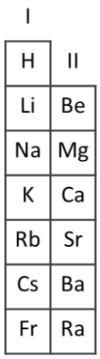
Rys. 1. Liczba artykułów dotyczących azotków i tlenków opublikowanych w latach 1950-2023. Dane wygenerowano z bazy Web of Science wpisując jako przedmiot wyszukiwania „nitride" lub „oxide" w kategorii „topic" [13].

1.1. Podział, właściwości i zastosowania

Azotki klasyfikuje się ze względu na charakter wiązania pierwiastek–azot na trzy grupy: jonowe, kowalencyjne oraz metaliczne [9]. Granice pomiędzy nimi nie są ostre, ponieważ jeden pierwiastek może tworzyć kilka związków z azotem o różnej stechiometrii i charakterze wiązania. Ponadto, niektóre azotki wykazują także dwojaką naturę — jonową i metaliczną, w zależności od ich budowy strukturalnej [10]. Klasyfikacja tak zróżnicowanej grupy związków w zależności od cech wiązania pierwiastek-azot nie jest więc prosta. Dlatego, w niniejszej pracy w celu uzyskania jednoznaczności opisu zastosowano podział

tej grupy związków według konfiguracji elektronów walencyjnych pierwiastka tworzącego wiązanie z azotem.

1.1.1. Azotki pierwiastków bloku s



Azotki metali bloku s — grup 1 i 2 układu okresowego wykazują charakter jonowy i są zbudowane z anionów azotkowych N^{3-} oraz kationów metali [9]. Ich cechą charakterystyczną jest to, że ulegają reakcji hydrolizy do wodorotlenków metali z wydzieleniem amoniaku [10].

Wśród azotków metali alkalicznych, jedynym stabilnym i dobrze poznanym związkiem jest azotek litu — Li_3N (temperatura topnienia — t.t.: 813 °C [14]). Ze względu na duże przewodnictwo jonowe i zdolność do absorpcji wodoru Li_3N badany jest głównie pod kątem zastosowania do produkcji baterii ze stałym elektrolitem oraz do magazynowania wodoru [15–17]. Połączenia azotu z pozostałymi pierwiastkami tej grupy są mniej stabilne [18]. Temperatura rozkładu azotku sodu (Na_3N) wynosi 87 °C [19], zaś azotek potasu (K_3N) jest nietrwały już w temperaturze pokojowej (temperatura rozkładu: –10 °C) [20]. Azotki rubidu i cezu nie zostały do tej pory wyizolowane, a badania metodami obliczeniowymi wskazują na ich niestabilność [21].

Związki azotu z berylowcami charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia, od 1195 °C dla azotku wapnia (Ca_3N_2) do 2200 °C dla azotku berylu (Be_3N_2) [14]. Ponieważ są reaktywne i ulegają reakcji hydrolizy, nie są wykorzystywane jako materiały ogniotrwałe tak jak tlenki tych pierwiastków [22]. Azotek berylu, ze względu na swoje właściwości optyczne, w tym szeroką przerwę energetyczną (E_g) wynoszącą około 4 eV, był badany pod kątem zastosowań w produkcji urządzeń optycznych (np. diod LED) [23,24]. Natomiast azotek magnezu jest stosowany jako katalizator reakcji organicznych (np. w syntezie amidów) i nieorganicznych (w syntezie azotków, np. AlN, BN) [25,26]. Wapń wykazuje zdolność do tworzenia azotków o różnej stechiometrii (Ca_3N_2, Ca_2N, Ca_3N_4, $Ca_{11}N_8$) i odmianach polimorficznych. Przykładowo Ca_3N_2 występuje w trzech odmianach: czarnej (β), czerwonej (α) i żółtej (γ), z których α-Ca_3N_2 jest stosowany jako reagent w syntezie azotków wieloskładnikowych, katalizator przemiany heksagonalnej struktury azotku boru (BN) do regularnej, oraz jako dodatek w produkcji stali [10,27]. Mimo iż azotki strontu i baru były przedmiotem badań, jednakowoż istnienie ich stechiometrycznych związków o wzorach Sr_3N_2 i Ba_3N_2 nie zostało bezspornie potwierdzone [18].

1.1.2. Azotki pierwiastków bloku p

XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
					He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Znane są azotki pierwiastków bloku p (grup 13-16), które wykazują przewagę cech wiązania kowalencyjnego i posiadają różnorodne właściwości fizykochemiczne, w zależności od pierwiastka, z którym połączony jest atom azotu.

Pod względem struktury elektronowej azotki pierwiastków grupy 13 są izoelektronowe z grafitem, diamentem i węglikiem krzemu — SiC, ponieważ posiadają jednakową liczbę elektronów walencyjnych oraz wykazują taką samą strukturę [28]. Obserwuje się, że wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka maleje ich charakter kowalencyjny, a wzrasta jonowy [9]. Najbardziej znanym azotkiem grupy 13 jest azotek boru (BN) — półprzewodnik (E_g: 5,0–6.0 eV) o dużej trwałości chemicznej i mechanicznej [29] oraz stabilności termicznej (t.t.: 2967 ˚C) [14]. Występuje w czterech formach krystalicznych: sześciennej (*c*-BN), wurcytu (*w*-BN), heksagonalnej (*h*-BN) i romboedrycznej (*r*-BN) [30]. Zastosowania BN obejmują m.in.: produkcję ceramiki, izolatorów, smarów, klejów, farb i powłok odpornych na korozję [31]. Kolejny przedstawiciel tej grupy — azotek glinu (AlN) – posiada przerwę energetyczną równą 6,2 eV, przez co znajduje zastosowanie w optoelektronice dalekiego ultrafioletu [32]. Krystalizuje w strukturach wurcytu i blendy cynkowej, ma wysoką przewodność cieplną, twardość i stabilność chemiczną [32]. Z kolei azotek galu (GaN) o charakterze kowalencyjno-jonowym [10] jest, zaraz po krzemie, najbardziej popularnym materiałem w przemyśle półprzewodnikowym [33]. Związek ten krystalizuje w strukturze wurcytu (α-GaN) lub blendy cynkowej (β-GaN) [34]. Cechuje się przerwą energetyczną równą 3,4 eV, wysoką przewodnością cieplną, twardością, odpornością chemiczną i termiczną (t.t. > 2500 ˚C) [14]. Jest stosowany m.in. do produkcji niebieskich laserów, diod LED, tranzystorów i ogniw słonecznych [35,36]. Tymczasem azotek indu — InN (o strukturze wurcytu) charakteryzuje się wąską przerwą energetyczną wynoszącą 0,7 eV, dzięki czemu może być stosowany do produkcji urządzeń optycznych wykorzystujących promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni [37,38]. Poprzez połączenie azotku indu z azotkiem galu w układ trójskładnikowy (InGaN), można sterować wartością E_g w zakresie 0,69–3,4 eV, co umożliwia jego zastosowanie w ogniwach słonecznych i diodach LED [39]. Literatura dotycząca azotku talu (TlN) obejmuje głównie obliczenia teoretyczne, a w pracy odnoszącej się do otrzymywania cienkich warstw TlN (2019 r.) potwierdzono strukturę wurcytu dla TlN, zaś wyznaczona wartość E_g = 1,5 eV [40,41].

Spośród pierwiastków z grupy 14 węgiel tworzy największą liczbę związków z azotem. Najprostszym azotkiem węgla jest dobrze znany cyjan $(CN)_2$ — bezbarwny, silnie trujący gaz [9]. Azotki węgla o wzorze ogólnym C_3N_4 występują w różnych odmianach polimorficznych. Do najbardziej znanych należą β-C_3N_4 o twardości porównywalnej do

diamentu [42] oraz grafitowy C_3N_4 (g-C_3N_4) badany głównie pod kątem fotokatalizy i konwersji energii ze względu na aktywność w świetle widzialnym (Eg: 2,7 eV), niski koszt otrzymania oraz stabilność chemiczną [43–45]. Natomiast azotki krzemu — Si_3N_4 i germanu — Ge_3N_4 posiadają strukturę krystaliczną typu fenakitu (Ba_2SiO_4) [9]. Si_3N_4 charakteryzuje się wysoką twardością oraz odpornością chemiczną i termiczną (temperatura rozkładu: 1900 ˚C) [14] dzięki czemu znajduje zastosowanie m.in. w ceramice i elektronice [9,46]. Ge_3N_4 jest badany jako materiał do baterii litowo jonowych oraz do fotokatalitycznego rozszczepiania wody [47,48]. Z pozostałych azotków grupy 14 otrzymano azotek cyny — Sn_3N_4 [49], zaś istnienie azotku ołowiu (Pb_3N_4) pozostaje dalej niepotwierdzone doświadczalnie [50].

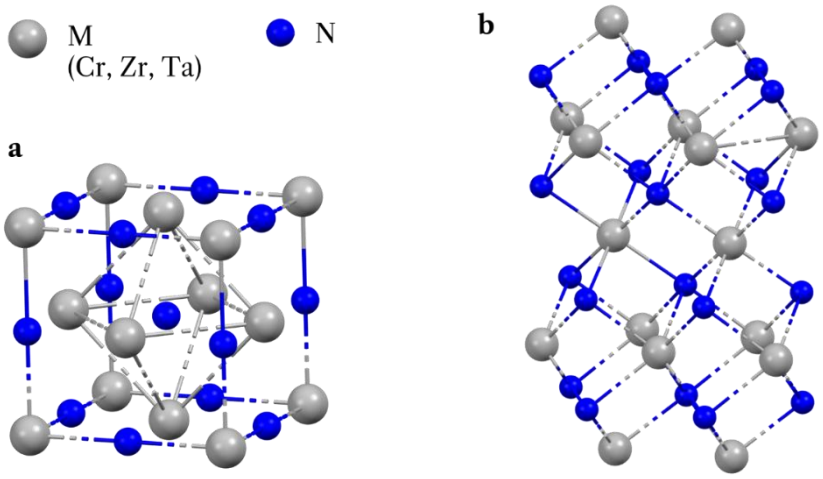
Do dobrze poznanych azotków pierwiastków grup 15 i 16 należą azotki fosforu i siarki [9]. Najprostszy azotek fosforu — PN jest termodynamicznie niestabilny i ulega spontanicznej trimeryzacji do P_3N_3 . Otrzymano także azotek fosforu(V) — P_3N_5, który rozkłada się powyżej 850 ˚C [51] i może tworzyć trzy odmiany polimorficzne, z których postać α-P_3N_5 występuje pod ciśnieniem atmosferycznym, zaś pod ciśnieniem 11 GPa przekształca się w odmianę γ-P_3N_5 [52], a w 72 GPa w odmianę δ-P_3N_5 [53]. Najprostszy azotek siarki — NS jest niestabilny, ale jego dimer S_2N_2 jest trwalszy, ponieważ rozkłada się w 30 ˚C, zaś tetramer S_4N_4 jest najtrwalszy, gdyż topi się w 178 ˚C [9]. Ich zastosowanie z uwagi na trwałość termiczną i chemiczną jest znacznie mniejsze niż azotków metali.

Fluorowce i gazy szlachetne nie tworzą binarnych azotków. Znane są natomiast trójskładnikowe halogenki azotków o wzorze ogólnym MNX, składające się z anionu fluorowca X^- (X = F, Cl, Br, I), anionu azotu N^{3-} i kationu metalu [22,54].

1.1.3. Azotki pierwiastków bloku d

III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn

Azotki metali przejściowych są określane także azotkami międzywęzłowymi, ponieważ tworzą one struktury krystaliczne, w których atomy azotu obsadzają luki międzywęzłowe w uporządkowanym układzie gęsto upakowanych atomów metalu (związek międzywęzłowy może mieć jednak inną strukturę niż wyjściowy metal) [9,10]. Tym samym, te połączenia mogą wykazywać właściwości związków kowalencyjnych, kryształów jonowych i metali przejściowych, a krystalizują najczęściej w układach regularnym i heksagonalnym (rys. 2) [55].



Rys. 2. Komórki elementarne sieci krystalograficznych wybranych azotków: (a) CrN, ZrN– sieć regularna ściennie centrowana (grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$), (b) Ta_5N_6 – sieć heksagonalna zwarta (grupa przestrzenna $P6_3/mcm$)

Znane są połączenia azotu z niemal wszystkimi metalami przejściowymi 3d-elektronowymi: TiN, VN, CrN, Mn_3N_2, Fe_2N, Co_4N, Ni_3N, Cu_3N, Zn_3N_2; 4d-elektronowymi: ZrN, NbN, Mo_5N_6, Tc_2N, RuN, RhN_2, Pd_2N, Ag_3N, Cd_3N_2; oraz 5d-elektronowymi: HfN, TaN, W_2N_3, ReN, OsN_2, IrN_2, PtN_2, Au_3N, Hg_3N_2. Ich różnorodne właściwości, takie jak: unikalna struktura elektronowa, wysokie przewodnictwo elektryczne, stabilność termiczna, aktywność katalityczna i wytrzymałość mechaniczna sprawiły, że związki te znajdują zastosowanie m.in. w konwersji i magazynowaniu energii [55], fotokatalizie [56], produkcji powłok ochronnych oraz materiałów odpornych na działanie temperatury [9]. Przykładem jest azotek tytanu, który stosuje się w mikroelektronice, fotowoltaice, a także jako powłokę antykorozyjną i dekoracyjną (ze względu na metaliczno-złoty kolor) [57]. Natomiast azotek niobu, który może krystalizować w układzie regularnym (NbN), heksagonalnym (Nb_5N_6) i tetragonalnym (Nb_4N_5) [58], jest znanym półprzewodnikiem badanym pod kątem zastosowania do produkcji superkondensatorów oraz baterii potasowo-jonowych [59,60]. Azotek tantalu także występuje w postaci związków o różnej stechiometrii (TaN, Ta_2N, Ta_3N_5, Ta_5N_6) i jest obecnie uważany za obiecujący materiał fotoanodowy do elektrofotochemicznego rozkładu wody [61]. Badania azotku niklu (Ni_3N) są zorientowane na jego zastosowania elektrochemiczne, takie jak: elektrokataliza reakcji wydzielania tlenu (OER), reakcji redukcji tlenu (ORR), reakcji wydzielania wodoru (HER), a także produkcji superkondesatorów [62,63]. Do mniej poznanych azotków metali przejściowych należą m.in. azotki palladu o różnej stechiometrii, które są obecnie intensywnie badane pod kątem optymalizacji ich syntezy oraz wykorzystania w elektrokatalizie [64]. Natomiast azotek srebra (Ag_3N), znany także jako „piorunujące srebro", nie jest badany ze względu na jego wybuchowy rozkład w temperaturze pokojowej [65].

Większość azotków metali przejściowych jest stabilna chemicznie i nie ulegają rozkładowi pod wpływem rozcieńczonych kwasów nieorganicznych (za wyjątkiem kwasów utleniających). Ich trwałość termiczna zależy od standardowych entalpii tworzenia i z reguły maleje wraz ze wzrostem numeru grupy w układzie okresowym [66]. Wartości standardowych entalpii tworzenia — $\Delta_{tw}H^o$ [67], temperatur topnienia lub rozkładu [14] wybranych azotków metali przejściowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Temperatury topnienia (rozkładu) [14] i standardowych entalpii tworzenia [67] wybranych azotków metali przejściowych

Nazwa związku	Wzór sumaryczny	t.t. [14] [°C]	$\Delta_{tw}H^o$ [67] [kJ/mol]
Azotek tytanu	TiN	2947	-338,1
Azotek cyrkonu	ZrN	2952	-364,8
Azotek hafnu	HfN	3310	-369,4
Azotek wanadu	VN	2050	-217,1
Azotek niobu	NbN	2300	-235,1
Azotek tantalu	TaN	3090	-251,5
Azotek chromu	CrN	1080 (rozkład)	-124,7
Azotek molibdenu	Mo_2N	790 (rozkład)	-81,6
Azotek cynku	Zn_3N_2	700 (rozkład)	-22,6
Azotek żelaza	Fe_4N	500 (rozkład)[68]	-10,5
Azotek niklu	Ni_3N	400 (rozkład)[69]	0,8
Azotek miedzi	Cu_3N	300 (rozkład)	74,5

Przez wiele lat chemia azotków pierwiastków d-elektronowych rozwijała się w obszarze związków stabilnych termicznie. Okazało się jednak, że azotki metali przejściowych stanowią grupę związków podatnych także na tworzenie odmian termodynamicznie metastabilnych, czyli takich, które znajdują się w lokalnym, a nie globalnym, minimum energetycznym i w odpowiednich warunkach mogą przejść do bardziej stabilnych form.

W. Sun i wsp. [70] opracowali metodykę klasyfikacji związków nieorganicznych według ich metastabilności, określając ją ilościowo za pomocą jednostki meV/atom (im wyższa wartość, tym związek jest bardziej metastabilny). Mediana metastabilności znanych związków nieorganicznych (29 902 struktur krystalicznych z bazy ICSD) obliczona przez autorów wynosi 14.9 meV/atom, a dla 90% z nich jest mniejsza lub równa 70 meV/atom. Natomiast w przypadku azotków mediana metastabilności wynosi 67 meV/atom, a dla 90% z nich jest mniejsza lub równa 190 meV/atom [71]. Dla porównania wartości te dla tlenków

wynoszą odpowiednio 15.4 meV/atom i 62 meV/atom [71]. Azotki metastabilne nie są dobrze poznane, głównie z powodu trudności w syntezie wymagającej niskich temperatur, w przeciwieństwie do związków termodynamicznie stabilnych, odpornych na wysokie temperatury [71]. Odmiany metastabilne często jednak wykazują lepsze właściwości od swoich stabilnych odpowiedników [70]. Przykładowo, metastabilny NbN, krystalizujący w prostym układzie regularnym, charakteryzuje się wyższą temperaturą krytyczną (poniżej tej temperatury rezystancja spada do zera, czyli materiał jest w stanie nadprzewodnictwa) w porównaniu do stabilnego NbN, krystalizującego w układzie regularnym ściennie centrowanym [72]. Innym przykładem jest TiN_2, posiadający wysoki współczynnik sprężystości objętościowej – K > 360 GPa, który określa miarę odporności substancji na ściskanie [73]. Dla porównania, współczynnik K jego stabilnego odpowiednika, TiN, nie przekracza 270 GPa [74]. Do azotków metastabilnych można zaliczyć także m.in. Fe_3N [75], Mo_2N_3 [76], Cu_3N [77] oraz Ni_3N [78]. Te cechy powodują, że najnowsze badania koncentrują się na opracowaniu metod syntezy umożliwiających w sposób kontrolowany otrzymywanie nowych metastabilnych związków azotkowych [71].

1.1.4. Azotki pierwiastków bloku f

Poza azotkami pierwiastków bloków s, p i d, znane są również azotki metali bloku f. Należą do nich azotki lantanowców, którym poświęcono prace eksperymentalne i teoretyczne, podczas gdy azotki aktynowców nie zostały wyizolowane. Najbardziej poznanym azotkiem lantanowców jest azotek lantanu (LaN) o strukturze krystalicznej typu NaCl [79]. Wyniki badań pokazują, że może być on zastosowany jako materiał elektrodowy do magazynowania energii, ponieważ charakteryzuje się znacznie większą pojemnością objętościową (951 F/cm^3) w porównaniu do węgli aktywnych (60–125 F/cm^3) [80]. Otrzymano również następujące trwałe azotki lantanowców: ceru (CeN), prazeodymu (PrN), neodymu (NdN), samaru (SmN), europu (EuN), gadolinu (GdN), terbu (TbN), dysprozu (DyN), holmu (HoN), erbu (ErN), iterbu (YbN), lutetu (LuN) [81–83]. Ich właściwości nie są jednak dobrze potwierdzone doświadczalnie i mogą stanowić nowy obszar badań w chemii azotków metali bloku f.

1.2. Metody otrzymywania

Do najczęściej stosowanych metod otrzymywania azotków metali należą: bezpośrednia synteza z gazowym azotem (równanie 1), z amoniakiem (równanie 2) w podwyższonej temperaturze oraz rozkład termiczny amidków metali (równanie 3).

$$3Ca + N_2 \xrightarrow{T} Ca_3N_2 \tag{1}$$

$$3Mg + 2NH_3 \xrightarrow{T} Mg_3N_2 + 3H_2\uparrow \tag{2}$$

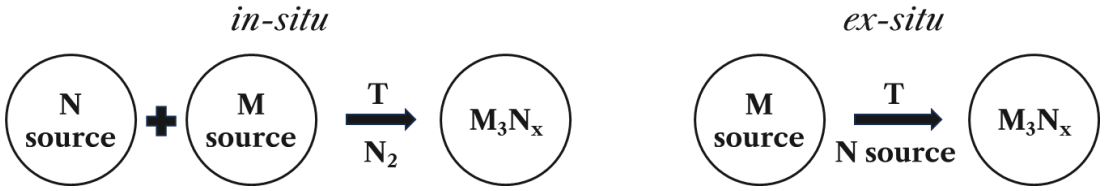
$$3Zn(NH_2)_2 \xrightarrow{T} Zn_3N_3 + 4NH_3 \uparrow \quad (3)$$

Ze względu na wiązanie potrójne N≡N w cząsteczce N_2, o wysokiej trwałości termodynamicznej (energia wiązania: 945 kJ/mol [14]), otrzymywanie azotków w bezpośredniej reakcji z azotem stanowi wyzwanie eksperymentalne, ponieważ gazowy azot jest inertny w temperaturze pokojowej [9]. Wiadomym jest, że reaktywność azotu znacznie wzrasta w wysokiej temperaturze (powyżej 800 ˚C), co umożliwia jego wiązanie z pierwiastkami, takimi jak: lit, beryl, metale ziem rzadkich, bor, glin, krzem, german oraz metale przejściowe (m.in. cyrkon, hafn, chrom, molibden, wolfram). Wygrzewanie w atmosferze azotu nie jest jednak użyteczne do otrzymywania azotków metastabilnych, ponieważ powstający produkt może ulec rozkładowi w wysokiej temperaturze. Alternatywne metody opierają się na wykorzystaniu jako źródła azotu jego związków, które są mniej stabilne niż cząsteczka N_2 [9]. Najpopularniejszą metodą jest wygrzewanie w atmosferze gazowego amoniaku w podwyższonej temperaturze, czyli reakcja amonolizy. Jako substraty w tej metodzie używane są najczęściej tlenki, ale stosuje się także chlorki i siarczki metali.

Wraz z rozwojem chemii azotków oraz nanotechnologii opracowano wiele nowych metod syntezy tych związków. Aktualne podejścia do syntezy azotków metali można podzielić na dwie drogi: *in-situ* oraz *ex-situ* (rys. 3), w zależności od sposobu użycia prekursorów. W metodach *in-situ* źródłami metalu i azotu są wstępnie zmieszane substraty, tworzące jednorodny układ reakcji [84]. Proces ten może obejmować utworzenie kompleksu metalu z ligandem stanowiącym źródło azotu (np. mocznikiem [85]), adsorpcję prekursora metalu na podłożu zawierającym azot lub mieszanie mechanochemiczne substratów fazie stałej (np. z użyciem młyna kulowego) [84]. Następnie, poprzez obróbkę termiczną, mieszanina reakcyjna ulega przekształceniu w odpowiedni azotek metalu. Proces konwersji prekursora może być dokonany za pomocą wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego w wysokich temperaturach, lub z użyciem metod syntezy w roztworze, umożliwiających stosowanie temperatur poniżej 300 ˚C [84]. Wśród metod *in-situ* można wyróżnić m.in. procesy pirolozy, reakcję metatezy w ciele stałym, syntezę solwotermalną oraz metody zol-żel [84,86].

W syntezie *ex-situ* (rys. 3) źródła metalu i azotu nie są ze sobą bezpośrednio zmieszane, a powstawanie azotku następuje wskutek dostarczania atomów azotu podczas zachodzącej już konwersji prekursora metalu. Do najbardziej znanych metod *ex-situ* należą wymienione wcześniej: bezpośrednia synteza z pierwiastków i reakcja amonolizy. Do metod *ex-situ* można zaliczyć również techniki fizycznego osadzania z fazy gazowej — PVD (ang. *physical vapour deposition*), polegające na kondensacji par metalu na podłożu w atmosferze azotu w wysokiej próżni, oraz techniki chemicznego osadzania z fazy

gazowej — CVD (ang. *chemical vapour deposition*), gdzie stosuje się adsorpcję i rozkład lotnych związków metali na podłożu (substracie) w przepływie gazowego amoniaku. Techniki te umożliwiają otrzymywanie cienkich warstw azotkowych na różnego rodzaju podłożach.

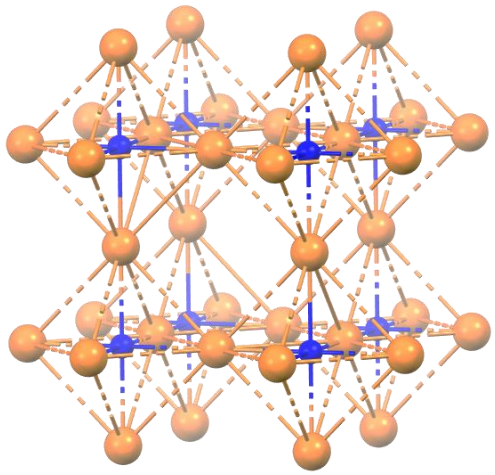


Rys. 3. Schemat syntezy *in-situ* oraz *ex-situ* azotków metali

2. Azotek miedzi

2.1. Struktura krystaliczna

Azotek miedzi krystalizuje w układzie regularnym ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$) z prymitywną komórką elementarną w grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$. Jego struktura krystaliczna przypomina strukturę tlenku renu(VI), w której atomy renu znajdują się w narożach komórki elementarnej i są otoczone przez sześć atomów tlenu tworzących oktaedr. W przypadku azotku miedzi, w centrum oktaedru znajduje się atom niemetalu — azotu, a pozycje węzłowe zajmują atomy metalu — miedzi (Rys. 4), dlatego jego struktura jest określana jako anty-ReO_3 [9,87]. Każdy atom miedzi związany jest z dwoma atomami azotu, a każdy atom azotu z sześciomam atomami miedzi, dając wzór sumaryczny Cu_3N. Stała sieci krystalicznej a podawana w literaturze mieści się w zakresie od 3,81 Å do 3,88 Å, a objętość komórki elementarnej V wynosi od 55.31 Å^3 do 58.41 Å^3 [88,89]. Taki rozrzut wyników spowodowany jest stosowaniem różnych metod otrzymywania oraz metastabilną naturą i niską temperaturą rozkładu azotku miedzi [89]. Warunki procesu otrzymywania Cu_3N mogą wpływać na stechiometrię i czystość związku, więc decydują o jego właściwościach [89]. Obliczenia *ab initio* wykazały, że stała sieci krystalicznej stechiometrycznego Cu_3N wynosi 3,82 Å (V = 56,08 Å^3), a jej wzrost do 3,88 Å (V = 58,41 Å^3) spowodowany jest domieszkowaniem struktury Cu_3N dodatkowym atomem miedzi [90]. Długość wiązania Cu–N dla stechiometrycznego związku wynosi 1,91 Å [91], czyli jest krótsza niż długość wiązań Cu–O w tlenku miedzi(II) — 1,95 i 1,96 Å i dłuższa niż w tlenku miedzi(I) — 1,84 Å [92].



Rys. 4. Struktura krystaliczna Cu_3N obrazująca komórkę elementarną oraz oktaedry NCu_6. Kolor niebieski odpowiada atomom azotu, a pomarańczowy – miedzi. Strukturę wygenerowano za pomocą programu Mercury (dane krystalograficzne: [93]).

Azotek miedzi jest podatny na powstawanie defektów w strukturze krystalograficznej [94]. Obliczenia teoretyczne wykazały, że w strukturze Cu_3N mogą występować płytkie defekty

punktowe, takie jak wakanse miedziowe (V_{Cu}) i azotowe (V_N), czy też domieszki atomów tlenu podstawionych w miejsca atomów azotu (O_N) i/lub atomów miedzi umiejscowionych w pozycjach międzywęzłowych (Cu_i). Natomiast nie zaobserwowano defektów powierzchniowych związanych z pasywacją powierzchni Cu_3N powstającymi na niej tlenkami miedzi [94].

2.2. Właściwości optyczne i elektryczne

Azotek miedzi jest półprzewodnikiem, którego rezystywność (opór elektryczny właściwy) mieści się w przedziale między rezystywnością metali i izolatorów. Cechą wspólną półprzewodników jest zależność ich przewodnictwa elektrycznego od warunków zewnętrznych (np. temperatury, czy obecności domieszek) [95]. Podział ciał stałych na metale, półprzewodniki i izolatory opisuje pasmowa teoria przewodnictwa elektrycznego, wprowadzająca pojęcie pasma energetycznego. Podczas tworzenia kryształu odległości między atomami maleją, co powoduje rozszczepienia poziomów energetycznych na pasma energetyczne. Najwyższe energetycznie pasmo wypełnione elektronami nosi nazwę pasma walencyjnego, zaś najniższe energetycznie pasmo, które jest puste (lub prawie puste) pasma przewodnictwa. W izolatorach i półprzewodnikach pasmo walencyjne jest całkowicie zapełnione elektronami i oddzielone od pasma przewodnictwa tzw. przerwą energetyczną (E_g) wyrażaną w eV [95]. W półprzewodnikach przerwa energetyczna jest na tyle wąska (0–4 eV), że możliwe jest wzbudzenie pewnej liczby elektronów do pasma przewodnictwa w temperaturze pokojowej. W izolatorach przerwa energetyczna jest tak szeroka (> 4 eV), że prawdopodomieństwo wzbudzenia termicznego elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jest bardzo niskie, podczas gdy w metalach pasmo walencyjne jest częściowo zapełnione lub nakłada się z pasmem przewodnictwa i nie występuje między nimi przerwa energetyczna [95].

Przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa wymaga dostarczenia energii, której wartość odpowiada szerokości przerwy energetycznej. Energia ta może zostać dostarczona w wyniku absorpcji fotonu. Azotek miedzi wykazuje zdolność absorpcji światła w zakresie widzialnym (krawędź absorpcji według danych literaturowych wynosi około 700 nm) [96] i charakteryzuje się wąską przerwą energetyczną. Wyznaczona eksperymentalnie E_g wynosi od 0,8 eV do 2,4 eV w zależności od warunków syntezy Cu_3N oraz zastosowanej metody pomiarowej [7,97]. W przypadku metod fizycznego osadzania z fazy gazowej, takich jak naparowywanie, czy napylanie w polu magnetycznym, parametry procesu silnie wpływają nie tylko na właściwości fizyczne otrzymywanych warstw, ale także na stechiometrię układu Cu–N [98]. Dlatego, w literaturze podaje się różne wielkości przerwy energetycznej dla warstw Cu_3N, wynoszące od 0,8 eV do 1,9 eV [98]. Dla azotku miedzi otrzymywanego chemicznymi metodami syntezy autorzy podają wartości E_g

w przedziale 1,0–2,4 eV [97,99]. Nieścisłości w publikowanych wielkościach wynikają m.in. z różnego rozmiaru i kształtu krystalitów Cu_3N [100]. Ponadto, prace obliczeniowe wskazują na mniejsze wartości E_g, mieszczące się w zakresie 0,23–1,0 eV [7]. Oprócz wyżej wymienionych czynników, istotnym aspektem jest także rodzaj przejść międzypasmowych, które mogą być proste albo skośne. Autorzy prac zazwyczaj określali dla azotku miedzi prostą lub skośną przerwę energetyczną, a czasami obie [100], jednakże ostatnie badania wskazują na skośny typ przejść międzypasmowych dla azotku miedzi [94,101].

2.3. Właściwości fizykochemiczne

Azotek miedzi, w postaci proszku, ma ciemnobrązową lub czarną barwę, a jego gęstość wynosi 5,84 g/cm^3 [14]. W temperaturze pokojowej jest stabilny w atmosferze argonu, w warunkach tlenowych (bez dostępu wilgoci) może być przechowywany przez kilka miesięcy, a w roztworach wodnych jest trwały do kilkunastu dni [102,103]. Jak już wspomniano, azotek miedzi jest związkiem termodynamicznie metastabilnym, którego standardowa entalpia tworzenia $\Delta_{tw}H^o$ wynosi 74,5 kJ/mol [67] (0,19 eV/atom [104]). W temperaturach powyżej 300 ˚C zaczyna rozkładać się do metalicznej miedzi i azotu. W literaturze podawane są różne wartości temperatur rozkładu cienkich warstw Cu_3N — od 100 ˚C do 450 ˚C, co jest spowodowane zmiennością stechiometrii [7]. Dla proszków Cu_3N otrzymywanych chemicznymi metodami syntezy temperatura rozkładu wynosi 350 ˚C [105].

2.4. Metody otrzymywania

Pomimo że azotek miedzi został zsyntezowany metodą amonolizy w 1938 r., późniejsze badania dotyczyły głównie otrzymywania cienkich warstw metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej. Wśród technik PVD, stosowanych do osadzania warstw Cu_3N, wyróżnić można naparowywanie, napylanie w polu magnetycznym, osadzanie za pomocą lasera impulsowego oraz epitaksję z wiązek molekularnych [7]. Mimo wielu zalet chemicznych metod syntezy Cu_3N, dopiero pod koniec pierwszej dekady XXI wieku odnotowano wzrost liczby artykułów poświęconych tej tematyce [7]. Metody chemiczne opierają się na reakcji prekursora miedzi ze związkiem będącym źródłem azotu, zazwyczaj powyżej temperatury otoczenia. Do najczęściej stosowanych należą reakcje ciało stałe-gaz (reakcja amonolizy) oraz reakcje w roztworze, przeprowadzane z użyciem ciekłego amoniaku lub organicznych rozpuszczalników [7]. Do mniej poznanych metod syntezy należą reakcje w fazie stałej, prowadzone zazwyczaj w autoklawie. W kolejnych podrozdziałach opisane zostały wybrane chemiczne metody otrzymywania azotku miedzi.

2.4.1. Reakcja amonolizy

Reakcja amonolizy jest szeroko stosowaną techniką syntezy azotków metali przejściowych. Polega ona na reakcji prekursora danego metalu z gazowym amoniakiem.

Właściwości otrzymywanego związku mogą być kontrolowane przez: temperaturę, czas reakcji, czas nagrzewania, prędkość przepływu gazu oraz rodzaj prekursora. W przypadku azotku miedzi wybór temperatury procesu jest ograniczony jego niską temperaturą rozkładu. Wartości temperatur procesu amonolizy Cu_3N podawane w literaturze wynoszą od 250 ˚C do 350 ˚C. Zazwyczaj jednak czysty produkt można otrzymać w temperaturach poniżej 320 ˚C. Jako prekursory miedzi stosuje się m.in.: fluorek miedzi(II) — CuF_2, octan miedzi(II) — $Cu(CH_3COO)_2$, piwalan miedzi(II) — $Cu[(CH_3)_3CCOO]_2$, trifluorooctan miedzi(II) — $Cu(CF_3COO)_2$, tlenek miedzi(II) — CuO i tlenek miedzi(I) — Cu_2O [7]. Zaletą reakcji amonolizy jest możliwość otrzymywania Cu_3N nie tylko w formie proszku, ale także w postaci cienkiej warstwy, poprzez wygrzanie w atmosferze amoniaku warstwy prekursora osadzonej na odpowiednim podłożu. Przykładowo, nanodruty Cu_3N mogą być otrzymane poprzez utlenienie folii lub pianki miedzianej w roztworze nadsiarczanu amonu i wodorotlenku sodu, a następnie wygrzanie w przepływie amoniaku [106,107]. Zastosowanie reakcji amonolizy, zamiast fizycznych metod osadzania, do wytwarzania warstw Cu_3N pozwala m.in. na łatwiejszą kontrolę kształtu otrzymywanych struktur. Ponadto, prostota wykonania i powtarzalność procesu amonolizy stwarzają możliwości zastosowania w skali przemysłowej. Z drugiej strony, operowanie gazowym amoniakiem nie należy do bezpiecznych procesów, a stosunek przereagowanego do nieprzereagowanego NH_3 jest niski, więc większość użytego gazu jest marnowana i trzeba go odpowiednio neutralizować [84]. Zamiast użycia gazowego amoniaku w reakcji amonolizy można wykorzystać związki chemiczne w stanie stałym, które pod wpływem temperatury rozkładają się z wydzieleniem amoniaku (patrz rozdział 2.4.3.).

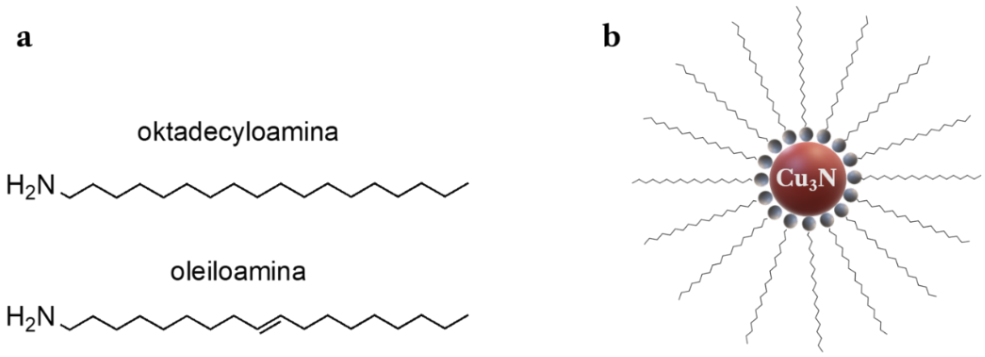
2.4.2. Reakcje w roztworze

Stosowanie metod otrzymywania azotku miedzi opartych na technikach roztworowych zapoczątkowała tzw. synteza amonotermalna, polegająca na reakcji prekursora miedzi z ciekłym amoniakiem w temperaturze i pod ciśnieniem powyżej punktu krytycznego NH_3 (T_k: 132,4 ˚C, 11,3 MPa) [108]. Jest to odmiana syntezy solwotermalnej przeprowadzanej w niewodnym rozpuszczalniku, w warunkach powyżej jego temperatury wrzenia i przy podwyższonym ciśnieniu. J. Choi i E. Gillan [109] przeprowadzili solwotermalną reakcję chlorku miedzi(II) z azydkiem sodu w przegrzanym tetrahydrofuranie lub toluenie w atmosferze argonu, prowadzącą do pośredniego produktu — azydku miedzi ($Cu(N_3)_2$), który pod wpływem temperatury rozkładał się do azotku miedzi (równania 4, 5). Ze względu na właściwości wybuchowe azydku miedzi, temperatura mieszaniny reakcyjnej była powoli zwiększana do maksymalnej wartości 185˚C (cała procedura trwała 3-5 dni).

$$CuCl_2 + 2NaN_3 \rightarrow Cu(N_3)_2 + 2NaCl \quad (4)$$

$$Cu(N_3)_2 \rightarrow CuN_x + (3 - 0{,}5x)N_2 \quad (5)$$

Syntezy solwotermalne były przeprowadzane w szczelnie zamkniętych reaktorach ciśnieniowych i skutkowały zazwyczaj otrzymaniem Cu_3N w skali mikrowymiarowej [108]. Rozwój nanotechnologii przyczynił się do poszukiwania nowych metod otrzymywania nanowymiarowego Cu_3N o kontrolowanym rozmiarze i właściwościach. W literaturze przedmiotu opisuje się, że do otrzymywania nanostruktur używane są różnego rodzaju związki (m.in. surfaktanty), które zapobiegają agregacji cząstek oraz wpływają na ich kształt. Wśród stosowanych do tego celu związków znajdują się m.in. długołańcuchowe alkohole, kwasy karboksylowe oraz aminy. Właściwości otrzymywanych nanostruktur mogą być kontrolowane poprzez dobór warunków reakcji oraz rodzaju prekursora miedzi i surfaktanta [110]. Do syntezy azotku miedzi najczęściej używane są aminy alifatyczne, takie jak oleiloamina ($C_{18}H_{35}NH_2$) i oktadecyloamina ($C_{18}H_{37}NH_2$) przedstawione na rysunku 5a [7,110]. Odgrywają one rolę nie tylko surfaktanta, ale także rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia, a jednocześnie pełnią funkcję reduktora i źródła azotu w zachodzącej reakcji. Ligand jest wiązany na powierzchni nanostruktur Cu_3N przez polarną grupę aminową, a jego hydrofobowy łańcuch węglowy pozostaje na zewnątrz nanocząstek (rys. 5b). Dlatego nanocząstki Cu_3N stabilizowane długołańcuchowymi ligandami łatwo się dyspergują w niepolarnych rozpuszczalnikach i mogą być w nich przechowywane przez długi czas. Jest to zaleta tej metody, ponieważ sam azotek miedzi jest nierozpuszczalny, a w wodzie ulega rozkładowi. Ze względu na właściwości nanocząstek stabilizowanych długołańcuchowymi ligandami, w literaturze tę metodę syntezy określa się jako koloidalną. Zaletą tej syntezy są łagodniejsze warunki w porównaniu do procesu amonolizy, w tym niższa wymagana temperatura reakcji i jej krótszy czas. Opisane w literaturze wartości temperatur reakcji mieszczą się w zakresie 210–260 °C, a czas 5–30 minut [7].



Rys. 5. (a) Wzory strukturalne oktadecyloaminy i oleiloaminy, (b) schemat nanocząstki Cu_3N stabilizowanej długołańcuchową aminą

Syntezę azotku miedzi w roztworze można przeprowadzić stosując jako źródło azotu gazowy amoniak. Nakamura i wsp. [111] otrzymali cząstki Cu_3N o rozmiarze 200 nm na drodze reakcji $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ z gazowym amoniakiem w środowisku alifatycznych alkoholi

w 190˚C. Autorzy zbadali wpływ długości łańcucha alkoholu na skład chemiczny i morfologię produktu przeprowadzając syntezę w nonanolu, oktanolu, heptanolu, heksanolu i pentanolu. Powstawaniu monofazowego Cu_3N sprzyjało zwiększenie hydrofobowości rozpuszczalnika — czysty Cu_3N otrzymano z użyciem heptanolu, oktanolu i nonanolu, a zastosowanie alkoholi o niższej liczbie atomów węgla skutkowało powstawaniem mieszaniny CuO/Cu_3N. Wraz ze wzrostem długości łańcucha obserwowano także zmniejszenie rozmiaru cząstek. W innej pracy autorzy zsyntezowali w sposób analogiczny Cu_3N stosując mocznik zamiast gazowego amoniaku [112].

2.4.3. Reakcje w fazie stałej

Metody syntezy w fazie stałej nie są tak dobrze poznane dla azotku miedzi jak opisane wyżej metody amonolizy i syntezy w roztworze. Opublikowane dotychczas prace obejmują reakcje tlenków miedzi z mocznikiem lub amidkiem sodu, prowadzone zazwyczaj w autoklawie w atmosferze gazu obojętnego. Miura i wsp. [96] otrzymali Cu_3N na drodze reakcji tlenku miedzi(II) z amidkiem sodu ($NaNH_2$) w temperaturach 150–170 ˚C przez 60 godzin. Reichert i wsp. [102] użyli tlenku miedzi(I) oraz mocznika i otrzymali Cu_3N prowadząc reakcję w autoklawie w 190 ˚C przez 6 godzin. Reakcję prekursora miedzi z mocznikiem można także wykonać w piecu rurowym, w przepływie gazu obojętnego [113]. Jest to proces analogiczny do reakcji amonolizy, różniący się od niej jedynie stanem skupienia reagentów. W procesie amonolizy źródło azotu stanowi amoniak w fazie gazowej, a w tym ostatnim zarówno prekursor miedzi jak i związek azotu są w fazie stałej. Dopiero w wyniku rozkładu mocznika pod wpływem temperatury powstaje gazowy NH_3, który następnie reaguje z prekursorem miedzi, tworząc azotek miedzi [102,113].

2.5. Zastosowania

Dzięki swoim unikalnym właściwościom i stosunkowo niskim kosztom wytwarzania azotek miedzi zyskał na znaczeniu w badaniach aplikacyjnych. Do niedawna, cienkie warstwy Cu_3N były charakteryzowane pod kątem zastosowań jako nowy materiał do produkcji urządzeń optoelektronicznych [7]. Wraz z rozwojem nowych metod otrzymywania nanomateriałów na bazie azotku miedzi, powstało zainteresowanie tym związkiem także w obszarze badań nad konwersją i magazynowaniem energii oraz w katalizie.

2.5.1. Optoelektronika

Ze względu na niską temperaturę rozkładu i reflektancję oraz wysoką rezystywność, cienkie warstwy Cu_3N były badane jako materiały do zastosowania w technologii wytwarzania pamięci optycznej [7]. Proces rozkładu termicznego cienkich warstw azotku do metalicznej miedzi powoduje znaczący spadek jego reflektancji, co sugeruje możliwość ich

wykorzystania w produkcji optycznych nośników danych [114]. Ponieważ azotek miedzi jest nietoksyczny, więc może być alternatywnie wykorzystany dla wytwarzania materiałów optycznych zamiast szkodliwego telluru [115]. Z powodu niskiej temperatury rozkładu, azotek miedzi może być wykorzystany także do wytwarzania mikroskopijnych wzorów metalicznych w układach scalonych [116]. Najnowsze badania wskazują na możliwość jego użycia do wytwarzania tranzystorów cienkowarstwowych, stosowanych głównie w wyświetlaczach LCD, oraz układów scalonych produkowanych technologią CMOS [117]. Inni autorzy wykazali, że jest on również obiecującym kandydatem na materiał izolacyjny w magnetycznych złączach tunelowych stosowanych jako nośniki pamięci MRAM [118,119].

2.5.2. Magazynowanie energii

Poza optoelektroniką, azotek miedzi jest intensywnie badany jako materiał do magazynowania i konwersji energii. Prace powstałe w ciągu ostatnich dwóch dekad wskazują na możliwość jego wykorzystania do produkcji elektrod w bateriach litowo-jonowych (LIBs) oraz sodowo-jonowych (NIBs) [120,121]. Zauważono, że struktura krystaliczna Cu_3N z niezapełnionym miejscem w środku komórki elementarnej umożliwia interkalację oraz dyfuzję kationów litu, które są kluczowymi procesami zachodzącymi w ogniwach litowo-jonowych. Badania obliczeniowe wskazują, że Cu_3N w skali nanometrycznej wykazuje znacznie niższą barierę energetyczną dla ruchu kationów litu (0,09 eV [122]) w porównaniu do innych materiałów elektrodowych, np. grafenu (0,37 eV [123]), MoS_2 (0,21 eV [124]), czy krzemu (0,57 eV [125]). Ponadto, maksymalna teoretyczna pojemność dla nanopłytek Cu_3N wynosi 1008 mAh/g, podczas gdy dla innych związków metali przejściowych (tlenków, siarczków, fluorków, fosforków, czy azotków) wartość ta mieści się w zakresie 500–1500 mAh/g [126]. Dla porównania, pojemność komercyjnej elektrody grafitowej wynosi 372 mAh/g [127]. Pierwsze prace eksperymentalne dotyczyły zastosowania proszku Cu_3N jako anody w bateriach litowo-jonowych i sodowo-jonowych. X. Li i wsp. [120] osiągnęli wysoką pojemność ogniw litowych dla nanocząstek Cu_3N (~20 nm) wynoszącą 1811 mAh/g w pierwszym cyklu, jednak po 50 cyklu pojemność spadła do 287 mAh/g. Natomiast dla ogniw sodowych pojemność w pierwszym cyklu wyniosła 343 mAh/g, a po 50 cyklu obniżyła się do 89 mAh/g. R. Desmukh i wsp. [128] zbadali nanoczastki Cu_3N o rozmiarze 2 nm jako materiał anodowy w LIBs i uzyskali pojemność równą 290 mAh/g stabilną przez 150 cykli.

Oprócz użycia azotku miedzi jako materiału elektrodowego w LIBs, został on także zbadany jako składnik warstwy pasywacyjnej na granicy elektroda/elektrolit w bateriach litowo-metalowych (LMBs). Y. Liu i wsp. [129] zaprojektowali warstwę SEI (ang. *solid electrolyte interface*) złożoną z nanocząstek Cu_3N i kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) oraz wykazali, że jej zastosowanie na powierzchni metalicznej anody litowej

zapobiega powstawaniu tzw. dendrytów (mikrostruktur metalicznych powodujących m.in. zwarcia) i zwiększa trwałość baterii. Innym przykładem jest praca D. Lee i wsp. [106], w której nadrukowano nanodruty (NWs) Cu_3N na powierzchnię anody litowej otrzymując warstwę Li_3N@Cu NWs pełniącą rolę SEI. Jej zastosowanie znacząco poprawiło stabilność ogniwa (dla katody $Li_4Ti_5O_{12}$ pojemność spadała do 1000 cykli) oraz zapobiegało tworzeniu dendrytów. Poza modyfikacją powierzchni samej anody litowej, poprawę parametrów elektrochemicznych LMBs zaobserwowano także pokrywając powierzchnię kolektora prądu (folii miedzianej) warstwą Cu_3N [130–132].

2.5.3. Kataliza reakcji elektrochemicznych

Zanieczyszczenie środowiska i emisja gazów cieplarnianych do atmosfery spowodowane ogromnym zużyciem paliw kopalnych stanowią poważne zagrożenie dla przyrody i ludzkości. Propozycje rozwiązania tego problemu obejmują wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, opracowywanie zrównoważonych technologii konwersji i magazynowania energii oraz przekształcenia zanieczyszczeń środowiska do paliw i użytecznych chemikaliów. Wydajność projektowanych urządzeń oparta jest na wykorzystaniu podstawowych reakcji elektrochemicznych, takich jak: reakcja wydzielania wodoru (HER), reakcja wydzielania tlenu (OER), reakcja redukcji tlenu (ORR), reakcja redukcji azotu (NRR), reakcja redukcji dwutlenku węgla (CO_2RR), czy reakcje redukcji azotanów(V) i azotanów(III) (NO_3RR, NO_2RR). Reakcje te zachodzą na granicy elektroda-elektrolit i charakteryzują się złożonym, często wieloetapowym mechanizmem [133]. Podczas ich przebiegu może zachodzić zjawisko polaryzacji, czyli zmiana rzeczywistego potencjału, przy którym zachodzi reakcja, względem potencjału teoretycznego wymaganego do jej zajścia. Jednakowoż dzięki zastosowaniu katalizatorów można zmniejszyć ten efekt, obniżając opór transferu elektronów między reakcją redukcji i utleniania, a tym samym zwiększyć wydajność i selektywność tych reakcji [133]. Dobre właściwości wykazują materiały elektrodowe oparte na metalach szlachetnych, takich jak platyna, złoto czy iryd, jednak ich wysoki koszt utrudnia produkcję na skalę przemysłową. Obecnie prowadzone badania koncentrują się na opracowaniu alternatywnych elektrokatalizatorów z wykorzystaniem metali nieszlachetnych. Azotki metali przejściowych są uważane za obiecujące zamienniki ze względu na ich wysoką aktywność katalityczną, przewodnictwo, dobrą odporność na korozję i ponadto stabilność [134]. Potwierdza to literatura opublikowana w ciągu ostatnich kilku lat, która wskazuje na duży potencjał azotku miedzi jako katalizatora w różnych reakcjach elektrochemicznych [135–137].

Reakcje wydzielania wodoru i tlenu

Wyniki badań elektrochemicznych azotku miedzi oraz materiałów, w których jest on jednym z komponentów potwierdzają jego użyteczność m.in. w elektrolitycznym

rozkładzie wody. Proces elektrolizy wody składa się z dwóch reakcji połówkowych, tj. reakcji wydzielania tlenu (równanie 6) zachodzącej na anodzie i reakcji wydzielania wodoru zachodzącej na katodzie (równanie 7) [138].

OER anoda: $H_2O(l) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$ (6)

HER katoda: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ (7)

C. Panda i wsp. [139] wykazali, że azotek miedzi osadzony na piance niklowej działa jako aktywny i stabilny katalizator katodowy i anodowy w reakcjach HER i OER. Aktywność katalityczna Cu_3N zbadana metodami woltamperometrii cyklicznej i liniowej była wyższa w porównaniu ze znanymi katalizatorami na bazie metali szlachetnych (Pt, IrO_2, RuO_2) i miedzi (Cu, CuO). Zaprojektowany przez autorów elektrolizer alkaliczny charakteryzował się wysoką wydajnością i stabilnością przez 10 dni przy zastosowanym napięciu 1,62 V. Oprócz samego Cu_3N, obiecujące właściwości wykazują także układy bimetaliczne (np. CoN/Cu_3N i Ni_4N/Cu_3N) [140,141].

Reakcja redukcji tlenu

Poza elektrolizą wody, azotek miedzi jest badany jako katalizator elektrochemicznej reakcji redukcji tlenu (ORR), zachodzącej na katodzie w ogniwach paliwowych. W roztworach wodnych ORR może zachodzić w dwojaki sposób: jako bezpośrednia redukcja cząsteczki tlenu do wody z wymianą czterech elektronów (równania 8, 11) oraz poprzez pośrednią redukcję do nadtlenku wodoru z wymianą dwóch elektronów (równania 9, 10, 12, 13) [142]. Pod względem zastosowania do ogniw paliwowych, bardziej pożądany jest proces czteroelektronowy. Mechanizm dwuelektronowy jest wykorzystywany do produkcji przemysłowej H_2O_2 [142].

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (8)

środowisko kwasowe $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ (9)

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (10)

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (11)

środowisko zasadowe $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ (12)

$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ (13)

Aby ogniwa paliwowe mogły być szeroko stosowane konieczne jest użycie katalizatorów przyspieszających kinetykę reakcji redukcji tlenu. Na obecnym etapie rozwoju technologii najbardziej zbadanymi i efektywnymi są katalizatory na bazie platyny, ale ich wysoki koszt

produkcji przyczynił się do poszukiwania alternatywnych materiałów katalitycznych [142]. Wyniki badań potwierdzają, że nanowymiarowy azotek miedzi jest jednym z obiecujących materiałów wykazujących aktywność katalityczną w ORR [143]. Ponadto, wykazano, że Cu_3N połączony z materiałem węglowym jest zdolny katalizować ORR zgodnie z mechanizmem czteroelektronowym, podobnie jak komercyjne elektrody Pt/C [135,136,144].

Reakcja redukcji dwutlenku węgla

Ograniczenie emisji CO_2 jest obecnie kluczowym elementem ochrony środowiska i walki ze zmianą klimatu. Technologiczne strategie rozwiązania tego problemu obejmują: dekarbonizację (wykorzystanie bezemisyjnych źródeł energii), sekwestrację (wychwytywanie i magazynowanie CO_2) oraz recykling (przekształcanie CO_2 w użyteczne związki). Jedną z obiecujących metod konwersji CO_2 jest elektrochemiczna reakcja redukcji CO_2 (CO_2RR) [2]. Podczas procesu CO_2RR, na katodzie zachodzi reakcja redukcji CO_2, a na anodzie reakcja wydzielania tlenu (OER). Na katodzie, przy potencjale równowagowym podobnym do kluczowych produktów reakcji, zachodzi także konkurencyjna reakcja wydzielania wodoru (HER). Redukcja CO_2 w wodnym roztworze elektrolitu zachodzi poprzez wiele procesów wymiany elektronów i protonów, co skutkuje różnymi możliwymi produktami. Niektóre z możliwych reakcji oraz ich potencjały równowagowe przedstawiono w tabeli 2 [2].

Tabela 2. Reakcje elektrochemiczne zachodzące podczas CO_2RR ich potencjały równowagowe

Nazwa reakcji/ produktu	Reakcja	E^0 [V vs. RHE]
OER	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	1,23
HER	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0
CO_2RR	$CO_2 + nH^+ + ne^- \rightarrow produkt + yH_2O$	
tlenek węgla	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO_{(g)} + H_2O$	-0,10
kwas mrówkowy	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH_{(aq)}$	-0,12
metanol	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH_{(aq)} + H_2O$	0,03
metan	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_{4(g)} + 2H_2O$	0,17
kwas octowy	$2CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_3COOH_{(aq)} + 2H_2O$	0,11
acetaldehyd	$2CO_2 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow CH_3CHO_{(aq)} + 3H_2O$	0,06
etanol	$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_5OH_{(aq)} + 3H_2O$	0,09
etylen	$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_{4(g)} + 4H_2O$	0,08
etan	$2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow C_2H_{6(g)} + 4H_2O$	0,14

Przemysłowe zastosowanie CO_2RR jest ograniczone niską wydajnością i selektywnością powstających produktów reakcji oraz dezaktywacją elektrod w krótkim czasie. Z tego powodu poszukuje się nowych elektrokatalizatorów CO_2RR o wysokiej aktywności, selektywności i stabilności [145]. Spośród znanych materiałów, najlepsze właściwości mają te na bazie miedzi, ponieważ są zdolne katalizować reakcję w kierunku tworzenia m.in. węglowodorów, aldehydów i alkoholi [146]. Zastosowanie czystej elektrody miedzianej skutkuje niską selektywnością produktów, dlatego obecnie badane są materiały oparte na związkach miedzi [147]. Jak dotąd, najbardziej obiecującym wydaje się azotek miedzi. Wyniki badań Yin i wsp. [137] pokazały, że nanostruktury Cu_3N mogą katalizować CO_2RR w kierunku tworzenia etylenu z wydajnością faradajowską (ang. *faradaic efficiency*, FE) równą 60% przy potencjale –1,6 V. Liang i wsp. [6] zsyntezowali kompozyt złożony z azotku miedzi pokrytego metaliczną miedzią („Cu-on-Cu_3N"), który wykazał wysoką FE względem produktów C_{2+}, tj. etylenu (FE: 39%), etanolu (FE: 19%) i propanolu (FE: 6%) przy potencjale –0,95 V. Po 30-godzinnym procesie elektroredukcji autorzy zaobserwowali 10% spadek wydajności. Y. Mi i wsp. [148] otrzymali nanodruty Cu za pomocą elektroredukcji Cu_3N, które charakteryzowały się wydajnością faradajowską względem produktów C_2 równą 86% przy potencjale –1,0 V (FE dla etanolu: 8%, FE dla etanu: 12%, FE dla etylenu: 66%). Katalizator ten był stabilny podczas 28-godzinnej elektrolizy.

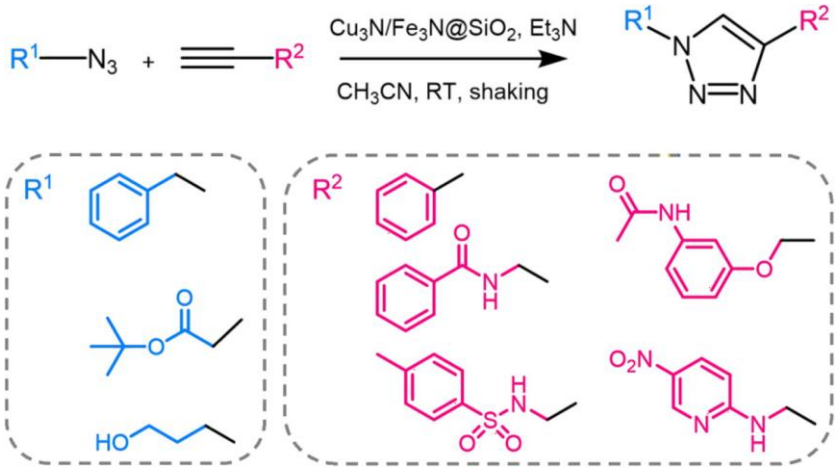
2.5.4. Sensory

Poza badaniami nad projektowaniem katalizatorów na bazie Cu_3N wpływających na wydajność opisanych powyżej reakcji elektrochemicznych, azotek miedzi został także przedstawiony jako obiecujący materiał do wytwarzania różnego rodzaju czujników. Z. Wang i wsp. [107] otrzymali nanodruty Cu_3N i zbadali je jako katalizator reakcji utleniania glukozy i reakcji redukcji nadtlenku wodoru. Wyniki pokazały, że Cu_3N może pełnić rolę elektrochemicznego czujnika o wysokiej czułości, stabilności i powtarzalności. S. Sakalley i wsp. [149] otrzymali nanomateriał hybrydowy ZNTs/Cu_3N złożony z nanorurek ZnO (ZNTs) zsyntezowanych na powierzchni cienkiej warstwy Cu_3N i zbadali go jako czujnik do wykrywania gazowego wodoru. Autorzy wykazali, że materiał ten charakteryzuje się wysoką czułością, szybką odpowiedzią, dobrą powtarzalnością i stabilnością. Ponadto, nanostruktury hybrydowe ZNTs/Cu_3N cechowały się wyższą czułością w porównaniu do nanorurek ZnO i cienkiej warstwy Cu_3N.

2.5.5. Kataliza reakcji organicznych

Azotek miedzi może odgrywać rolę aktalizatora nie tylko w reakcjach elektrochemicznych, ale także w reakcjach organicznych, m.in. w 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena (HDC) azydków i alkinów [150]. Nanocząstki Cu_3N osadzone na superparamagnetycznych mikrosferach SiO_2 ($Cu_3N/Fe_3N@SiO_2$) zostały zbadane jako katalizator reakcji HDC

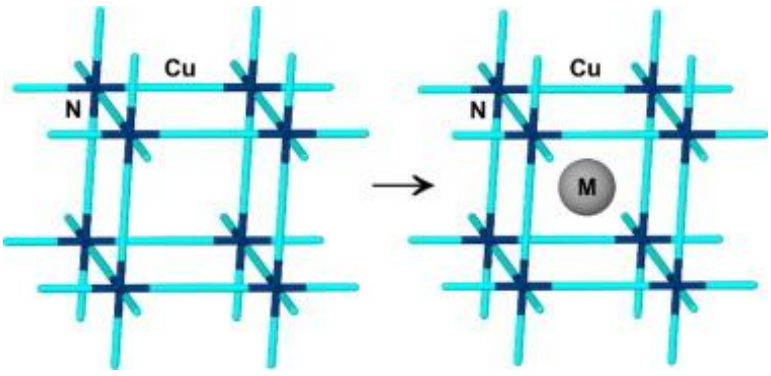
z użyciem pięciu różnych alkinów i trzech różnych azydków (rys. 6). W wyniku wszystkich zbadanych reakcji otrzymano triazole z wysokimi wydajnościami (79-90%). Kinetyka reakcji była porównywalna do tej katalizowanej przez kompleksy miedzi(I). Wyniki badań wskazują, że azotek miedzi może być wykorzystany w wielu innych reakcjach typu „click" o potencjalnym zastosowaniu np. w obrazowaniu i znakowaniu biocząsteczek na żywych komórkach [150].



Rys. 6. Schemat syntezy 1,2,3-triazoli z użyciem katalizatora $Cu_3N/Fe_3N@SiO_2$ [150]

3. Trójskładnikowe azotki miedzi

Cechy strukturalne azotku miedzi spowodowały zainteresowanie badaczy nad jego domieszkowaniem. Struktura krystaliczna z niezapełnionym miejscem w środku komórki elementarnej oraz tolerancja na defekty umożliwiają wprowadzenie obcych atomów do sieci krystalicznej Cu_3N. W wyniku tego procesu otrzymuje się trójskładnikowe azotki o wzorze Cu_3M_xN, w którym M oznacza atom metalu. Zakutayev i wsp. [94,151] udowodnili eksperymentalnie, że azotek miedzi może być domieszkowany zarówno atomami akceptorowymi, tworząc półprzewodnik typu *p*, jak i donorowymi, co skutkuje powstaniem półprzewodnika typu *n*. To unikalne zjawisko jest określane jako tzw. domieszkowanie bipolarne i nie było ono wcześniej obserwowane dla innych półprzewodnikowych związków miedzi(I), takich jak CuI i Cu_2O [152]. Domieszki mogą być wprowadzone do sieci krystalicznej azotku miedzi na dwa sposoby – międzywęzłowo lub substytucyjnie [152]. W pierwszym przypadku atomy domieszkujące wbudowują się w centrum komórki elementarnej, czyli w pozycje międzywęzłowe sieci. W efekcie, struktura typu *anty*-ReO_3 przekształca się w strukturę anty-perowskitów — związków o analogicznej budowie do popularnych obecnie perowskitów (rys. 7). Z kolei w domieszkowaniu substytucyjnym wprowadzane atomy zajmują pozycje węzłowe, czyli miejsca atomów miedzi. Oba sposoby domieszkowania powodują rozmaite konsekwencje dla właściwości otrzymywanego materiału. Wprowadzenie dodatkowego atomu wywołuje zaburzenia oddziaływań między atomami miedzi i azotu, a więc wpływa na strukturę elektronową związku [7]. W konsekwencji, jego właściwości fizykochemiczne, optyczne i katalityczne mogą się znacząco różnić od właściwości wyjściowego azotku miedzi. Przykładowo, badania eksperymentalne i teoretyczne wykazały, że w wyniku domieszkowania zmienia się szerokość przerwy energetycznej Cu_3N. Zazwyczaj jej wartość się zmniejsza, i w rezultacie, półprzewodnik przekształca się w związek o charakterze metalicznym lub półmetalicznym [7].



Rys. 7. Schemat przedstawiający modyfikację struktury Cu_3N anty-ReO_3 do struktury anty-perowskitu Cu_3M_xN. Autorstwo: dr hab. Liliana Dobrzańska, prof. UMK [7]

W literaturze przedmiotu jest wiele prac teoretycznych odnoszących się do syntezy azotku miedzi domieszkowanego różnymi metalami przejściowymi, np. Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Pd i Ag. Mimo, że znane są różne metody syntezy binarnego Cu_3N, to synteza trójskładnikowych azotków Cu_3M_xN obejmuje głównie techniki PVD, w tym napylanie w polu magnetycznym [7]. Warstwy Cu_3M_xN otrzymywane metodami PVD zawierają z reguły niewielką ilością domieszki obcego metalu, nie przekraczającą 10% wszystkich atomów [153,154]. W przypadku chemicznych metod syntezy, ilość wprowadzanego dopanta jest zazwyczaj większa i często stechiometryczna. Obejmują one głównie techniki syntezy w fazie stałej, dzięki którym wyizolowano azotki, takie jak $CuNbN_2$ [155], $CuTaN_2$ [156], SrCuN [157] i BaCuN [158]. Metody syntezy w roztworze trójskładnikowych azotków miedzi nie są dobrze znane, a do tej pory z ich użyciem otrzymano jedynie azotek miedzi domieszkowany palladem. W 1991 roku syntezy tej dokonali J. Jacobs i U. Zachwieja [159] przeprowadzając reakcję $[Cu(NH_3)_2]NO_3$ z $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ w ciekłym amoniaku powyżej punktu krytycznego (T: 500 ˚C, P: 600 MPa). Otrzymali dwa związki: Cu_3Pd_xN, w których x=0,020(3) i 0,989(5). W 2014 roku D.D. Vaughn II i wsp. [160] otrzymali po raz pierwszy nanokrystaliczny Cu_3PdN metodą koloidalną oraz zbadali go jako katalizator ORR w środwisku zasadowym. Autorzy wykazali, że katalizator Cu_3PdN charakteryzował się aktywnością katalityczną wyższą w porównaniu do binarnego Cu_3N. Inni autorzy [161] zastosowali tę samą metodę syntezy do otrzymania nanokryształów Cu_3N dekorowanych nanocząstkami złota oraz zbadali ich aktywność fotokatalityczną w degradacji barwników (błękitu metylenowego i oranżu metylowego). Azotek miedzi dekorowany Au wykazał lepsze właściwości fotokatalityczne w porównaniu do binarnego Cu_3N.

Mimo małej ilości otrzymanych trójskładnikowych azotków miedzi, wiele prac skupia się na przewidywaniu struktury nowych związków Cu_3M_xN za pomocą metod obliczeniowych. Domieszkowanie międzywęzłowe jest szczególnie interesujące w przypadku Cu_3N, ponieważ, jak wcześniej wspomniano, skutkuje otrzymaniem struktury analogicznej do perowskitu. Perowskity są obecnie intensywnie badane, głównie pod kątem ich zastosowania do produkcji ogniw słonecznych. To związki o wzorze ogólnym ABX_3, w których kation A zajmuje centrum komórki elementarnej a wokół znajdują się oktaedry BX_6 (kation B zajmuje pozycje węzłowe, a wokół niego rozmieszczonych jest sześć anionów X). Kationy A i B mogą obejmować pierwiastki całego układu okresowego, natomiast X to zwykle anion chlorowca lub tlenowca, rzadziej azotowca [161,162]. W przypadku trójskładnikowych azotków miedzi anion X zamienia się miejscami z kationem B (aniony X zajmują pozycje węzłowe, a kationy B zajmują naroża oktaedrów). Można zatem zapisać wzór ogólny B_3AX, w którym B to kation Cu^+, A to wprowadzany kation dopanta, a X to anion N^{3-}. Stabilność struktury perowskitu można przewidzieć poprzez wyznaczenie współczynnika tolerancji Goldshmidta „t”, na podstawie wzoru

chemicznego i wartości promieni jonowych r_i każdego jonu (A, B, X). Współczynnik tolerancji dla perowskitków opisany jest równaniem 14 [161,162].

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (14)$$

W celu przewidywania struktury anty-perowskitowych azotków, należałoby ten wzór przekształcić do postaci:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_X + r_B)} \quad (15)$$

Tak więc, dla anty-perowskitowych azotków miedzi wzór można zapisać następująco:

$$t = \frac{r_{A^{n+}} + r_{Cu^+}}{\sqrt{2}(r_{N^{3-}} + r_{Cu^+})} \quad (16)$$

Dla idealnej, stabilnej struktury perowskitu krystalizującego w układzie regularnym współczynnik tolerancji Goldschmidta powinien mieścić się w przedziale 0,9–1. Kiedy jego wartość wynosi od 0,71 do 0,9, to kation dopanta ma za mały rozmiar aby zapełnić wnętrze kryształu i domieszkowanie skutkuje zniekształceniem struktury perowskitu do układu rombowego lub tetragonalnego. W sytuacjach gdy współczynnik tolerancji jest mnieszy od 0,71 i większy od 1 zazwyczaj powstają związki o strukturze innej niż perowskitu [163]. Wyznaczenie współczynnika tolerancji Goldschmidta jest zwykle pierwszym krokiem w projektowaniu nowych perowskitów, jednak jego dokładność jest często niewystarczająca. Wśród badanych 576 związków ABX_3, współczynnik t prawidłowo klasyfikuje perowskity i nieperowskity dla 74% materiałów. Ponadto, został on zbadany głównie dla związków zawierających anion tlenkowy lub halogenkowy [161]. Natomiast ze względu na małą ilość otrzymanych perowskitów z anionem azotkowym, współmierność współczynnika tolerancji z ich rzeczywistą strukturą nie była badana [164].

W tabeli 3 przedstawiono obliczony współczynnik Goldschmidta dla otrzymanych doświadczalnie trójskładnikowych azotków miedzi (r_{Cu^+} = 91 pm, $r_{N^{3-}}$ = 132 pm). Dla jonów niobu i tantalu t = 0,53, co oznacza że ich wprowadzenie do struktury Cu_3N nie powinno skutkować powstaniem perowskitu. Potwierdzają to wyniki eksperymentalne, na podstawie których wykazano, że azotki $CuNbN_2$ i $CuTaN_2$ krystalizują w układzie trygonalnym, w strukturze delafosytu [156,165]. W przypadku azotków SrCuN i BaCuN, współczynnik tolerancji mieści się w zakresie odpowiadającym strukturze perowskitu, jednak wyniki doświadczalne wskazują na struktury krystalizujące w układach rombowym (SrCuN) i jednoskośnym (BaCuN) z charakterystycznymi zygzakowatymi łańcuchami −Cu−N− [157,158]. W przypadku kationu palladu, wartość współczynnika tolerancji wynosi 0,61, czyli odbiega od tej odpowiadającej perowskitom, a jednak prace doświadczalne

potwierdzają obecność palladu w centrum kryształu Cu_3N i wskazują na powstawanie struktury anty-perowskitu. Świadczy to o tym, że kryterium tolerancji Goldschmidta nie zawsze odpowiada rzeczywistej budowie związku.

Tabela 3. Wartości promieni jonowych (r_i) i współczynników tolerancji Goldschmidta (t) dla wybranych metali

Jon	r_i (pm)	t
Nb^{5+}	78	0,53
Ta^{5+}	78	0,53
Sr^{2+}	132	0,71
Ba^{2+}	149	0,76
Pd^{2+}	100	0,61

Przedstawiony stan wiedzy stwarza perspektywy dla otrzymywania nowych domieszkowanych azotków miedzi o niepoznanych wcześniej właściwościach. Zastosowanie chemicznych metod syntezy może umożliwić kontrolę tych właściwości, w tym składu chemicznego, kształtu i rozmiaru struktur. Ponadto, poza związkami Cu_3M_xN warte uwagi są również materiały hybrydowe i kompozytowe oparte na Cu_3N, które mogą oferować nowe właściwości funkcjonalne. Takie podejście, jak pokazano na przykładzie nanocząstek Cu_3N dekorowanych złotem [161], może prowadzić do uzyskania materiałów o poprawionych właściwościach, co może otworzyć nowe kierunki w rozwoju nanomateriałów na bazie azotku miedzi, szczególnie w kontekście ich zastosowań w katalizie czy optoelektronice.

4. Hipotezy badawcze i cele rozprawy

Zakres badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej obejmuje otrzymywanie nowych nanomateriałów na bazie azotku miedzi o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice, magazynowaniu i konwersji energii oraz katalizie. Na podstawie przeglądu literaturowego postawiłam hipotezę, że metoda syntezy i jej warunki eksperymentalne wpływają na właściwości fizykochemiczne azotku miedzi. Postanowiłam otrzymać nowe nanomateriały Cu_3N w postaci proszków i cienkich warstw oraz dokonać ich charakterystyki pod kątem potencjalnych zastosowań. Założyłam, że sterowanie warunkami syntezy powinno mieć wpływ na morfologię i rozmiar otrzymywanych nanostruktur Cu_3N, co może determinować ich właściwości optyczne, elektryczne i katalityczne. Te założenia stanowiły podstawę do poszukiwania nowych sposobów syntezy nanostrukturalnego azotku miedzi. W drugim etapie badań sformułowałam hipotezę, że chemicznymi metodami syntezy możliwe jest otrzymywanie azotku miedzi domieszkowanego atomami metali przejściowych. Postanowiłam otrzymać nowe trójskładnikowe nanomateriały na bazie Cu_3N poprzez wykorzystanie następujących metali: cynku — donora elektronów w odniesieniu do miedzi, niklu lub palladu — akceptorów elektronów w stosunku do miedzi i srebrem — pierwiastkiem izowalencyjnym do miedzi. Istotnym punktem badań jest określenie, czy atomy wymienionych metali zintegrują się w sieć krystaliczną Cu_3N, czy też nastąpi utworzenie odrębnych faz krystalicznych. Modyfikacja struktury Cu_3N powinna znacząco wpłynąć na właściwości fizykochemiczne i strukturalne nowego związku. Założyłam również, że domieszkowanie azotku miedzi wspomnianymi metalami może zwiększyć jego aktywność katalityczną w reakcjach elektrochemicznych, m.in. w reakcji redukcji dwutlenku węgla (CO_2RR).

Na podstawie postawionych hipotez sformułowałam główny cel rozprawy doktorskiej, jakim było otrzymanie i charakterystyka nowych funkcjonalnych nanomateriałów na bazie azotku miedzi.

Zamierzony cel rozprawy doktoskiej realizowałam poprzez następujące zadania badawcze:

1) syntezę nanostruktur Cu_3N w postaci cienkich warstw i proszków z zastosowaniem:
   a) metody *ex-situ* za pomocą amonolizy prekursorów tlenkowych,
   b) metody *in-situ* w roztworze z użyciem długołańcuchowych amin alifatycznych;
2) syntezę nanostruktur trójskładnikowych na bazie Cu_3N i metali przejściowych: Ni, Pd, Ag, Zn z zastosowaniem metody *in-situ* w roztworze z użyciem długołańcuchowych amin alifatycznych;
3) charakterystykę otrzymanych materiałów metodami analizy instrumentalnej:
   a) mikroskopowymi (SEM, TEM),

b) spektroskopowymi (DRS, IR),
c) rentgenowskimi (XRD, XPS, EDX);

4) określenie wpływu metody i warunków otrzymywania materiałów na ich właściwości fizykochemiczne, strukturalne i optyczne;
5) zbadanie aktywności wybranych materiałów w reakcjach elektrokatalitycznych (CO_2RR, ORR, NO_3RR) z użyciem metod elektrochemicznych (CV, LSV, CA) i spektroskopowych (NMR).

Powyższe zadania badawcze pokrywają się z planem badawczym projektu Preludium 20 nr 2021/41/N/ST5/04413 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki, który uzyskałam w 2021 r.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5. Materiały i metody badawcze

5.1. Odczynniki

Tabela 4. Odczynniki stosowane w pracy

Odczynnik	**Czystość**	**Producent**
Azotan(V) miedzi(II) ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)	cz.d.a.	Chempur
Azotan(V) srebra ($AgNO_3$)	ACS reagent	Sigma-Aldrich
Acetyloacetonian palladu(II) 34.4% Pd ($Pd(C_5H_7O_2)_2$)	99%	Acros Organics
Azotan(V) niklu(II) ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	cz.d.a.	POCH
Azotan(V) cynku ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	cz.d.a.	Chempur
Octan niklu(II) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	cz.d.a.	Chempur
Oleiloamina 80-90% ($C_{18}H_{35}NH_2$)	≥ 96%	Thermo Scientific
1-Oktadeken 90% ($C_{18}H_{36}$)	techn.	Sigma-Aldrich
1-Oktadecyloamina	97%	Alfa Aesar
Alkohol etylowy bezwodny ≥ 99,8% (C_2H_5OH)	cz.d.a.	Honeywell
Toluen ($C_6H_5CH_3$)	cz.d.a.	STANLAB
Chloroform ($CHCl_3$)	cz.d.a.	Chempur
Eter naftowy t.w. 40÷60˚C	cz.d.a.	Chempur
Amoniak roztwór 25% ($NH_3 \cdot H_2O$)	cz.d.a.	Chempur
Nadsiarczan amonu $(NH_4)_2S_2O_8$	ACS reagent	Sigma-Aldrich
Wodorotlenek sodu (NaOH)	cz.	POCH
Nafion ™ 1100W alkoholowy roztwór 5% (15-20% wody)	b.d.	Sigma-Aldrich
Wodorofosforan(V) di-sodu (Na_2HPO_4)	cz.d.a.	Chempur
Diwodorofosforan(V) sodu (NaH_2PO_4)	cz.d.a.	Chempur
Wodorowęglan potasu ($KHCO_3$)	cz.d.a.	Chempur
Kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4) 96%	cz.d.a.	STANLAB
Pręt miedziany, d = 2 mm	99.999%	Sigma-Aldrich

5.2. Materiały

Tabela 5. Materiały stosowane w pracy

Materiał	**Producent**
Płytki kwarcowe 10 mm x 10 mm x 1 mm	LAB-POL
Płytki krzemowe 10 mm x 10 mm x 1 mm (orientacja (111))	Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
Elektroda z węgla szklistego, d=3 mm	Mineral
Elektroda kalomelowa	Mineral
Pręt z węgla szklistego	Mineral
Elekroda platynowa	Mineral

5.3. Aparatura

Warstwy metalicznej miedzi zostały naparowane przez dr Tomasza Rerka z wykorzystaniem aparatu własnej konsktrukcji (Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich).

Wygrzewanie warstw w atmosferze powietrza przeprowadziłam z użyciem pieca rurowego PRW 55P firmy Czylok (Wydział Chemii UMK). Wygrzewanie warstw w atmosferze amoniaku przeprowadziłam z użyciem pieca rurowego firmy Carbolite podczas stażu na Uniwersytecie w Glasgow (Wielka Brytania) w laboratorium prof. Duncana Gregory'ego.

Próki azotków metali przechowywałam w komorze rękawicowej beztlenowej (napełnianej argonem) model 855-ACB firmy Plas Labs (Wydział Chemii UMK).

Do syntezy nanostruktur metodą konwencjonalną użyłam płaszcza grzewczego z mieszadłem magnetycznym model 98-II-B o pojemności 50 ml firmy Chemland (Wydział Chemii UMK). Syntezę nanostruktur metodą mikrofalową przeprowadziłam z użyciem reaktora mikrofalowego Discover 2.0 firmy CEM (Wydział Chemii UMK). Do oczyszczenia otrzymanych produktów zastosowałam wirówkę M-DIAGNOSTIC z wirnikiem horyzontalnym (nr ref. 12183) firmy MPW Med. Instruments (Wydział Chemii UMK).

Obrazy SEM i STEM otrzymanych nanomateriałów zostały zarejestrowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG produkcji FEI Europe (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii UMK).

Obrazy TEM, STEM, SAED oraz widma EDX zostały zarejestrowane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego Tecnai F20 X-Twin produkcji FEI Europe (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii UMK). W przypadku nanocząstek, próbki były nanoszone na siatkę mikroskopową w postaci dyspersji w odpowiednim

rozpuszczalniku. W przypadku cienkich warstw próbki przygotowano poprzez dociśnięcie siatki mikroskopowej do warstwy. Wybrane próbki azotków metali zostały scharakteryzowane także za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego Titan^{3TM} G2 60-300 firmy FEI (Laboratorium analityczne Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej – usługi obce zlecone w ramach minigrantów Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, UMK).

Analiza SEM/EDX została wykonana z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego 1430 VP produkcji LEO Electron Microscopy Ltd. wyposażonego w spektrometr rentgenowski Quantax 200 z detektorem XFlash 4010 produkcji Bruker AXS.

Pomiary proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej zostały wykonane z wykorzystaniem dyfraktometru Philips X"Pert firmy Malvern Panalytical Ltd. przy użyciu promieniowania $CuK\alpha_1$ o długości fali 1,5406 Å (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii UMK). Symulowane dyfraktogramy wygenerowałam za pomocą programu Vesta oraz plików .cif pobranych z bazy CCDC.

Widma w podczerwieni zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru próżniowego FT-IR Vertex 70v firmy Bruker w trybie ATR z użyciem kryształu diamentowego (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii UMK).

Widma DRS próbek w ciele stałym wykonałam stosując spektrofotometr UV-2600 firmy Shimadzu podczas stażu na Uniwersytecie w Glasgow (Wielka Brytania) w laboratorium prof. Duncana Gregory'ego. Część próbek zbadałam także przy użyciu spektrofotometru UV-Vis V-750 firmy JASC (Wydział Chemii UMK).

Widma XPS rejestrowano w warunkach ultrawysokiej próżni przy ciśnieniu $\leq 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Źródłem wzbudzenia była lampa Al Kα (1486,6 eV). Energia fotoelektronów była rejestrowana za pomocą analizotra VG-Scienta R3000. Dekonwolucji widm dokonano przy użyciu oprogramowania CasaXPS®. Pomiary zostały wykonane przez dr Marka Trzcinskiego (Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich).

Pomiary spektroskopii elipsometrycznej zostały wykonane przez dr Tomasza Rerka z wykorzystaniem elipsometru V-Vase produkcji J.A. Woollam (Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich).

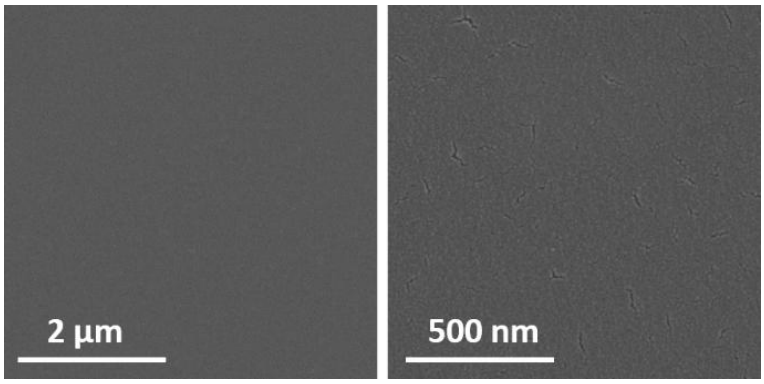
Pomiary elektrochemiczne przeprowadziłam w standardowym układzie trójelektrodowym z użyciem dwóch aparatów: potencjostatu/galwanostatu SP-50e firmy Biologic (Wydział Chemii UMK, aparat nabyty ze środków projektu Preludium 20) oraz potencjostatu 760D produkcji CH Instruments (Uniwersytet Warszawski, pomiary przeprowadzone podczas stażu w laboratorium prof. dr hab. Pawła Kuleszy).

Pomiary elektrochemiczne z użyciem wirującej elektrody dyskowej zostały wykonane za pomocą potencjostatu PGSTAT128N firmy Autolab przez dr Piotra Kamedulskiego (Wydział Chemii UMK).

Widma ^{1}H NMR zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru Bruker Avance III 700 MHz (Pracownia Analiz Instrumentalnych, Wydział Chemii UMK).

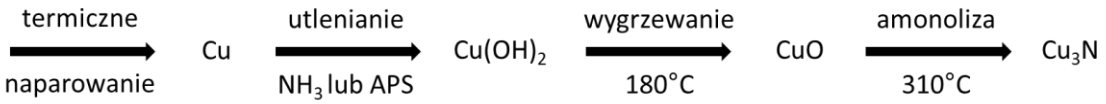
6. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N w reakcji amonolizy prekursorów tlenkowych

Do syntezy nanostruktur azotku miedzi w postaci cienkich warstw wybrałam metodę amonolizy z zastosowaniem prekursorów tlenkowych, które otrzymywałam za pomocą utleniania warstw metalicznej miedzi. Wyjściowe warstwy miedzi o grubości 30 nm były osadzane na podłożach krzemowych (orientacja <111>) lub kwarcowych o rozmiarach 1 cm x 1 cm. Osadzanie było wykonywane za pomocą próżniowego naparowania termicznego przy ciśnieniu bazowym poniżej $2 \cdot 10^{-5}$ Pa i szybkości osadzania 1 Å/s. Grubość warstw i szybkość parowania były kontrolowane za pomocą mikrowagi kwarcowej. Obrazy SEM cienkich warstw miedzi osadzonych na podłożu krzemowym są przedstawione na rysunku 8 (morfologia warstw osadzonych na podłożu kwarcowym była analogiczna).



Rys. 8. Obrazy SEM cienkich warstw miedzi osadzonych na podłożu krzemowym

Cienkie warstwy miedzi utleniałam do tlenku miedzi(II) za pomocą zanurzania w roztworach amoniaku lub nadsiarczanu amonu (ang. *ammonium persulfate*, APS), a następnie wygrzewania w powietrzu. W celu otrzymania azotku miedzi, warstwy CuO zostały wygrzane w gazowym amoniaku. Ogólna procedura wytwarzania warstw Cu_3N metodą *ex-situ* za pomocą amonolizy prekursorów tlenkowych jest przedstawiona na rysunku 9, a jej szczegółowe opisy zawarłam w kolejnych podrozdziałach.



Rys. 9. Schemat procedury wytwarzania warstw Cu_3N metodą *ex-situ* za pomocą amonolizy prekursorów tlenkowych

6.1. Otrzymywanie cienkich warstw Cu_3N z zastosowaniem utleniania warstw metalicznej miedzi w roztworze amoniaku

6.1.1. Procedura otrzymywania warstw

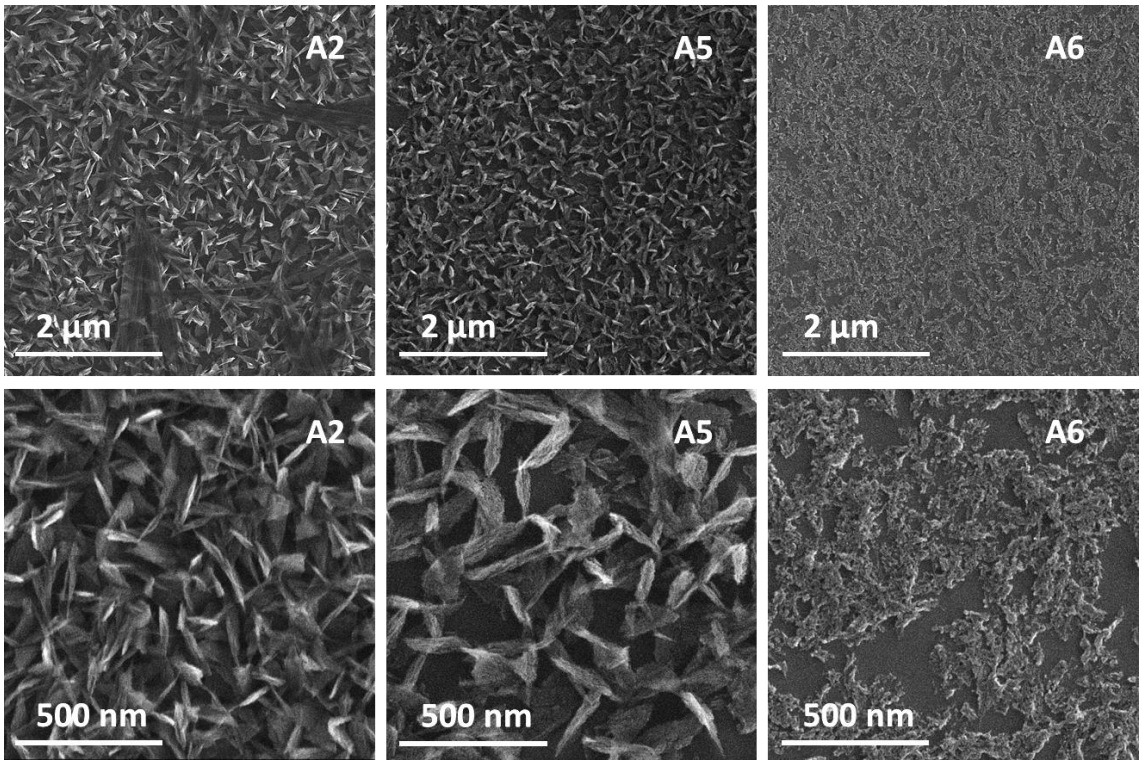
Cienkie warstwy metalicznej miedzi osadzone na płytkach krzemowych zanurzałam w roztworze amoniaku (obj. 15 ml) o stężeniu 0,033 mol/dm^3 (próbki serii **A**) lub 0,066 mol/dm^3 (próbki serii **B**) w czasie od 1 do 24 godzin, w temperaturze pokojowej (tab. 6). Płytki po wyjęciu z roztworu obmywałam zanurzając trzykrotnie w wodzie destylowanej oraz pozostawiałam do wyschnięcia na powietrzu. Utlenione warstwy wygrzewałam w piecu rurowym w 120 ˚C, przez 1 godzinę, a następnie w 180 ˚C przez 2 godziny. Tak przygotowane warstwy tlenkowe były podgrzane do 310 ˚C z prędkością 5˚C/min w gazowym amoniaku i utrzymywane w tych warunkach przez 4 godziny. Kolor warstw zmieniał się po każdym etapie obróbki — po utlenianiu był niebieski, po wygrzewaniu zielony, po amonolizie czarny.

Tabela 6. Warunki procesu utleniania warstw miedzi w roztworze amoniaku

Próbka	C_{NH_3} (mol/dm^3)	Czas zanurzania (h)	Próbka	C_{NH_3} (mol/dm^3)	Czas zanurzania (h)
A1	0,033	1	**B1**	0,066	1
A2	0,033	3	**B2**	0,066	3
A3	0,033	6	**B3**	0,066	6
A4	0,033	9	**B4**	0,066	9
A5	0,033	12	**B5**	0,066	12
A6	0,033	24	**B6**	0,066	24

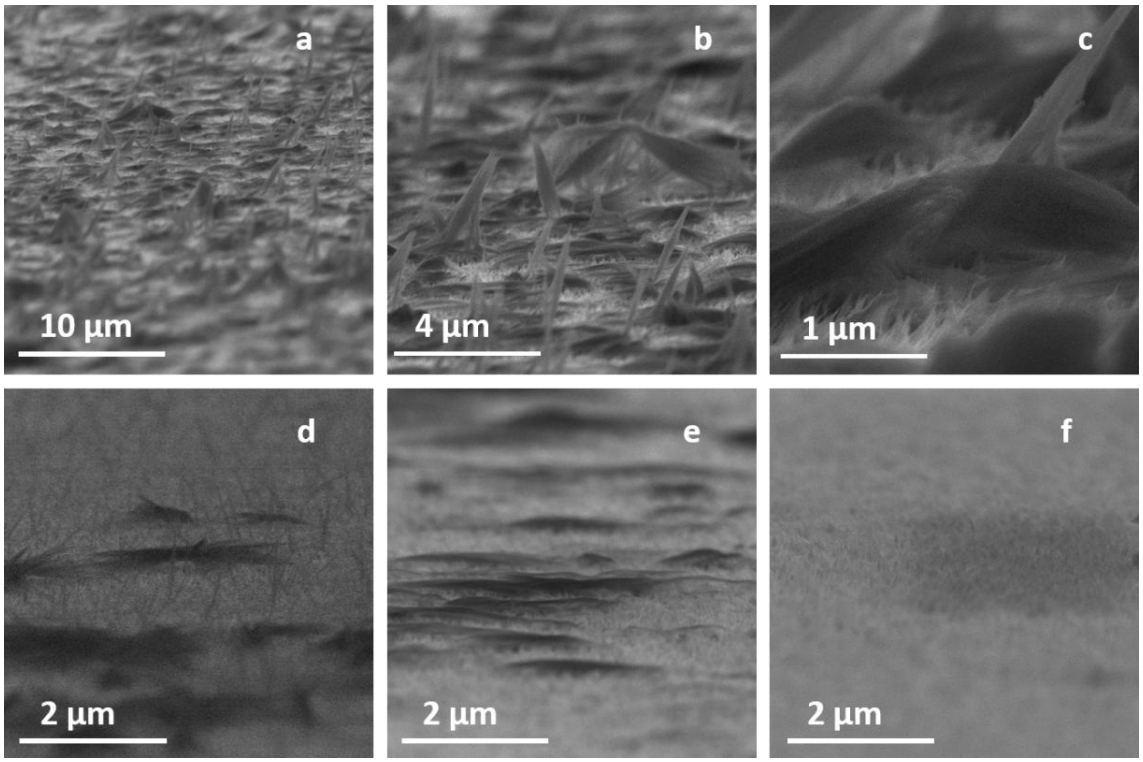
6.1.2. Charakterystyka otrzymanych warstw

Obrazy SEM wybranych warstw otrzymanych po procesie utleniania metalicznej miedzi przedstawiłam na rysunkach 10–12. Zaobserwowałam, że w wyniku zanurzania w 0,033 M roztworze amoniaku w czasie od 1 do 9 godzin nastąpił wzrost gęsto i równomiernie rozmieszczonych trójwymiarowych nanostruktur w kształcie drutów (rys. 10), widocznych na obrazach próbki A2 (obrazy były analogiczne dla próbek A1, A3 i A4). Ponadto, w niektórych miejscach na powierzchni drutów pojawiają się większe struktury w kształcie płatków. Wydłużenie czasu utleniania do 12 godzin (rys. 10, próbka A5) skutkowało występowaniem ubytków w warstwie, a po 24 godzinach (rys. 10, próbka A6) następowała erozja nanostruktur i dekompozycja warstwy. Na tej podstawie, ustaliłam optymalny czas utleniania warstw miedzi w 0,033 M roztworze amoniaku równy od 1 do 9 godzin.



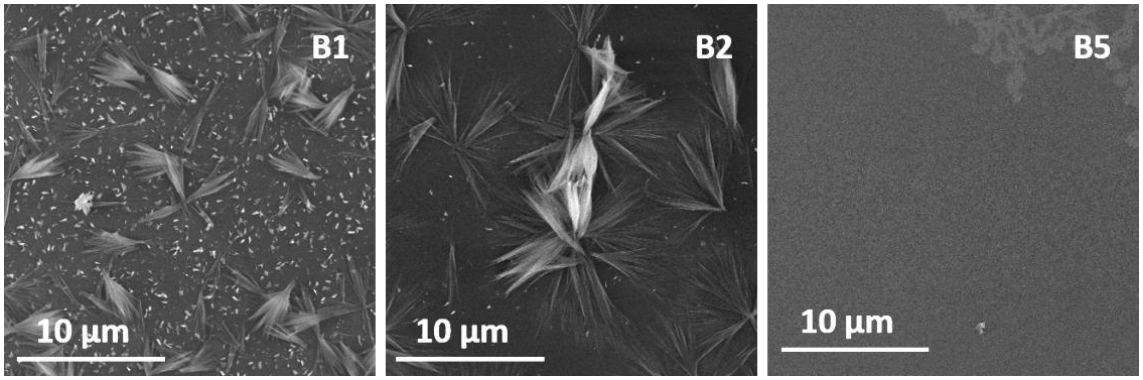
Rys. 10. Obrazy SEM warstw A2, A5 i A6

W celu określenia dokładnego rozmiaru nanodrutów, zarejestrowane zostały obrazy SEM dla przekrojów warstw (rys. 11). Analiza obrazów potwierdziła, że powierzchnia warstw jest równomiernie pokryta nanodrutami, których długość nie przekracza 200 nm. Ponadto przeprowadziłam dokładniejszą obserwację rzadziej rozmieszczonych struktur płatkowych. Jak widać na obrazach próbki A2 (rys. 11 a–c) — są to pojedyncze struktury o rozmiarach większych, w porównaniu do pokrywających dolną wastwę nanodrutów, których szerokość waha się od 100 nm do 500 nm, a długość od 2 µm do 4 µm. Tworzą one struktury, które wystają ponad powierzchnię spodniej warstwy lub są ułożone równolegle do niej. Struktury rozmieszczone pionowo względem powierzchni były obserwowane na warstwach utlenianych przez 3 godziny, natomiast na warstwach utlenianych przez 1 godzinę (rys. 11d) i 6 godzin (rys. 11e) widoczne były jedynie struktury ułożone równolegle. Tymczasem na warstwach zanurzanych przez dłuższy czas (rys. 11f) nie zaobserwowano struktur płatkowych.



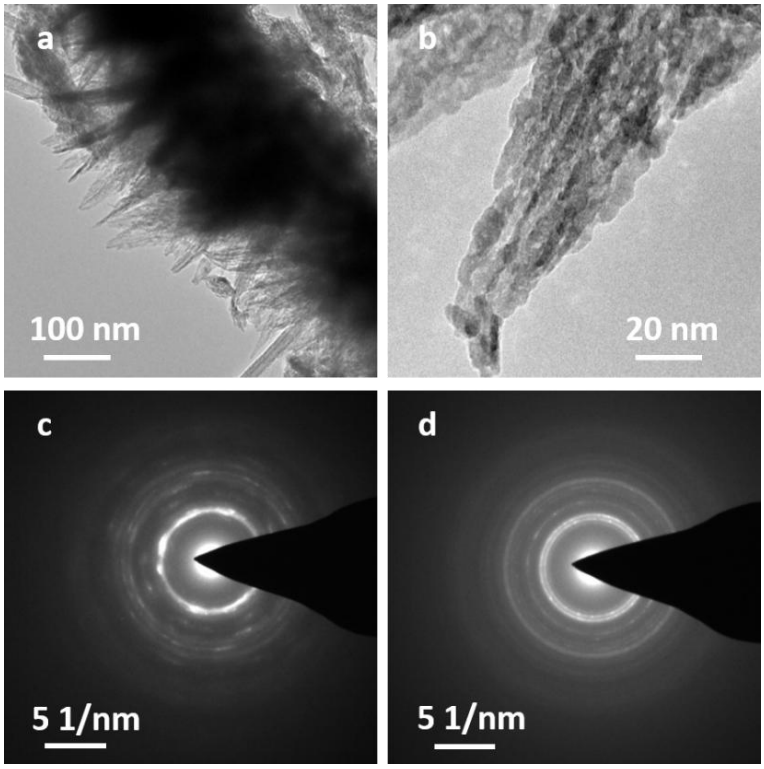
Rys. 11. Obrazy SEM przekroju warstw: (a-c) A2, (d) A1, (e) A3, (f) A4

Zwiększenie stężenia roztworu amoniaku do 0,066 mol/dm^3 spowodowało wzrost nieregularnie rozmieszczonych struktur na już istniejących centrach krystalizacji, bez jednoczesnego wzrostu nanodrutów na całej powierzchni warstwy (rys. 12). Struktury te były widoczne na warstwach utlenianych w czasie 1–9 godzin (B1-B4) i cechowały się kształtem igieł oraz długością sięgającą 5 µm (rys. 12, próbki B1, B2). Natomiast warstwy utleniane przez 12 godzin (rys. 12, próbka B5) lub dłużej ulegały całkowitemu rozpuszczeniu. Tak więc, wyższe stężenie i dłuższy czas wpływały niekorzystnie na wzrost nanostruktur, dlatego w dalszych badaniach analizowałam warstwy utleniane w 0,033 M roztworze amoniaku.



Rys. 12. Obrazy SEM warstw B1, B2 i B5

Wygrzewanie próbek w atmosferze powietrza nie zmieniło morfologii struktur, a obrazy SEM były analogiczne do tych przed wygrzaniem. Potwierdziła to także analiza obrazów TEM warstw po wygrzewaniu (rys. 13 a, b). Do nazw próbek po wygrzewaniu dodałam końcówkę „_T", np. A2_T itd. Podstanowiłam powiązać zmiany morfolofii z zachodzącymi reakcjami podczas zanurzania i wygrzewania przez określenie składu chemicznego warstw. Ze względu na ich niewielką grubość, charakterystyka metodą PXRD była niemożliwa z użyciem dostępnej aparatury (na dyfraktogramach widoczny był jedynie intensywny sygnał od podłoża Si). Jako metodę alternatywną wybrałam pomiar dyfrakcji elektronowej z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Na podstawie obrazów dyfrakcyjnych z wybranego obszaru (ang. *selected area electron diffraction*, SAED) zarejestrowanych dla reprezentatywnych próbek A2 i A2_T wyznaczyłam odległości międzypłaszczyznowe *d* dla najbardziej intensywnych refleksów. Dla próbki po utlenianiu (rys. 13 c) wynoszą one 0,26; 0,24, 0,18, 0,15 i 0,14 nm i mogą być przypisane dla $Cu(OH)_2$ [166]. W przypadku próbki po wygrzewaniu (rys. 13 d) odległości międzypłaszczyznowe wynoszą 0,25; 0,23; 0,19, 0,15; i 0,14 nm i są charakterystyczne dla CuO [166]. Ze względu na niewielkie różnice w literaturowych wartościach odległości międzypłaszczyszczonych CuO i $Cu(OH)_2$, te wyznaczone z obrazów dyfrakcyjnych mogą być obarczone błędem. Nie można więc wykluczyć obecności mieszaniny $Cu(OH)_2$/CuO lub CuO w warstwach przed wygrzewaniem.



Rys. 13. (a-b) Obrazy TEM warstwy A2_T, (c) obraz SAED warstwy A2, (d) obraz SAED warstwy A2_T

W celu zwerfykowania możliwości powstawania $Cu(OH)_2$ w warstwach, rozważałam mechanizmy reakcji zachodzących podczas procesu utleniania. Najprawdopodobniej wzrost struktur oparty jest na znanym zjawisku rozpuszczania miedzi metalicznej w roztworze amoniaku [167,168]. W pierwszym etapie procesu następuje adsorpcja tlenu na powierzchni warstwy oraz utlenienie miedzi, w wyniku czego powstają tlenki miedzi. W kolejnym etapie następuje rozpuszczenie tlenków miedzi i reakcja jonów Cu^+ lub Cu^{2+} z cząsteczkami amoniaku, w efekcie czego powstają aminakompleksy miedzi. Następnie zachodzi reakcja powstałego kompleksu z jonami OH^- i powstają wodorotlenki miedzi. Na rodzaj zachodzących reakcji mogą mieć wpływ czynniki takie jak: dostęp tlenu, czy też stężenie amoniaku. Ogólne reakcje zachodzące przy wystarczającym stężeniu amoniaku i dostępie tlenu można zapisać za pomocą równań 17 i 18 [168,169].

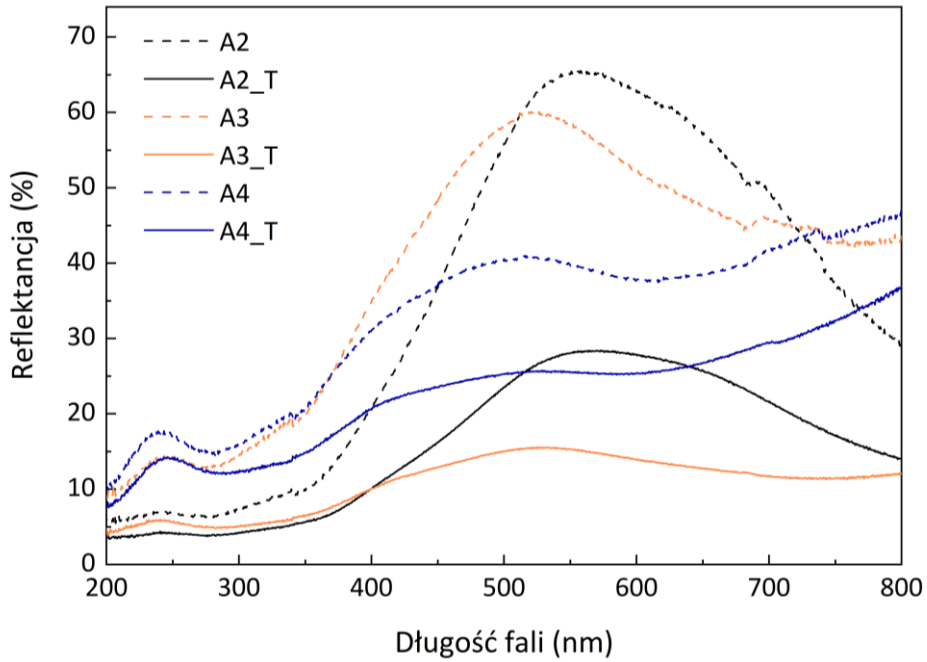
$$Cu + 4NH_3 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \quad (17)$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 + 4NH_3 \quad (18)$$

Wpływ dostępu tlenu na skład chemiczny warstw został zbadany w naszej grupie badawczej i opisany w pracy [170]. Proces ulteniania przeprowadzano przez 48 godzin w 0,033 M wodnym roztworze amoniaku stosując dwa rodzaje układów: zamknięty i częściowo zamknięty. W układzie zamkniętym zlewka o objętości 50 ml, zawierająca warstwę miedzi oraz roztwór amoniaku, została całkowicie zakryta parafilmem. Natomiast w układzie częściowo zamkniętym zlewka była uszczelniona parafilmem, w którym igłą wykonano dziesięć otworów. Powstałe struktury charakteryzowały się rozmiarem w skali mikro, dzięki czemu udało się zarejestrować dyfraktogramy proszkowe. Wyniki wykazały, że próbki stanowiły mieszaninę trzech faz krystalicznych — CuO, $Cu(OH)_2$ i Cu. Na dyfraktogramach warstw otrzymanych w układzie szczelnie zamkniętym największą intensywność wykazywały refleksy od CuO, natomiast dla warstw utlenianych w układzie częściowo zamkniętym intensywność refleksów od $Cu(OH)_2$ i CuO była zbliżona. Wartość pH roztworu po utlenianiu w układzie szczelnym wynosiła 9–10 jednostek, podczas gdy w układzie częściowo zamkniętym osiągała 10,5–11. Najprawdopodobniej, większa dostępność tlenu sprzyjała przyspieszeniu reakcji, a wzrost stężenia jonów OH^- doprowadził do powstania wodorotlenku miedzi. W układzie szczelnie zamkniętym CuO powstały na powierzchni warstwy mógł nie ulec dalszej przemianie do wodorotlenku, ze względu na ograniczony dostęp tlenu. W zależności od warunków procesu obserwowano także różnice w morfologii otrzymywanych warstw. Analiza PXRD warstw po procesie wygrzewania w 180 °C potwierdziła obecność wyłącznie CuO [170]. W badaniach opisanych w niniejszej pracy zastosowałam system częściowo zamknięty. W przypadku 0,033 M roztworu amoniaku wartość pH po utlenianiu przez 3 godziny spadała z 11,0 do 10,7,

a w przypadku 0,066 M roztworu z 11,2 do 10,8. Wraz z upływem czasu, pH malało — po 12 godzinach spadało do 10,2 w 0,033 M roztworze i do 10,3 w 0,066 M roztworze. Wynikało to prawdopodobnie z wytrącania $Cu(OH)_2$, które prowadziło do stopniowego zużywania jonów OH^-, skutkując obniżeniem pH roztworu. Na podstawie wyników SAED, danych literaturowych i oceny wizualnej warstw (niebieska barwa) można stwierdzić, że po procesie utleniania warstwy składały się prawdopodobnie z $Cu(OH)_2$ lub $Cu(OH)_2$/CuO.

W następnym kroku zbadałam właściwości optyczne otrzymanych warstw za pomocą spektrokospii rozproszonego odbicia (DRS) w zakresie UV-Vis. Na rysunku 14 przedstawiłam widma reflektancji warstw o najbardziej jednorodnym pokryciu (A2, A3, A4) przed i po wygrzewaniu. Można zaobserwować, że w zakresie 380–800 nm próbki odbijają światło, natomiast od 250 do 380 nm zachodzi absorpcja promieniowania, charakterystyczna w tym zakresie dla tlenku miedzi(II). Próbki przed wygrzewaniem charakteryzują się wyższą reflektancją niż próbki po wygrzewaniu, co wskazuje na ich większą zdolność odbijania światła. Dla próbki A2 reflektancja w maksimum (560 nm) spada z 65% przed wygrzewaniem do 28% po wygrzewaniu. Dla próbki A3 reflektancja w maksimum (520 nm) wynosi 60%, a dla próbki A3_T równa się 15,5%. Natomiast dla próbki A4 reflektancja spada z 41% (przy 516 nm) do 26% po procesie wygrzewania. Różne położenia maksimum reflektancji obserwowane na widmach serii próbek mogą wynikać z topografii i grubości warstw, upakowania nanodrutów, czy też ze składu chemicznego warstw [171,172]. Maksimum reflektancji warstwy A2 jest przesunięte w stosunku do maksimum próbek A3 i A4. Może to być związane z występowaniem struktur pionowo ułożonych względem powierzchni warstw dla próbki A2 (rys. 11a-c).



Rys. 14. Widma reflektancji warstw A2, A3 i A4 przed i po wygrzewaniu

Na podstawie zarejestrowanych widm reflektancji wyznaczyłam przerwę energetyczną wytworzonych warstw. Skorzystałam z zależności Tauc'a opisanej równaniem 19:

$$(\alpha \cdot h\upsilon)^{1/\gamma} = B(h\upsilon - E_g) \tag{19}$$

gdzie: α - współczynnik absorpcji, h - stała Plancka, υ - częstotliwość światła, E_g - szerokość przerwy energetycznej, a B - stała absorpcji. Współczynnik γ zależy rodzaju przejść międzypasmowych i wynosi ½ dla przejść prostych oraz 2 dla skośnych. Współczynnik absorpcji α jest proporcjonalny do funkcji Kubelki-Munka opisanej równaniem 20:

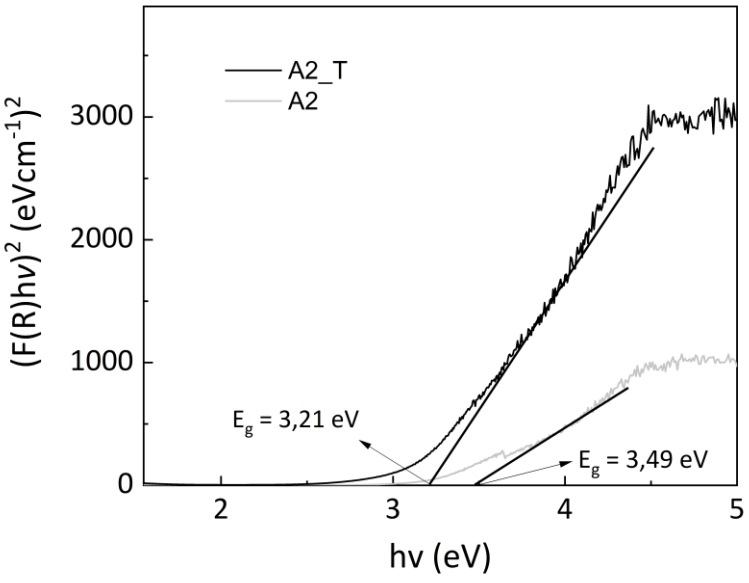
$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{20}$$

gdzie: R - reflektancja, K - współczynnik absorpcji, S - współczynnik rozproszenia.

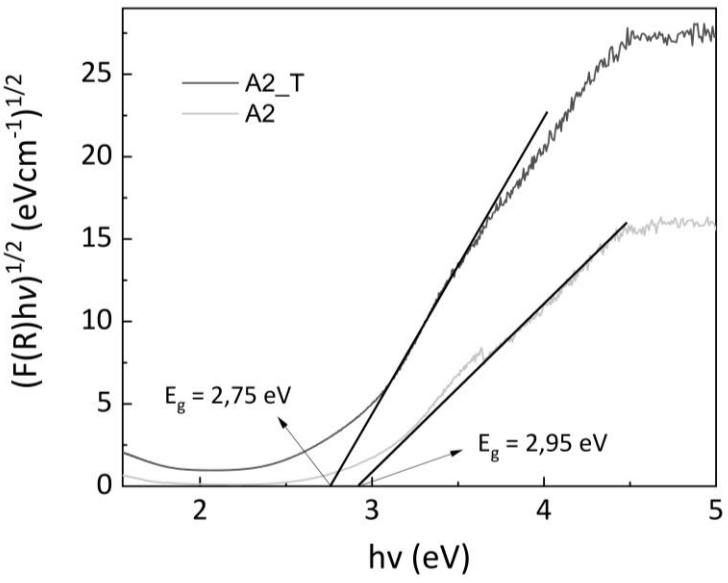
Równanie Tauc'a można przekształcić zastępując współczynnik α funkcją Kubelki-Munka:

$$(F(R) \cdot h\upsilon)^{1/\gamma} = B(h\upsilon - E_g) \tag{21}$$

Korzystając z danych reflektancji i długości fali sporządziłam wykres zależności $(F(R) \cdot h\upsilon)^{1/\gamma}$ od energii. W celu wyznaczenia przerwy energetycznej dokonałam ekstrapolacji liniowej części tej zależności w kierunku osi x (punkt przecięcia stycznej z osią odciętych definiuje wartość E_g). Na rysunkach 15 i 16 przedstawiłam przykładowe wykresy Tauc'a dla prostych i skośnych przejść międzypasmowych dla próbek A2 i A2_T, wraz z wyznaczonymi szerokościami przerwy energetycznej. Dla próbek A3, A3_T, A4 i A4_T wartości E_g przedstawiłam w zbiorczej tabeli 7.



Rys. 15. Wykresy Tauc'a dla prostych przejść międzypasmowych dla próbek A2 i A2_T oraz wyznaczone wartości przerwy energetycznej



Rys. 16. Wykresy Tauc'a dla skośnych przejść międzypasmowych dla próbek A2 i A2_T oraz wyznaczone wartości przerwy energetycznej

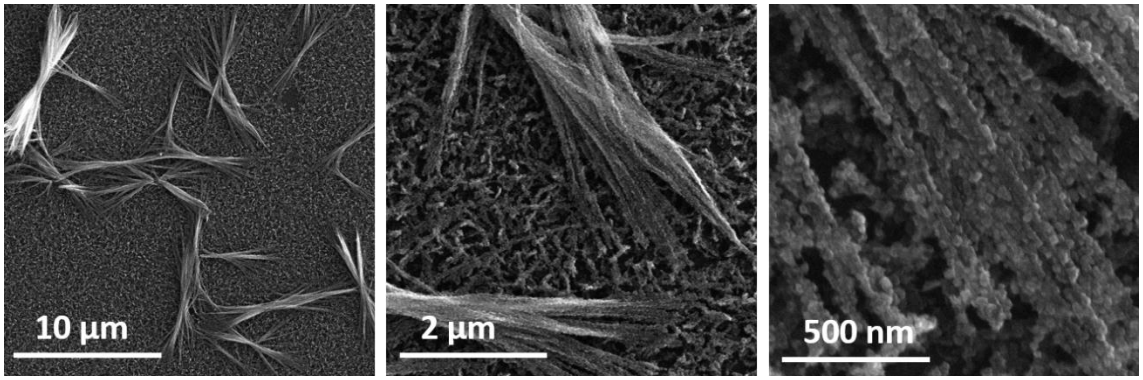
Tabela 7. Wartości przerwy energetycznej prostej i skośnej (eV) dla próbek A2, A3, A4 przed i po wygrzewaniu

przerwa energetyczna	próbka					
	A2	**A2_T**	**A3**	**A3_T**	**A4**	**A4_T**
prosta	3,49	3,21	3,40	3,12	3,38	3,08
skośna	2,95	2,75	2,93	2,63	2,85	2,60

Dane w tabeli 7 wskazują, że przerwa energetyczna maleje dla próbek wygrzewanych, co wskazuje na rozkład wodorotlenku miedzi do tlenku po procesie wygrzewania. Wartości przerwy energetycznej dla CuO, podawane w literaturze, mieszczą się w zakresie 1,2–3,5 eV i zależą od rozmiaru i morfologii badanych struktur. W przypadku nanodrutów CuO szerokości prostej przerwy energetycznej wyznaczone eksperymentalnie przez X. Zhao i wsp. [173] oraz Y. Li i wsp. [174] wynosiły odpowiednio 3,35 eV i 2,32 eV. Literaturowe wartości przerwy energetycznej dla $Cu(OH)_2$ są zazwyczaj wyższe niż dla CuO [174,175]. Przykładowo, G. Pathiraja i wsp. [174] zsyntezowali nanodruty $Cu(OH)_2$, które następnie poddali obróbce termicznej otrzymując CuO, a wyznaczone przerwy energetyczne wyniosły odpowiednio 1,51 eV i 1,10 eV.

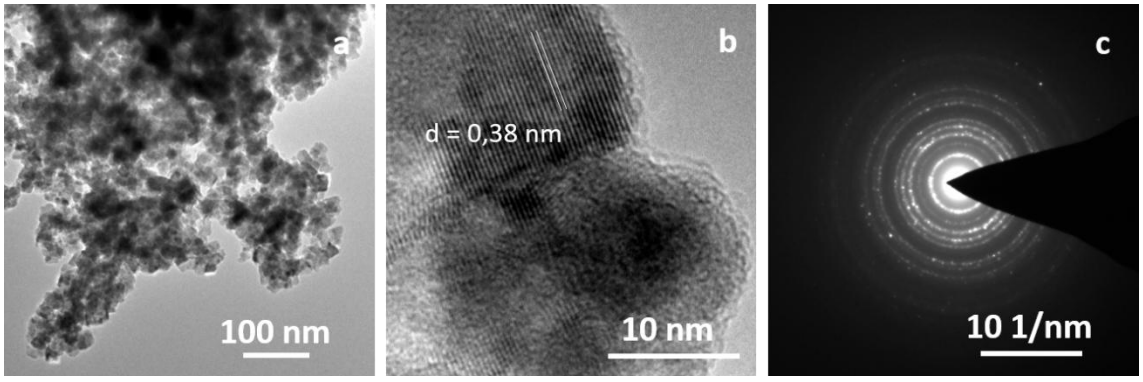
Wybrane próbki po wygrzaniu (A1_T, A2_T, A3_T) zostały poddane procesowi amonolizy. Do nazw próbek po wygrzewaniu w amoniaku dodałam końcówkę „_N", np. A2_N itd. Analiza SEM wykazała, że morfologia badanych warstw była analogiczna, dlatego na rysunku 17 przedstawiłam tylko obrazy zrejestrowane dla próbki A2_N.

Pierwotna morfologia warstwy po procesie amonolizy uległa zmianie w niewielkim stopniu. Zaobserwowałam jednak, że zarówno mniejsze jak i większe struktury tworzące warstwę po reakcji z gazowym amoniakiem złożone są z nanowymiarowych krystalitów.



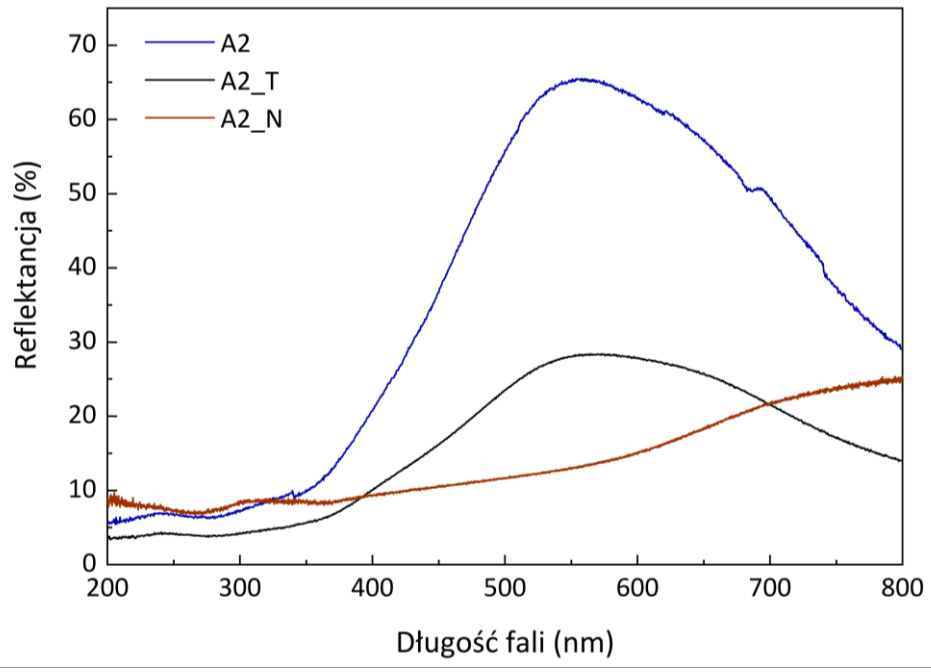
Rys. 17. Obrazy SEM warstwy A2_N

Dla próbki A2_N zarejestrowano obrazy TEM i SAED, aby dokładniej zbadać morfologię warstw oraz określić ich skład chemiczny, Analiza obrazów TEM potwierdziła uformowanie nanokryształów przypominających sześciany o rozmiarach poniżej 30 nm (rys. 18a). Analizując linie widoczne na rysunku 18b, odpowiadające płaszczyznom atomowym, określiłam odległość międzypłaszczyznową *d*, która wyniosła 0,38 nm i odpowiada płaszczyznie sieciowej (100) azotku miedzi. Odległości międzypłaszczyznowe wyznaczone z obrazu SAED dla najbardziej intensywnych refleksów wynoszą: 0,38; 0,27; 0,22; 0,19; 0,17; 0,13; 0,11 nm (rys. 18 c) i odpowiadają płaszczyznom sieciowym (100), (110), (111), (200), (210), (220), (222) Cu_3N.



Rys. 18. (a-b) Obrazy TEM warstwy A2_N, (c) obraz SAED warstwy A2_N

Następnie zarejestrowałam widmo reflektancji dla tej samej próbki, które przedstawiłam na rysunku 19 (dla porównania zamieściłam widma próbek A2 i A2_T). Do długości fali ok. 500 nm reflektancja próbki A2_N jest prawie na stałym poziomie i nie przekracza 12%. Następnie reflektancja wzrasta do 800 nm osiągając 25%. Według danych literaturowych, widma reflektancji warstw osadzanych na podłożach krzemowych mogą różnić się od widm czystego materiału (reflektancja może być znacznie niższa na podłożach Si) [176].



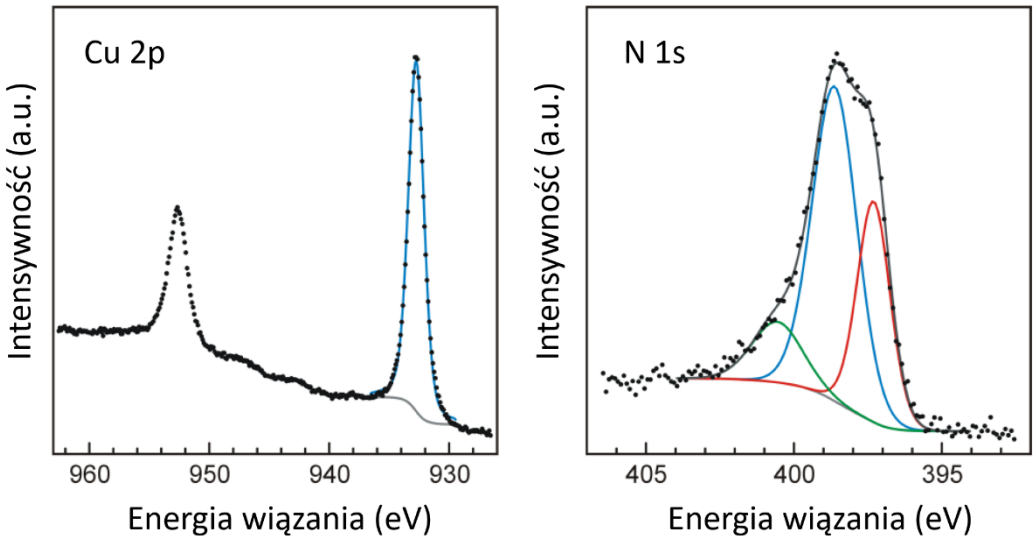
Rys. 19. Widma reflektancji warstw A2 po utlenianiu, po wygrzewaniu (A2_T) i po amonolizie (A2_N)

Wyznaczona szerokość przerwy energetycznej prostej wyniosła 2,58 eV, a skośnej 1,95 eV. Obniżenie wartości E_g o ok. 1 eV w porównaniu do próbki tlenkowej wskazuje na zmianę składu chemicznego warstw w wyniku procesu amonolizy. Wartości literaturowe E_g dla azotku miedzi mieszczą się w zakresie 0,8–2,4 eV w zależności od morfologii i rozmiaru Cu_3N oraz użytej metody pomiarowej [7,97]. Nieco większa wartość przerwy energetycznej dla próbki A2_N może wynikać nie tylko z właściwości nanostruktur, ale także parametrów pomiarowych.

Ze względu na stosunkowo duże wielkości przerwy energetycznej warstw uzyskane metodą DRS, E_g badano ponadto metodą spektroskopii elipsometrycznej (SE). Pomiary zostały przeprowadzone przez dr Tomasza Rerka i dr hab. Łukasza Skowrońskiego, prof. PBŚ. Dla próbki tlenkowej (A2_T) prosta przerwa energetyczna wyniosła 2,60 eV, a dla próbki azotkowej (A2_N) 2,00 eV [170]. Wartości E_g wyznaczone metodą elipsometryczną są mniejsze od tych wyznaczonych powyżej metodą DRS. Różnica w wynikach uzyskanych obiema metodami wynika z czynników charakterystycznych dla zastosowanych technik pomiarowych. Technika DRS jest podatna na wpływ topografii warstwy i jej chropowatości, a w przypadku spektroskopii elipsometrycznej dane analizowane są poprzez dopasowanie odpowiedniego modelu optycznego, który uwzględnia wielowarstwową strukturę badanego materiału.

Aby dodatkowo potwierdzić skład chemiczny warstw po procesie amonolizy, dla próbki A2_N zmierzone zostały widma XPS. Na rysunku 20 przedstawiłam zarejestrowane stany

elektronowe Cu 2p i N 1s w skali energii wiązania. Na widmie Cu 2p jest widoczny dublet, charakterystyczny dla orbitali p, d, f, spowodowany rozszczepieniem spinowo-orbitalnym [177]. Dublety na widmach XPS są oznaczane dodatkową liczbą kwantową j opisującą całkowity moment pędu ($j = l + s$). W przypadku widm 2p, gdzie $l = 1$, a $s = \pm 1/2$, liczba j będzie wynosić 1/2 lub 3/2. Stosunek powierzchni pików $2p_{1/2}$:$2p_{3/2}$ wynosi około 1:2, co odpowiada 2 elektronom na orbitalu $2p_{1/2}$ i 4 elektronom na orbitalu $2p_{3/2}$. Pik poziomu Cu $2p_{3/2}$ pojawił się przy energii wiązania 932,7 eV, a poziomu Cu $2p_{1/2}$ przy 952,7 eV (Δ=20 eV). Mała szerokość połówkowa (1,55 eV) oraz położenie piku Cu $2p_{3/2}$ są charakterystyczne dla wiązania Cu–N [96]. Brak dodatkowych pików na widmie Cu 2p pozwala wykluczyć obecność w próbce związków miedzi(II). Na widmie N 1s widoczny jest złożony pik dopasowany na trzy pasma składowe. Pik występujący przy energii 397,3 eV jest charakterystyczny dla wiązania azot–metal występującego w azotkach metali i w przypadku azotku miedzi jest przypisywany wiązaniu Cu–N [178]. Piki przy wyższych energiach 398,6 i 400,6 eV mogą pochodzić np. od zaadsorbowanego amoniaku w warstwie [179] lub od wiązań N–C, N–O, N–H utworzonych podczas przechowywania próbki na powietrzu.



Rys. 20. Widma XPS fotoelektronów Cu 2p i N 1s dla próbki A2_N

Podsumowując, można stwierdzić, że na drodze utleniania warstw metalicznej miedzi w roztworze amoniaku udało mi się otrzymać warstwy złożone z $Cu(OH)_2$ lub $Cu(OH)_2$/CuO oraz kontrolować morfologię warstw poprzez zmianę warunków procesu. W wyniku wygrzania warstw w powietrzu, a następnie w gazowym amoniaku otrzymałam warstwy tlenku miedzi(II) oraz azotku miedzi. Na podstawie pomiarów widm reflektancji wyznaczyłam wartości przerwy energetycznej, które dla przejść prostych wyniosły odpowiednio 3,5 eV, 3,2 eV i 2,6 eV dla próbek A2, A2_T i A2_N. Uzyskane wartości są

zgodne z danymi literaturowymi, które potwierdzają spadek wielkości E_g podczas procesów prowadzących od $Cu(OH)_2$, poprzez CuO do Cu_3N. Wielkości przerwy energetycznej wyznaczone metodą DRS są wyższe w odniesieniu do wyznaczonych metodą spektroskopii elipsometrycznej, które wyniosły odpowiednio 2,6 eV i 2,0 eV dla próbek A2_T i A2_N. Najniższa wartość E_g odpowiada próbce azotku miedzi, który został zidentyfikowany także za pomocą analizy XPS.

Ze względu na fakt, że analiza składu chemicznego warstw osadzanych na monokrystalicznym krzemie była utrudniona (PXRD), postanowiłam w następnym etapie pracy zbadać wpływ rodzaju podłoża na uzyskane wyniki. Jako alternatywę dla monokrystalicznego Si zastosowałam podłoże kwarcowe (SiO_2). Ponadto, z uwagi na długi czas utleniania warstw w roztworze amoniaku oraz zachodzące reakcje kompleksowania (a tym samym nie do końca poznany mechanizm reakcji) postanowiłam zmienić roztwór utleniający na mieszaninę nadsiarczanu amonu (APS) i wodorotlenku sodu.

6.2. Otrzymywanie cienkich warstw Cu_3N z zastosowaniem utleniania warstw metalicznej miedzi w roztworze nadsiarczanu amonu

6.2.1. Procedura otrzymywania warstw

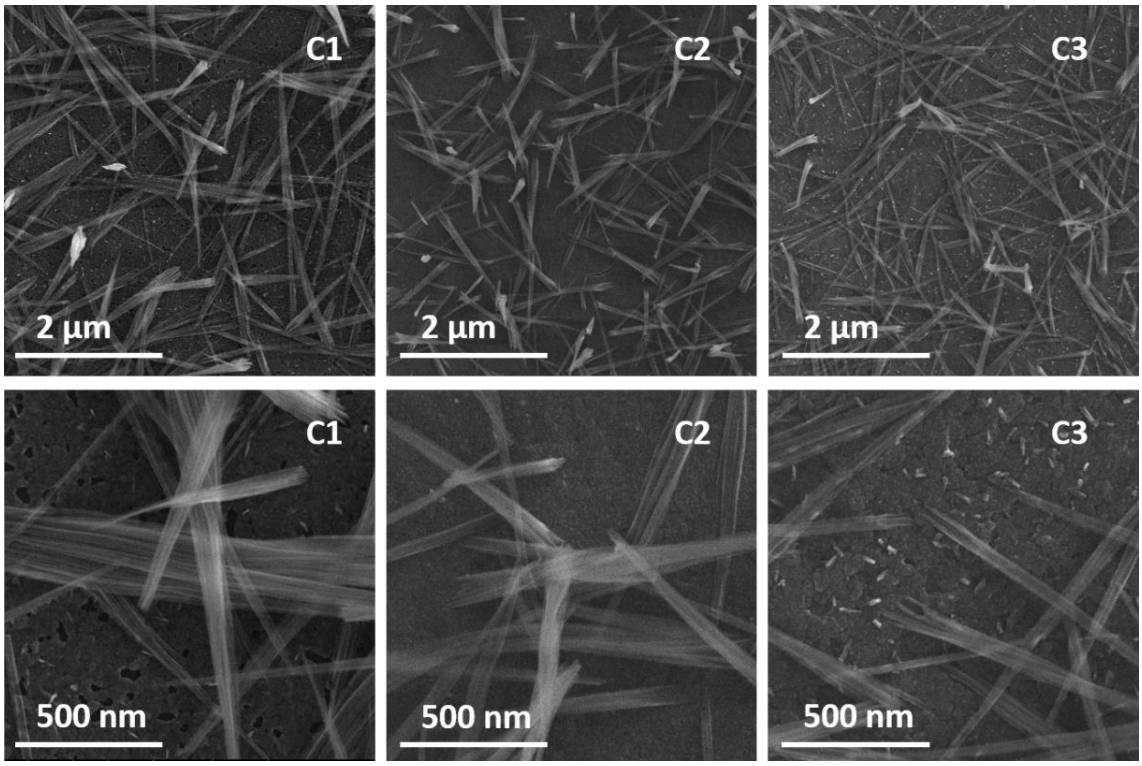
Cienkie warstwy miedzi osadzone na płytkach krzemowych (próbki serii **C**) lub kwarcowych (próbki serii **D**) zanurzałam w 10 ml roztworu APS/NaOH o stężeniu APS od 0,005 mol/dm^3 do 0,0125 mol/dm^3 i stężeniu NaOH od 0,05 mol/dm^3 do 0,25 mol/dm^3 (tabela 8). Proces utleniania z zastosowaniem nadsiarczanu amonu, zachodził znacznie szybciej w porównaniu do procesu utleniania w roztworze amoniaku. W przypadku warstw osadzonych na krzemie stosowałam czas zanurzania od 40 sekund do 2,5 minut, a dłuższy proces skutkował odrywaniem się warstwy od podłoża. Ponadto, zastosowanie stężeń NaOH i APS wyższych od 0,25 mol/dm^3 i 0,0125 mol/dm^3 powodowało dekompozycję warstw. W przypadku warstw osadzanych na podłożu kwarcowym stosowałam czas zanurzania od 40 sekund do 30 minut. Po wyjęciu płytek z roztworu obmywałam je wodą destylowaną i pozostawiałam do wyschnięcia na powietrzu, a następnie wygrzewałam w piecu rurowym w 120 ˚C przez 1 godzinę i w 180 ˚C przez 2 godziny. Tak przygotowane warstwy tlenkowe podgrzewałam do 310 ˚C (5 ˚C/min) w przepływie amoniaku i utrzymywałam w tej temperaturze przez 4 godziny.

Tabela 8. Warunki procesu utleniania warstw miedzi w roztworze NaOH/APS

Próbka	Podłoże	C_{APS} (mol/dm^3)	C_{NaOH} (mol/dm^3)	Czas zanurzania
C1	Si (111)	0,0125	0,25	40 s
C2	Si (111)	0,0050	0,10	40 s
C3	Si (111)	0,0025	0,05	2.5 min
D1	kwarc	0,0050	0,10	40 s
D2	kwarc	0,0025	0,05	10 min
D3	kwarc	0,0025	0,05	20 min
D4	kwarc	0,0025	0,05	30 min

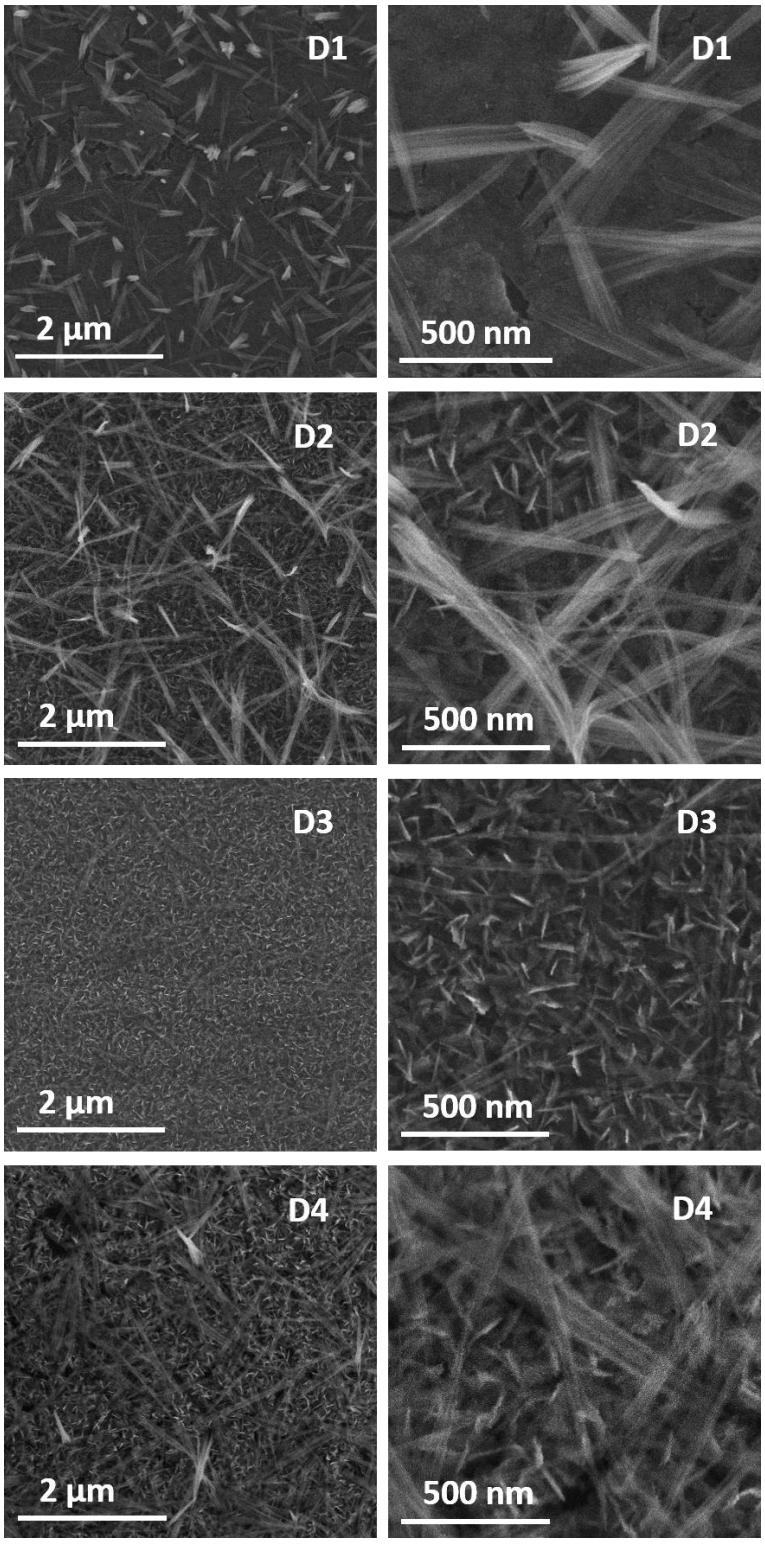
6.2.2. Charakterystyka otrzymanych warstw

Obrazy SEM warstw otrzymanych po procesie utleniania przedstawiłam na rysunkach 17–19. Tak jak w przypadku warstw utlenianych za pomocą amoniaku — proces wygrzewania nie wpływał na kształt struktur. Natomiast czynnikami determinującymi morfologię warstw były stężenie roztworu utleniającego, czas zanurzenia i rodzaj użytego podłoża. Próbki wytwarzane na podłożach krzemowych odrywały się od podłoża, a na ich powierzchni występowały ubytki. Zastosowanie roztworu 0,25 M NaOH i 0,0125 M APS skutkowało wzrostem drutów o długości 1–3 μm i szerokości 50–200 nm (rys. 21, próbka C1). Pod powstałymi strukturami widoczna była także pierwotna, prawdopodobnie nieprzereagowana warstwa, w której występują ubytki. Zmniejszenie stężenia NaOH do 0,1 mol/dm^3 i APS do 0,005 mol/dm^3 spowodowało powstanie struktur o długości 0,3–1,5 μm (rys. 21, próbka C2) oraz zahamowało tworzenie ubytków w warstwie. Natomiast na obrazach warstw utlenianych za pomocą roztworu 0,05 M NaOH i 0,0025 M APS zaobserowałam wzrost dodatkowych struktur o długości poniżej 100 nm wystających ponad powierzchnię pierwotnej warstwy (rys. 21, próbka C3).



Rys. 21. Obrazy SEM warstw C1, C2, C3

Szybka dekompozycja warstw wytwarzanych na podłożach krzemowych skutkowała niecałkowitym pokryciem ich powierzchni powstającymi strukturami. Dlatego postanowiłam sprawdzić, czy proces utleniania będzie zachodził podobnie na podłożach kwarcowych. Na powierzchni warstw utlenianych w roztworze 0,1 M NaOH i 0,005 M APS widoczne są druty o długości 0,2–1 µm i szerokości 50–200 nm, pod którymi można zaobserwować spodnią warstwę z ubytkami (rys. 22, próbka D1). Na warstwach utlenianych w roztworze 0,05 M NaOH i 0,0025 M APS przez 10 minut uformowały się druty o długości 0,8–1,5 µm, a pod nimi także mniejsze struktury pokrywające jednorodnie całą powierzchnię warstwy (rys. 22, próbka D2). Wydłużenie czasu utleniania do 20 minut spowodowało przyrost mniejszych struktur, których długość nie przekracza 150 nm (rys. 22, próbka D3). Kolejne wydłużenie czasu zanurzania do 30 minut skutkowało wzrostem gęstości uformowanych struktur w warstwie oraz zainicjowało występowanie dziur na powierzchni warstwy (rys. 22, próbka D4).



Rys. 22. Obrazy SEM warstw D1, D2, D3, D4

W kolejnym kroku postanowiłam prześledzić mechanizm formowania się nanodrutów w roztworze APS/NaOH. Nadsiarczan amonu ma silne właściwości utleniające, dlatego reakcja zachodzi znacznie szybciej, niż w roztworze amoniaku. W pracy W. Zhanga i wsp. [180] został zaproponowany mechanizm utleniania folii miedzianej w roztworach APS/NaOH o różnym pH. Według autorów w środowisku lekko zasadowym (pH 8–10) nadsiarczan

amonu redukuje się utleniając miedź, a powstające jony Cu^{2+} reagują z jonami OH^- i SO_4^{2-} tworząc osad $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ (równanie 21). Z kolei w środowisku silnie zasadowym (pH 10–14) powstaje $Cu(OH)_2$ (równanie 22). Wodorotlenek miedzi(II) jest stabilny w temperaturze pokojowej i w wodzie, jednak w silnie zasadowych roztworach może ulegać ulegać przemianie do CuO (równania 22-25) [169].

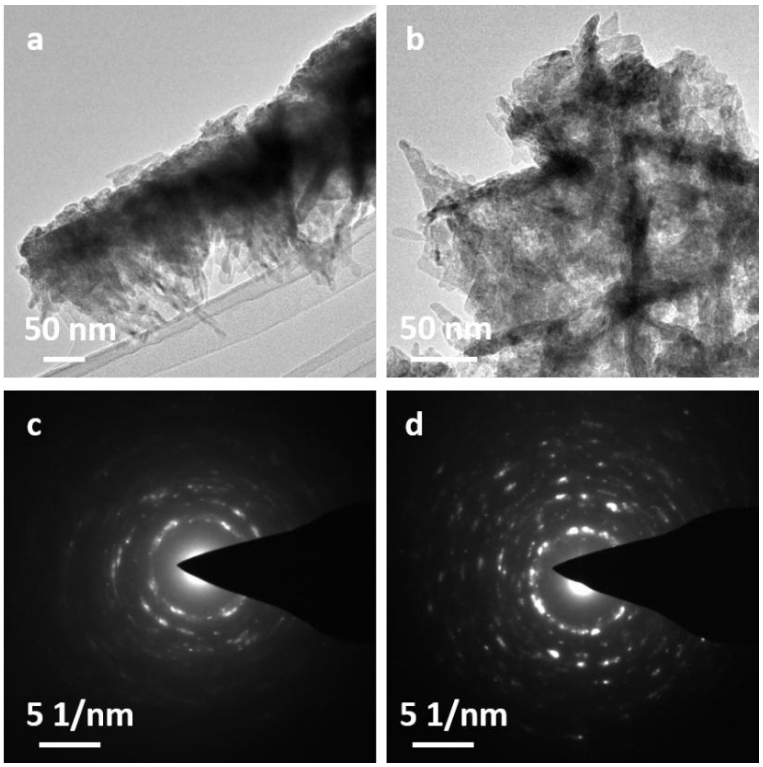
$$4Cu + 14OH^- + 4(NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow Cu_4(SO)_4(OH)_6 + 7{SO_4}^{2-} + 8NH_3 \uparrow + 8H_2O \quad (22)$$

$$Cu^{2+} + 4OH^- + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow Cu(OH)_2 + 2{SO_4}^{2-} + 2NH_3 \uparrow + 2H_2O \quad (23)$$

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Cu(OH_4)^{2-} \quad (24)$$

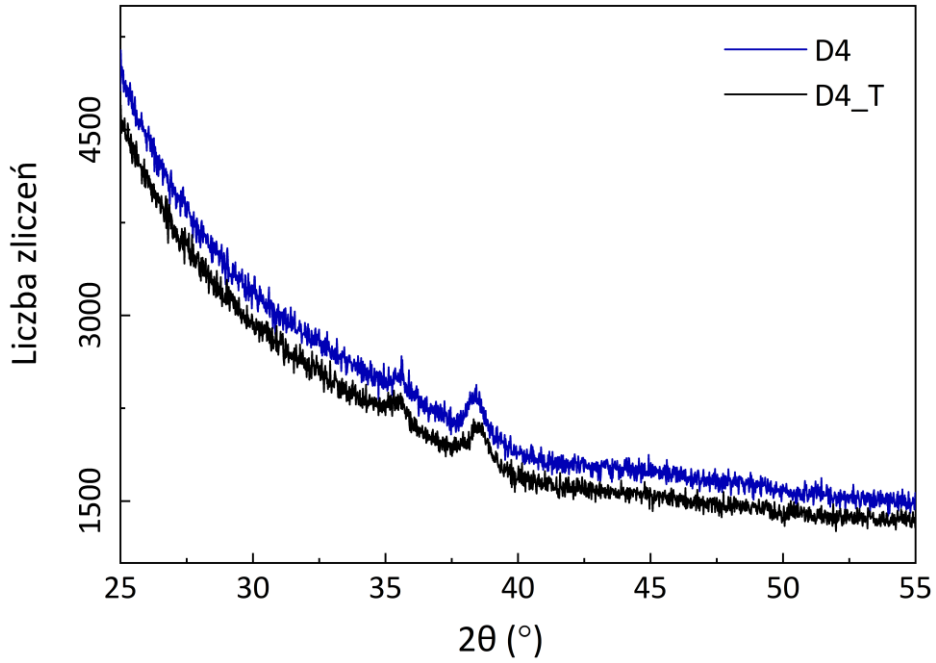
$$Cu(OH_4)^{2-} \rightarrow CuO + 2OH^- + H_2O \quad (25)$$

Zbadałam skład chemiczny wybranych wartsw, aby potwierdzić obecność produktów powstających zgodnie z powyższymi równaniami. Na rysunku 23 przedstawiłam obrazy TEM dla próbki D4_T (rys. 23 a, b), na których widoczne są nanodruty o długości ok. 100 nm i szerokości ok. 15 nm, tworzące dolną warstwę. Na podstawie obrazów dyfrakcyjnych próbek D4 (rys. 23 b) i D4_T (rys. 23 c) wyznaczyłam odległości międzypłaszczyznowe. Tak jak w przypadku warstw utlenianych w roztworze amoniaku, uzyskane wyniki sugerują obecność wodorotlenku miedzi(II) po utlenianiu (*d*: 0,26; 0,24; 0,18; 0,15; 0,14 nm) i tlenku miedzi(II) po wygrzewaniu (*d*: 0,25; 0,23; 0,19; 0,15; 0,14 nm).



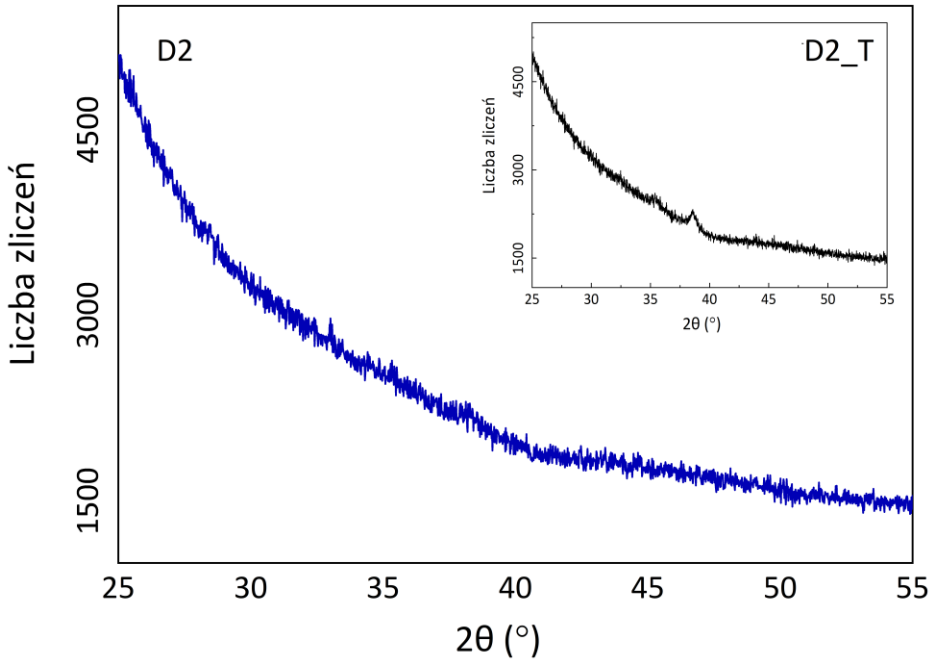
Rys. 23. (a-b) Obrazy TEM warstwy D4_T, (c) obraz SAED warstwy D4, (d) obraz SAED warstwy D4_T

Następnie postanowiłam zbadać próbki metodą PXRD. Ze względu na grubość wastwy i silny sygnał pochodzący od podłoża krzemowego (obserwowany także dla próbek utlenianych w amoniaku), udało się zarejestrować dyfraktogramy tylko dla próbek na podłożu kwarcowym. Na rysunku 24 przedstawiłam dyfraktogramy próbek D4 i D4_T, na których widoczne są dwa refleksy przy 35,56˚ i 38,63˚. Są to dwa najbardziej charakterystyczne refleksy dla tlenku miedzi(II) [181]. Dyfraktogramy dla próbek przed wygrzaniem i po wygrzaniu są takie same, co wskazuje na powstawanie CuO już na etapie zanurzania w roztworze APS/NaOH.



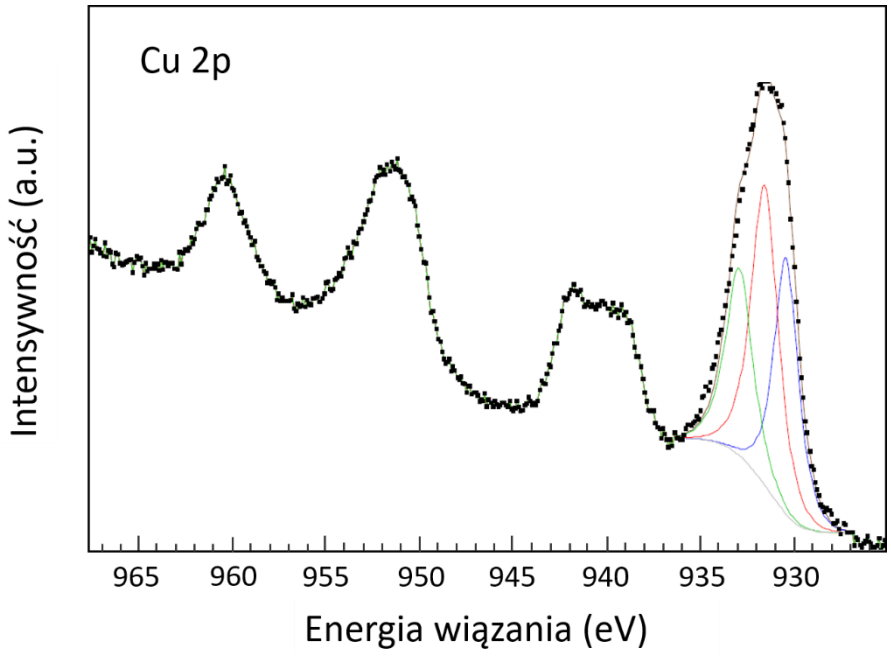
Rys. 24. Dyfraktogramy proszkowe próbek D4 i D4_T

Dyfraktogram warstwy D2_T (rys. 25) jest analogiczny do dyfraktogramów warstw D4 i D4_T. Natomiast dla tej samej próbki przed wygrzewaniem (D2) intensywność refleksów od CuO jest bardzo niska (rys. 25). Jest to wynikiem krótszego czasu utleniania w roztworze (10 min), w porównaniu do próbki D4 (30 min). Po 30 minutach utleniania wodorotlenek miedzi mógł ulec rozkładowi do tlenku miedzi, podczas gdy po 10 minutach procesu ilość powstałego tlenku mogła być niewielka i tym samym nie wykrywalna tą metodą. Ponadto, obrazy SEM wskazują, że warstwa D4 charakteryzuje się największym upakowaniem przestrzennym struktur, co ma pozytywny wpływ na intensywność rejestrowanych refleksów. Dla porównania, dla warstwy D1 przed i po wygrzewaniu (utlenianej w roztworze o wyższym stężeniu przez 40 s) refleksy pochodzące od CuO były na poziomie szumu. Na żadnych z dryfraktogramów nie zaobserwowałam refleksów pochodzących od $Cu(OH)_2$, nie wyklucza to jednak obecności wodorotenku w warstwach. Podsumowując, można stwierzić, że wyniki PXRD potwierdzają obecność tlenku miedzi(II) w próbkach serii D zarówno po procesie utleniania jak i po wygrzewaniu na powietrzu. Na uzyskane wyniki miały wpływ czynniki, takie jak: grubość warstw (skutkująca niskim stosunkiem sygnału do szumu), obecność kwarcowego podłoża oraz krystaliczność.



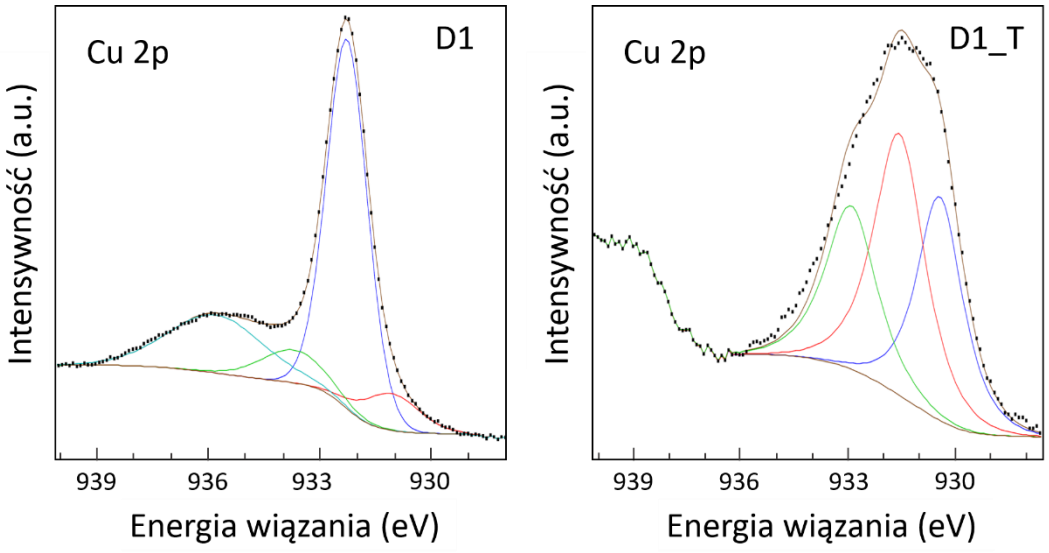
Rys. 25. Dyfraktogramy proszkowe próbek D2 i D2_T

Analizę składu chemicznego warstw przed i po wygrzaniu uzupełniłam pomiarami XPS. Na początku poddałam analizie warstwę D1_T, dla której procentowy skład atomów wynosił: 15,7% Cu, 36,3% O i 48% C. Na widmie Cu 2p (rys. 26) występują piki energii poziomów Cu $2p_{3/2}$ i Cu $2p_{1/2}$ odpowiednio przy 931,5 eV i 951,5 eV (Δ=20 eV). Na widmie obecne są także dodatkowe piki: jeden szeroki przy około 939-942 eV i drugi przy 960,5 eV. Są to piki satelitarne powstające w wyniku wzbudzenia elektronu walencyjnego na wyższy poziom energetyczny poprzez wybijany fotoelektron (w literaturze anglojęzycznej określane terminem *shake-up*) [177,182,183]. Piki te są charakterystyczne dla próbek zawierających miedź(II), która posiada niezapełniony orbital 3d. Nie pojawiają się natomiast na widmach miedzi(I) i miedzi(0), posiadających zapełniony orbital 3d. Główne piki na widmie miedzi(II) odpowiadają stanowi elektronowemu $2p^5 3d^{10}L$ (L oznacza lukę elektronową w atomie liganda powstałą w wyniku przeniesienia elektronu z tlenu do miedzi), natomiast piki satelitarne odpowiadają konfiguracji elektronowej $2p^5 3d^9$ [184]. Obecność pików satelitarnych wskazuje, że warstwa D1_T składa się ze związku lub związków miedzi(II). Natomiast szerokie pasmo Cu $2p_{3/2}$ poddane dekonwolucji na trzy składowe może świadczyć o obecności jonów miedzi(II), miedzi(I) i metalicznej miedzi(0). Widma Cu 2p dla warstw D2_T, D4_T i C3_T były analogiczne do widma Cu 2p warstwy D1_T.



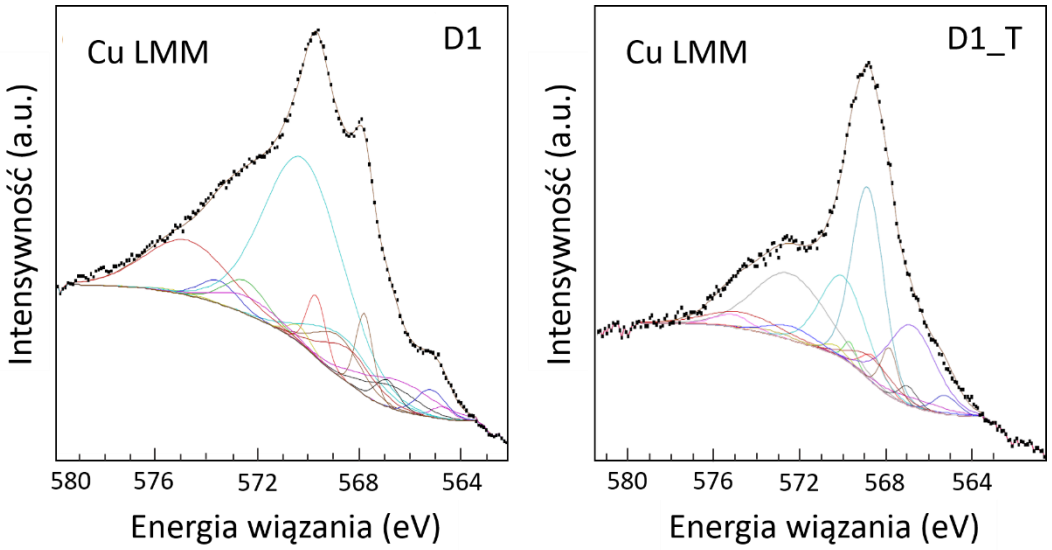
Rys. 26. Widmo XPS fotoelektronów Cu 2p dla próbki D1_T

Sprawdzając, czy proces wygrzewania warstw ma wpływ na ich skład chemiczny, postanowiłam zbadać także warstwę D1 po utlenianiu. Zmierzona zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków w próbce wynosiła: 30.5% Cu, 46.8% O, 22.7% C. Na rysunku 27 przedstawiłam widma Cu $2p_{3/2}$ warstwy D1 i, dla porównania, warstwy D1_T. Dla warstwy po utlenianiu w wyniku dekonwolucji pasma wyodrębniono piki przy 931,1; 932,3; 933,7 i 935,8 eV. Zgodnie z literaturą, pik przy najniższej energii może pochodzić od metalicznej miedzi, kolejny pik o najwyższej intensywności od tlenku miedzi(I), następny pik od tlenku miedzi(II), a pik przy najwyższej energii od wodorotlenku miedzi(II). W przypadku warstwy po wygrzewaniu pik Cu $2p_{3/2}$ po dekonwolucji składa się z trzech pasm przy energiach wiązania 930,4, 931,6 i 932,9 eV, które mogą pochodzić od miedzi metalicznej, tlenku miedzi(I) i tlenku miedzi (II). Brak sygnału przy wyższej energii wiązania charakterystycznego dla $Cu(OH)_2$ oraz wzrost intensywności piku od CuO potwierdzają rozkład wodorotlenku do tlenku miedzi. Można więc stwierdzić, że w po procesie utleniania warstwa składała się głównie z Cu_2O i $Cu(OH)_2$, a po wygrzewaniu z mieszaniny Cu_2O i CuO.



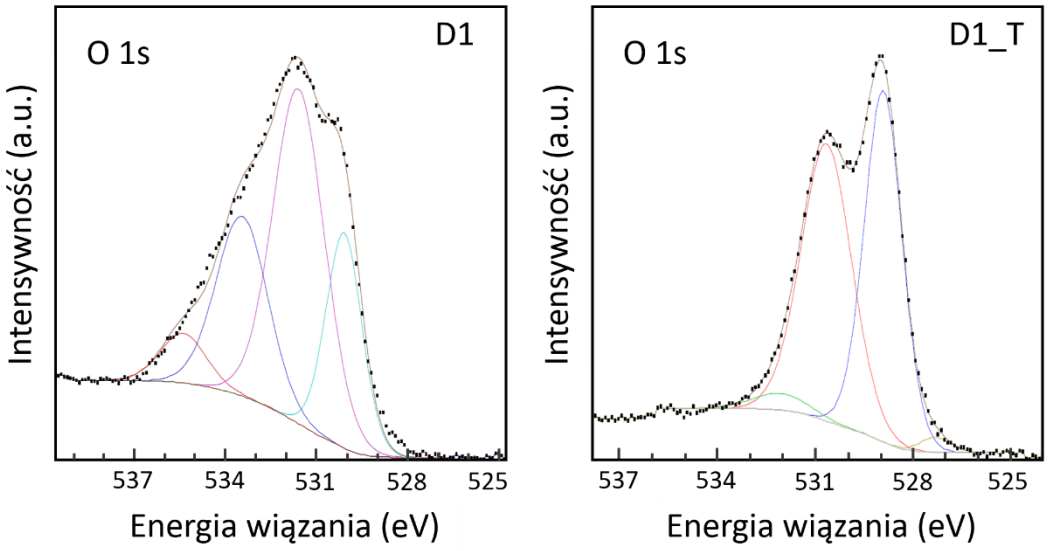
Rys. 27. Widmo XPS fotoelektronów Cu $2p_{3/2}$ dla próbek D1 i D1_T

Chcąc dokładnie określić stopień utlenienia miedzi, warto poddać analizie, oprócz widma Cu 2p, także widmo elektronów Auger'a – Cu LMM. Elektrony Auger'a powstają na skutek przejścia elektronu z wyższej powłoki na miejsce wybitego elektronu, co powoduje uwolnienie energii, która następnie jest przekazywana innemu elektronowi z wyższej powłoki. W efekcie, ten elektron zostaje wybity z atomu (jest elektronem Auger'a) [177]. W przypadku miedzi następuje przejście elektronu z orbitalu powłoki M (3d) na zjonizowany orbital powłoki L ($2p_{3/2}$) i emisja elektronu z tego samego orbitalu M (3d), dlatego pik Augera określa się notacją LMM. Na rysunku 28 przedstawiłam widma Cu LMM dla próbek D1 i D1_T. Po dekonwolucji pików otrzymano szereg pasm wskazujących na występowanie w obu próbkach mieszaniny związków miedzi na 0, I i II stopniu utlenienia. Ze względu na złożoność widm, przypisanie wyodrębnionych pasm konkretnym wiązaniom chemicznym miedzi mogłoby być obarczone dużym błędem. Można jedynie porównać sam kształt pików, który powinien różnić się dla różnych związków miedzi. Kształt widma warstwy D1 jest analogiczny do widma literaturowego $Cu(OH)_2$, a warstwy D1_T podobny do widm literaturowego CuO, przedstawionych w pracy Chawla i wsp. [185].



Rys. 28. Widma elektronów Auger'a Cu LMM dla próbek D1 i D1_T

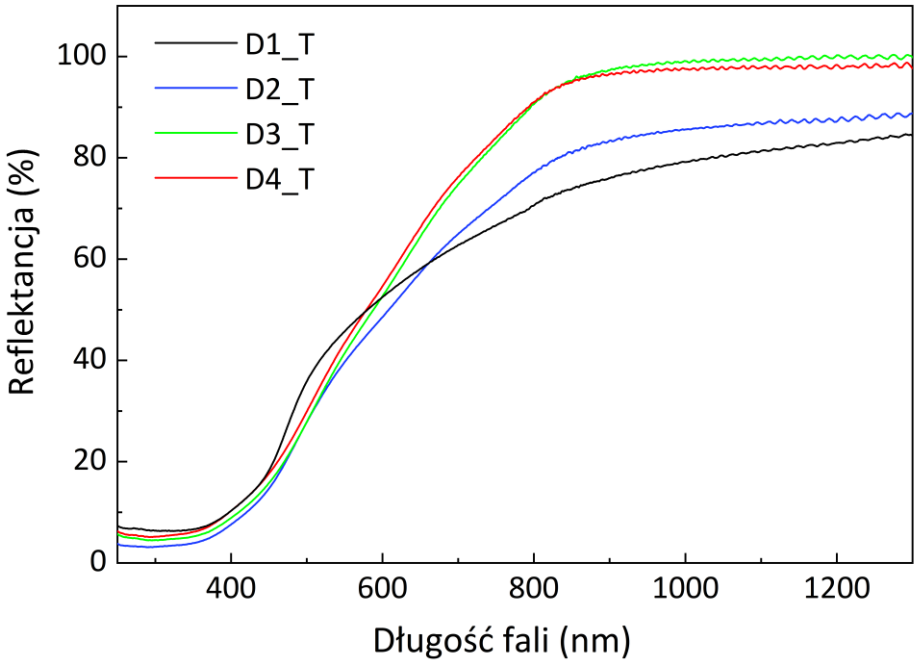
W celu określenia otoczenia chemicznego miedzi, poddałam analizie widma O 1s dla próbek D1 i D1_T (rys. 29). Dla próbki po utlenianiu (D1) wyodrębniono cztery składowe pasma: pik przy 530,1 eV (pik 1) od wiązania atomu tlenu z metalem w CuO lub Cu_2O (dalej CuO_x), pik przy 531,6 eV (pik 2) od $Cu(OH)_2$; piki przy 533,5 i 535,4 eV od zaadsorbowanej wody i tlenku węgla. W pracy Chawla i wsp. [185] także zaobserwowano główny pik dla $Cu(OH)_2$ przy wyższej energii (531,2 eV), a piki dla CuO i Cu_2O przy niższych energiach (odpowiednio 530,1 i 529,6 eV). Dla próbki po wygrzewaniu (D1_T) pik przy 528,9 eV (pik 1) pochodzi od CuO_x, a pik przy 530,6 eV (pik 2) można przypisać grupom OH^-, utworzonym podczas przechowywania próbki (pik ten nie powinien być przypisany $Cu(OH)_2$, ponieważ na widmie Cu 2p nie obserwowano sygnału od $Cu(OH)_2$) [187]. Ostatni pik przy 532 eV pochodzi prawdopodobnie od H_2O lub C=O. Stosunek pola powierzchni piku piku 1 do piku 2 wzrasta z 0,5 po utlenianiu do 0,94 po wygrzewaniu. Potwierdza to rozkład wodorotlenku miedzi(II) do tlenku miedzi(II) w wyniku wygrzewania. Postanowiłam sprawdzić także, czy warunki procesu utleniania mają wpływ na skład chemiczny warstw po wygrzewaniu. Widma O 1s dla próbek D2_T, D4_T były analogiczne do widma próbki D1_T (dlatego nie zawarłam ich w pracy). Warstwy D2_T i D4_T różniły się stosunkiem pola powierzchni piku 1 do piku 2 – dla próbki D2_T (czas utleniania: 10 min) wyniósł on 0,8, a dla próbki D4_T (czas utleniania: 30 min) wzrósł do 1,7. Świadczy to o tym, że wraz ze wzrostem czasu utleniania wzrasta zawartość CuO_x w próbce. Dla porównania, zarejestrowano także widmo XPS dla warstwy na podłożu krzemowym – C3_T. Wynik był analogiczny do wyników dla próbek na podłożu kwarcowym, a stosunek pola powierzchni piku 1 do piku 2 dla próbki C3_T wyniósł 0,8. Świadczy to o tym, że rodzaj podłoża nie wpływa na ostateczny skład chemiczny próbek.



Rys. 29. Widma XPS fotoelektronów O 1s dla próbek D1 i D1_T

Reasumując, poddane analizie widma Cu 2p, Cu LMM oraz O 1s wskazują na to, że przed warstwa D1 przed wygrzewaniem w próbce D1 składała się głównie z wodorotleneku miedzi(II) i tlenku miedzi(I), a po wygrzewaniu wodorotlenek rozłożył się do tlenku miedzi(II). W obu próbkach obecna była także niepereagowana metaliczna miedź. Porównanie widm XPS warstw utlenianych w różnym czasie (10 i 30 min) wykazało, że poprzez dobór warunków procesu utleniania warstw Cu w roztworze APS/NaOH można kontrolować ich skład chemiczny.

Właściwości optyczne otrzymanych warstw zbadałam wykonując analizę DRS. Widma reflektancji zarejestrowałam podczas stażu na Uniwersytecie w Glasgow, tym razem w zakresie UV-Vis-NIR. Pomiary udało mi się wykonać tylko dla próbek na podłożu kwarcowym, ponieważ próbki na podłożu krzemowym dawały zbyt wysoką reflektancję. Na rysunku 30 przedstawiŁam widma warstw na kwarcu po etapie wygrzewania na powietrzu (próbki D1_T, D2_T, D3_T, D4_T). Tak jak w przypadku warstw utlenianych w amoniaku, w zakresie 250–380 nm zachodzi absorpcja promieniowania i reflektancja jest na poziomie ok. 5%. Od 380 nm do ok. 850 nm reflektancja wzrasta, po czym utrzymuje się na niemal stałym poziomie do 1300 nm. Tak więc, próbki odbijają światło w zakresie widzialnym. Widma warstw utlenianych przez 20 i 30 minut są podobne i charakteryzują się wyższymi wartościami reflektancji (R_{max} ~ 100%) niż widmo warstwy utlenianej przez 10 minut (R_{max} = 89%). Dla warstwy D1_T (utlenianej w roztworze o wyższym stężeniu) reflektancja w maksimum wynosi 85%.



Rys. 30. Widma reflektancji warstw D1_T, D2_T, D3_T, D4_T

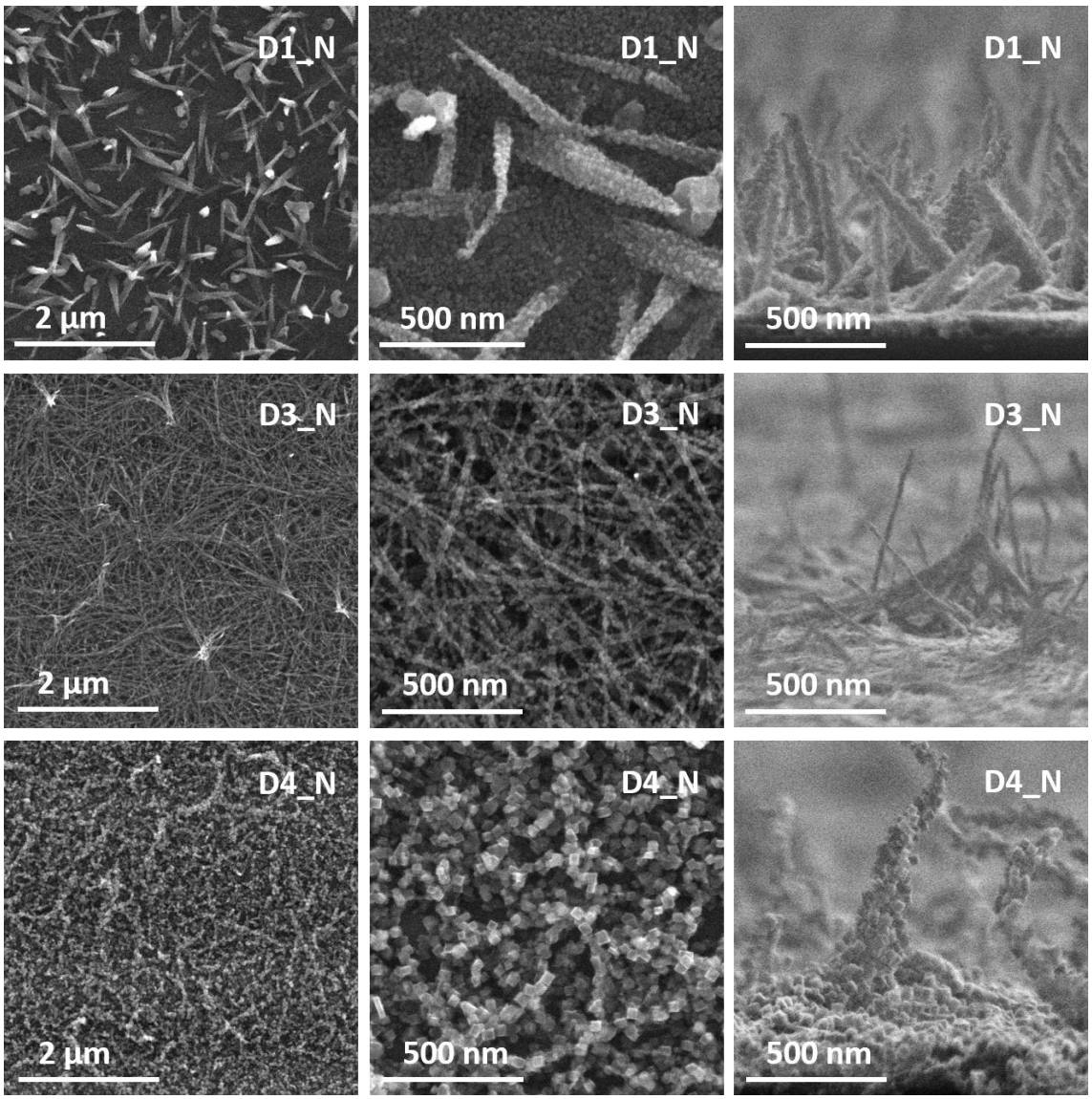
Na podstawie zarejestrowanych widm wyznaczyłam szerokości przerwy energetycznej, przedstawione w tabeli 9. W przypadku próbek D3_T i D4_T wartości prostej i skośnej przerwy energetycznej są takie same, dla próbki D2_T E_g jest nieco wyższa, a dla próbki D1_T niższa. Niewielkie różnice w wynikach E_g mogą być efektem różnego rozmiaru struktur, topografii warstw i składu chemicznego. Uzyskane wartości przerwy energetycznej, tak jak w przypadku warstw utlenianych w amoniaku, są stosunkowo wysokie ale mieszczą się w zakresie danych literaturowych dla CuO.

Tabela 9. Wartości przerwy energetycznej prostej i skośnej (eV) dla próbek D1_T, D2_T, D3_T i D4_T

przerwa energetyczna	próbka			
	D1_T	**D2_T**	**D3_T**	**D4_T**
prosta	2,95	3,10	3,05	3,05
skośna	2,15	2,20	2,10	2,10

W następnym kroku podjęłam analizę warstw po procesie amonolizy. Na rysunku 31 przedstawiłam obrazy SEM warstw na kwarcu po wygrzewaniu w amoniaku (do nazw próbek dodałam końcówkę „_N"). Morfologia warstwy D1_N nie uległa zmianie w porównaniu do warstwy przed amonolizą, ale zaobserwowałam, że nanostruktury składają się mniejszych krystalitów (tak jak w przypadku warstw otrzymywanych poprzez utlenianie w roztworze amoniaku). Na obrazie przekroju warstwy widoczne są nanodruty

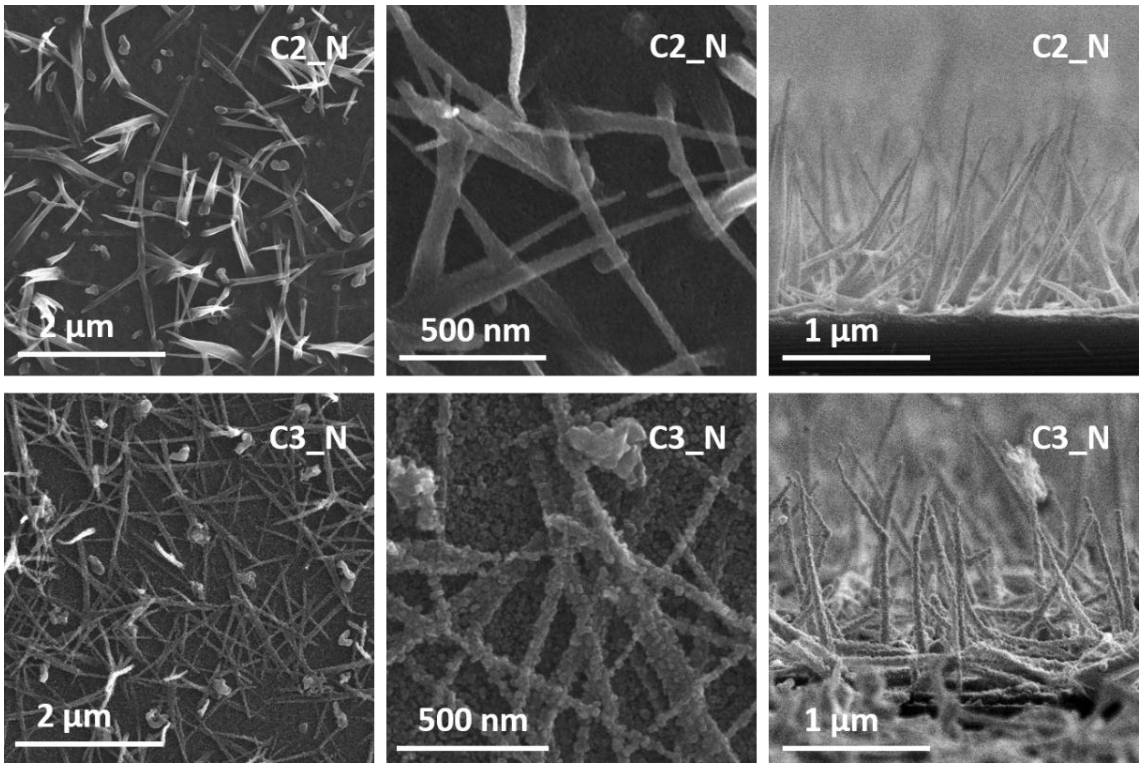
o szerokości 50-80 nm i długości 300-500 nm. Morfologia warstw D2_N i D3_N była podobna, dlatego na rysunku przedstawiłam obrazy tylko dla warstwy D3_N. Igłowate nanostruktury obserwowane na warstwach po wygrzewaniu na powietrzu (rys. 22) zmieniały się po amonolizie w długie i cienkie nanodruty o szerokości ok. 20 nm i długości 300-500 nm, złożone z mniejszych krystalitów. Powierzchnia warstwy D4_N była natomiast całkowicie pokryta nanokrystalitami o kształcie sześcianów i rozmiarze ok. 30 nm, które miejscami tworzyły wystające ponad powierzchnię struktury o długości sięgającej 1 μm i szerokości sięgającej 200 nm.



Rys. 31. Obrazy SEM powierzchni (lewa i środkowa kolumna) i przekrojów (prawa kolumna) warstw D1_N, D3_N, D4_N

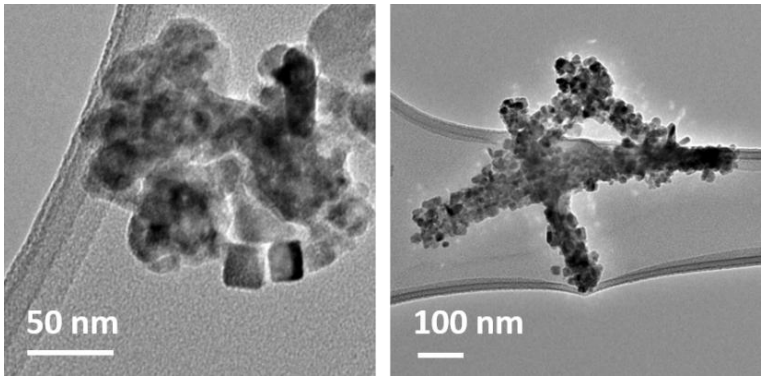
Morfologia warstw na krzemie (rys. 32) nie zmieniła się znacząco po procesie amonolizy. Nanodruty tworzące warstwę C3_N składają się z mniejszych krystalitów, tak jak warstwy na kwarcu, zaś ich długość wynosi 300-600 nm, a szerokość 20-30 nm. Efekt powstawania

krystalitów jest mniej widoczny dla warstwy C2_N (utlenianej w roztworze APS/NaOH o wyższym stężeniu), długość tworzących ją struktur wynosi 0,4–1,2 μm, a szerokość 30–100 nm.



Rys. 32. Obrazy SEM warstw C2_N i C3_N

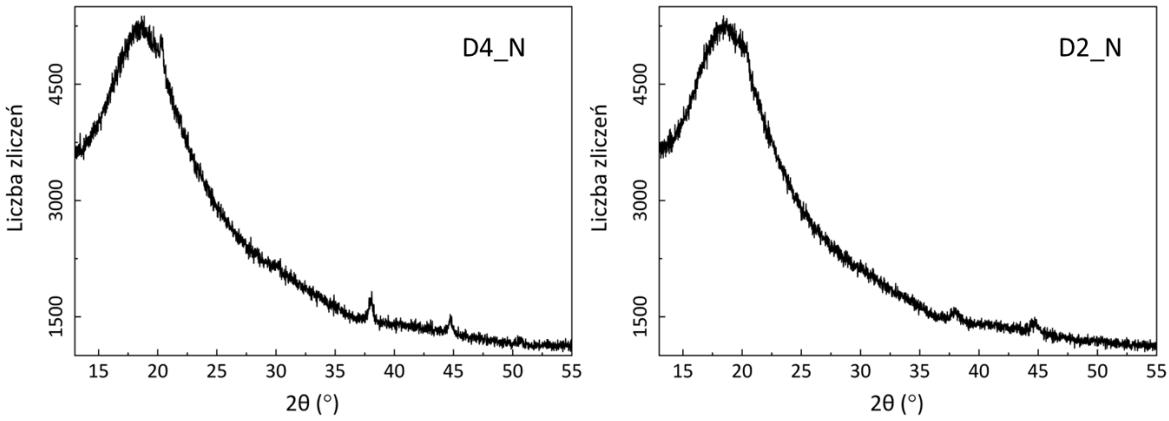
Warstwę D4_N poddano analizie TEM, żeby dokładniej zobrazować powstające po amonolizie nanokrystality. Na obrazach (rys. 33) widoczne są krystality o kształcie przypominającym sześciany i rozmiarach 20–30 nm.



Rys. 33. Obrazy TEM warstwy D4_N

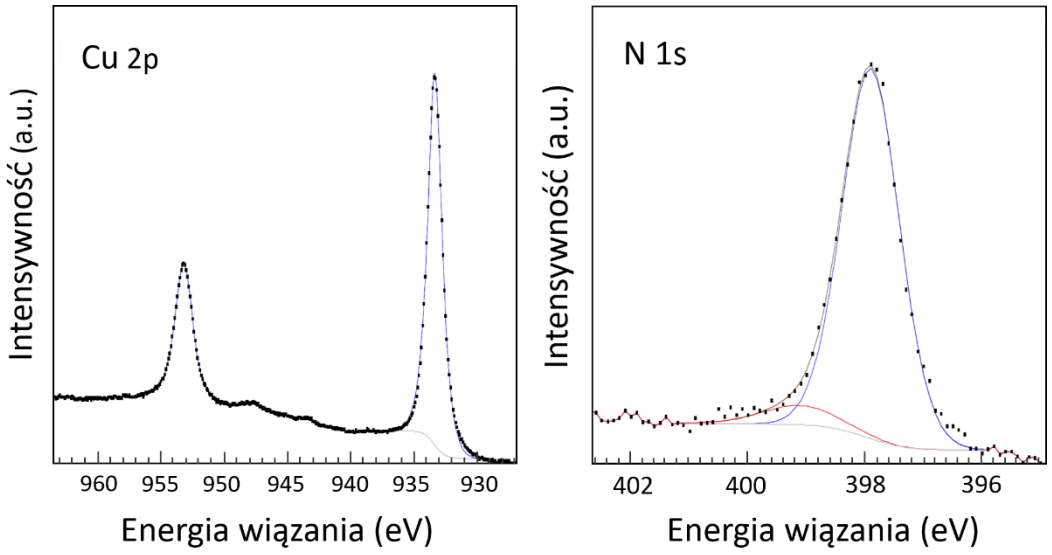
Warstwy na kwarcu po amonolizie (D1_N, D2_N, D4_N) zbadałam metodą PXRD. Na dyfraktogramie próbki D4_N (rys. 34) obecne są refleksy przy 23,30°, 33,23°, 41,05°, 47,71°, 53,62°, charakterystyczne dla azotku miedzi o strukturze typu anty-ReO_3. Na

dyfraktogramie warstwy D2_N (rys. 34) intensywność refleksów jest niższa, co jest spowodowane krótszym czasem utleniania, a tym samym mniejszą gęstością i krystalicznością struktur (analogiczny wynik uzyskano dla próbki D1_N). Przed procesem amonolizy warstwa D4_N także charakteryzowała się najwyższą intensywnością refleksów. Świadczy to o tym, że pierwszy etap syntezy, czyli proces utleniania determinuje nie tylko morfologię nanostruktur, ale także charakter krystaliczny warstw ostatecznego produktu, jakim jest azotek miedzi.



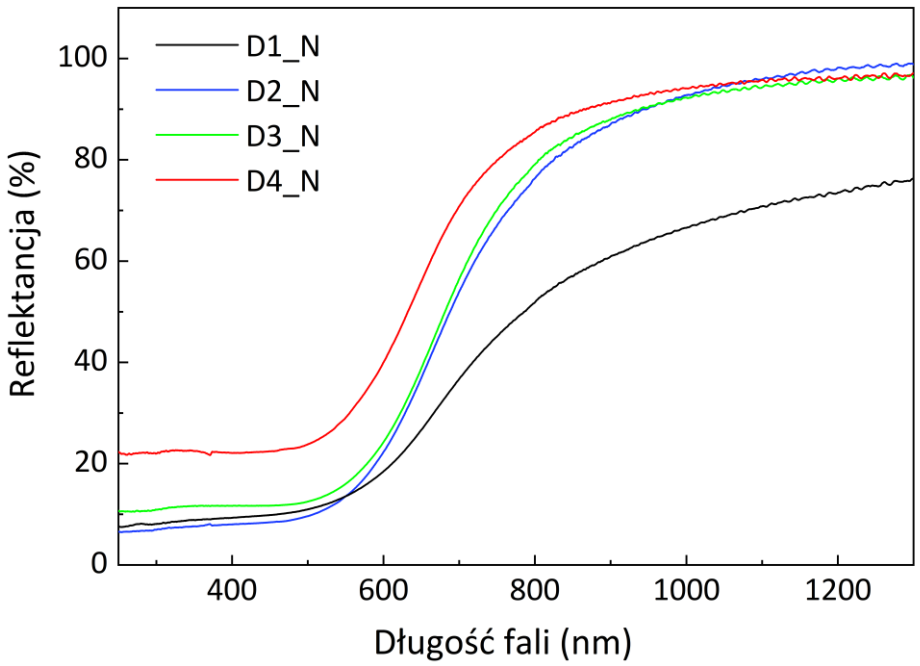
Rys. 34. Dyfraktogramy proszkowe próbek D4_N i D2_N

Analiza XPS warstw azotkowych była utrudniona, ponieważ próbki ulegały ładowaniu i piki ulegały przesunięciu w stronę wyższych energii podczas pomiaru. Pomimo użycia neutralizatora ładunku, widm XPS dla warstwy D4_N nie udało się zarejestrować. Widma Cu 2p warstw, które udało się zbadać (D1_N, D2_N, C2_N i C3_N) były analogiczne, dlatego poniżej przedstawiłam przykładowe widma warstwy D2_N (rys. 35). Na widmie Cu 2p obecne są piki Cu $2p_{3/2}$ i Cu $2p_{1/2}$ przy energiach wiązania 933,3 i 953,3 eV (Δ = 20 eV). Nie występują natomiast intensywne piki satelitarne charakterystyczne dla miedzi(II), co pozwala wykluczyć obecność CuO w próbce. Pik Cu $2p_{3/2}$ jest wąski i nie zawiera dodatkowych składowych, co wskazuje na obecność w próbce wyłącznie azotku miedzi. Energia wiązania, przy której występuje pik Cu $2p_{3/2}$ jest nieco wyższa od energii literaturowych dla wiązania Cu–N, ale wynika to prawdopodobnie z zakłóceń pomiarowych. Niewielkie przesunięcie jest widoczne także na widmie N 1s — pik pochodzący od wiązania Cu–N występuje przy 397,9 eV. Dodatkowy pik o niewielkiej intensywności przy 399,1 eV może pochodzić od zaadsorbowanego amoniaku w warstwie lub wiązań N–C, N–O, N–H utworzonych podczas przechowywania próbki. Stosunek zawartości procentowej atomów miedzi do atomów azotu wynosi 3,4:1 i jest zbliżony do stechiometrycznego Cu_3N. W próbce obecne są także tlen (7,7%) i węgiel (19,5%), zaadsorbowane na powierzchni w wyniku ekspozycji na powietrze przed pomiarem.



Rys. 35. Widma XPS fotoelektronów Cu 2p i N 1s dla próbki D2_N

Na rysunku 36 przedstawiłam widma DRS warstw na kwarcu po amonolizie (próbki D1_N, D2_N, D3_N, D4_N). Zaobserwowana krawędź absorpcji jest przesunięta w stronę dłuższych fal w porównaniu do warstw tlenkowych, zaś absorpcja promieniowania zachodzi w zakresie 250–500 nm. Dla warstw D1_N, D2_N i D3_N reflektancja w tym zakresie wynosi 5–10%, a dla warstwy D4_N 22%. W zakresie 500–1300 nm reflektancja wzrasta i jej maksymalna wartość wynosi 95% dla próbek D2_N, D3_N, D4_N oraz 75% dla próbki D1_N.



Rys. 36. Widma reflektancji warstw D1_N, D2_N, D3_N, D4_N

Szerokości przerwy energetycznej (tab. 10) są niższe w porównaniu do próbek tlenkowych (o ok. 1 eV dla przerwy prostej i ok. 0,5 eV dla przerwy skośnej) i mieszczą się w granicach wartości literaturowych dla azotku miedzi.

Tabela 10. Wartości przerwy energetycznej prostej i skośnej (eV) dla próbek D1_N, D2_N, D3_N i D4_N

przerwa energetyczna	próbka			
	D1_N	**D2_N**	**D3_N**	**D4_N**
prosta	2,05	2,15	2,10	2,10
skośna	1,50	1,70	1,65	1,65

Podsumowując, w wyniku utleniania warstw metalicznej miedzi w roztworze APS/NaOH i następnie ich wygrzewania na powietrzu otrzymałam nanodruty Cu_2O/CuO o różnej morfologii. Poprzez dobór warunków procesu utleniania sterowałam kształtem, rozmiarem i składem chemicznym. Dobrane warunki procesu pozwoliły na rozwinięcie powierzchni materiału z płaskiej warstwy do trójwymiarowych nanostruktur. Można stwierdzić, że dzięki kontroli procesu utleniania opanowałam podstawy nanotechnologicznego procesu wytwarzania substratu tlenkowego na kwarcu. Ze względu na trudności w analizie warstw na podłożu krzemowym, skoncentrowałam się głównie na warstwach o podłożu kwarcowym, które poddałam procesowi amonolizy. Analizy PXRD i XPS jednoznacznie potwierdziły powstanie azotku miedzi po wygrzewaniu w amoniaku. Wszystkie próbki azotkowe charakteryzowały się podobną morfologia do struktur CuO/Cu_2O, ale powstałe formy igłowe nanodrutów zawierały mniejsze krystality (tak jak w przypadku warstw utlenianych w roztworze amoniaku). Efekt tworzenia substruktur nanokrystalitów był najbardziej widoczny dla warstwy D4_N, która była całkowicie pokryta tymi formami o kształcie sześcianów i rozmiarze ok. 30 nm. Dla warstw CuO/Cu_2O i Cu_3N zmierzyłam widma DRS i wyznaczyłam szerokości przerwy energetycznej, które były mniejsze po amonolizie o ok. 1 eV, co jest zgodne z danymi literaturowymi.

Możliwość kontrolowania właściwości warstw poprzez modyfikację ich morfologii otwiera nowe perspektywy dla projektowania nowoczesnych materiałów o zoptymalizowanych parametrach. Otrzymane warstwy CuO/Cu_2O i Cu_3N są obecnie wstępnie badane pod kątem ich potencjalnego zastosowania jako czujników gazów. Badania są wykonywane w ramach współpracy z dr Lidią Mosińską (Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy).

7. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N metodą redukcji w roztworze długołańcuchowych amin

Do syntezy nanostruktur Cu_3N metodą *in-situ* wybrałam metodę reakcji w roztworze z użyciem amin, pełniących rolę reduktora i źródła azotu. Przeprowadziłam szereg reakcji z aminami alifatycznymi i aromatycznymi (oktadecyloamina – ODA, oleiloamina – OAm, heksametylenotetramina, o-fenylenodiamina). Azotek miedzi udało mi się otrzymać jedynie z zastosowaniem pierwszorzędowych amin alifatycznych, tj. ODA i OAm. Zbadałam także wpływ zastosowanego prekursora miedzi na proces otrzymywania Cu_3N, przeprowadzając reakcję z azotanem(V) miedzi(II) – $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ oraz acetyloacetonianem miedzi(II) – $Cu(acac)_2$. Azotek miedzi otrzymałam jedynie z zastosowaniem $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$. Nanostruktury syntezowałam metodą konwencjonalną — w kolbie z użyciem płaszcza grzewczego oraz metodą mikrofalową — z użyciem reaktora mikrofalowego.

7.1. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N metodą konwencjonalną

7.1.1. Opis syntezy

Synteza nanostruktur Cu_3N z użyciem oleiloaminy

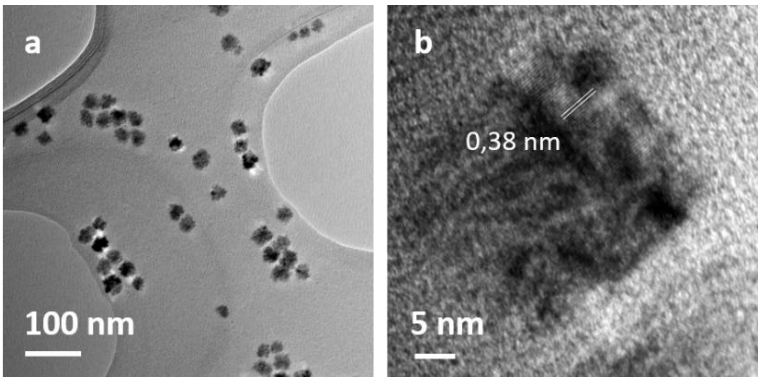
Odważkę $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol) umieściłam w kolbie trójszyjnej o pojemności 50 ml i dodałam OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz 1-oktadeken – ODE (5 ml; 15,6 mmol). Mieszaninę umieściłam w płaszczu grzewczym z mieszadłem magnetycznym pod chłodnicą zwrotną i ogrzewałam do temperatury 150 ˚C, w przepływie argonu, mieszając. Roztwór utrzymywałam w tej temperaturze przez 15 minut w celu odgazowania, a następnie podgrzałam do 240 ˚C i prowadziłam reakcję w tej temperaturze przez 15 minut, mieszając w przepływie argonu. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiłam do ostygnięcia do temperatury pokojowej, dodałam 30 ml etanolu i odwirowałam z prędkością 4000 rpm przez 15 minut. Odwirowany osad zdyspergowałam w n-heksanie (3 ml), dodałam 35 ml etanolu i odwirowałam z prędkością 4000 rpm przez 5 min (czynność powtórzyłam dwa razy). Przemyty produkt zdyspergowałam w chloroformie lub, w celu wykonania analiz w ciele stałym, wysuszyłam na linii próżniowej i przechowywałam w atmosferze argonu.

Synteza nanostruktur Cu_3N z użyciem oleiloaminy i oktadecyloaminy

Odważkę $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (100 mg; 0,41 mmol) umieściłam w kolbie o pojemności 50 ml i dodałam OAm (2,5 ml; 7,6 mmol) oraz ODA (2,5 g; 9,3 mmol) i reakcję syntezy przeprowadziłam w sposób analogiczny do procedury opisanej powyżej.

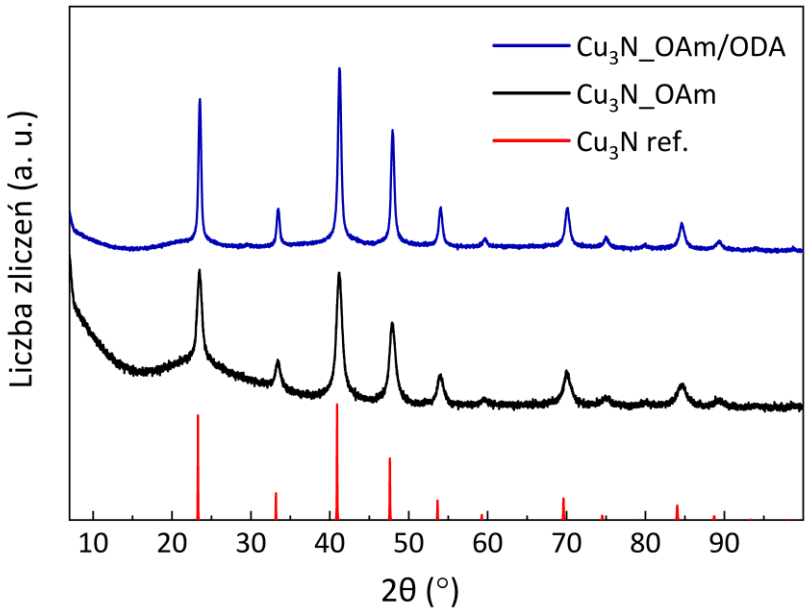
7.1.2. Charakterystyka otrzymanych struktur

Otrzymane produkty zdyspergowane w chloroformie analizowane były techniką TEM. Na obrazach cząstek zsyntezowanych z użyciem OAm (rys. 37a) obserwuje się nanowymiarowe struktury o kształcie sześcianów i średnim wymiarze 27,7 (±5,9) nm. Morfologia struktur syntezowanych z użyciem OAm/ODA była analogiczna, przy czym średni wymiar sześcianu wyniósł 30,0 (±5,4) nm. Odległość międzypłaszczyznowa w obu przypadkach wyniosła 0,38 nm, co odpowiada płaszczyźnie (100) Cu_3N.



Rys. 37. Obrazy TEM nanostruktur Cu_3N zsyntezowanych z użyciem OAm

Strukturę krystaliczną produktów określiłam także metodą PXRD. Na dyfraktogramach (rys. 38) obu próbek pojawiły się refleksy pod kątami odbłysku: 23,46°; 33,45°; 41,20°; 47,86°; 54,07°; 59,69°; 70,08°; 75,04°; 79,90°; 84,66° i 89,43°, pochodzące od płaszczyzn (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310), (311) i (222) występujących w strukturze typu anty-ReO_3 azotku miedzi.



Rys. 38. Dyfraktogramy proszkowe nanostruktur Cu_3N zsyntezowanych z użyciem OAm i ODA oraz dyfraktogram Cu_3N referencyjny (ICSD 167835)

Na podstawie danych dyfrakcyjnych obliczyłam parametry sieci krystalicznej korzystając z prawa Bragga [188], które wyrażone jest wzorem:

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \tag{26}$$

gdzie: , d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, n – rząd odbicia, θ – kąt odbłysku.

Dla każdego z kątów θ_i obliczyłam odległości międzypłaszczyznowe za pomocą wzoru:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2sin\theta} \tag{27}$$

Odległość międzypłaszczyznowa jest zależna od stałych sieci krystalicznej, czyli długości krawędzi komórki elementarnej (*a, b, c*) i wskaźników Millera *(h, k, l)* [188]. Zależność ta jest opisywana równaniami kwadratowymi, które są różne dla różnych układów krystalograficznych. Dla układu regularnego (a=b=c) wzór jest następujący:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \tag{28}$$

Przekształcając powyższe równanie, otrzymuje się wzór na stałą sieci krystalicznej:

$$a = d_{hkl}\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \tag{29}$$

Za pomocą powyższego wzoru wyznaczyłam stałe sieciowe dla każdego z kątów θ_i. Następnie obliczyłam objętość komórki elementarnej, która dla układu regularnego wyrażana jest wzorem:

$$V = a^3 \tag{30}$$

Dla nanostruktur Cu_3N otrzymanych z użyciem OAm stała sieciowa i objętość komórki wyniosły odpowiednio 3,794 (±0,004) Å i 54,60 (±0,15) $Å^3$, a dla nanostruktur otrzymanych z użyciem OAm/ODA 3,790 (±0,006) Å i 54,45 (±0,22) $Å^3$.

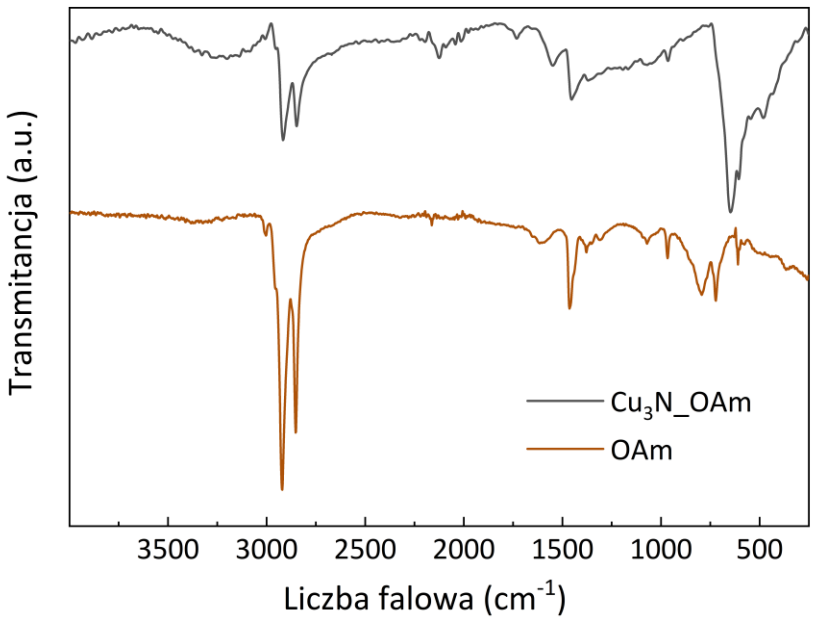
Na podstawie położenia refleksów i ich szerokości połówkowych wyznaczyłam również średni rozmiar krystalitów metodą Scherrer'a, korzystając ze wzoru:

$$\varepsilon = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{31}$$

gdzie: ε – rozmiar krystalitów, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego , β – szerokość połówkowa refleksu, θ – kąt Bragga, K – stała Scherrer'a związana z kształtem krystalitów.

W obliczeniach wykorzystałam stałą Scherrer'a dla szerokości połówkowej K_w, której wielkości w zależności od płaszczyzn sieciowych i kształtu zostały podane w pracy Langforda i wsp. [189] (skorzystałam ze stałych dla krystalitów o kształcie sześcianu). Średni rozmiar krystalitów dla próbki otrzymanej z użyciem oleiloaminy wyniósł 9.2 (±1.0) nm, a dla próbki otrzymywanej z użyciem oktadecyloaminy 15.5 (±2.3) nm. Rozmiar nanostruktur określony na podstawie obrazów TEM jest większy, co wskazuje na ich polikrystaliczny charakter.

Analiza widm IR proszków potwierdziła obecność liganda organicznego związanego na powierzchni nanostruktur. Na rysunku 39 przedstawiłam widmo próbki otrzymanej z użyciem OAm (widmo próbki syntezowanej w OAm/ODA było porównywalne) oraz widmo czystej oleiloaminy. Na widmie nanostruktur nie obserwuje się pasma drgań ωNH_2, które jest obecne na widmie OAm przy 792 cm^{-1}, natomiast pojawia się nowe pasmo przy 2122 cm^{-1} pochodzące od drgań $\nu C{\equiv}N$. Można więc wnioskować, że podczas syntezy amina uległa odwodornieniu i do powierzchni nanostruktur został związany nitryl. Przy 647 cm^{-1} widoczne jest intensywne pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających Cu–N w azotku miedzi. Szczegółowa analiza IR została opisana w kolejnym rozdziale.



Rys. 39. Widma IR nanostruktur Cu_3N zsyntezowanych z użyciem OAm i czystej OAm

Podsumowując powyższe, nanostruktury otrzymywane metodą konwencjonalną z użyciem OAm i OAm/ODA wykazywały podobne właściwości, przy czym te uzyskane w układzie OAm/ODA charakteryzowały się nieco większym rozmiarem. Ze względu na stały stan skupienia ODA (t.t. 52 ˚C), proces oczyszczania wymagał więcej czasu, dlatego w późniejszych badaniach postanowiłam stosować wyłącznie oleiloaminę.

7.2. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N w reaktorze mikrofalowym

7.2.1. Opis syntezy

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol), OAm (5 ml; 15,2 mmol) i ODE (5 ml; 15,6 mmol) umieściłam w kolbie o pojemności 50 ml i ogrzewałam do 110 ˚C, mieszając pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę odgazowywałam w tej temperaturze przez 20 minut, a następnie przeniosłam do fiolki szklanej (35 ml), którą szczelnie zamknęłam nasadką teflonową. Fiolka została umieszczona w reaktorze mikrofalowym, podgrzana do 240 ˚C (moc 300 W) i utrzymywana w tej temperaturze przez 20 minut. Następnie układ został schłodzony do 70 ˚C sprężonym powietrzem. Produkt oczyściłam w taki sam sposób, jak w metodzie konwencjonalnej (rozdział 7.1.1.).

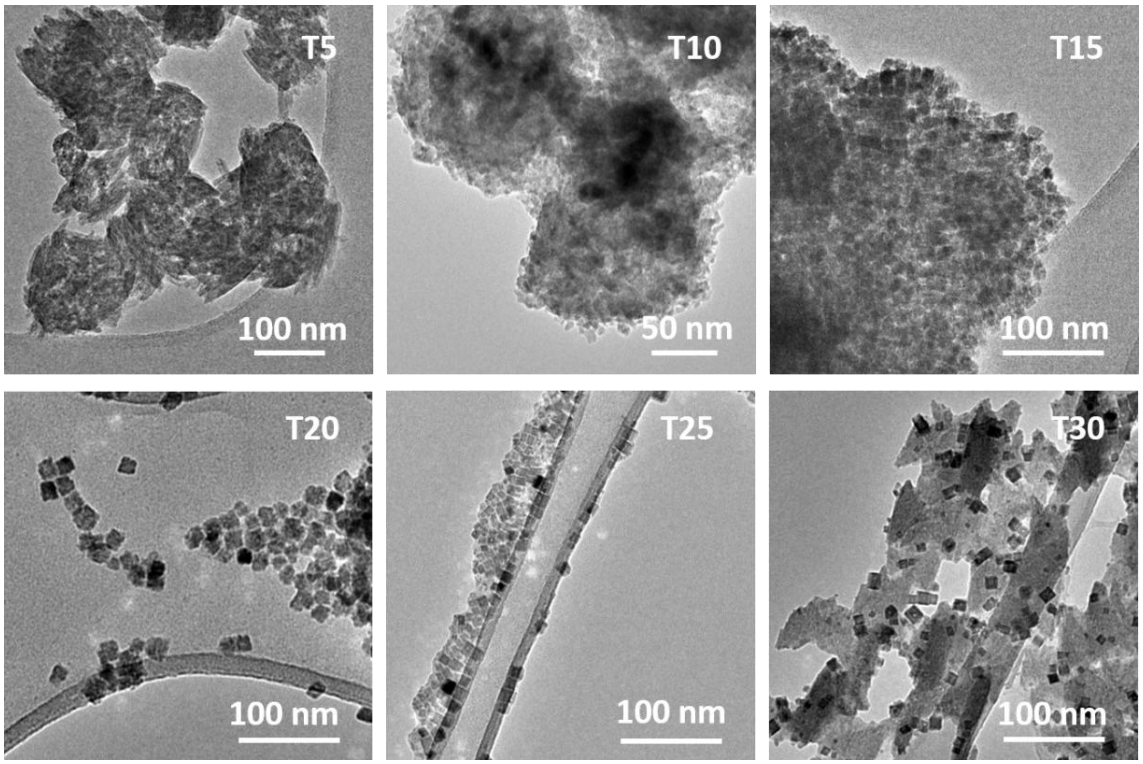
Zbadałam wpływ warunków syntezy: temperatury odgazowania (110, 150 ˚C), czasu reakcji (5, 10, 15, 20, 25 i 30 min) i stężenia prekursora (6 i 12 mg/ml), na morfologię i skład chemiczny otrzymywanego produktu.

7.2.2. Charakterystyka otrzymanych struktur

Na pierwszym etapie reakcji, podczas ogrzewania do 110 ˚C, azotan(V) miedzi(II) rozpuszczał się, tworząc klarowny ciemnoniebieski roztwór kompleksu Cu(II) z oleiloaminą. W wyniku dalszego grzania do 150 ˚C roztwór zmieniał barwę na żółtą, co prawdopodobnie wynikało z utworzenia niestabilnego kompleksu miedzi(I) z oleiloaminą [190]. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór ponownie przyjmował ciemnoniebieską barwę. Na podstawie powyższych obserwacji ustaliłam temperaturę odgazowania na 110 ˚C. W tej temperaturze skutecznie usuwana jest woda z mieszaniny reakcyjnej (ominięcie etapu odgazowania nie pozwalało na otrzymanie azotku miedzi), a jednocześnie powstaje jednorodny i stabilny roztwór, który można przenieść do reaktora mikrofalowego. Ponadto, tak przygotowany roztwór może posłużyć jako roztwór bazowy do przeprowadzenia serii reakcji w reaktorze mikrofalowym.

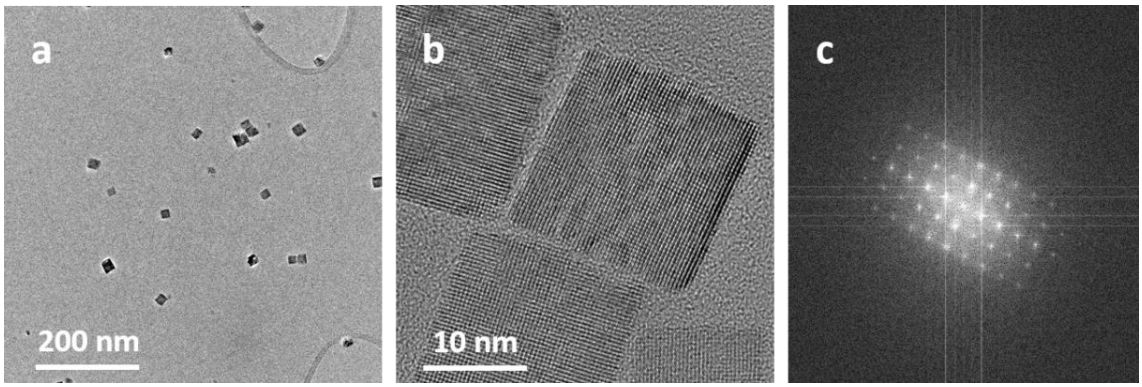
W celu określenia odpowiedniego czasu reakcji prowadzącego do uzyskania Cu_3N, roztwór wyjściowy (5 ml) grzałam w 240 ˚C przez 5, 10, 15, 20, 25 i 30 minut (próbki T5, T`10, T15, T20, T25, T30). Dla każdego otrzymanego produktu zostały zarejestrowane obrazy TEM (rys. 40). Po 5 minutach reakcji powstawały zaglomerowane igły o długości 100–300 nm. Dalsze ogrzewanie przez 10 minut zapoczątkowywało tworzenie się nanostruktur o sześciennym kształcie, wyrastających z tych aglomeratów. Z kolei po 15 minutach zaobserwowałam powstawanie skupisk złożonych z nanosześcianów o rozmiarach od 10 do 20 nm. Po 20 minutach reakcji ukazały się równomiernie zdyspergowane pojedyncze sześcienne nanokryształy o rozmiarze ok. 18 nm. Wydłużenie czasu do 25 minut spowodowało uzyskanie nanosześcianów o mniej jednorodnym

rozmiarze wynoszącym od 10 do 25 nm. Po 30 minutach reakcji pojawiła się faza amorficzna pokrywająca nanokryształy, co mogło być efektem polimeryzacji związków organicznych obecnych w mieszaninie reakcyjnej [191]. Biorąc pod uwagę najbardziej jednorodny kształt i rozmiar nanostruktur obserwowany dla próbki T20 wskazuje, że odpowiedni czas reakcji wynosi 20 minut.



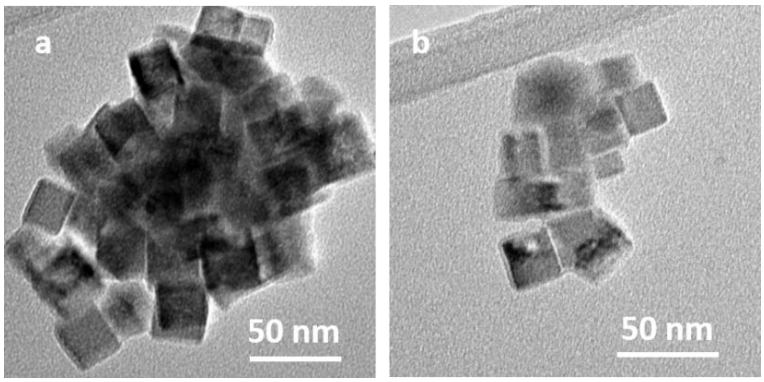
Rys. 40. Obrazy TEM próbek T5, T10, T15, T20, T25 i T30

Dla próbki T20 została wykonana analiza TEM z użyciem mikroskopu Titan3™ G2 60-300 (rys. 41a, b), która potwierdziła, że w wyniku syntezy powstały nanostruktury w formie sześcianów o wyraźnych krawędziach i średniej długości 18,1 (± 2,5) nm. Za pomocą wzoru FFT (szybka transformacja Fouriera, ang. *fast Fourier transform*) wygenerowanego w programie DigitalMicrograph (rys. 41c), zmierzyłam odległości międzypłaszczynowe, które wynoszą odpowiednio 0,38; 0,19 i 0,17 nm i odpowiadają płaszczyznom (100), (200) i (210) w strukturze azotku miedzi.



Rys, 41. (a, b) Obrazy TEM, (c) wzór FFT próbki T20

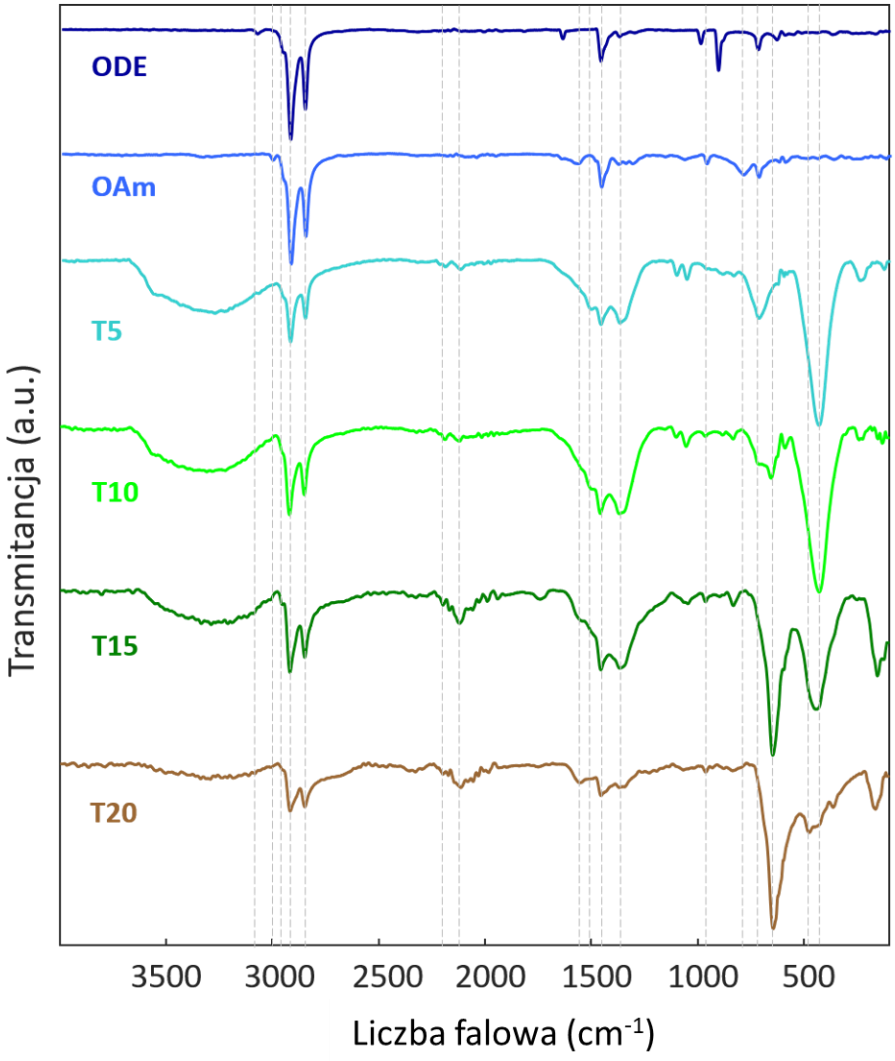
Dla próbki T20 zbadałam również wpływ zwiększenia stężenia prekursora w mieszaninie reakcyjnej na właściwości nanostruktur. Eksperymenty wykazały, że podwojenie stężenia $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ spowodowało niewielką zmianę morfologii nanokryształów przy jednoczesnym zwiększeniu ich rozmiaru do ok. 25 nm (rys. 42a, b).



Rys, 42. (a, b) Obrazy TEM próbki Cu_3N otrzymanej z uzyciem 2 eq $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$

W celu zbadania mechanizmu tworzenia się nanostruktur Cu_3N, zostały zarejestrowane widma IR dla produktów otrzymanych po różnym czasie reakcji oraz, dla porównania, widma oleiloaminy i 1-oktadekenu stosowanych w syntezie (rys. 43). Widma próbek T25 i T30 były analogiczne do widma próbki T20, dlatego nie umieściłam ich na rysunku. Na widmach wszystkich próbek nie zaobserwowano sygnałów charakterystycznych dla ODE (νCH_2: 3077 cm^{-1}, $\nu C{=}C$: 1641 cm^{-1}, ωCH: 992 cm^{-1}, ωCH_2: 908 cm^{-1}) stąd wynika, iż nie jest on wiązany na powierzchni nanokryształów. Brak jest również pasm pochodzących od wiązań N-H w grupie aminowej ($\nu_{as}NH_2$: 3335 cm^{-1}, ν_sNH_2: 3291 cm^{-1}, ωNH_2: 792 cm^{-1}). Ponadto, Sithole i wsp. na podstawie analizy NMR nanocząstek Cu_3N wykluczyli obecność aminy na ich powierzchni. Po 10 minutach reakcji pojawiają się natomiast nowe pasma o niskiej intensywności przy 2191 i 2121 cm^{-1}. Intensywność tych pasm wzrosła po 15 minutach reakcji. Pasma te można przypisać dgraniom rozciągającym wiązania C≡N w alifatycznych nitrylach. Zazwyczaj pasmo wiązania C≡N w nasyconych nitrylach

pojawia się przy 2240 cm^{-1} [192], jednak po utworzeniu wiązania koordynacyjnego C≡N–M zwykle przesuwa się ono w kierunku wyższych lub niższych liczb falowych, w zależności od natury i stopnia utlenienia metalu [193]. Grupa C≡N może wiązać się z jonem lub powierzchnią metalu poprzez wolną parę elektronową na atomie azotu, co powoduje przesunięcie pasma w stronę wyższych liczb falowych, lub poprzez elektrony π wiązania potrójnego, co skutkuje przesunięciem pasma w kierunku niższych liczb falowych. Przykładowo, tetracyjanoetylen chemisorbowany na powierzchni miedzi wykazał na widmie IR pasmo wiązania C≡N przesunięte o ok. 100 cm^{-1} w stronę niższych liczb falowych w stosunku do wolnego tetracyjanoetylenu [194]. Efekt przesunięcia pasma C≡N został zaobserwowany także dla nanocząstek srebra syntezowanych z użyciem OAm (2149–2175 cm^{-1}), co wskazuje, że przekształcenie aminy w nitryl jest wspólną cechą nanocząstek koloidalnych otrzymywanych w środowisku amin długołańcuchowych [195].



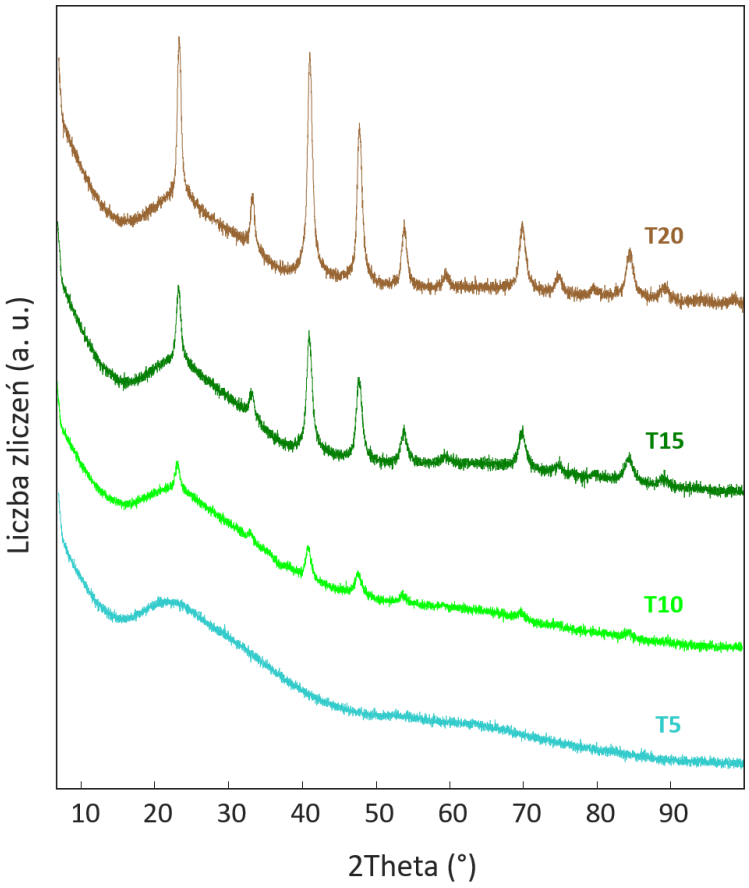
Rys. 43. Widma IR oktadekenu, oleiloaminy i produktów syntezy T5, T10, T15, T20

Na widmach zaobserwowałam także nowe sygnały w zakresie 1300–1800 cm^{-1}. Pasmo przy 1460 cm^{-1} pochodzi od drgań deformacyjnych grup metylenowych w łańcuchu alifatycznym. Pasmo przy 1370 cm^{-1} pochodzi od drgań deformacyjnych grupy metylowej. Na widmie próbki T15 pasmo o niskiej intensywności przy 1740 cm^{-1} może być związane z drganiami rozciągającymi C=O grupy karboksylowej. Kolejne pasmo przy 1550 cm^{-1} może pochodzić od asymetrycznych drgnań rozciągających zdeprotonowanej grupy karboksylowej – $\nu_{as}(COO^-)$ [196]. Natomiast sygnał od symetrycznych drgań rozciągających karboksylanu – $\nu_s(COO^-)$ jest prawdopodbnie przesłonięty przez pasmo δCH_2 lub δCH_3. Dla próbki T20 pasmo $\nu(C=O)$ zanika, a intensywność $\nu_{as}(COO^-)$ znacząco wzrasta, co wskazuje koordynację grupy karboksylanowej do powierzchni Cu_3N.

W zakresie liczb falowych 400-700 cm^{-1} występują pasma pochodzące od drgań wiązań miedzi z azotem lub tlenem. Pasmo przy 654 cm^{-1}, widoczne na widmie próbki T10, pochodzi od drgań rozciągających wiązań Cu–N w azotku miedzi, a jego intensywność znacznie wzrasta dla próbki T20. Intensywne pasmo przy 430 cm^{-1} widoczne na widmach próbek T5 i T10 może być wynikiem obecności wiązań Cu–O w związkach Cu(II) utworzonych podczas reakcji. Na widmie próbki T20 pasmo to zanika i przesuwa się do 475 cm^{-1} i może być przypisane drganion Cu–N. Szerokie pasmo w zakresie 3100 – 3600 cm^{-1}, obserwowane na widmach wszystkich próbek, może być przypisane drganiom rozciągającym O-H od zaadsorbowanej wody, kwasu karboksylowego lub pozostałości etanolu.

Proszki otrzymane po syntezach prowadzonych w różnym czasie zostały zbadane za pomocą dyfraktometrii proszkowej. Dyfraktogramy próbek T5, 510, T15 i 20 przedstawiłam na rysunku 45. Dyfraktogramy próbek T25 i T30 były analogiczne do próbki T20, dlatego nie zostały umieszczone na rysunku. W przypadku próbki T5 nie zaobserwowałam refleksów charakterystycznych dla Cu_3N lub innych związków miedzi. Na dyfraktogramach próbek pozostałych próbek widoczne są refleksy przy: 23,40°, 33,32°, 41,11°, 47,84°, 53,90°, 59,52°, 69,95°, 74,86°, 79,68°, 84,46° i 89,19° pochodzące od płaszczyzn (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310), (311) i (222) w strukturze azotku miedzi. Można więc wywnioskować, że azotek miedzi powstaje po 10 minutach reakcji, co jest zgodne z wynikami analizy IR. Dla próbki T20 na podstawie danych dyfrakcyjnych obliczyłam stałą sieci krystalicznej (a) i objętość komórki elementarnej (V), które wyniosły odpowiednio 3,801 (±0,005) Å i 54,89 (±0,22) $Å^3$. Średni rozmiar ziaren obliczony metodą Sherrer'a wyniósł 10,65 (±1,17) nm i jest niższy niż ten określony na podstawie obrazów TEM co potwierdza polikrystaliczny charakter nanostruktur. Analiza PXRD została wykonana także dla próbki otrzymanej z użyciem zwiększonej ilości prekursora. Parametry komórki wyniosły a = 3,801 (±0,002) Å i V = 54,90 (±0,05) $Å^3$. Średni rozmiar

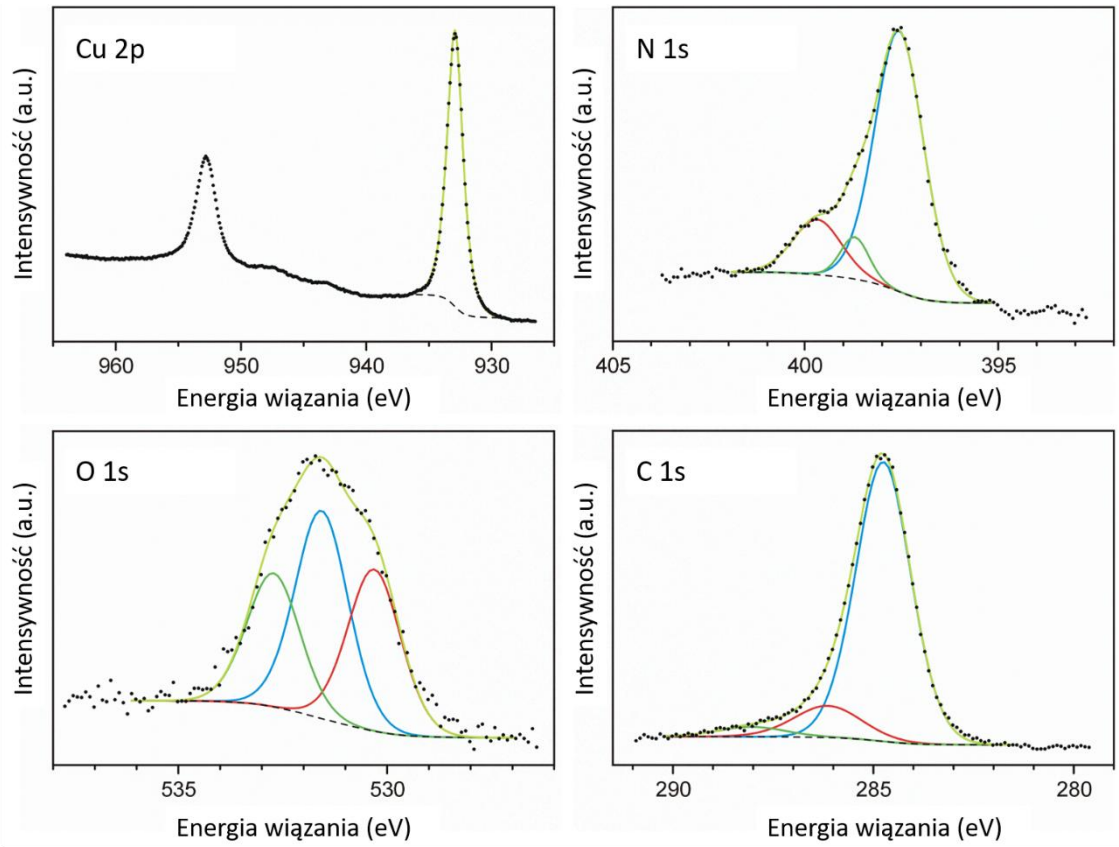
ziaren wyniósł 18,3 (±2,7) nm, czyli wzrósł prawie dwukrotnie w wyniku podwojenia ilości $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.



Rys. 45. Dyfraktogramy proszkowe produktów syntezy T5, T10, T15 i T20

Dla próbki T20 wykonano analizę XPS, po to, by dokładniej zbadać skład chemiczny powierzchni otrzymanych nanostruktur. Zawartość procentowa atomów poszczególnych pierwiastków w próbce wyniosła: 26,09% Cu, 12,18% N, 52,40% C, 5,59% O i 3,74% Si. Niewielka ilość krzemu pochodzi od podłoża, użytego do przygotowania próbki. Widma Cu 2p, N 1s, C 1s i O 1s przedstawiłam na rysunku 46. Na widmie Cu 2p widoczne są piki poziomów Cu $2p_{1/2}$ i Cu $2p_{3/2}$ przy energiach wiązania 952,9 i 932,9 eV (Δ=20 eV). Brak pików satelitarnych wyklucza występowanie w próbce związków miedzi(II). Pik Cu $2p_{3/2}$ nie zawiera dodatkowych składowych, co potwierdza obecność wyłącznie miedzi(I). Pik N 1s został poddany dekonwolucji na trzy składowe. Pik o największej intensywności przy 397,3 eV pochodzi od wiązania Cu–N w azotku miedzi. Sygnał przy 398,7 eV może pochodzić od wiązania C≡N w organicznym ligandzie [197,198], a trzeci pik występujący przy 399,7 eV może być związany z występowaniem pozostałości aminy. Pik O 1s po dekonwolucji zawiera trzy składowe przy energiach wiązania 530,3, 531,6 i 532,7 eV. Pierwszy pik może wynikać z obecności wiązań Cu–O powstałych na powierzchni Cu_3N skutkującej powstaniem wiązań, intensywny sygnał pochodzi prawdopodobnie od wiązań

C–O i C=O w anionie karboksylanowym [199,200]. Natomiast pik przy 532,7 eV może pochodzić od zaadsorbowanej wody lub może się nakładać z wiązaniami od SiO_2 obecnymi na powierzchni podłoża krzemowego. Pik C 1s został dopasowany trzema składowymi, przy czym najbardziej intensywny pik przy 284,7 eV pochodzi od wiązań C–C, C=C i C–H występujących w łańcuchu węglowym liganda. Drugi pik przy 286,1 eV może pochodzić od grupy nitrylowej lub zanieczyszczeń (wiązania C–O), a sygnał przy 288,0 eV pochodzi prawdopodobnie od grupy COO^- [197,198,200].



Rys. 46. Widma XPS Cu 2p, N 1s, O 1s i C 1s dla próbki T20

Analizę XPS wykonano także dla próbki T5, jednak ze względu na przesunięte wartości energii na widmach (wynikające z zakłóceń pomiarowych) nie zawarłam rysunków w pracy. Na widmie Cu 2p widoczny był pik Cu $2p_{3/2}$ oraz piki satelitarne, co wskazuje na obecność miedzi(II). Podczas analizy nie wykryto sygnału N 1s, co wyklucza obecność wiązań Cu–N, C≡N i $C–NH_2$ w próbce. Wyniki wskazują więc, że przyłączanie nitrylu do powierzchni nanostruktur następuje dopiero po utworzeniu Cu_3N.

Mechanizm syntezy azotku miedzi z użyciem długołańcuchowych amin alifatycznych został zaproponowany w literaturze, jednak autorzy prac nie mają w tej kwestii spójnego stanowiska. R. Kadzutu-Sithole i wsp. [190] zsyntezowali Cu_3N za pomocą oktadecyloaminy i zbadali oczyszczone nanocząstki za pomocą analiz NMR i IR. Na podstawie analizy widm

^{1}H NMR wykazali, że amina ulega odwodornieniu, ponieważ znika sygnał pochodzący od protonów związanych z grupą aminową. Analiza widm IR wykazała natomiast obecność nitrylu na powierzchni nanocząstek. M. Parvizian i wsp. [201] dokonali syntezy Cu_3N z użyciem OAm i na podstawie widm ^{1}H NMR mieszaniny reakcyjnej stwierdzili, że oleiloamina ulega utlenieniu do pierwszorzędowej aldiminy (R-CH=NH), a następnie w wyniku addycji nukleofilowej powstaje drugorzędowa aldimina (R-CH=NR). Autorzy zaobserwowali wydzielanie amoniaku podczas syntezy oraz potwierdzili hipotezę, że to amoniak reaguje z jonami Cu^+ tworząc Cu_3N. Na podstawie widm XPS i ^{1}H NMR, stwierdzili także, że nanocząstki po oczyszczeniu są pokryte mieszaniną oleiloaminy i oleinianu [201]. Proponowany w literaturze mechanizm syntezy prowadzący do utworzenia aldiminy jest zgodny ze zdolnością jonów miedzi do katalizowania reakcji odwodornienia amin [202–204]. Utlenianie amin pierwszorzędowych prowadzi zazwyczaj do powstawania dwóch różnych produktów: imin lub nitryli, w zależności od warunków reakcji, przy czym imina jest produktem przejściowym w otrzymywaniu nitrylu [205]. Jednakże, oprócz jonów Cu^{2+} kluczową rolę w reakcji mogą odgrywać także jony NO_3^-. Zastosowanie $CuSO_4$ [206] lub $Cu(acac)_2$ jako prekursorów, w odróżnieniu od $Cu(NO_3)_2$, nie umożliwiało otrzymania azotku miedzi. M. Calcabrini i wsp. [207] zbadali mechanizm syntezy nanocząstek tlenków metali (CeO_{2-x}, ZnO, NiO) stosując azotany(V) metali jako prekursory oraz oleiloaminę jako reduktor. Za pomocą analizy NMR zidentyfikowali w każdej z mieszanin reakcyjnych: alken, alkohol, kwas karboksylowy, aldiminę i nitryl. Autorzy zaproponowali mechanizm reakcji prowadzący do powstawania kwasu karboksylowego, polegający na utlenianiu aldehydu (produktu przejściowego powstającego w wyniku utleniania alkoholu). Obecność nitrylu mogła być z kolei spowodowana utlenianiem pierwszorzędowej aldiminy. Natomiast na powierzchni nanocząstek autorzy zidentyfikowali wyłącznie kwas karboksylowy. Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje, można wysunąć wniosek, że synteza nanocząstek z użyciem długołańcuchowych amin pierwszorzędowych przebiega z powstawaniem różnych produktów, w zależności od warunków reakcji.

W niniejszej pracy, analiza widm IR i XPS nanostruktur Cu_3N wskazała na obecność grupy nitrylowej i możliwość utworzenia jonu karboksylanowego na ich powierzchni, przy czym nie wykluczyła obecności pozostałości aminy. Brak pasma charakterystycznego dla drgań grupy C=N (ok. 1640 cm^{-1}) na opisanych przeze mnie widmach IR wyklucza obecność iminy na powierzchni Cu_3N. Może to wynikać ze słabego powinowactwa iminy do powierzchni Cu_3N i odmycia jej na etapie oczyszczania. Powyższe obserwacje oraz badania opisane w literaturze wskazują, że mechanizm reakcji oparty jest na utlenianiu oleiloaminy przez jony NO_3^- prowadzącym do powstania różnych produktów pośrednich [201,207], co skutkuje w tym przypadku obecnością mieszaniny ligandów na powierzchni nanostruktur.

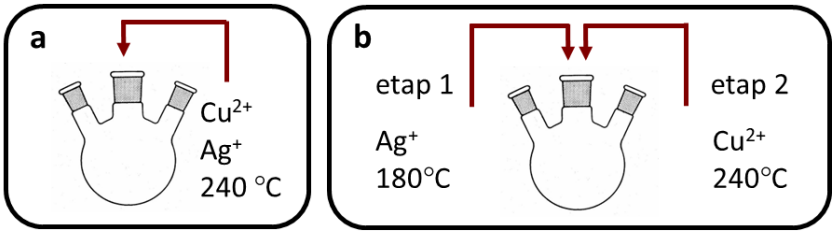
Podsumowując, dokonałam modyfikacji syntezy nanostruktur azotku miedzi metodą redukcji w roztworze za pomocą amin alifatycznych. Stosując konwencjonalną metodę syntezy zbadałam wpływ rodzaju użytej aminy na właściwości otrzymanego produktu. Następnie zbadałam zastosowanie do syntezy Cu_3N metody mikrofalowej (nie opisanej wcześniej w literaturze). W porównaniu do metody konwencjonalnej, synteza w reaktorze mikrofalowym eliminuje występowanie różnicy temperatur wewnątrz próbki i umożliwia precyzyjne utrzymanie warunków reakcji, co przekłada się na większą powtarzalność i lepszą kontrolę nad przeprowadzaną reakcją. Dzięki temu uzyskano nanostruktury o bardziej jednorodnym kształcie i rozmiarze, co jest szczególnie pożądane w syntezie nanomateriałów. Nanostruktury Cu_3N otrzymane metodą konwencjonalną charakteryzowały się rozmiarem (określonym na podstawie obrazów TEM) 28 nm, a metodą mikrofalową – 18 nm i ponad dwukrotnie mniejszym rozrzutem wyników. Zastosowanie grzania mikrofalowego spowodowało więc uzyskanie nanocząstek o mniejszym rozmiarze i większej jednorodności. Sprawdziłam wpływ stężenia prekursora w mieszaninie reakcyjnej na właściwości nanostruktur — podwojenie stężenia azotanu(V) miedzi(II) skutkowało zwiększeniem rozmiaru cząstek do 25 nm. Przeprowadziłam szereg syntez prowadzonych w różnym czasie reakcji w reaktorze mikrofalowym i na podstawie analiz XRD, FT-IR i XPS otrzymanych produktów prześledziłam mechanizm powstawania nanostruktur Cu_3N i ligandów przyłączonych do ich powierzchni.

8. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych metalami przejściowymi metodą redukcji w roztworze długołańcuchowych amin

8.1. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych srebrem

Jednym z najbardziej interesujących metali, jakie można zastosować do otrzymania trójskładnikowych azotków miedzi jest srebro. Z uwagi na to, że jest izowalencyjne do miedzi można przypuszczać, że po zastąpieniu atomów Cu w strukturze zachowa podobne do niej właściwości i oddziaływania. Azotek miedzi domieszkowany srebrem był do tej pory przedmiotem prac głównie obliczeniowych, a eksperymentalnie otrzymano jedynie cienkie warstwy Cu_3N:Ag za pomocą napylania w polu magnetycznym. G. Sahoo [208] zbadał wpływ domieszkowania srebrem na właściwości strukturalne, mechaniczne i elektryczne azotku miedzi, wykorzystując metody obliczeniowe. Wyniki badań wskazały, że wprowadzenie atomów Ag do środka komórki elementarnej, jak również w miejsca zajmowane przez miedź, powoduje zwiększenie objętości komórki elementarnej. Zjawisko to jest uzasadnione, ponieważ promień jonowy Ag^+ jest dużo większy (129 pm) niż promień jonowy Cu^+ (91 pm). Współczynnik tolerancji Goldshmidta dla jonu Ag^+ wynosi 0,7, więc teoretycznie po domieszkowaniu związek powinien przyjąć strukturę inną niż perowskitu. Domieszkowanie wpływa nie tylko na parametry strukturalne, ale także na właściwości elektryczne. Według G. Sahoo, zastąpienie atomów miedzi atomami srebra powoduje zachowanie natury półprzewodnikowej azotku miedzi, jednak szerokość przerwy energetycznej ulega zmniejszeniu. Z kolei wprowadzenie srebra do środka komórki elementarnej powoduje zmianę charakteru związku z półprzewodnikowego na metaliczny.

Biorąc pod uwagę interesujące właściwości przewidywanych struktur Cu_3N domieszkowanego srebrem, uznałam, że warto zbadać możliwość ich otrzymania za pomocą chemicznej metody syntezy z użyciem oleiloaminy. Zbadałam dwie ścieżki syntezy: jednoetapową, polegającą na jednoczesnym wprowadzeniu jonów Cu^{2+} i Ag^+ do mieszaniny reakcyjnej i dwuetapową, polegającą na reakcji redukcji Ag^+ do Ag^0, a następnie wprowadzeniu Cu^{2+} do tak otrzymanego Ag^0 (rys. 47).



Rys. 47. Schemat procedur syntezy Cu_3N domieszkowanego Ag: (a) jednoetapowa, (b) dwuetapowa

8.1.1. Opis syntezy

Synteza jednonaetapowa

Odważki $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol) oraz $AgNO_3$ (17 mg; 0,1 mmol) umieściłam w kolbie (50 ml) i dodałam OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz ODE (5 ml; 15,6 mmol). Następnie przeprowadziłam reakcję i oczyściłam produkt analogicznie do syntezy Cu_3N metodą konwencjonalną (rozdział 7.1.1.).

Synteza dwuetapowa

a) synteza dwuetapowa – z wyizolowaniem nanocząstek Ag

Etap 1 – synteza nanocząstek Ag

Odważkę $AgNO_3$ (115 mg; 0,88 mmol) umieściłam w kolbie (50 ml) i dodałam OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz ODE (20 ml; 62,5 mmol). Reakcję prowadziłam w płaszczu grzewczym z mieszadłem magnetycznym pod chłodnicą zwrotną w 180 ˚C, w przepływie argonu przez 1 godzinę. Mieszaninę reakcyjną następnie schłodziłam do 150˚C i utrzymywałam w tej temperaturze przez 5 godz. Kolor roztworu zmienił się z żółtego na ciemnobrązowy. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiłam do ostygnięcia i w temperaturze pokojowej dodałam etanol i odwirowałam (4000 rpm, 30 minut). Odwirowany osad zdyspergowałam w toluenie, dodałam etanol i ponownie odwirowałam w identycznych warunkach. Proces ten powtórzyłam dwukrotnie, a następnie przemyty produkt zdyspergowałam w toluenie (5 ml).

Etap 2 – synteza nanokompozytu Cu_3N@Ag

Nanocząstki Ag zdyspergowane w toluenie (0,1 ml) rozcieńczyłam do 3 ml toluenem i umieściłam w kolbie (50 ml). Po odparowaniu rozpuszczalnika dodałam $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol), OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz ODE (5 ml; 15,6 mmol) i przeprowadziłam reakcję w sposób analogiczny jak syntezę Cu_3N metodą konwencjonalną (rozdział 7.1.1.).

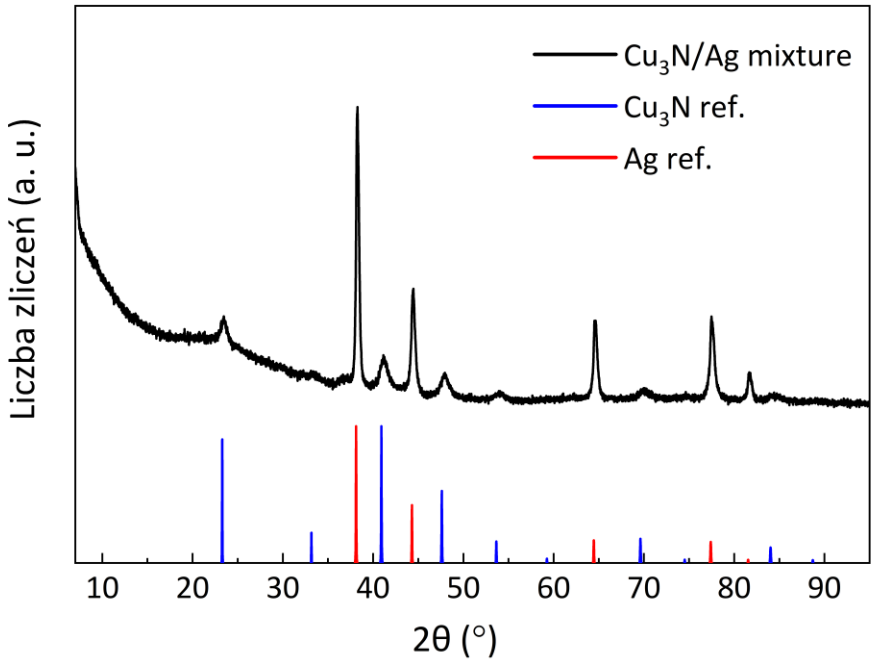
b) synteza dwuetapowa — bez wyizolowania nanocząstek Ag

W pierwszym etapie dokonałam syntezy nanocząstek Ag^0 według powyżej opisanej procedury, zmniejszając odważkę $AgNO_3$ (14 mg; 0,082 mmol). Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do 50 ˚C, dodałam do kolby $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol) i przeprowadziłam reakcję w sposób analogiczny jak syntezę Cu_3N metodą konwencjonalną. Po schłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej, dodałam etanol i odwirowałam (4000 rpm, 15 min). Powstały osad zdyspergowałam w n-heksanie, dodałam 80 ml etanolu i odwirowałam (4000 rpm, 5 min). Proces ten powtórzyłam dwukrotnie, a następnie przemyty produkt zdyspergowałam w n-heksanie lub wysuszyłam na linii próżniowej i przechowywałam w atmosferze argonu.

8.1.2. Charakterystyka otrzymanych struktur

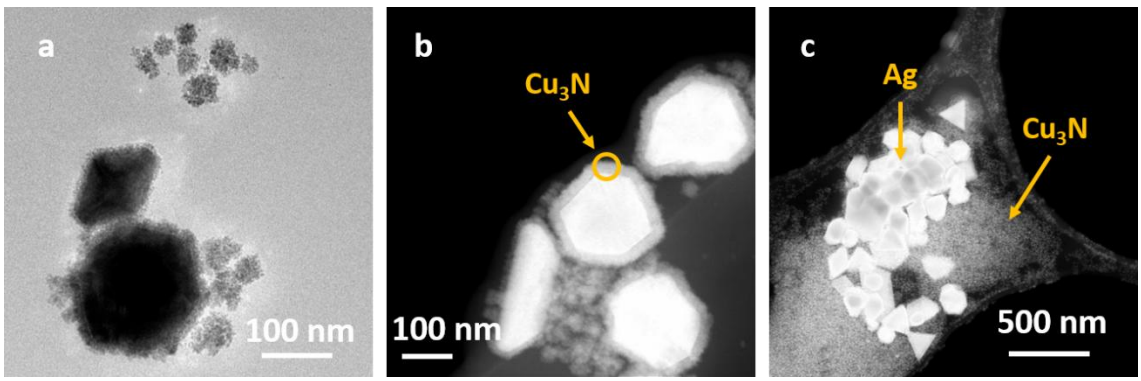
Synteza jednoetapowa

Synteza jednoetapowa skutkowała powstaniem mieszaniny złożonej z dwóch różnych faz krystalicznych. Na dyfraktogramie zarejestrowanym dla otrzymanego proszku (rys. 48) zaobserwowałam refleksy charakterystyczne dla Cu_3N (23,47°, 41,13°, 47,93°, 53,93°, 70,07°, 84,68°) oraz dla metalicznego srebra (38,26°, 44,44°, 64,61°, 77,53°, 81,66°).



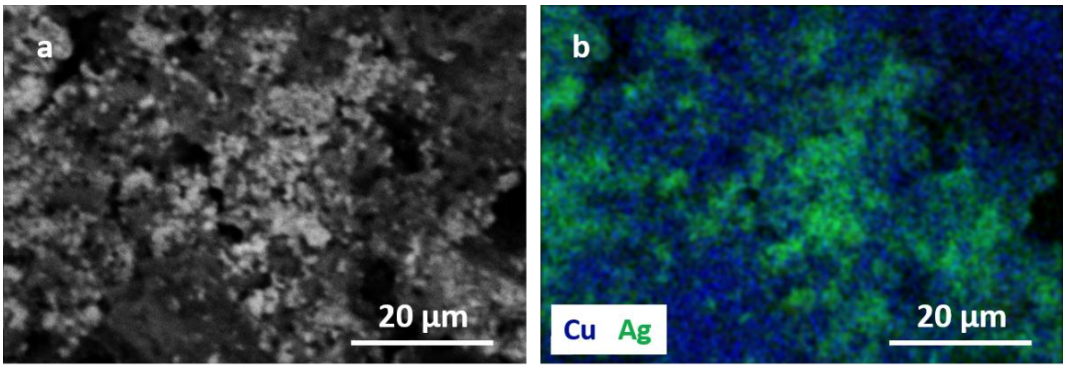
Rys. 48. Dyfraktogram mieszaniny Cu_3N/Ag i dyfraktogramy referencyjne (Ag: ICSD 181730, Cu_3N: ICSD 167835)

Na obrazach TEM (rys. 49a) i STEM (rys. 49b,c) również widoczne są dwa rodzaje produktów: mikrokryształy Ag o rozmiarach od 100 nm do 300 nm i nanocząstki Cu_3N o nieokreślonym kształcie. Nanocząstki Cu_3N otaczają kryształy srebra tworząc powłokę na ich powierzchni o grubości ok. 25 nm.



Rys. 49. (a) Obraz TEM, (b, c) obrazy STEM mieszaniny Cu_3N/Ag

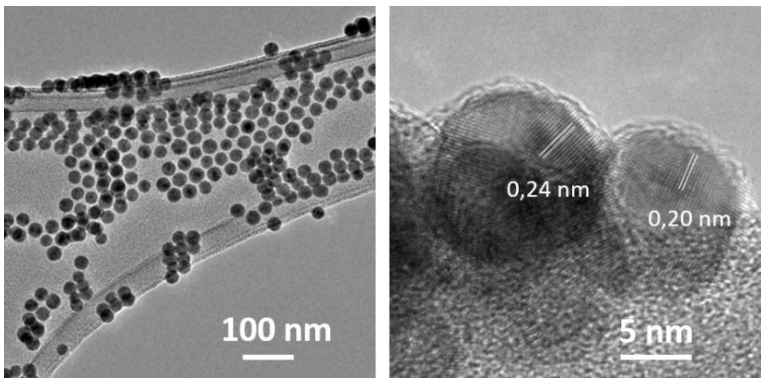
Analiza SEM/EDX z mapowaniem rozkładu pierwiastków wykazała, że miedź i srebro są niejednorodnie rozmieszczone w próbce. Na obrazie SEM (rys. 50a) jasne obszary odpowiadają Ag, a ciemne Cu, zaś obraz powierzchni próbki uzyskany przy użyciu detektora EDX (rys. 50b) wskazuje na identyczny rozkład tych pierwiastków. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że nie nastąpiło wbudowanie srebra do struktury Cu_3N.



Rys. 50. (a) Obraz SEM (uzyskany z użycien detektora BSE), (b) mapa rozkładu Cu i Ag wybranego obszaru próbki dla mieszaniny Cu_3N/Ag

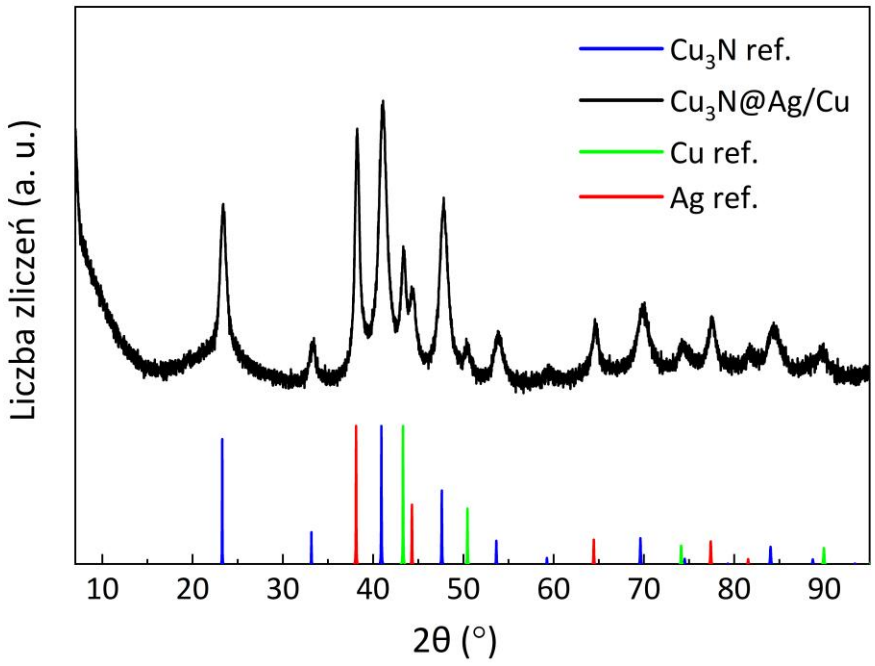
Synteza dwuetapowa — z wyizolowaniem nanocząstek Ag

W kolejnym kroku postanowiłam sprawdzić, czy zmniejszenie rozmiaru krystalitów srebra wpłynie na właściwości otrzymanego produktu. Dane literaturowe wskazują, że rozmiar kryształów Ag zależy od procesu starzenia. Stosując niższą temperaturę (150˚C) i dłuższy czas (5-8 godz.) reakcji można otrzymać nanokryształy Ag o rozmiarach <20 nm [195]. Natomiast w przypadku Cu_3N, synteza wymaga wysokich temperatur (<200˚C) i krótkiego czasu reakcji (10-20 min). Dlatego, zmodyfikowałam syntezę i dokonałam w pierwszym etapie syntezy nanocząstek Ag, a później użyłam je do modyfikacji Cu_3N. Na rysunku 51 przedstawiłam obrazy TEM otrzymanych nanocząstek srebra. Charakteryzują się one kulistym kształtem i średnicą 10-15 nm. Odległości międzypłaszczyznowe wyniosły 0,24 i 0,20 nm i odpowiadają płaszczyznom sieciowym (111) i (200) struktury krystalicznej srebra.



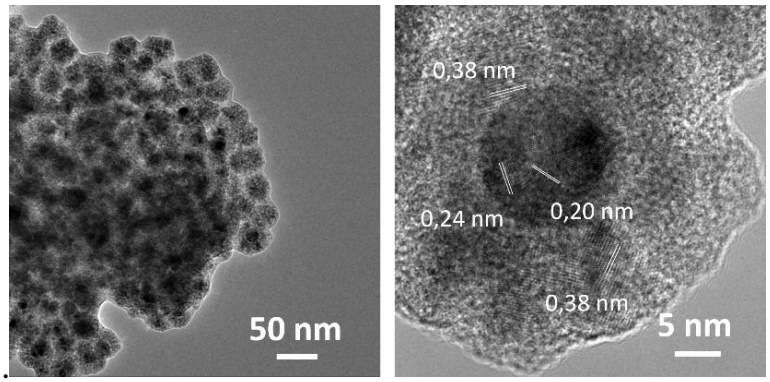
Rys. 51. Obrazy TEM nanocząstek Ag

Wyniki analizy PXRD produktu otrzymanego w wyniku dodania nanocząstek srebra do syntezy azotku miedzi potwierdziły utworzenie materiału złożonego z trzech różnych faz krystalicznych. Na dyfraktogramie (rys. 52) zaobserwowałam refleksy charakterystyczne dla azotku miedzi i metalicznego srebra. Pojawiły się także trzy refleksy o niewielkiej intensywności przy 43,39°, 50,33° i 74,18°, które pochodzą od metalicznej miedzi. To wskazuje, że dodanie nanocząstek srebra indukowało rozkład Cu_3N do Cu. W dalszej części tekstu próbkę tę nazwałam nanokompozyt Cu_3N@Ag/Cu.



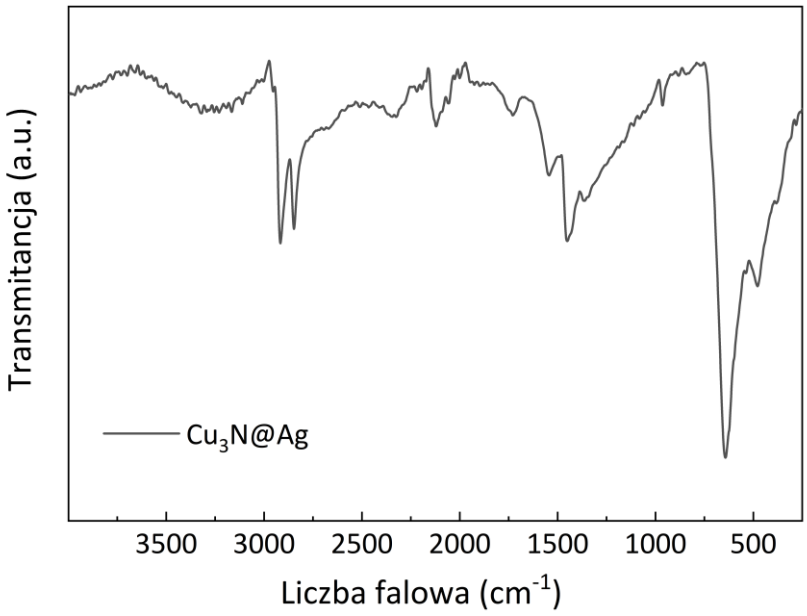
Rys. 52. Dyfraktogram nanokompozytu Cu_3N@Ag/Cu i dyfraktogramy referencyjne (Ag: ICSD 181730, Cu_3N: ICSD 167835, Cu: ICSD 64699)

Analiza obrazów TEM (rys. 53) wskazała, że otrzymano materiał kompozytowy, złożony z kulistych nanocząstek pokrytych powłoką o grubości ok. 10-15 nm. Dla nanocząstek zaobserwowano odległości międzypłaszczyznowe 0,24 i 0,20 nm. Pierwsza z nich pochodzi od płaszczyzny (111) Ag, a druga może pochodzić od płaszczyzn (200) Ag lub (111) Cu. Natomiast odległość międzypłaszczyznowa zaobserwowana na powłoce otaczającej nanocząstki wynosi 0,38 nm i jest charakterystyczna dla płaszczyzny (100) Cu_3N. W odróżnieniu od produktu otrzymanego w syntezie jednoetapowej, dwuetapowa synteza skutkowała otrzymaniem jednorodnego nanomateriału.



Rys. 53. Obrazy TEM nanokompozytu Cu_3N@Ag/Cu

Aby sprawdzić, czy modyfikacja srebrem miała wpływ na skład chemiczny powierzchni nanokompozytu, zarejestrowano widmo IR (rys. 54). Widmo było analogiczne do widma azotku miedzi otrzymanego metodą konwencjonalną (rys. 39). Można więc stwierdzić, że skład chemiczny ligandów organicznych na powierzchni nie uległ zmianie.



Rys. 54. Widmo FT-IR kompozytu Cu_3N@Ag/Cu

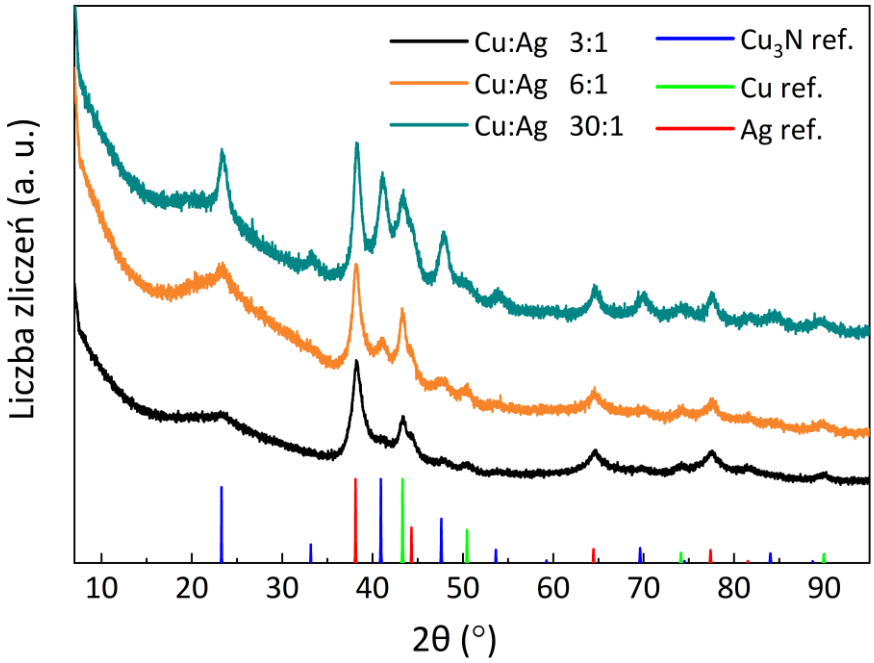
Dla nanokompozytu Cu_3N@Ag/Cu została wykonana także analiza XPS, która potwierdziła obecność miedzi(I) lub miedzi(0), azotu oraz srebra w próbce. Jednakże, we względu na niesatysfakcjonującą jakość uzyskanych widm (niską intensywność sygnałów), wynikającą z sposobu przygotowania próbki, nie umieściłam ich w pracy.

Synteza dwuetapowa — bez wyizolowania nanocząstek Ag

Ostatnim zastosowanym przeze mnie sposobem modyfikacji Cu_3N srebrem z użyciem oleiloaminy była synteza dwuetapowa bez wyizolowania nanocząstek Ag. W pierwszym

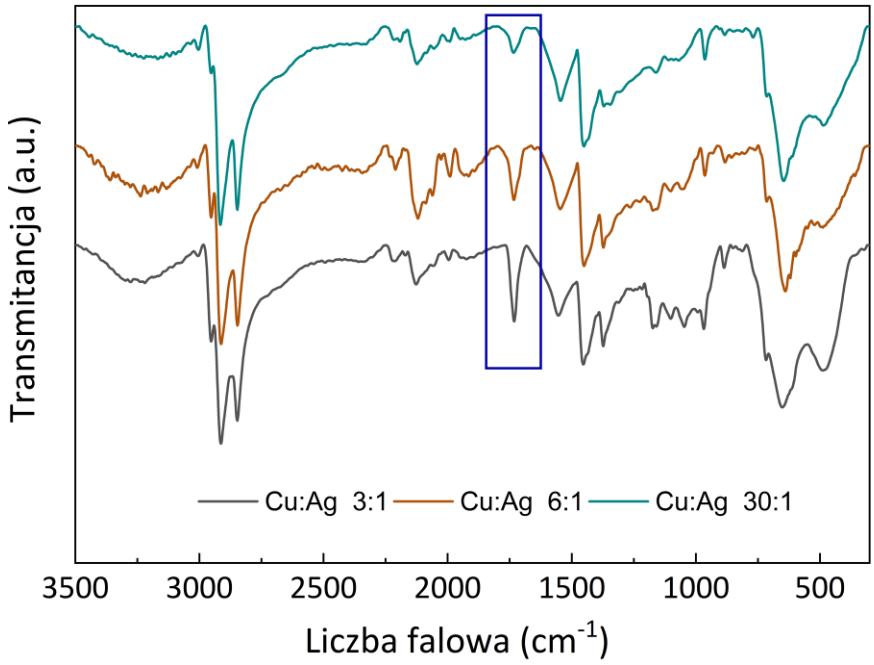
kroku dokonałam syntezy nanocząstek Ag, a następnie dodałam do mieszaniny reakcyjnej $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ i prowadziłam reakcję jak dla Cu_3N. W typowej syntezie odważkę $AgNO_3$ dobrałam tak, by stosunek prekursorów w mieszaninie reakcyjnej odpowiadał stosunkowi atomowemu Cu:Ag równemu 3:1. Dodatkowo wykonałam syntezy, w których stosunek Cu:Ag wynosił 6:1 lub 30:1.

Dla wszystkich trzech produktów syntezy zarejestrowano dyfraktogramy proszkowe (rys. 55), na których obecne są refleksy pochodzące od Cu_3N, Ag i Cu, co świadczy o tym, że uzyskano materiał trójskładnikowy. Zaobserwowałam, że wraz ze zwiększeniem stosunku Cu:Ag wzrasta intensywność refleksów pochodzących od płaszczyzn Cu_3N. Ponadto wraz ze zmniejszeniem stosunku Cu:Ag wzrasta stosunek intensywności refleksów Cu do Cu_3N: od 0,8, poprzez 1, do 1,8, czyli przyrost zawartości srebra w mieszaninie reakcyjnej powoduje wzrost poziomu metalicznej miedzi, a spadku azotku miedzi. Może to świadczyć o tym, że warunki reakcji sprzyjały termicznemu rozkładowi Cu_3N do miedzi. R. Sithole i wsp. [190] przeprowadzili syntezę azotku miedzi z użyciem oktadecyloaminy i zaobserwowali, że po 20 minutach reakcji rozpoczynał się jego rozkład do miedzi metalicznej. Po 60 minutach nastąpiła całkowita dekompozycja Cu_3N do Cu. Badania wskazują na termodynamiczną nietrwałość nanostruktur Cu_3N w specyficznych warunkach syntezy (wysoka temperatura, czas). W tym przypadku, srebro mogło odgrywać rolę katalizatora w tym procesie. W syntezie jednoetapowej użyłam porównywalną ilość prekursora Ag^+ ale skład chemiczny obu próbek znacząco się różnił (w pierwszym przypadku nie zaobserwowano metalicznej miedzi, a refleksy od Cu_3N były bardziej intensywne). Mogło to wynikać z faktu, że w syntezie jednoetapowej zachodziła jednoczesna redukcja Ag^+ i Cu^{2+}, a w syntezie dwuetapowej redukcja Cu^{2+} zachodziła w obecności już zredukowanego Ag^+ do Ag^0.



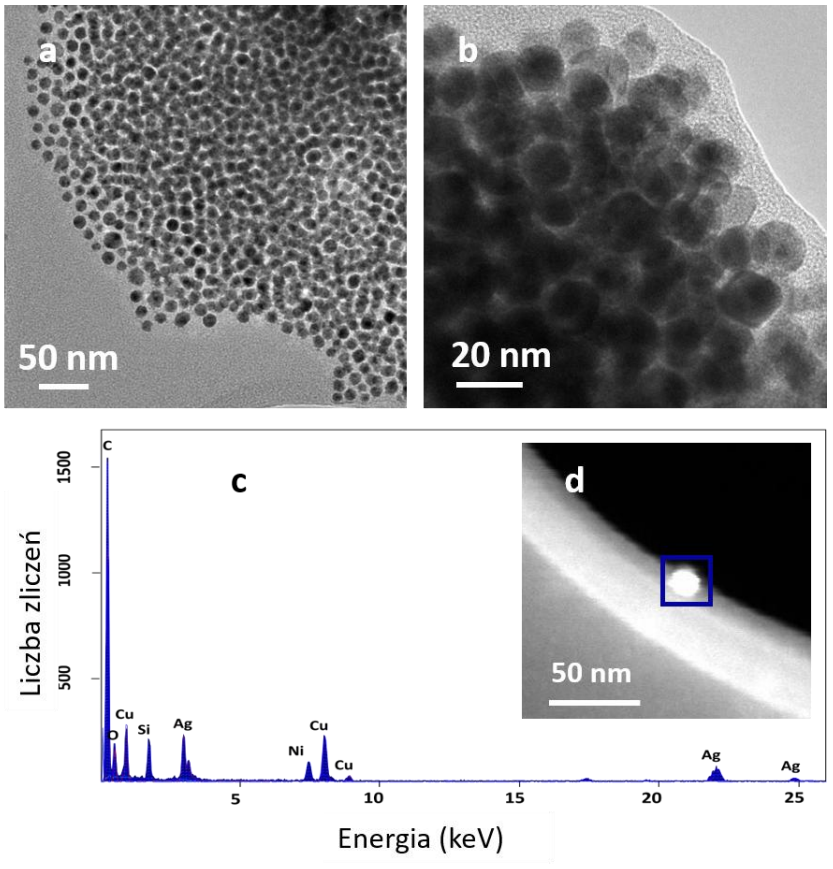
Rys. 55. Dyfraktogramy nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag

Widma IR nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag (rys. 56) są analogiczne do widm uzyskanych dla próbek Cu_3N i Cu_3N@Ag/Cu, ale wskazują, że ligand organiczny znajdujący się na powierzchni ma bardziej złożony skład chemiczny. Obserwuje się przyrost intensywności pasma od drgań C=O przy 1730 cm^{-1}, która znacząco wzrasta wraz ze zwiększeniem ilości użytego prekursora Ag^+. Zmiany te wynikają prawdopobnie z przemian oleiloaminy, które zachodzą podczas reakcji prowadzonej z udziałem srebra znacznie dłużej, niż w przypadku syntezy Cu_3N. Utleniające warunki reakcji (obecność jonów NO_3^-), wysoka temperatura, długi czas grzania i możliwa obecność śladowych ilości tlenu mogą sprzyjać przekształcaniu oleiloaminy lub oktadekenu w związki zawierające grupy karboksylową lub karbonylową. Wyniki analizy IR wykazują zgodność z wynikami dyfraktometrii proszkowej – wzrost intensywności pasma C=O koreluje ze zwiększoną zawartością metalicznej miedzi w próbce.



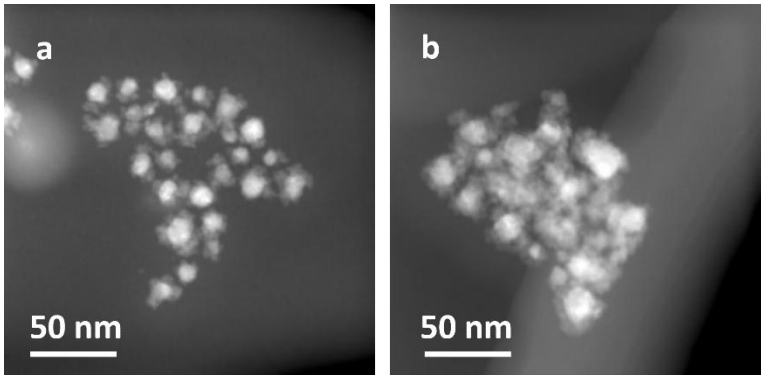
Rys. 56. Widma FT-IR nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag

Analiza obrazów TEM (rys. 57a,b) próbki o stosunku Cu:Ag 3:1 wskazała na utworzenie jednofazowych nanocząstek o średnicy 10–20 nm. Analiza EDX (rys. 57c) z wybranego obszaru próbki (rys. 57d) potwierdziła obecność zarówno srebra jak i miedzi w pojedynczej cząstce w stosunku atomowym ~ 1:1. Na podstawie wyników TEM możnaby wnioskować, że nastąpiło włączenie atomów srebra lub miedzi do struktury Cu_3N, jednak wyniki PXRD wskazują na istnienie trzech różnych faz krystalicznych, co sugeruje powstanie materiału heterostrukturalnego.



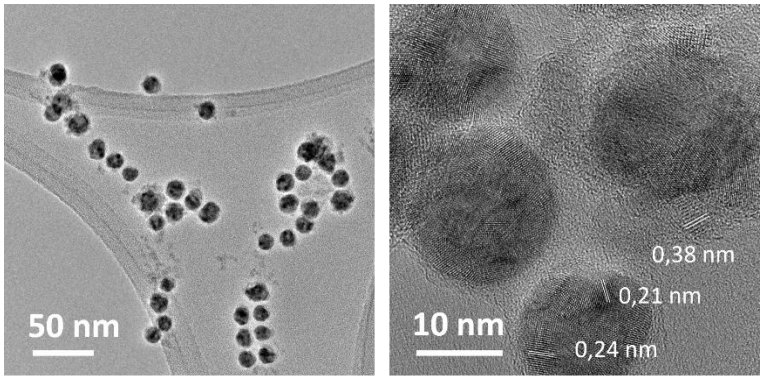
Rys. 57. (a, b) Obrazy TEM nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag otrzymanych przy użyciu stosunku Cu:Ag 3:1, (c) widmo EDX pojedynczej cząstki, (d) obraz STEM wybranego obszaru do analizy EDX

Na obrazach STEM nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag otrzymanych przy użyciu stosunku Cu:Ag 6:1 i 30:1 (rys. 58) oprócz nanocząstek widoczna jest także faza amorficzna, którą tworzy prawdopodobnie Cu_3N. Jak można zauważyć, wraz ze zmniejszeniem zawartości srebra otrzymany materiał przyjmuje morfologię podobną do nanokompozytu Cu_3N@Ag/Cu.



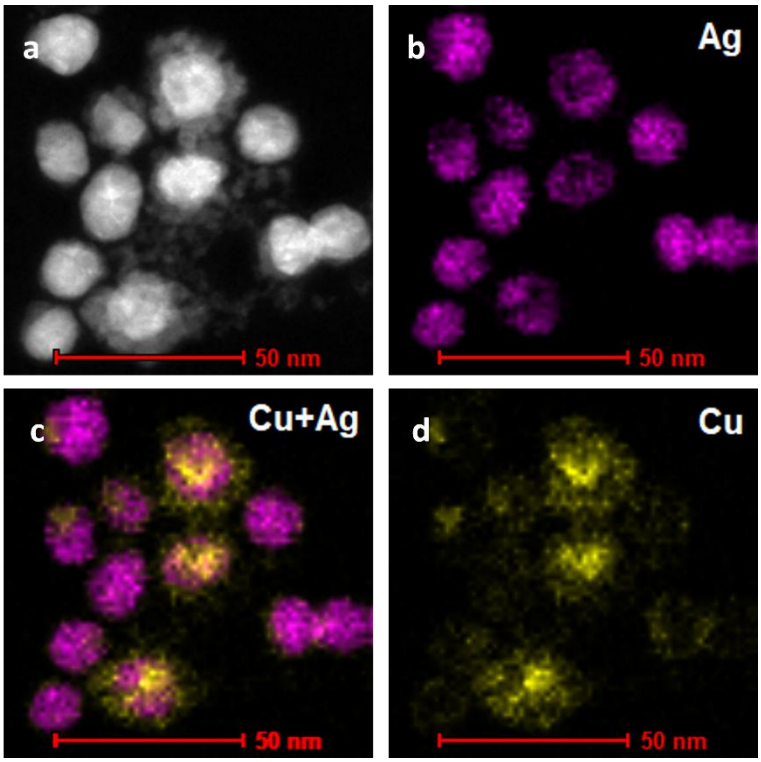
Rys. 58. Obrazy STEM nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag otrzymanych przy użyciu stosunku Cu:Ag (a) 6:1, (b) 30:1

Nanostruktury Cu_3N/Cu/Ag otrzymane przy użyciu stosunku Cu:Ag 3:1 zbadano dodatkowo za pomocą mikroskopu Titan^{3TM} G2 60-300. Na obrazach TEM (rys. 59) widoczne są kuliste nanocząstki, którym odpowiadają odległości międzypłaszczyznowe 0,24 i 0,21 nm. Pierwsza odległość pochodzi od płaszczyzny (111) Ag, a druga może pochodzić od płaszczyzn (200) Ag lub (111) Cu. Widoczna jest także dodatkowa, mniej krystaliczna faza, występująca wokół cząstek, dla której odległość międzypłaszczyznowa wyniosła 0,38 nm i odpowiada płaszczyźnie (100) Cu_3N.



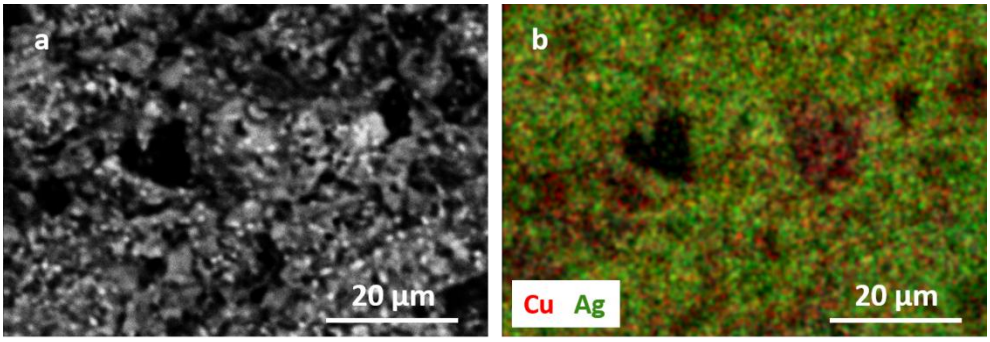
Rys. 59. Obrazy TEM nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag otrzymanych przy użyciu stosunku Cu:Ag 3:1

Analiza STEM/EDX z mapowaniem rozkładu pierwiastków (rys. 60) wykazała, że miedź i srebro występują w pojedynczych nanocząstkach, przy czym miedź nie jest tak jednorodnie rozmieszczona w każdej cząstce jak srebro. Zaobserwowałam także, że faza otaczająca cząstki składa się głównie z atomów miedzi.



Rys. 60. (a) Obraz STEM, (b-c) mapy rozkładu Cu i Ag wybranego obszaru próbki otrzymanej przy użyciu stosunku Cu:Ag 3:1

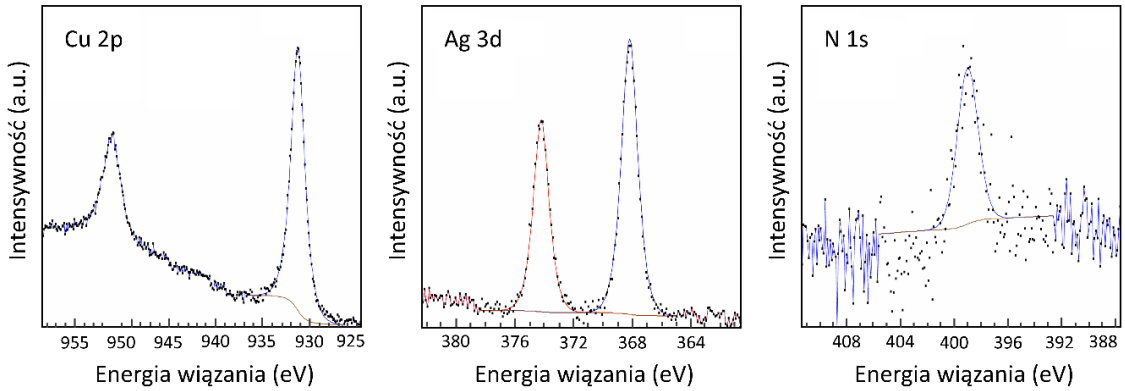
Analiza SEM/EDX z mapowaniem rozkładu pierwiastków wykazała, że miedź i srebro są jednorodnie rozmieszczone w próbce (rys. 61), jednak miejscami występują aglomeraty złożone głównie z miedzi. Zawartość procentowa poszczególnych pierwiastków w próbce wynosiła: 11% C, 11,5% N, 5,11% O, 8,3% Si, 31,9% Cu, 32,1% Ag (krzem pochodzi od podłoża).



Rys. 61. (a) Obraz SEM, (b) mapa rozkładu Cu i Ag próbki otrzymanej przy użyciu stosunku Cu:Ag 3:1

Próbkę otrzymaną przy użyciu stosunku Cu:Ag 3:1 zbadano także za pomocą XPS (rys. 62). Zawartość procentowa atomów poszczególnych pierwiastków wyniosła: 1,6% Cu, 7,6% O, 0,6% N, 0,7% Ag, 85, % C i 4,5% Si. Na widmie Cu 2p jest obecny pik Cu $2p_{3/2}$ przy energii wiązania 932,1 eV i nie występują piki satelitarne, co świadczy o obecności miedzi(I) lub miedzi(0). Widmo Ag 3d zawiera dwa asymetryczne piki $3d_{5/2}$ i $3d_{3/2}$ oddzielone o 6 eV, co

potwierdza obecność srebra metalicznego. Na widmie N 1s widoczny jest pojedynczy pik o intensywności nie pozwalającej na interpretację. Analiza uzyskanych widm potwierdziła obecność miedzi, srebra i azotu w próbce, jednak nie umożliwiła określenia dokładnego składu powierzchni nanostruktur. Na wyniki miał wpływ sposób przygotowania próbki (naniesionej na podłoże kwarcowe poprzez nakroplenie niezdyspergowanych aglomeratów).



Rys. 62. Widma XPS Cu 2p, Ag 3d, N 1s nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag otrzymanych przy użyciu stosunku Cu:Ag 3:1

Dla nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag otrzymanych przy stosunku Cu:Ag 3:1 oraz, dla porównania, dla Cu_3N wyznaczyłam szerokość przerwy energetycznej. Prosta przerwa energetyczna wyniosła 2,4 eV dla nanostruktur Cu_3N i 2,1 eV dla nanostruktur Cu_3N/Cu/Ag. Natomiast skośna przerwa energetyczna wyniosła 2 eV dla Cu_3N i 1,7 eV dla Cu_3N/Cu/Ag. Zmniejszenie szerokości E_g w wyniku domieszkowania srebrem jest zjawiskiem opisanym w pracach obliczeniowych i może świadczyć o zastąpieniu atomu miedzi atomem srebra w strukturze. Biorąc pod uwagę powyżej opisane wyniki, zmniejszenie wartości E_g może wynikać raczej z wypadkowego wyniku absorpcji trzech składników: Cu_3N, Cu i Ag lub z występowania defektów na granicy tych faz.

Podsumowując ten etap rozprawy można stwierdzić, że wyniki syntezy jednoetapowej i dwuetapowej wskazują na możliwość sterowania wytwarzaniem nanostruktur trójatomowych o założonym/zaprojektowanym składzie czyli: mieszaniny Cu_3N i Ag, nanokompozytu Cu_3N@Ag/Cu oraz heterostruktur Cu_3N/Cu/Ag.

8.2. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych cynkiem

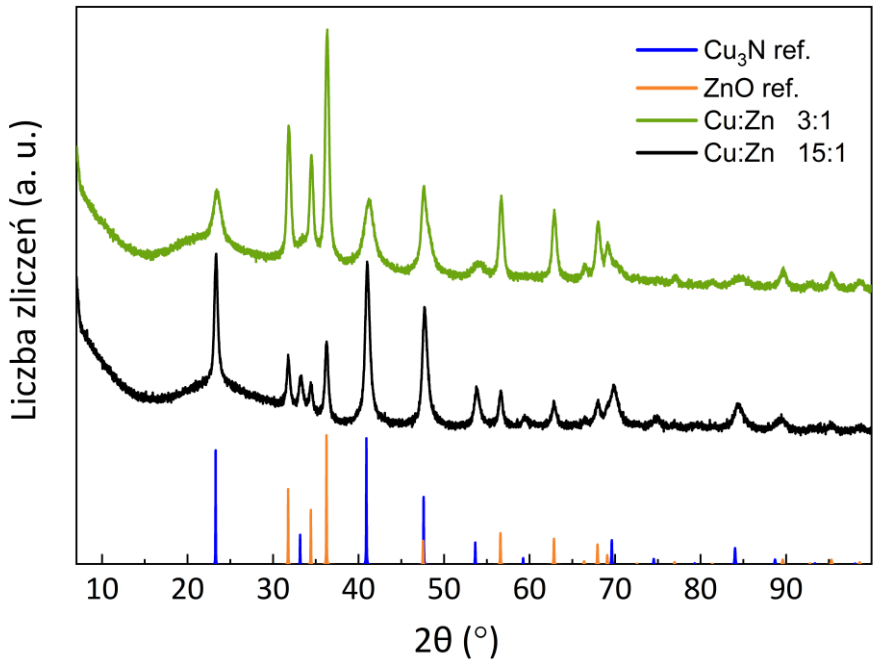
8.2.1. Opis syntezy

Odważkę $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol) oraz $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (21,7 mg; 0,073 mmol lub 4,9 mg; 0,016 mmol) umieściłam w kolbie (50 ml) i dodałam OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz

ODE (5 ml; 15,6 mmol). Następnie przeprowadziłam reakcję i oczyściłam produkt jak w syntezie Cu_3N metodą konwencjonalną (rozdział 7.1.1.).

8.2.2. Charakterystyka otrzymanych struktur

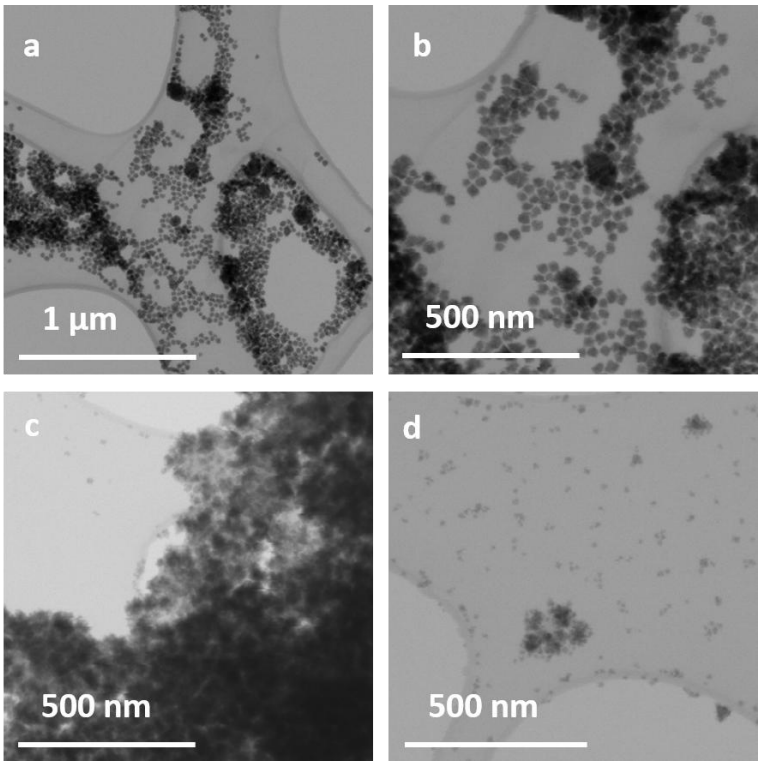
Dla obu produktów syntezy (Cu:Zn = 3:1 i Cu:Zn = 15:1) została wykonana analiza PXRD. Na dyfraktogramach (rys. 63) oprócz refleksów charakterystycznych dla azotku miedzi obecne są refleksy przy 31,85, 34,48, 36,33, 47,65, 56,68, 62,90, 66,39, 68,00, 69,13, 89,69, 95,36 pochodzące od płaszczyzn (100). (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (203), (211) tlenku cynku o strukturze wurcytu. Najprawdopodobniej uzyskano więc w obu przypadkach kompozyt Cu_3N@ZnO. W przypadku próbki o stosunku Cu:Zn równym 15:1 refleksy od Cu_3N charakteryzują się większą intensywnością niż refleksy od ZnO, natomiast dla próbki o stosunku Cu:Zn wynoszącym 3:1 obserwuje się odwrotny stosunek intensywności. Dla tej drugiej próbki widoczne jest także poszerzenie szerokości refleksów od Cu_3N, co może być związane z mniejszym rozmiarem otrzymanych struktur.



Rys. 63. Dyfraktogramy nanokompozytów Cu_3N@ZnO i dyfraktogramy referencyjne (ZnO: ICSD 67454, Cu_3N: ICSD 167835)

Dla obu próbek zarejestrowano obrazy STEM. W przypadku próbki o stosunku Cu:Zn = 15:1 (rys. 64a, b) zaobserwowano dwa rodzaje cząstek, tj. charakterystyczne dla Cu_3N nanosześciany o rozmiarze ok. 30 nm oraz większe struktury w postaci aglomeratów o rozmiarze ok. 100 nm (najprawdopodobniej ZnO). Z kolei próbka o stosunku Cu:Zn równym 3:1 (rys. 65c, d) cechowała się bardziej jednorodną morfologią, bez widocznego rozdzielenia dwóch faz. Materiał ma formę kompozytu, w którym prawdopodobnie Cu_3N

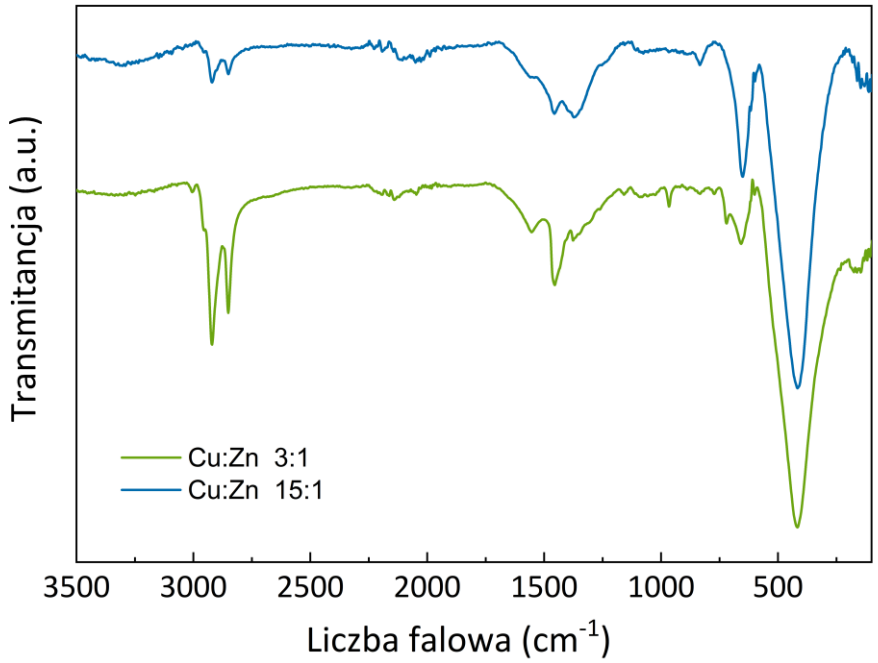
tworzy matrycę otaczającą nanocząstki ZnO o rozmiarze poniżej 50 nm. Na obrazach obserwuje się również pojedyncze nanostruktury Cu_3N o znacznie mniejszym rozmiarze niż w przypadku pierwszej próbki – ok. 10 nm, Może to świadczyć o tym, że większa ilość prekursora Zn^{2+} hamuje narastanie kryształów Cu_3N i może prowadzić do nowych struktur nawet o wymiarach kropek kwantowych (~ 5 nm).



Rys. 64. Obrazy STEM nanokompozytów Cu_3N@ZnO o stosunku Cu:Zn (a,b) 15:1, (c,d) 3:1

Na widmach IR obu próbek (rys. 65) widoczne jest intensywne pasmo przy 415 cm^{-1}, pochodzące od drgań Zn-O w tlenku cynku [209]. Pasmo przy 650 cm^{-1} pochodzące od drgań Cu_3N charakteryzuje się wyższą intensywnością na widmie próbki o stosunku Cu:Zn 15:1. Pozostałe pasma odpowiadają grupom organicznego liganda związanego na powierzchni. Pasma pochodzące od łańcucha węglowego (νCH: 3005 cm^{-1}, νCH_3: 2953 cm^{-1}, $\nu_{as}CH_2$: 2920 cm^{-1}, $\nu_s CH_2$: 2851 cm^{-1}, δCH_2: 1457 cm^{-1}, δCH_3: 1370 cm^{-1}, ωCH: 966 cm^{-1}, ρCH_2: 720 cm^{-1}) wykazują większą intensywność w stosunku do pasm ZnO i Cu_3N na widmie próbki o stosunku Cu:Zn 3:1 w porównaniu do widma Cu:Zn 15:1. Pasmo drgań $\nu_{as}(COO^-)$ występuje przy 1554 cm^{-1}, a pasmo drgań $\nu_{as}(COO^-)$ jest przesłonięte przez pasma δCH_2 lub δCH_3. W odniesieniu do czystego Cu_3N, w zakresie 2200–2000 cm^{-1}, oprócz pasma νC≡N, widoczne jest dodatkowe pasmo o niewielkiej intensywności przy 2050 cm^{-1}, które wykazuje większą intensywność na widmie próbki o stosunku Cu:Zn 15:1. Ponadto, dla tej próbki wzrasta także intensywność pasma δCH_3 (1370 cm^{-1}) oraz pojawia się niewielkie pasmo przy 830 cm^{-1}, co może wynikać z innego sposobu wiązania ligandu na powierzchni Cu_3N i ZnO. W próbce o stosunku Cu:Zn 15:1 obserwowano odrębne fazy Cu_3N i ZnO,

które mogą różnym sposobem wiązać się z ligandem. Natomiast kompozytowa forma próbki o większej zawartości cynku, w której nanocząstki ZnO są pokryte matrycą Cu_3N, może powodować bardziej równomierne pokrycie powierzchni i sposób wiązania liganda analogiczny do Cu_3N.



Rys. 65. Widma IR kompozytów Cu_3N/ZnO

Podsumowując ten rozdział pracy można stwierdzić, że synteza z użyciem azotanów(V) miedzi(II) i cynku(II) w obecności oleiloaminy prowadzi do utworzenia nanokompozytu Cu_3N@ZnO. Duże zmiany w morfologii otrzymanych materiałów wskazują na możliwości w sterowaniu kształtem i wielkością nanocząstek przez zmianę stosunku molowego prekursorów Cu^{2+} i Zn^{2+}. Wyniki sugerują powstanie mieszaniny nanostruktur, zamiast wprowadzenia atomów Zn do struktury Cu_3N. Mimo to, nanokompozyty Cu_3N@ZnO mogą wykazywać właściwości przydatne różnych aplikacjach, takich jak fotokataliza czy optoelektronika. Ponadto, połączenie Cu_3N i ZnO na poziomie nanostrukturalnym może być korzystne w reakcjach elektrokatalitycznych. W literaturze ostatnio pojawiły się prace, w których zbadano hybrydowe materiały Cu_3N/ZnO do produkcji heterozłączy[210], czujników gazów[211] i fotodetektorów UV[212]. W tych pracach materiały hybrydowe Cu_3N/ZnO otrzymano z wykorzystaniem fizycznych metod osadzania (np. napylanie w polu magnetycznym). Nanokompozyty Cu_3N/ZnO zostały także otrzymane chemiczną metodą syntezy poprzez współstrącanie zasadowych węglanów miedzi(II)/cynku(II), następnie ich kalcynację prowadzącą do otrzymaniu CuO/ZnO, a na końcu wygrzanie w atmosferze amoniaku [213]. Zaproponowana przeze mnie metoda umożliwia otrzymanie

nanokompozytów Cu_3N/ZnO w jednoetapowym procesie, co prowadzi do skrócenia czasu syntezy, a także redukcji kosztów i zużycia reagentów.

8.3. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N modyfikowanych niklem

Kolejnym metalem, jaki wybrałam do otrzymania trójskładnikowego azotku miedzi był nikiel, będący akceptorem elektronów w stosunku do miedzi. Współczynnik tolerancji Goldschmidta dla Cu_3Ni_xN wynosi 0,55 (promień jonowy Ni^{2+}: 83 pm), co sugeruje, że teoretycznie związek powinien krystalizować w strukturze innej niż perowskit. Literatura dotycząca domieszkowania Cu_3N niklem obejmuje głównie prace obliczeniowe [88], a badania eksperymentalne odnoszą się do otrzymywania układów Cu–Ni–N metodami chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD)[214]. Literatura dowodzi również, że binarny azotek niklu (Ni_3N) można otrzymać na drodze reakcji z oleiloaminą. Można więc przypuszczać, że jeśli Ni_3N powstaje w analogicznych warunkach jak Cu_3N, to środowisko reakcyjne może sprzyjać wprowadzeniu niklu do struktury Cu_3N. Kluczowe jest jednak określenie, czy atomy Ni zintegrują się w sieć krystaliczną Cu_3N, czy też czy nastąpi utworzenie odrębnych faz krystalicznych. W celu weryfikacji tej hipotezy, postanowiłam przeprowadzić syntezę wprowadzając jednocześnie do środowiska reakcji prekursory Cu^{2+} i Ni^{2+}. G. S. Shanker i wsp. [215] otrzymali Ni_3N w zakresie temperatur 210-230 ˚C i czasie reakcji od 5 do 10 minut, stosując octan niklu(II) jako prekursor. Opierając się na badaniach tych autorów, wykonałam syntezę z zastosowaniem $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ lub $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ jako prekursorów Ni^{2+} oraz $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ jako prekursora Cu^{2+}.

8.3.1. Opis syntezy

Synteza z octanem niklu(II)

Odważki $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol) oraz $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ (20,6 mg; 0,08 mmol) umieściłam w kolbie (50 ml) i dodałam OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz ODE (5 ml; 15,6 mmol). Mieszaninę reakcyjną odgazowałam w 150 ˚C w czasie 20 min, a następnie grzałam w 220 ˚C przez 5 min. Otrzymany produkt oczyściłam analogicznie do syntezy Cu_3N metodą konwencjonalną (rozdział 7.1.1.). Przeprowadziłam również analogiczną syntezę, zmieniając temperaturę na 240 ˚C i czas reakcji do 15 minut, a następnie kolejną, odważając 30,9 mg (0,12 mmol) $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ i grzejąc w 230 ˚C przez 10 minut.

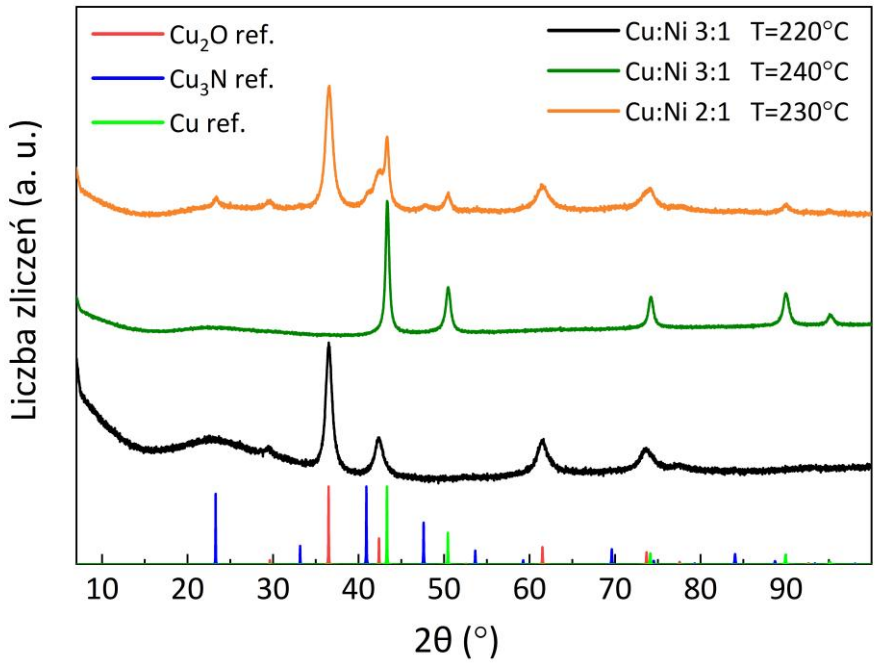
Synteza z azotanem(V) niklu(II)

Odważki $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol) oraz $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (24,1 mg; 0,08 mmol) umieściłam w kolbie (50 ml) i dodałam OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz ODE (5 ml; 15,6 mmol). Mieszaninę reakcyjną odgazowałam w 180 ˚C w czasie 20 min, a następnie grzałam w 220 ˚C przez 10 min. Otrzymany produkt oczyściłam analogicznie do syntezy Cu_3N metodą

konwencjonalną (rozdział 7.1.1.). Przeprowadziłam również analogiczną syntezę, odważając 36,1 mg (0,12 mmol) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i zwiększając temperaturę do 240 ˚C .

8.3.2. Charakterystyka otrzymanych struktur

Za pomocą analizy PXRD zbadałam strukturę krystaliczną otrzymanych produktów syntezy (rys. 66). Na dyfraktogramie próbki otrzymanej w temperaturze 220 ˚C z użyciem $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (stosunek Cu:Ni = 3:1) pojawiły się refleksy charakterystyczne dla Cu_2O położone przy kątach odbłysku: 29,46˚, 36,54˚, 42,37˚, 61,48˚, 73,65˚, 76,92˚ (ICSD: 26963). Dla próbki otrzymanej w wyższej temperaturze (240 ˚C) i dłuższym czasie reakcji (15 min) na dyfraktogramie obecne są refleksy przy kątach: 43,36˚, 50,49˚, 74,19˚, 89,98˚, 95,13˚, charakterystyczne dla metalicznej miedzi (ICSD: 64699). Natomiast dla produktu syntezy, przeprowadzonej w pośredniej temperaturze (230 ˚C) i czasie reakcji (10 min) oraz z użyciem większej ilości prekursora Ni^{2+}, pojawiły się refleksy pochodzące od trzech różnych faz krystalicznych: Cu_2O, Cu i Cu_3N. Na dyfraktogramach nie zaobserwowano refleksów, które można byłoby przypisać związkom niklu, takim jak Ni_3N i NiO, czy też metalicznemu Ni.

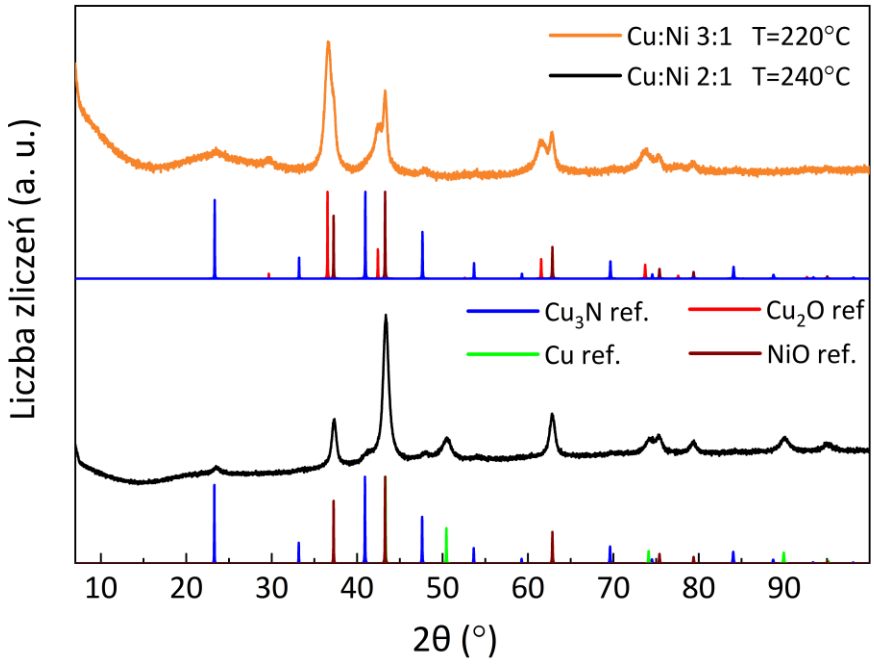


Rys. 66. Dyfraktogramy produktów syntezy z użyciem $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ jako prekursora

Następnie, aby stwierdzić obecność niklu w próbkach wykonano analizę SEM/EDX. Zawartość procentowa atomów Ni była na poziomie 0,5–2%, podczas gdy zawartość atomów Cu wynosiła ponad 40%. Świadczyło to najprawdopodobniej o tym, że warunkach syntezy nie jest możliwe przeprowadzenie reakcji redukcji jonów Ni^{2+} i zostają one w większości odmyte podczas procesu oczyszczania. Żeby to potwierdzić, postanowiłam

wykonać syntezę czystego Ni_3N zgodnie z procedurą opisaną przez G. S. Shanker i wsp., nie udało mi się jednak strącić i wyizolować azotku niklu. Z uwagi na powyższe, nie wykonywałam dalszych analiz dla próbek otrzymanych z użyciem $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$. W kolejnym etapie badań postanowiłam sprawdzić, czy na skład chemiczny produktu wpłynie zmiana prekursora na $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$.

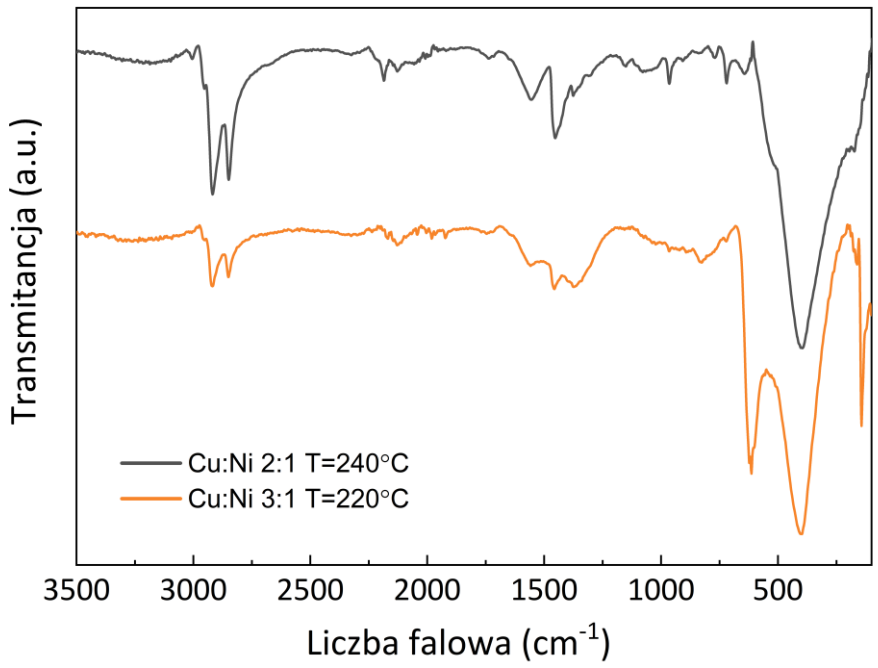
Na rysunku 67 przedstawiłam wyniki analiz PXRD proszków otrzymanych z zastosowaniem azotanu(V) niklu(II). Na dyfraktogramie produktu otrzymanego w 220 ˚C pojawiły się refleksy pochodzące od Cu_2O (o największej intensywności), NiO oraz Cu_3N. Dla produktu otrzymanego w temperaturze 240 ˚C oraz z użyciem większej ilości prekursora Ni^{2+} obserwuje się refleksy charakterystyczne dla Cu_3N, NiO i Cu, przy czym największą intensywność wykazują refleksy od NiO. Z uwagi na niewielką intensywność sygnałów pochodzących od Cu_3N, nie dokonałam analizy wielkości ziaren metodą Scherrer'a. Przy 220 ˚C refleksy pochodzące od NiO nakładały się z refleksami pochodzącymi od Cu_2O, a przy 240 ˚C najintensywniejszy sygnał jest sumą refleksów od NiO i Cu, co również uniemożliwiło analizę wielkości ziaren dla tych faz krystalicznych. Na podstawie wyników można wnioskować, że warunki reakcji w 220 ˚C sprzyjały tworzeniu tlenków miedzi(I) i niklu(II), zamiast azotków oraz, że zastosowanie wyższej temperatury reakcji powodowało redukcję miedzi do jej metalicznej formy.



Rys. 67. Dyfraktogramy produktów syntezy z użyciem $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ jako prekursora

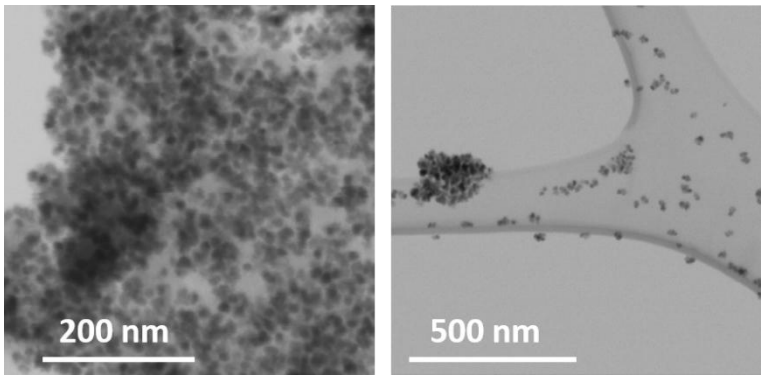
Dla obu próbek zarejestrowano widma IR, które przedstawiłam na rysunku 68. Intensywne pasmo przy 400 cm^{-1}, obecne na widmach obu próbek, pochodzi od drgań Ni-O [216]. Pasmo przy 613 cm^{-1} obserwowane na widmie próbki otrzymanej w niższej temperaturze

pochodzi od drgań Cu-O w Cu_2O [217] (pasmo to było obecne także na widmie IR Cu_2O otrzymanego w syntezie z octanem niklu). Na widmie próbki zsyntezowanej w wyższej temperaturze widoczne jest pasmo drgań Cu-N przy 645 cm^{-1}. W przypadku drugiej próbki, pasmo to może być przesłonięte przez pasmo drgań Cu–O. Widma potwierdzają również obecność organicznego liganda związanego na powierzchni. Pasma od łańcucha węglowego (νCH: 3005 cm^{-1}, νCH_3: 2952 cm^{-1}, $\nu_{as}CH_2$: 2920 cm^{-1}, ν_sCH_2: 2852 cm^{-1}, δCH_2: 1456 cm^{-1}, δCH_3: 1373 cm^{-1}, ωCH: 965 cm^{-1}, ρCH_2: 720 cm^{-1}) wykazują większą intensywność w stosunku do pasma NiO na widmie próbki o stosunku Cu:Ni 2:1. Pasmo drgań $\nu_{as}(COO^-)$ występuje przy 1557 cm^{-1}, a pasmo drgań $\nu_{as}(COO^-)$ jest przesłonięte przez pasma δCH_2 lub δCH_3. Dla próbki o stosunku Cu:Ni 3:1 wzrasta intensywność pasma od drgań δCH_3 i pojawia się pasmo przy 830 cm^{-1}, co było obserwowane także dla nanokompozytów Cu_3N/ZnO i może wynikać z innego sposobu wiązania ligandu na powierzchni Cu_2O i NiO. Dla próbki otrzymanej w wyższej temperaturze (Cu:Ni 2:1) w zakresie 2200-2000 cm^{-1}, oprócz pasma νC≡N (2127 cm^{-1}) widoczne jest dodatkowe pasmo przy 2185 cm^{-1}, które najczęściej przypisywane jest grupie C≡C lub C≡N.



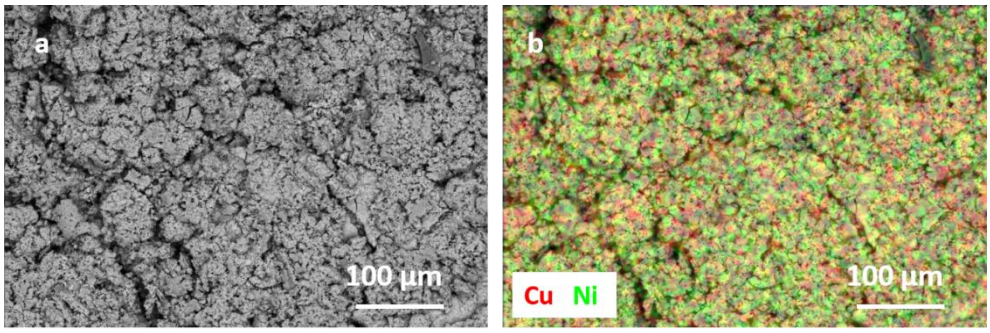
Rys. 68. Widma IR produktów syntezy z użyciem $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ jako prekursora

Dla próbki otrzymanej w 220 °C (stosunek Cu:Ni 3:1) wykonano obrazowanie STEM (z użyciem mikroskopu SEM). Na obrazach (rys. 69) obserwuje się nanostruktury o kulistym kształcie i średnicy poniżej 30 nm. Charakteryzują się one jednorodną morfologią, a podczas analizy nie zaobserwowano większych krystalitów w próbce.



Rys. 69. Obrazy STEM produktu syntezy z użyciem $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ jako prekursora w temperaturze 220 ˚C (stosunek Cu:Ni 3:1)

Dodatkowo, wykonano analizę SEM/EDX z mapowaniem rozkładu pierwiastków dla tej samej próbki (rys. 70). Zawartość (% wag.) poszczególnych pierwiastków wyniosła: 43,8% Cu, 22,9% Ni, 0,4% Cl, 1,6% Al, 18,9% O, 6,8% N, 5,5% C. Analiza wykazała ponadto, iż miedź i nikiel są jednorodnie rozmieszczone w próbce.



Rys. 70. a) Obraz SEM, (b) mapa rozkładu Cu i Ni produktu syntezy z użyciem $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ jako prekursora w temperaturze 220 ˚C (stosunek Cu:Ni 3:1)

Podsumowując, można stwierdzić, że dodatek jonów Ni^{2+} znacząco zmienia przebieg syntezy. Zastosowanie $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ nie umożliwia jednoczesnej redukcji Ni^{2+} i Cu^{2+} w warunkach przeprowadzonych reakcji. Natomiast zastosowanie $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ prowadzi do powstawania NiO zamiast wbudowania atomów Ni w strukturę Cu_3N. Wskazuje to na tendencję niklu do tworzenia tlenku w opisanych warunkach syntezy. Dodatek Ni^{2+} również hamuje powstawanie Cu_3N i prowadzi do tworzenia Cu_2O lub Cu. Możliwe ścieżki reakcji obejmują oddziaływanie jonów Ni^{2+} z oleiloaminą prowadzące do tworzenia kompleksów Ni(II) z OAm, co może zmieniać warunki redukcji Cu^{2+} oraz wpływać na mechanizm zarodkowania i wzrostu cząstek. Powyższe wyniki otwierają perspektywy dalszych badań opartych na zastosowaniu innych podejść do syntezy, np. poprzez kontrolę sekwencji dodawania reagentów, zmianę prekursora pełniącego rolę źródła azotu lub przeprowadzenie reakcji pod zwiększonym ciśnieniem. Można rozważyć

także domieszkowanie w układzie zawierającym mniejsze ilości niklu w stosunku do miedzi.

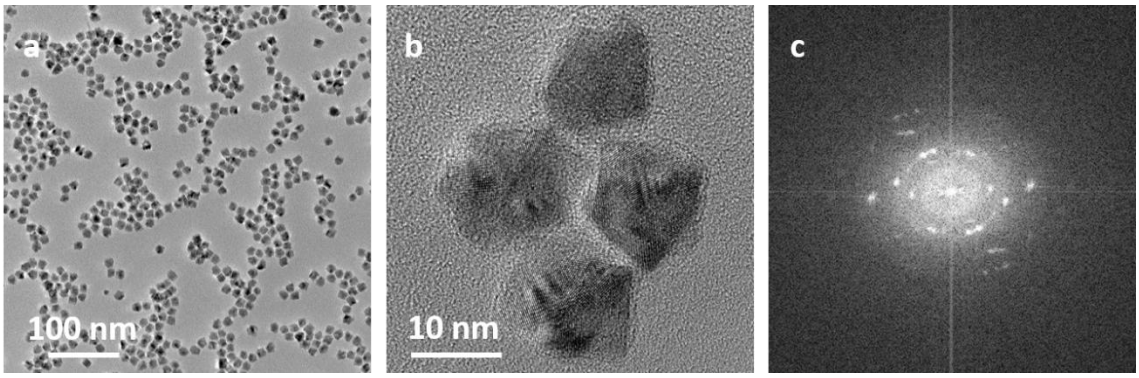
8.4. Otrzymywanie nanostruktur Cu_3N domieszkowanego palladem

8.4.1. Opis syntezy

Odważkę $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (60 mg; 0,25 mmol) i $Pd(acac)_2$ (25,2 mg; 0,082 mmol) umieściłam w kolbie (50 ml) i dodałam OAm (5 ml; 15,2 mmol) oraz ODE (5 ml; 15,6 mmol). Mieszaninę odgazowałam w 110 ˚C przez 20 minut, przeniosłam do fiolki szklanej (35 ml), umieściłam w reaktorze mikrofalowym i ogrzewałam w 220 ˚C przez 20 minut (moc 300 W). Następnie produkt został szybko schłodzony do 70 ˚C i dalej oczyszczany w taki sposób, jak w syntezie Cu_3N (rozdział 7.1.1).

8.4.2. Charakterystyka otrzymanych struktur

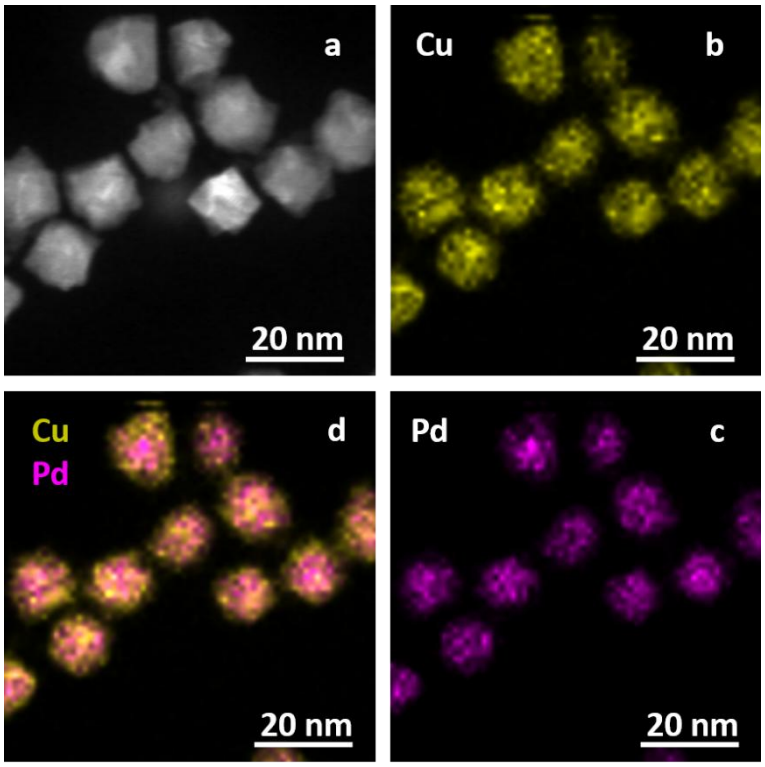
W pierwszej kolejności zbadałam wpływ dodatku palladu do układu reakcyjnego na morfologię i skład otrzymywanych nanostruktur. W tym celu wykonano pomiary TEM, PXRD i XPS. Kluczowym zagadnieniem badawczym była identyfikacja sposobu wbudowania się atomów palladu. Analiza obrazów TEM (rys. 71a,b) potwierdziła utworzenie nanostruktur o średnim rozmiarze 10,2 nm (±0,8) i morfologii odkształconych sześcianów. Na podstawie analizy FFT obrazów (rys. 71c) wyznaczyłam odległości międzypłaszczyznowe, które wynoszą: 0,27, 0,22, 0,19 i 0,13 nm i odpowiadają płaszczyznom (110), (111), (200) i (220) Cu_3PdN. Obserwowane deformacje sześcianów wynikają najprawdopodobniej z powiększenia objętości komórki elementarnej na skutek wprowadzenia atomów Pd do struktury krystalicznej Cu_3N.



Rys. 71. (a, b) Obrazy TEM nanostruktur Cu_3PdN, (c) wzór FFT

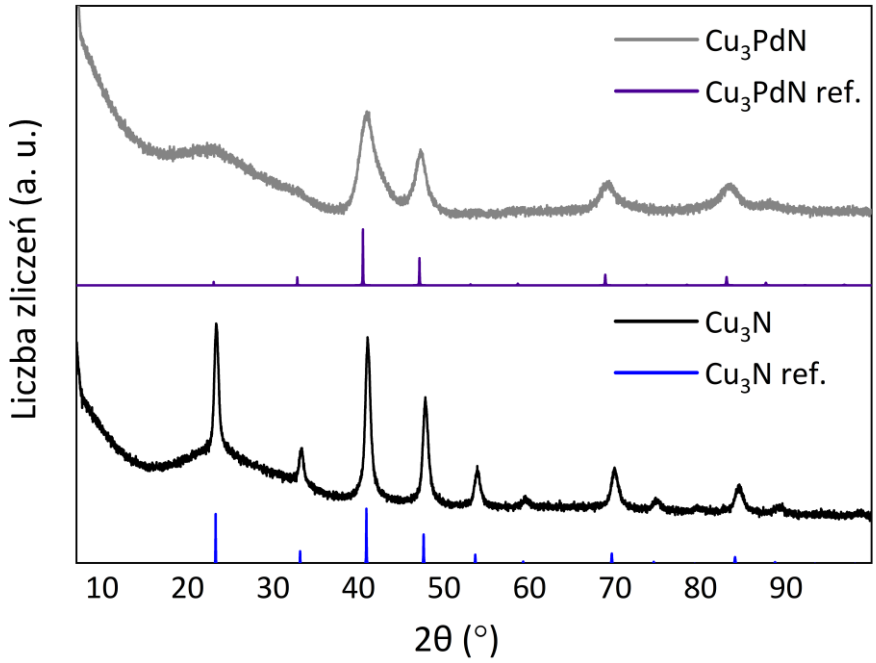
Analiza STEM/EDX z mapowaniem rozkładu pierwiastków (rys. 72) potwierdziła obecność miedzi i palladu w stosunku atomowym 2,7:1, który jest bliski teoretycznemu stosunkowi Cu:Pd w Cu_3PdN wynikającemu z ilości użytych w syntezie reagentów (3:1). Zarówno

miedź i pallad są jednorodnie rozmieszczone w każdej cząstce, przy czym centralne obszary nanostruktur są w większym stopniu obsadzone przez pallad (rys. 72c).



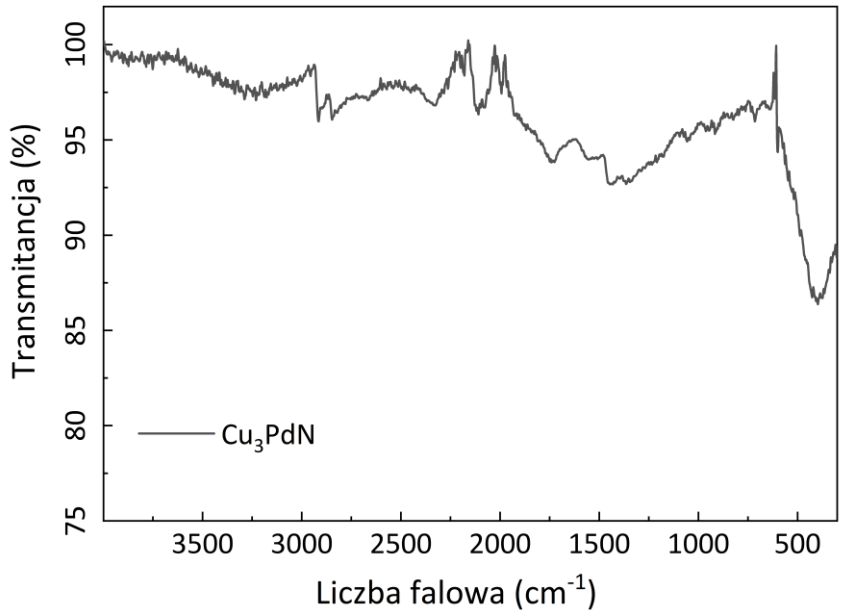
Rys. 72, (a) Obraz STEM, (b-c) mapy rozkładu Cu i Pd wybranego obszaru próbki Cu_3PdN

Strukturę krystalograficzną otrzymanego związku określono za pomocą analizy PXRD. Na rysunku 73 przedstawiłam dyfraktogram proszkowy dla Cu_3PdN, Cu_3N i dyfraktogramy referencyjne (Cu_3PdN: ICSD 69725, Cu_3N: ICSD 167835). Refleksy pochodzące od płaszczyzn (100), (210), (211), (300) i (310) azotku miedzi wykazują niską intensywność na dyfraktogramie Cu_3PdN, zgodnie z literaturą. Pozostałe refleksy są szersze i przesunięte w stronę niższych kątów w odniesieniu do Cu_3N: 32,88° (110), 40,97° (111), 47,28° (200), 69,16° (220), 83,42° (311), 88,13° (222). Na dyfraktogramie Cu_3PdN nie obserwuje się także refleksów charakterystycznych dla metalicznej miedzi (ICSD 64699) i palladu (ICSD 76148). Stała sieci krystalicznej (a) i objętość komórki elementarnej (V) są większe w porównaniu do Cu_3N i wynoszą odpowiednio 3,833 (±0,014) Å i 56,33 (±0,61) $Å^3$. Efekt zwiększenia wymiarów komórki elementarnej w wyniku domieszkowania Cu_3N palladem został także zaobserwowany w pracach obliczeniowych (Cu_3PdN: a – 3,89 Å, V – 58,86 $Å^3$; Cu_3N: a - 3,82 Å, V – 55,74 $Å^3$) [88]. Wyniki wskazują więc, że pallad został wprowadzony do struktury Cu_3N. Średni rozmiar ziaren obliczony metodą Sherrer'a wyniósł 4,45 (±0,97) nm i jest mniejszy od rozmiaru wyznaczonego za pomocą obrazów TEM, co potwierdza polikrystaliczny charakter nanostruktur.



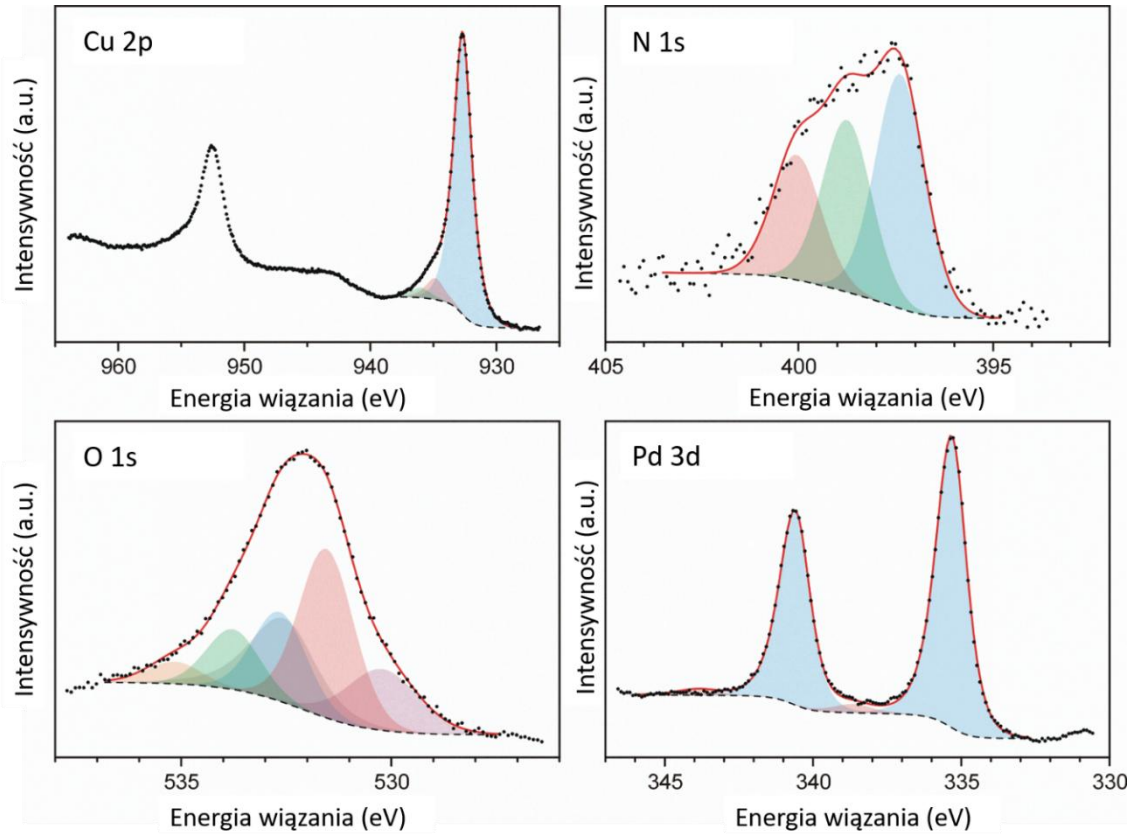
Rys. 73. Dyfraktogramy Cu_3PdN, Cu_3N oraz dyfraktogramy referencyjne

W następnym kroku zbadano skład chemiczny powierzchni nanostruktur Cu_3PdN. Widmo IR (rys. 78) było analogiczne jak dla Cu_3N, jednak intensywność pasm pochodzących od liganda organicznego była niższa. Mogło to świadczyć o mniejszym powinowactwie nanotruktur Cu_3PdN do utworzonych związków organicznych, co może być związane ze zmianą charakteru związku z półprzewodnikowego na pół-metaliczny [201]. Nie obserwuje się pasma pochodzącego od drgań Cu–N, a pasmo przy 400 cm^{-1} może świadczyć o obecności wiązań Cu–O na powierzchni.



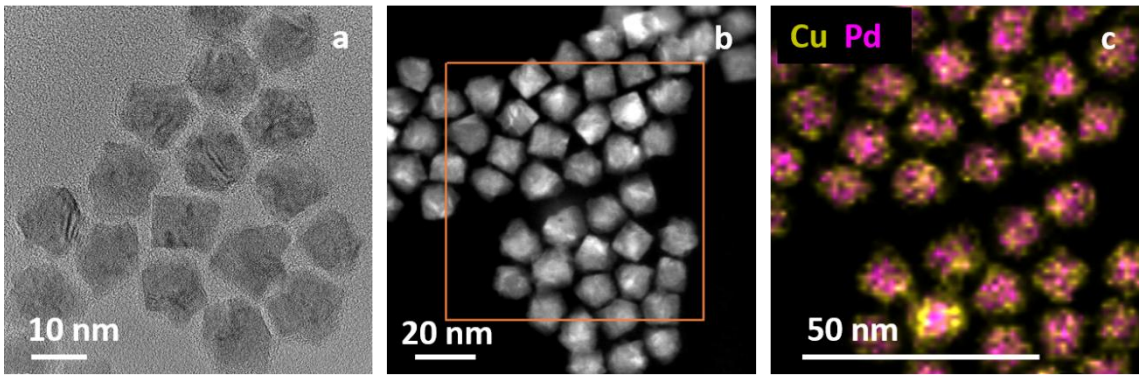
Rys. 74. Widmo IR nanostruktur Cu_3PdN

Analizę składu powierzchni Cu_3PdN wykonano także za pomocą pomiarów XPS. Zawartość procentowa atomów poszczególnych pierwiastków w próbce wyniosła 16,50% Cu, 6,50% Pd, 8,12% N, 50,53% C, 16,42% O i 1,93% Si (krzem pochodzi od podłoża). Widma Cu 2p, Pd 3d, N 1s i O 1s przedstawione są na rysunku 75. Na widmie Cu 2p obserwuje się piki Cu $2p_{1/2}$ i Cu $2p_{3/2}$ oraz pik satelitarny (*shake-up*) o niskiej intensywności przy 943 eV. Pik Cu $2p_{3/2}$ został poddany dekonwolucji na trzy piki składowe położone przy energiach wiązania 932,6, 934,8 i 935,9 eV. Pierwszy z nich pochodzi od wiązania Cu-N w azotku miedzi. Dwa kolejne piki o niskich intensywnościach oraz pik satelitarny wskazują na obecność na powierzchni nanostruktur niewielkiej ilości miedzi(II). Na widmie Pd 3d widoczne są dwa piki Pd $3d_{5/2}$ i Pd $3d_{3/2}$ przy 335,3 i 340,6 eV. Zgodnie z literaturą, Pd^0 wykazuje piki przy nieco niższych energiach wiązania (335,1 i 340,4 eV). Przesunięcie w stronę wyższych energii w stosunku do Pd(0) może świadczyć o wpływie azotu, który jako bardziej elektroujemny może powodować efekt przesunięcia gęstości elektronów zewnętrznych od atomu palladu w kierunku azotu i nieznacznego zwiększenia mocy wiązania pozostałych elektrondów 3d. Przykładowo, w literaturze dla nanostruktur Pd_2N obserwowano przesunięcie energii o 0,6 eV w odniesieniu do nanostruktur Pd [218]. Inni autorzy badali nanostruktury bimetaliczne CuPd osadzone na węglu domieszkowanym azotem i wykazali, że wraz ze wzrostem zawartości elektroujemnego azotu w materiale energia wiązania piku Pd $3d_{5/2}$ wzrasta, a wraz ze wzrostem zawartości miedzi energia wiązania maleje [219]. Ze względu na obecność zarówno miedzi jak i azotu w otoczeniu chemicznym palladu, przesunięcie wartości energii w stosunku do metalicznego Pd może nie być aż tak widoczne. Na widmie Pd 3d obecne są także dwa piki o słabej intensywności przy 338,6 i 343,9 eV, co wskazuje na obecność utlenionych form palladu na powierzchni. Pik N 1s został poddany dekonwolucji na trzy składowe, tak jak w przypadku Cu_3N. Pik o największej intensywności (397,3 eV) pochodzi od wiązań Cu−N i Pd−N. Sygnały przy 398,7 i 400 eV, tak jak w Cu_3N pochodzą od atomu azotu wiązania C≡N w nitrylu i pozostałości grupy aminowej. W porównaniu do widma Cu_3N te dwa piki charakteryzują się większą intensywnością, co może wynikać z oddziaływań obu metali z ligandem. Pik O 1s jest szerszy niż dla Cu_3N, a po dekonwolucji obserwuje się pięć składowych przy energiach wiązania: 530,2, 531,5, 532,6, 533,7 i 535,1 eV. Pierwszy pik przypisać można prawdopodobnie obecności wiązań Cu−O i Pd−O utworzonych na powierzchni. Najintensywniejszy pik (531,5 eV) pochodzi od wiązań C−O i C=O w anionie karboksylanowym [199,200]. Pozostałe składowe mogą pochodzić od wiązań w SiO_2 [220] i zanieczyszczeń lub zaadsorbowanej wody. Widmo XPS dla C 1s było analogiczne jak dla Cu_3N, dlatego nie zamieściłam go na rysunku. Wyniki analizy XPS nanostruktur Cu_3PdN są komplementarne z wynikami otrzymanymi dla Cu_3N, co potwierdza podobny skład powierzchni obu materiałów. Zwiększona zawartość tlenu w Cu_3PdN wynika prawdopodobnie z częściowego utlenienia powierzchni nanostruktur na skutek pasywacji.



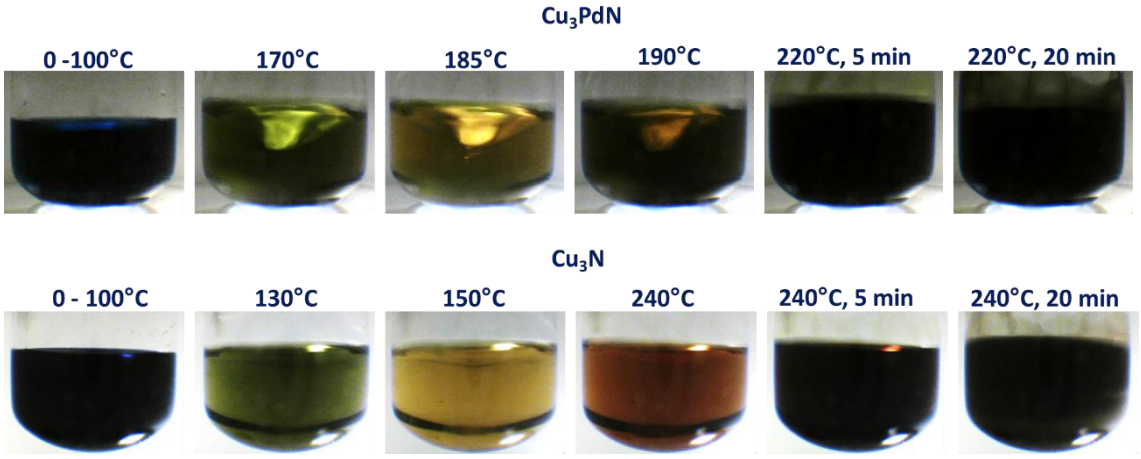
Rys. 75. Widma XPS Cu 2p, N 1s, O 1s i Pd 3d dla Cu_3PdN

Aby sprawdzić wpływ czasu reakcji na właściwości nanostruktur, przeprowadziłam syntezę w tej samej temperaturze (220 ˚C) w czasie 5 minut. Analiza PXRD tak otrzymanego produktu wykazała, że już po tym czasie formują się nanostruktury Cu_3PdN (dyfraktogram był analogiczny do przedstawionego powyżej, dlatego nie zamieściłam go w pracy). Na obrazach TEM zaobserwowano nanostruktury o niezmienionej morfologii, przy czym ich średni rozmiar wyniósł 9,8 (±0,7) nm. Średni rozmiar ziaren wyznaczony metodą Scherrer'a wyniósł 3,9 (±1,1) nm. Analiza STEM/EDX (rys. 74) ponownie potwierdziła obecność miedzi i palladu w każdej cząstce, przy czym wyznaczony z widm EDX stosunek atomowy Cu:Pd wyniósł 3,9:1 (rys. 76c).



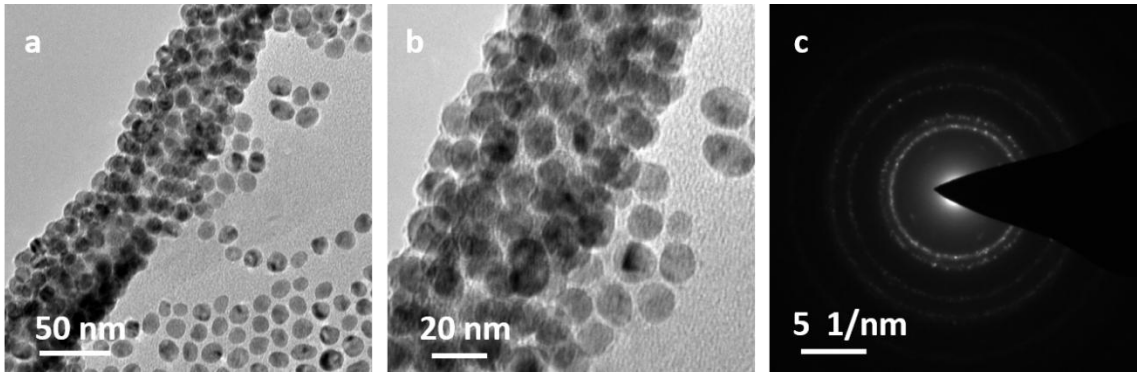
Rys. 76. (a) Obraz TEM, (b) obraz STEM, (c) mapa rozkładu Cu i Pd

Dla lepszego zobrazowania przemian zachodzących podczas syntezy Cu_3N i Cu_3PdN przedstawiłam poniżej zdjęcia mieszaniny reakcyjnej w reaktorze mikrofalowym (rys. 77). Można zauważyć, że osad Cu_3N zaczyna się wytrącać dopiero w 240 ˚C po 5 minutach reakcji, a osad Cu_3PdN wytrącał się już w 190 ˚C. Można więc wnioskować, że najprawdopodobniej jony Pd(II) powodowały zapoczątkowanie przebiegu reakcji w niższej temperaturze, niż w przypadku binarnego Cu_3N.



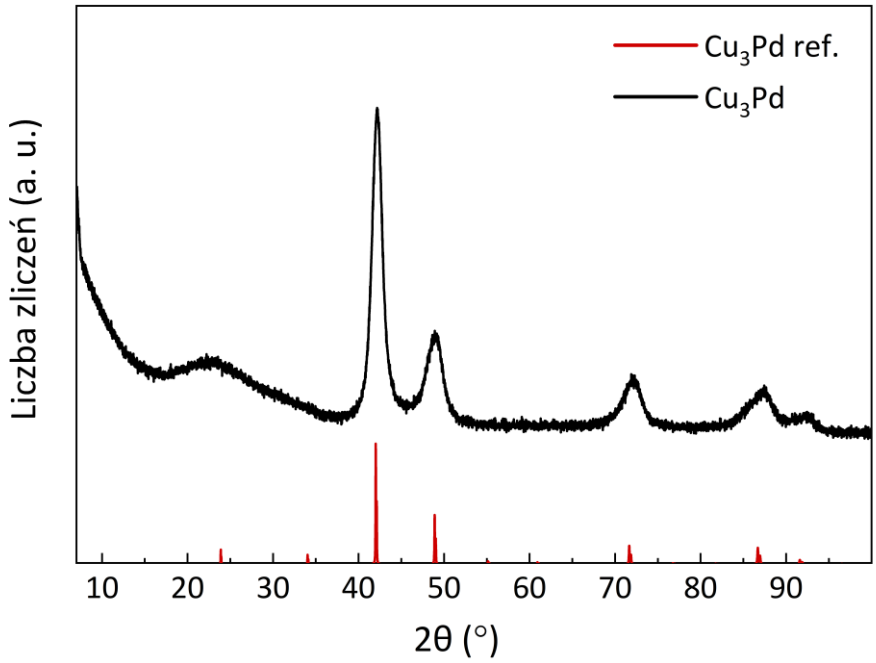
Rys. 77. Zdjęcia mieszaniny reakcyjnej w reaktorze mikrofalowym wykonane podczas syntezy Cu_3N i Cu_3PdN

Przeprowadziłam także reakcję z zastosowaniem odgazowania w wyższej temperaturze (150 ˚C). Skutkowało to zmianą barwy granatowego roztworu wyjściowego na czarną po 20 minutach odgazowania. Świadczyło to prawdopodobnie o zapoczątkowaniu reakcji redukcji jonów Pd(II). W efekcie zastosowania takich warunków odgazowania, po przeniesieniu mieszaniny do reaktora mikrofalowego i przeprowadzeniu grzania właściwego w 220 ˚C otrzymano nanocząstki o cylindrycznym kształcie (rys. 78a,b) i średnim rozmiarze 13,5 (±1,7) nm. Odległości międzypłaszczyznowe wyznaczone na podstawie obrazu dyfrakcyjnego (rys. 78c) wyniosły: 0,21 i 0,19 nm i mogą być przypisane Cu_3Pd. Świadczy to więc o tym, że w tak zdefiniowanych warunkach formują się bimetaliczne nanostruktury Cu-Pd, zamiast dopowanego układu Cu_3PdN.



Rys. 78. (a, b) Obrazy TEM, (c) obraz SAED nanostruktur Cu_3Pd

Na dyfraktogramie zarejestrowanym dla bimetalicznych nanostruktur Cu-Pd (rys. 79) obserwuje się refleksy przy kątach odbłysku: 42,18°, 49,01°, 71,86°, 87,45° i 92,46°, pochodzące od płaszczyzn (111), (200), (220), (311) i (222) Cu_3Pd (dyfraktogram referencyjny: ICSD 103084). Wyniki te potwierdzają zatem jednoznacznie wnioski wyciągnięte na podstawie wyników TEM.



Rys. 79. Dyfraktogram nanostruktur Cu_3Pd eksperymentalny i referencyjny

Podsumowując, w niniejszym rodziale opisałam nową chemiczną metodę syntezy nanostruktur Cu_3PdN z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego i porównałam ten proces do analogicznej syntezy binarnego Cu_3N. Niższa temperatura rozpoczęcia reakcji i szybszy przebieg syntezy Cu_3PdN wskazuje, że obecność palladu wpływa na obniżenie bariery energetycznej reakcji tworzenia azotku. Analizy TEM STEM/EDX i PXRD potwierdziły wprowadzenie atomów palladu do struktury Cu_3N poprzez zastosowanie zaproponowanych i przetestowanych warunków prowadzenia procesu syntezy. Średni rozmiar nanostruktur Cu_3PdN określony na podstawie obrazów TEM wyniósł 10 nm. Analiza XPS potwierdziła, że chemiczny skład powierzchni Cu_3PdN jest zbliżony do Cu_3N. Niemniej jednak, w przypadku Cu_3PdN zaobserwowano dodatkowe sygnały, które wskazują na występowanie utlenionych form miedzi i palladu na powierzchni. Obecność sygnałów XPS pochodzących od grupy nitrylowej i jonu karboksylanowego wskazuje na analogiczny, jak dla Cu_3N, mechanizm powstawania obydwu ligandów na powierzchni nanostruktur. W wyniku zmiany warunków syntezy (temp. odgazowania) otrzymałam również nanocząstki bimetaliczne Cu_3Pd, co stanowi interesujący kierunek dalszych badań. Opracowana przeze mnie metoda syntezy w reaktorze mikrofalowym może być wykorzystana do syntezy nanostruktur dwu- i trójatomowych o zdefiniowanej

morfologii i wielkości nanocząstek, co może znaleźć zastosowanie w projektowaniu materiałów funkcjonalnych do zastosowań m.in. w katalizie.

9. Badanie właściwości elektrokatalitycznych otrzymanych materiałów

Badania nad nanomateriałami o właściwościach elektrokatalitycznych stanowią istotny obszar współczesnej inżynierii materiałowej, ze względu na ich potencjalne zastosowania w konwersji i magazynowaniu energii oraz w ochronie środowiska. W swojej pracy szczegółowo przebadałam właściwości elektrokatalityczne czystego azotku miedzi oraz azotku miedzi domieszkowanego palladem. Technikami badawczymi, które wykorzystałam były woltamperometria cykliczna (CV) i chronoamperometria. Pomiary pozwoliły na analizę zdolności otrzymanych przeze mnie materiałów do katalizowania procesów redukcji dwutlenku węgla, tlenu a także azotanów(V). Część badań przedstawionych w tym rozdziale przeprowadziłam w ramach stażu na Uniwersytecie Warszawskim w grupie prof. dr hab. Pawła Kuleszy. Ponadto, w ramach współpracy z dr Piotrem Kamedulskim (Wydział Chemii UMK) zostały zbadane właściwości elektrokatalityczne nanostruktur Cu_3N/Ag/Cu w reakcji redukcji tlenu.

9.1. Właściwości elektrokatalityczne nanostruktur Cu_3N i Cu_3PdN

9.1.1. Wykonanie pomiarów

Przygotowanie katalizatora

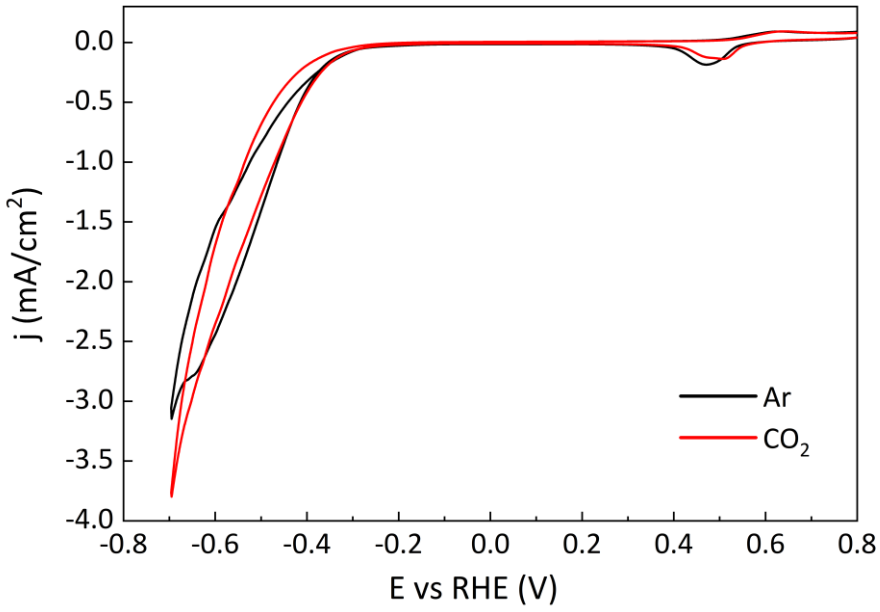
Odważkę Cu_3N lub Cu_3PdN (1 mg) zdyspergowałam w 0,1 ml mieszaniny woda/izopropanol (1:1) z użyciem płuczki ultradźwiękowej (30 min). Przygotowaną zawiesinę (2 µl) nakropliłam na elektrodę z węgla szklistego (GC), otrzymując film o pokryciu powierzchni 300 µg/cm^2. Na warstwę następnie naniosłam 1 µl roztworu Nafionu w etanolu (1:9 v/v).

Procedura pomiarów elektrochemicznych

Pomiary zostały wykonane w standardowym układzie trójelektrodowym z użyciem elektrody z węgla szklistego (ang. *glassy carbon electrode*, GCE) jako elektrody roboczej (powierzchnia: 0,071 cm^2), elektrody kalomelowej jako elektrody odniesienia i pręt GC jako przeciwelektrody. Wartości potencjałów zostały przeliczone na potencjały względem odwracalnej elektrody wodorowej (ang. *reversible hydrogen electrode*, RHE). Elektroda robocza była polerowana z użyciem zawiesiny aluminiowej na płatkach polerujących każdorazowo przed pomiarem. Roztwory elektrolitów były przygotowywane z użyciem wody dejonizowanej. Przed pomiarami, roztwory elektrolitów były odtleniane argonem lub nasycane CO_2 (lub O_2) przez 15 minut. Pomiary były wykonywane w temperaturze pokojowej.

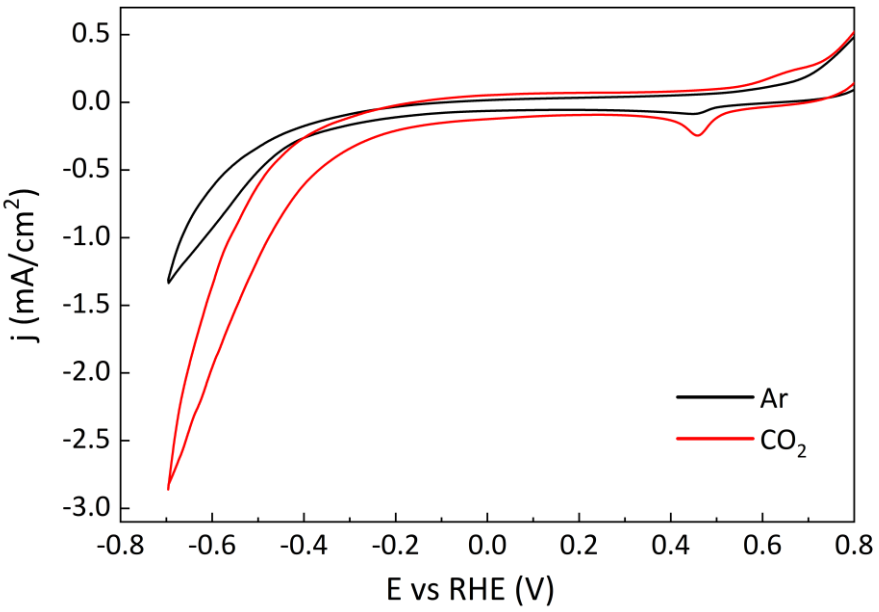
9.1.2. Reakcja redukcji dwutlenku węgla

Głównym celem badań było sprawdzenie aktywności elektrokatalitycznej wybranych materiałów w reakcji redukcji CO_2. Jako elektrolit zastosowałam bufor fosforanowy o stężeniu 0,1 mol/dm^3 i pH = 6,1. Wykonałam pomiary woltamperometrii cyklicznej w obecności argonu oraz dwutlenku węgla, rejestrując krzywe w zakresie potencjałów od 0,8 do -0,7 V (względem RHE) i z szybkością skanowania 10 mV/s. Dla każdego układu (Ar lub CO_2) zarejestrowałam 6 pełnych cykli. Na rysunku 80 przedstawiłam krzywe zależności gęstości prądu od potencjału dla Cu_3N (szóste cykle). Na obu krzywych pojawił się pik anodowy przy około 0,64 V związany prawdopodobnie z zachodzącym procesem utleniania miedzi(I) do miedzi(II). Z kolei widoczny pik katodowy przy około 0,5 V wskazuje na generowanie metalicznej miedzi w wyniku procesu redukcji utlenionych form miedzi [221]. Obserwowany wzrost bezwzględnej wartości gęstości prądu przy potencjałach niższych od –0,3 V na krzywej zarejestrowanej w argonie wynika z redukcji protonów w reakcji wydzielania wodoru (HER). Na krzywej zarejestrowanej w obecności CO_2 obserwuje się analogiczny wzrost prądu redukcji, związany z zachodzącymi jednocześnie konkurencyjnymi reakcjami reakcji redukcji CO_2 i HER. Dodatkowo, w obecności CO_2 gęstość prądu osiąga bardziej ujemne wartości w tym zakresie potencjałów w porównaniu z krzywą zarejestrowaną w obecności argonu, co świadczy o aktywności katalitycznej Cu_3N podczas CO_2RR. Według danych literaturowych, zastosowanie konwencjonalnych elektrod na bazie metalicznej miedzi powoduje spadek prądów redukcji CO_2 ze względu na powstawanie adsorbatów (np. CO) na powierzchni elektrody [222]. Wyniki przedstawione poniżej wskazują, że efekt zatruwania powierzchni katalizatora Cu_3N nie jest aż tak silny.



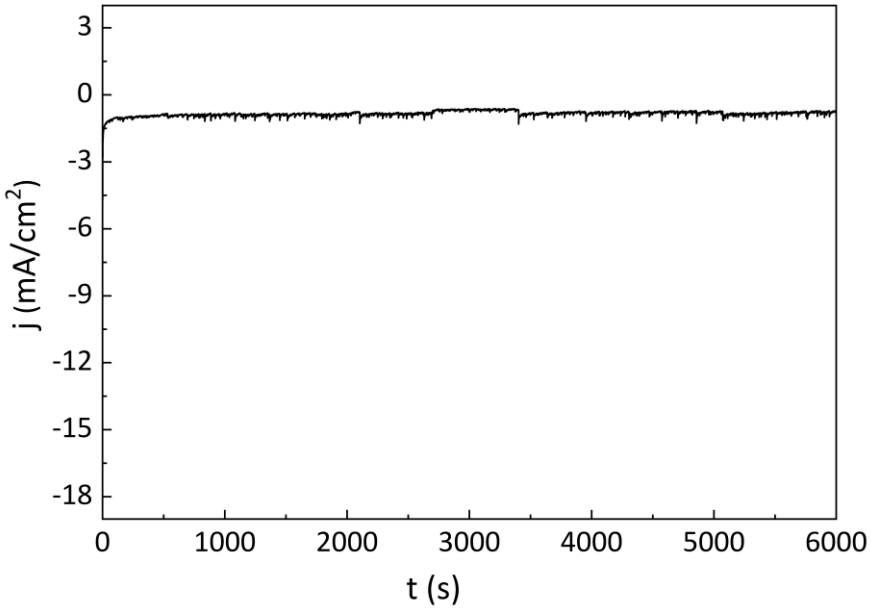
Rys. 80. Krzywe CV dla nanostruktur Cu_3N zarejestrowane w obecności argonu i CO_2 w 0,1 M buforze fosforanowym

W przypadku Cu_3PdN (rys. 81) proces redukcji w obecności CO_2 rozpoczyna się przy mniej ujemnej wartości potencjału – około –0,2 V. Podczas gdy dla tradycyjnych elektrod miedzianych często obserwuje się dominację procesu wydzielania wodoru i przysłanianie redukcji CO_2 przez zatruwanie powierzchni katalizatora, na krzywych na rysunku 81 bezwzględne wartości gęstości prądu przy potencjałach od –0,2 V do –0,7 V są znacznie wyższe w obecności CO_2 niż w obecności argonu. To wskazuje na relatywnie wysoką selektywność i aktywność elektrokatalityczną nanostruktur Cu_3PdN w redukcji CO_2. W obecności CO_2 gęstość prądu katodowego przy potencjale końcowym (–0,7 V) wynosi 2,9 mA/cm^2, a w obecności argonu 1,3 mA/cm^2. Dla porównania, na krzywych CV dla Cu_3N (rys. 81) gęstość prądu przy –0,7 V w obecności CO_2 wynosi 3,8 mA/cm^2, a w obecności argonu 3,1 mA/cm^2. Uzyskane wyniki wskazują więc, że nanostruktury Cu_3PdN wykazują wyższą aktywność elektrokatalityczną w reakcji redukcji CO_2 w środowisku buforu fosforanowego w porównaniu do Cu_3N.



Rys. 81. Krzywe CV dla nanostruktur Cu_3PdN zarejestrowane w obecności argonu i CO_2 w 0,1 M buforze fosforanowym

Ze względu na wyższą aktywność nanostruktur Cu_3PdN, to właśnie na nich skoncetrowałam się w dalszej części badań nad redukcją CO_2. Aby sprawdzić stabilność katalizatora, przeprowadziłam elektrolizę przy potencjale –0,7 V w czasie 100 minut. Zastosowałam tym razem elektrodę platynową, jako przeciwelektrodę. Na zarejestrowanym chronoamperogramie (rys. 82) obserwuje się stałą gęstość prądu w zależności od czasu, utrzymującą się na poziomie 0,9 mA/cm^2. Można więc stwierdzić, że katalizator jest stabilny podczas długotrwałej elektrolizy CO_2.

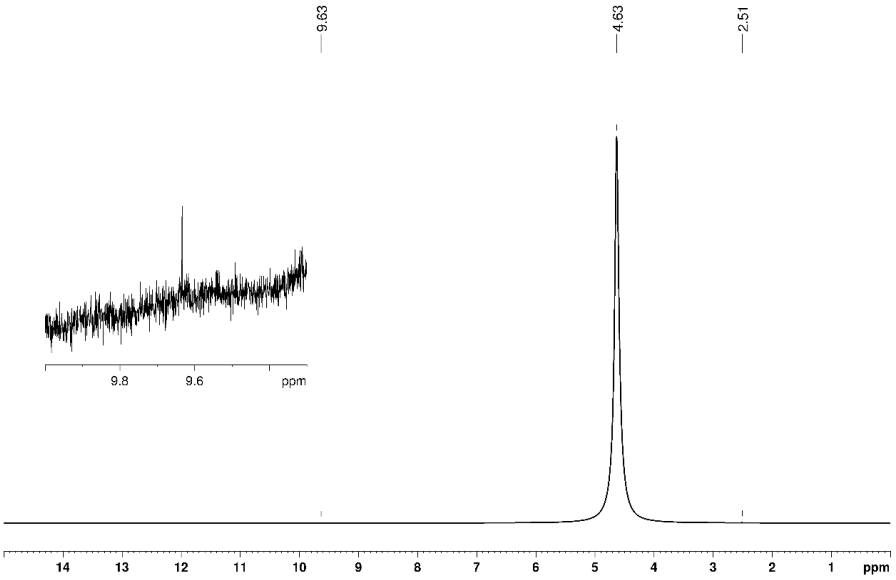


Rys. 82. Chronoamperogram zarejestrowany podczas elektrolizy CO_2 przy potencjale –0,7 V (100 min) w 0,1 M buforze fosforanowym z użyciem Cu_3PdN

Kolejnym krokiem była identyfikacja możliwych produktów powstających w wyniku redukcji CO_2. W tym celu przeprowadziłam elektrolizę w naczynku typu „H", w którym elektrody robocza i odniesienia są umiejscowione części katodowej naczynia, a przeciwelektroda znajduje się w części anodowej. Części anodowa i katodowa są oddzielone membraną jonowymienną, aby zapobiec utlenianiu powstałych produktów powstałych w wyniku reakcji redukcji (zastosowałam membranę kationowymienną typu Nafion 117). Podczas elektrolizy przepuszczałam cały czas gazowy CO_2 przez roztwór elektrolitu. W celu identyfikacji produktów rozpuszczalnych w wodzie, wykonano pomiary za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Po zakończeniu procesu elektrolizy przygotowałam próbkę do analizy ^1H NMR, pobierając 500 µl elektrolitu z części katodowej i dodając 50 µl DMSO-d_6.

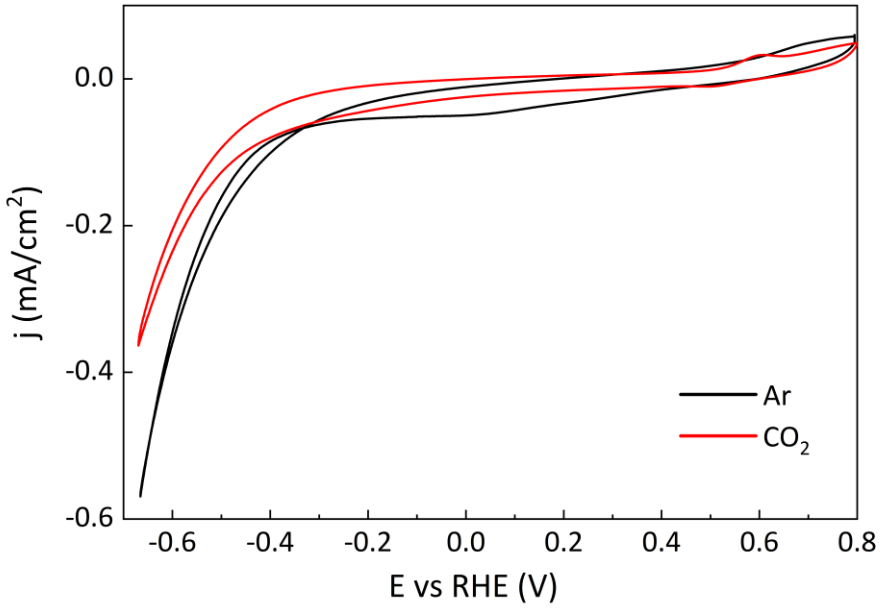
Stosując potencjały mniej ujemne niż –1,0 V (względem RHE) oraz czas elektrolizy 2 godziny nie obserwowano sygnałów na widmach ^1H NMR. Po elektrolizie w czasie 5 godzin przy potencjale –1,0 V na widmie (rys. 83) pojawił się pik przy przesunięciu chemicznym 9,63 ppm. Eksperyment powtórzyłam w krótszym czasie (2 godz.), ale bardziej ujemnym potencjale (–1,2 V) i również zaobserwowałam pik przy 9,63 ppm, przy czym charakteryzował się on mniejszą intensywnością. Obecność sygnału przy tym przesunięciu chemicznym wskazuje na obecność formaldehydu [223]. Z reguły sygnał ten jest mało intensywny, ponieważ formaldehyd (HCHO) w roztworze wodnym jest niestabilny i ulega hydrolizie do glikolu metylenowego ($CH_2(OH)_2$). Dla roztworów wodnych formaldehydu na widmie ^1H NMR występuje intensywny pik od $CH_2(OH)_2$ przy przesunięciu chemicznym

4,9 ppm – blisko sygnału pochodzącego od wody, której pik widoczny jest przy 4,63 ppm na widmie (rys. 82) [223,224]. Detekcja i oznaczenie metodą NMR formaldehydu, powstającego często jako produkt pośredni w CO_2RR, stanowi problem badawczy i jest przedmiotem wielu prac [224,225]. Wyniki testów elektrokatalitycznych wskazują na potencjał otrzymanego materiału w elektrochemicznej redukcji CO_2 oraz otwierają perspektywy dalszych badań obejmujących zmianę warunków procesu elektrolizy (np. poprzez zwiększenie powierzchni elektrody) oraz identyfikację i oznaczenie produktów reakcji innymi metodami analitycznymi (np. GC-MS, HPLC).



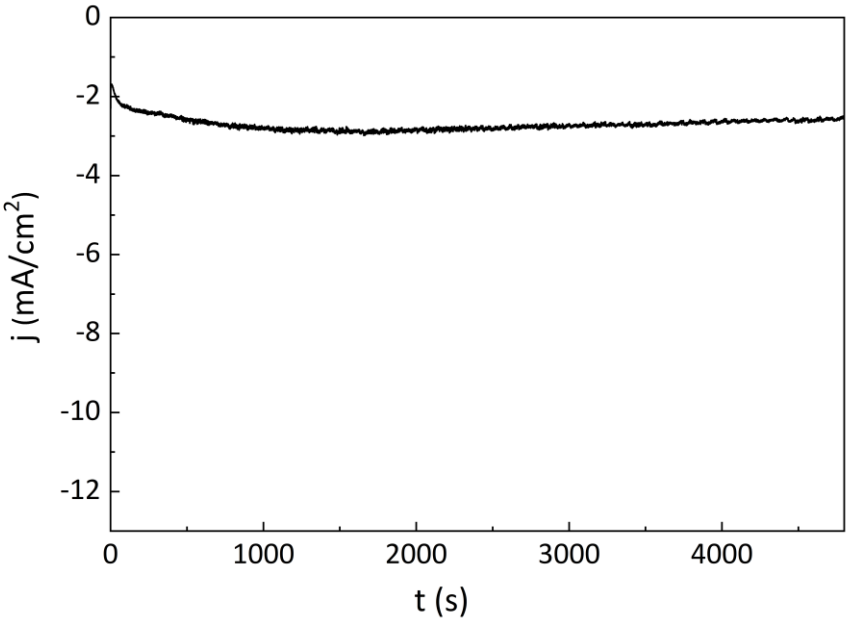
Rys. 83. Widmo ^{1}H NMR elektrolitu po redukcji CO_2 przy potencjale -1,0 V (5 godz.) w 0,1 M buforze fosforanowym z użyciem nanostruktur Cu_3PdN

W kolejnym kroku postanowiłam zbadać aktywność elektrokatalityczną dla Cu_3PdN w innym środowisku reakcji i wykonałam pomiar woltamperometrii cyklicznej w 0,1 M wodorowęglanie potasu, w tym samym zakresie potencjałów. Na rysunku 84 przedstawiłam krzywe zarejestowane w obenności argonu i dwutlenku węgla. Gęstość prądu jest w tym przypadku mniejsza niż dla krzywych rejestrowanych w buforze fosforanowym, na co mógł mieć wpływ sposób przygotowania próbki, tj. poprzez dodanie roztworu Nafionu bezpośrednio do zawiesiny Cu_3PdN. Ta zmiana skutkowała lepszą dyspersją cząstek. Porównując krzywe zaprezentowane na rysunku 84 można zauważyć, że prądy redukcji są mniej ujemne w obecności CO_2 niż w obecności argonu. Wynika to prawdopodobnie z powstawania adsorbatów (np. pośredniego produktu reakcji – CO) na powierzchni katalizatora [222]. Dlatego też, jednoznaczne rozróżnienie wartości prądów związanych z wydzielaniem wodoru od tych związanych z powstawaniem innych produktów nie jest możliwe [222].



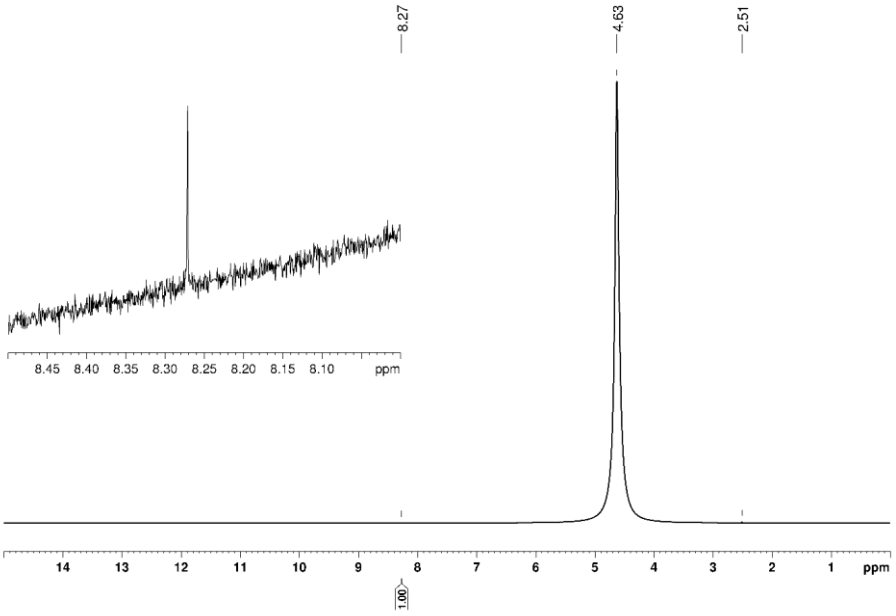
Rys. 84. Krzywe CV dla nanostruktur Cu_3PdN zarejestrowane w obecności argonu i CO_2 w 0,1 M $KHCO_3$

W następnym etapie badań sprawdziłam, czy katalizator Cu_3PdN jest stabilny podczas elektrolizy CO_2 w środowisku 0,1 M $KHCO_3$. Na rysunku 85 przedstawiłam chronoamperogram uzyskany w wyniku elektrolizy przy potencjale –1,0 V w czasie 80 minut. Po 10 minutach elektrolizy gęstość prądu wzrosła z wartości początkowej 1,8 mA/cm^2 do 2,8 mA/cm^2 i utrzymywała się na podobnym poziomie do końca procesu. Można zatem stwierdzić, że katalizator jest stabilny podczas elektrolizy CO_2.



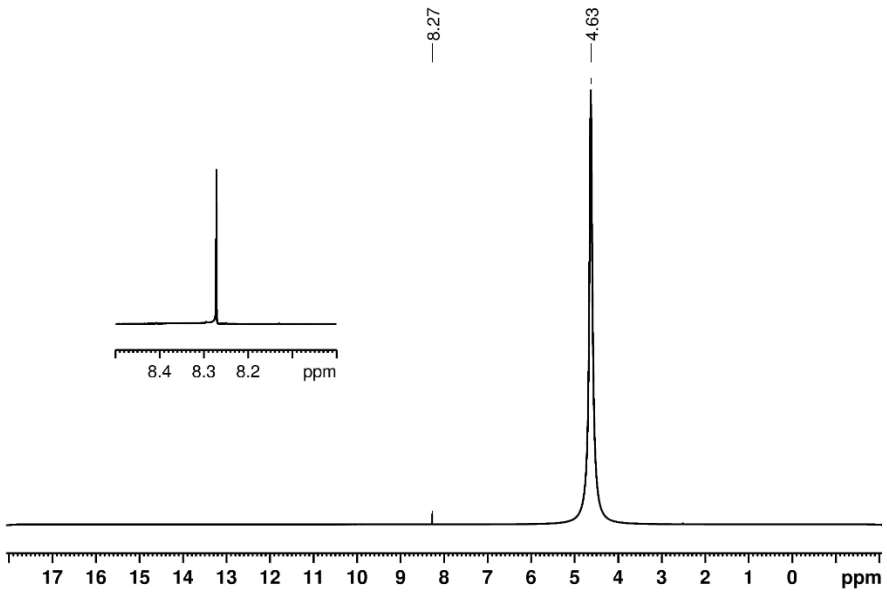
Rys. 85. Chronoamperogram zarajestrowany podczas elektrolizy CO_2 przy potencjale –1,0 V (80 min) w 0,1 M $KHCO_3$ z użyciem Cu_3PdN

Następnie postanowiłam zidentyfikować produkty redukcji CO_2 za pomocą analizy ^1H NMR, tak jak poprzednio. Na widmie zarejestrowanym po elektrolizie przeprowadzonej przy potencjale –1,0 V w czasie 80 minut zaobserwowano pik przy przesunięciu chemicznym 8,27 ppm. Eksperyment powtórzyłam stosując bardziej ujemny potencjał (–1,4 V) i dłuższy czas – 120 min. Na widmie ^1H NMR obecny był sygnał przy takim samym przesunięciu chemicznym (8,27 ppm), przy czym jego intensywność wzrosła (rys. 86). Sygnał w tym miejscu jest charakterystyczny dla kwasu mrówkowego – HCOOH (sygnał od protonu związanego z węglem).



Rys. 86. Widmo ^1H NMR elektrolitu po redukcji CO_2 przy potencjale –1,4 V (120 min) w 0,1 M $KHCO_3$ z użyciem Cu_3PdN

W celu potwierdzenia, czy obserwowany sygnał pochodzi od HCOOH, do tej samej próbki dodałam 1 µl wzorca (czystego HCOOH). Intensywność piku przy 8,27 ppm znacząco wzrosła (rys. 86), co jednoznacznie potwierdza, że produktem jest kwas mrówkowy.



Rys. 87. Widmo ^{1}H NMR elektrolitu po redukcji CO_2 przy potencjale –1,4 V (120 min) w 0,1 M $KHCO_3$ z użyciem Cu_3PdN, z dodatkiem wzorca

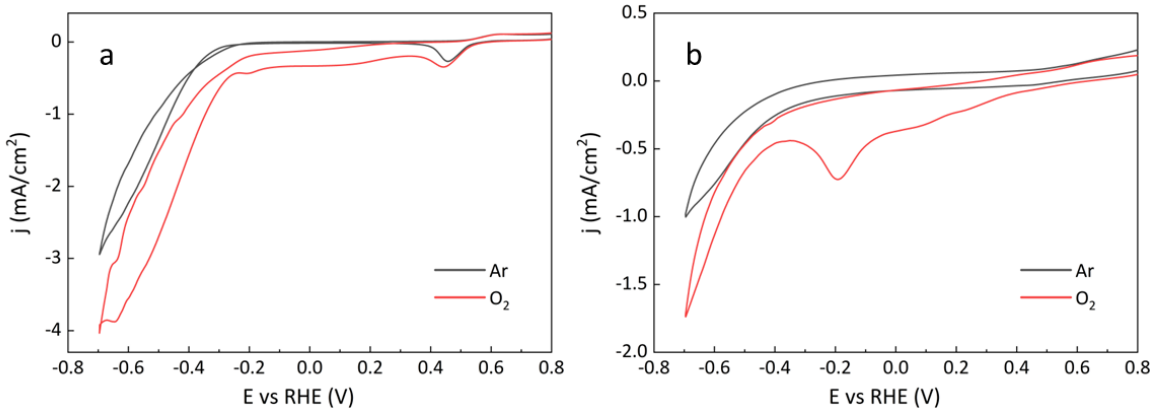
Podsumowując, wyniki badań wskazują, że Cu_3N i Cu_3PdN wykazują aktywność katalityczną i stabilność w elektrochemicznej reakcji redukcji dwutlenku węgla. Szczególnej uwadze poddałam Cu_3PdN, ponieważ wbudowanie palladu w sieć krystaliczną Cu_3N może wpływać korzystnie na właściwości elektrokatalityczne w CO_2RR w odniesieniu do Cu_3N. Analiza produktów reakcji rozpuszczalnych w wodzie wykazała, że w zależności od zastosowanego elektrolitu podczas elektrolizy CO_2 z użyciem Cu_3PdN owstaje kwas mrówkowy lub formaldehyd. Wyniki otwierają perspektywy dalszych badań obejmujących optymalizację warunków procesu elektrolizy oraz identyfikację i oznaczenie innych możliwych produktów reakcji innymi metodami analitycznymi (np. GC-MS, HPLC).w celu wyznaczenia wydajności faradajowskich.

9.1.3. Reakcje redukcji tlenu i azotanów(V)

W celu sprawdzenia innych potencjalnych zastosowań nanostruktur Cu_3N i Cu_3PdN zbadałam ich aktywność katalityczną w procesach elektrochemicznych, takich jak: reakcja redukcji tlenu (ORR) i reakcja redukcji azotanów(V) (NO_3RR). Wykonałam pomiary CV w środowisku 0,1 M buforu fosforanowego (pH = 6,1) w układzie trójelektrodowym, analogicznie jak dla CO_2RR.

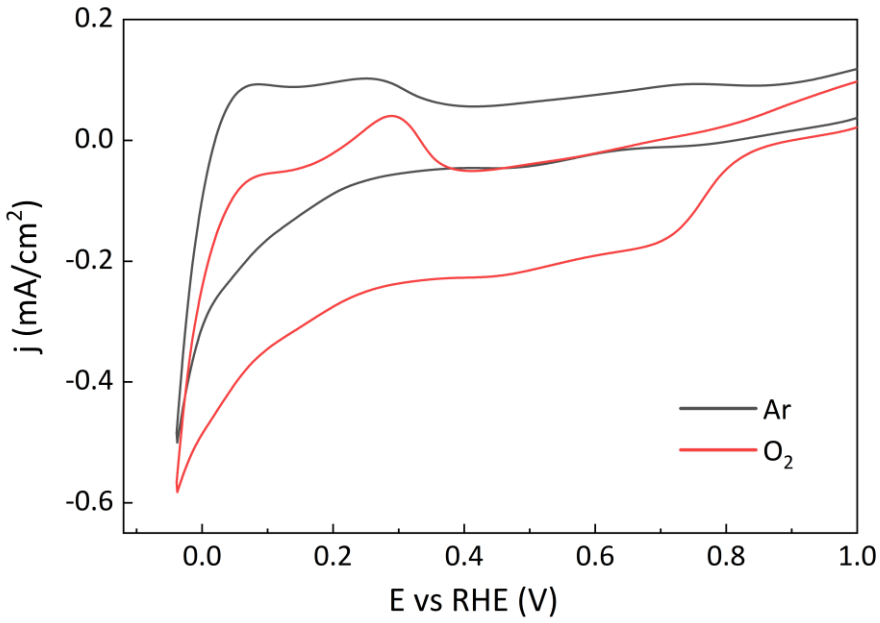
Na rysunku 88 przedstawiłam krzywe CV dla Cu_3N i Cu_3PdN zarejestrowane w obecności argonu i tlenu. W przypadku Cu_3N w zakresie od 0,8 do 0,4 V obserwuje się piki pochodzące od utleniania i redukcji miedzi. Przy potencjałach niższych od 0,4 V w obecności tlenu następuje wzrost gęstości prądu w porównaniu do krzywej w obecności

argonu, co świadczy o aktywności katalitycznej Cu_3N w redukcji tlenu. W przypadku Cu_3PdN gęstości prądu poniżej 0,4 V osiągają znacznie większe wartości w obecności tlenu niż w obecności argonu. Przy potencjale –0,17 V pojawia się pik katodowy, który jest najprawdopodobniej związany z procesem redukcji O_2. Różne przebiegi krzywych w obecności tlenu dla nanostruktur Cu_3N i Cu_3PdN wskazują na różny mechanizm reakcji redukcji tlenu.



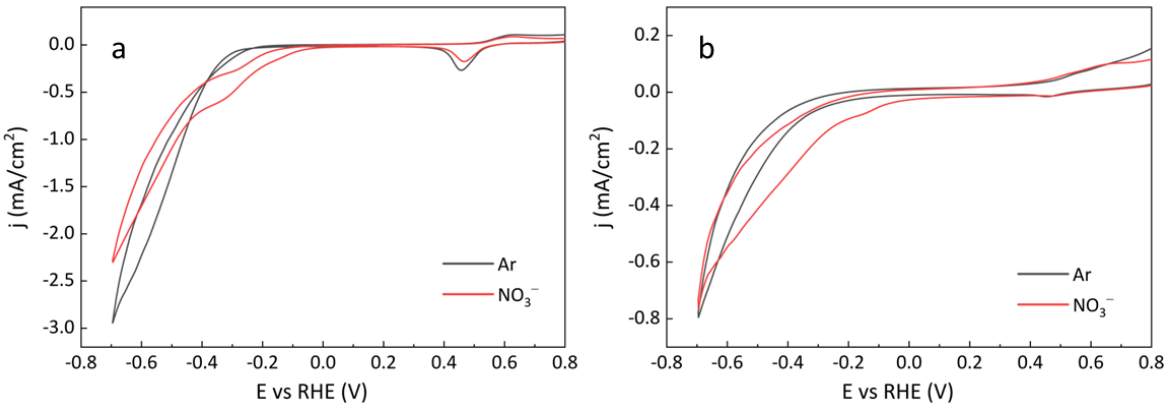
Rys. 88. Krzywe CV dla nanostruktur (a) Cu_3N, (b) Cu_3PdN zarejestrowane w obecności argonu i tlenu w 0,1 M buforze fosforanowym

Ze względu na nietypowy kształt krzywej dla Cu_3PdN wykonano pomiary także w roztworze kwasu siarkowego(VI). Na rysunku 89 przedstawiłam krzywe CV w obecności tlenu i argonu zarejestrowane w 0,5 M kwasie siarkowym w zakresie potencjałów od 1,0 V do –0,04 V (względem RHE). Porównując obie krzywe można zauważyć, że w obecności tlenu następuje znaczący wzrost prądu redukcji poniżej 0,8 V, czego nie obserwuje się w obecności argonu. Pik w tym zakresie potencjałów występuje dla ORR przy użyciu komercyjnej elektrody Pt/C [226]. Wskazuje to na aktywność elektrokatalityczną nanostruktur Cu_3PdN w reakcji redukcji tlenu w środowisku kwaśnym.



Rys. 89. Krzywe CV dla nanostruktur Cu_3PdN zarejestrowane w obecności argonu i tlenu w 0,5 M H_2SO_4

Dla nanostruktur Cu_3N i Cu_3PdN wykonałam także pomiary woltamperometrii cyklicznej w obecności jonów NO_3^-. Na rysunku 90 przedstawiłam krzywe zarejestrowane w obecności argonu bez jonów NO_3^- oraz w obecności jonów NO_3^- (po dodaniu 1,5 ml 0,1 M roztworu KNO_3 do elektrolitu). Na krzywej dla Cu_3N w obecności azotanów(V) proces redukcji rozpoczyna się już przy potencjałach niższych od 0 V (w obecności argonu pik redukcji związany z HER rozpoczyna się przy −0,3 V). W przypadku Cu_3PdN wzrost gęstości prądu następuje przy dodatnim potencjale – już przy 0,1 V. Wyniki wskazują na aktywność katalityczną w elektrochemicznej reakcji redukcji azotanów(V), a inny przebieg krzywych dla Cu_3N i Cu_3PdN może wynikać z innego mechanizmu NO_3RR.



Rys. 90. Krzywe CV dla nanostruktur (a) Cu_3N, (b) Cu_3PdN zarejestrowane w obecności argonu i jonów NO_3^- w 0,1 M buforze fosforanowym

Powyższe wyniki wskazują, że zarówno Cu_3N i Cu_3PdN wykazują aktywność elektrokatalityczną w reakcjach redukcji tlenu i azotanów(V) w środowisku buforu fosforanowego (i kwasu siarkowego dla ORR). Potwierdza to możliwość potencjalnego zastosowania otrzymanych materiałów w technologiach związanych m.in. z produkcją ogniw paliwowych [142], czy „zieloną" syntezą amoniaku [227]. Uzyskane wyniki otwierają perspektywy dalszych badań obejmujących określenie mechanizmu ORR i NO_3RR.

9.2. Właściwości elektrokatalityczne nanostruktur Cu_3N/Ag/Cu

W ramach współpracy z dr P. Kamedulskim wytworzono materiały hybrydowe złożone z nanopłatków grafenowych i nanostruktur Cu_3N/Ag/Cu lub Cu_3N oraz zbadano ich właściwości elektrokatalityczne. Przeprowadzono pomiary CV w obecności azotu i tlenu w środowisku 0,1 M KOH. Wykonano również pomiary woltamperometrii z liniowo zmieniającym się potencjałem (ang. *linear sweep voltammetry*, LSV) z użyciem wirującej elektrody dyskowej. Na podstawie pomiarów wyznaczono liczbę elektronów biorącą udział w reakcji redukcji O_2, która wyniosła 3,2 dla materiału hybrydowego z Cu_3N i 3,6 dla materiału hybrydowego z Cu_3N/Cu/Ag. Dla porównania, liczba elektronów dla czystego grafenu wyniosła 2,6, a dla komercyjnej elektrody Pt/C wynosi n=4. Wyniki sugerują, że dla materiału hybrydowego z Cu_3N modyfikowanym srebrem zachodzi preferowana cztero-elektronowa, a nie dwu-elektronowa reakcja redukcji O_2. Nanostruktury Cu_3N/Ag/Cu mogą więc stanowić mniej kosztowną alternatywę dla katalizatorów platynowych. Badania zostały opisane w publikacji naszej grupy badawczej [228]. Obiecujące właściwości nanostruktur Cu_3N/Ag/Cu stanowią podstawę do dalszych badań, które mogą obejmować ocenę aktywności katalitycznej w innych reakcjach elektrokatalitycznych, np. CO_2RR

10. Podsumowanie i wnioski

Przedstawione wyniki badań doświadczalnych wskazują na osiągnięcie głównego celu rozprawy doktorskiej, jakim było otrzymanie i charakterystyka nowych funkcjonalnych nanomateriałów na bazie azotku miedzi.

Realizując cel rozprawy opracowałam nowe metody otrzymywania nanostruktur azotku miedzi oraz przeprowadziłam syntezy mające prowadzić do azotku miedzi modyfikowanego metalami, takimi jak srebro, cynk, nikiel i pallad. Dla otrzymanych materiałów, w postaci cienkich warstw lub proszków, wyznaczyłam skład chemiczny, opisałam morfologię, właściwości optyczne i elektrokatalityczne stosując techniki, takie jak: SEM, TEM, SEM/EDX, STEM/EDX, PXRD, DRS, IR, XPS, CV, CA, LSV oraz NMR. Przeprowadzone eksperymenty oraz analiza wyników pomiarowych umożliwiły osiągnięcie następujących rezultatów:

- Synteza cienkich warstw w reakcji amonolizy prekursorów tlenkowych pozwoliła na otrzymanie trójwymiarowych nanostruktur Cu_3N, a optymalizacja procesu wytwarzania umożliwiła uzyskanie nanostruktur o pożądanej morfologii (nanodrutów) i rozmiarze (szerokość: 20–500 nm, długość: 0,2–4 μm).
- Synteza z użyciem pierwszorzędowych amin alifatycznych skutkowała otrzymaniem nanostruktur Cu_3N o rozmiarach około 30 nm, a prowadzenie procesu z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego przyczyniło się do redukcji rozmiaru cząstek do 18 nm.
- Modyfikacja syntezy Cu_3N z użyciem oleiloaminy poprzez wprowadzenie substratów zawierających jony srebra(I) pozwoliła na otrzymanie nanokompozytu Cu_3N@Ag/Cu i nanostruktur Cu_3N/Ag/Cu. Synteza z jonami cynku(II) i niklu(II) skutkowała utworzeniem nanokompozytów Cu_3N@ZnO oraz nanostruktur NiO/Cu/Cu_3N i Cu_2O/NiO/Cu_3N. Zastosowanie jonów palladu(II) umożliwiło uzyskanie nanostruktur Cu_3PdN o rozmiarze 10 nm.
- Badania elektrochemiczne wskazują na aktywność elektrokatalityczną wybranych materiałów, tj. nanostruktur Cu_3N, Cu_3PdN i Cu_3N/Ag/Cu w reakcjach, takich jak: CO_2RR, ORR i NO_3RR.

Wnioski

- Opracowane nowe metody syntezy Cu_3N w postaci nanocząstek i cienkich warstw pozwalają na sterowanie kształtem (sześciany, druty) i rozmiarami (od 10 nm do kilku μm) struktur, co umożliwia uzyskanie właściwości Cu_3N dedykowanych do potencjalnych zastosowań w katalizie.

- Otrzymanie i scharakteryzowanie nowych nanomateriałow Cu_3N z metalami i tlenkami metali przejściowych wnosi nową wiedzę do chemii azotków metali i zwiększa możliwości aplikacyjne azotku miedzi.
- Wytworzone nanostruktury Cu_3N oraz Cu_3PdN wykazują istotną aktywność elektrokatalityczną w CO_2RR, co potwierdza możliwość ich zastosowania m.in. w technologiach proekologicznych.

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie wniosków istotnych dla rozwoju procesów nanotechnologicznych związanych z wytwarzaniem materiałów na bazie azotku miedzi:

- Ze względu na bardziej dostępny technologicznie proces wytwarzania, przedstawione metody syntezy warstw azotku miedzi są alternatywą dla stosowanych metod PVD, głównie napylania w polu magnetycznym, ponieważ mogą ułatwiać przeskalowanie syntezy, są mniej kosztowne i zwiększają możliwości uzyskania nowych materiałów na bazie Cu_3N.
- Wyznaczone wartości przerwy energetycznej (prosta: 2,0–2,6 eV, skośna: 1,5–1,9 eV) świadczą o właściwościach. półprzewodnikowych otrzymanych warstw i wskazują na ich potencjalne zastosowanie w produkcji urządzeń optoelektronicznych, takich jak fotodetektory, ogniwa słoneczne, czy tranzystory cienkowarstwowe. Jednocześnie zróżnicowanie wartości E_g dla poszczególnych materiałów pozwala na zastosowanie w różnych układach wymagających dopasowania przerwy energetycznej.
- Zastosowanie reaktora mikrofalowego do syntezy nanocząstek Cu_3N umożliwia precyzyjne utrzymanie warunków reakcji i uzyskanie nanostruktur o jednorodnym kształcie i rozmiarze.
- Zastosowanie oleiloaminy do syntezy wieloskładnikowych nanomateriałów na bazie azotku miedzi stanowi element nowości i pozwala na sterowanie właściwościami otrzymywanych materiałów poprzez zmianę warunków reakcji.
- Aktywność elektrokatalityczna nanostruktur Cu_3PdN w reakcji redukcji CO_2 do kwasu mrówkowego lub formaldehydu wskazuje na możliwość ich zastosowania w syntezie prostych związków organicznych.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki i omówione powyżej elementy nowości naukowej mają istotny wpływ na rozwój dyscypliny nauk chemicznych w obszarach: chemii nieorganicznej, chemii materiałowej, nanotechnologii i katalizy chemicznej. Wyniki mają także potencjalne znaczenie praktyczne dla rozwoju syntezy chemicznej nanostruktur lub kompozytów przyczyniając się do dalszego rozwoju chemii i nanotechnologii.

Kierunek dalszych badań

Wyniki rozprawy stanowią podstawę do dalszych prac, które mogą obejmować projektowanie cienkich warstw kompozytowych na bazie Cu_3N z innymi związkami nieorganicznymi lub polimerowymi. Celowe wydaje się także rozwinięcie badań nad zastosowaniem w optolektronice i katalizie. Natomiast sterowanie rozmiarem nanostruktur wskazuje na możliwość redukcji wielkości nanocząstek do poziomu poniżej 10 nanometrów (np. kropek kwantowych), otwierając tym samym nowy obszar badań nad azotkiem miedzi. Wyniki opisane w pracy otwierają również perspektywy dalszych badań nad optymalizacją CO_2RR i rozszerzeniem na inne rekcje istotne dla rozwoju technologii utylizacji gazów cieplarnianych. Badania mogą obejmować znalezienie mechanizmu redukcji CO_2 oraz wpływu cech strukturalnych i morfologicznych nanostruktur domieszkowanych metalami na wydajność reakcji katalitycznych. Przedstawione wyniki pozwalają na stwierdzenie, że problemy naukowe w chemii azotków prostych i domieszkowanych metalami są istotne i dają perspektywy dla rozwoju nauk chemicznych.

Lista publikacji

Publikacje związane z tematem rozprawy:

A. Ścigała; E. Szłyk; L. Dobrzańska; D. H. Gregory; R. Szczęsny, *From binary to multinary copper based nitrides – Unlocking the potential of new applications*, Coordination Chemistry Reviews, 436, (2021) 213791.

A. Ścigała; E. Szłyk; T. Rerek; M. Wiśniewski; L. Skowroński; M. Trzinski; R. Szczesny; *Copper Nitride Nanowire Arrays – Comparison of Synthetic Approaches*, Materials, 14(3), (2021), 603.

A. Ścigała, R. Szczęsny, P. Kamedulski, M. Trzcinski, E. Szłyk, *Copper nitride|silver nanostructures synthesized via wet chemical reduction method for the oxygen reduction reaction*, Journal of Nanoparticle Research, 25, (2023), 28.

Pozostałe publikacje:

R. Szczesny; **A. Ścigała**; B. Derkowska-Zielińska; L. Skowroński; C. Cassagne; G. Boudebs; R. Viter; E. Szłyk; *Synthesis, Optical, and Morphological Studies of ZnO Powders and Thin Films Fabricated by Wet Chemical Methods*, Materials, 13(11), (2020), 2559.

R. Szczęsny, P. Sędzicki, M. Trzcinski, M. Wiśniewski, **A. Ścigała**, B. Derkowska-Zielinska, D. H. Gregory, *Low-cost preparation and characterization of new CuO|ZnO and Cu_3N|ZnO nanocomposites*, Journal of Crystal Growth, 651, (2025), 128004.

Literatura

1. Y. Pan, R. Abazari, Y. Wu, J. Gao, Q. Zhang. Advances in metal–organic frameworks and their derivatives for diverse electrocatalytic applications. *Electrochem commun* **2021**, 126, 107024.
2. S. Nitopi, E. Bertheussen, S.B. Scott, et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO_2 Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem Rev* **2019**, 119 (12), 7610–7672.
3. H. Tabassum, X. Yang, R. Zou, G. Wu. Surface engineering of Cu catalysts for electrochemical reduction of CO_2 to value-added multi-carbon products. *Chem Catalysis* **2022**, 2 (7), 1561–1593.
4. J. Xie, Y. Xie. Transition Metal Nitrides for Electrocatalytic Energy Conversion: Opportunities and Challenges. *Chem Eur J.* **2016**, 22 (11), 3588–3598.
5. C. Giordano, M. Antonietti. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol–gel chemistry. *Nano Today* **2011**, 6 (4), 366–380.
6. Z.Q. Liang, T.T. Zhuang, A. Seifitokaldani, et al. Copper-on-nitride enhances the stable electrosynthesis of multi-carbon products from CO_2. *Nat Commun* **2018**, 9 (1), 1–8.
7. A. Ścigała, E. Szłyk, L. Dobrzańska, D.H. Gregory, R. Szczęsny. From binary to multinary copper based nitrides – Unlocking the potential of new applications. *Coord Chem Rev* **2021**, 436, 213791.
8. Z. Meng, S. Zheng, R. Luo, et al. Transition Metal Nitrides for Electrocatalytic Application: Progress and Rational Design. *Nanomaterials* **2022**, 12 (15), 2660.
9. N.N. Greenwood, A. Earnshaw. Chemistry of the Elements, Second Edition.; Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
10. A.F. Wells. Strukturalna chemia nieorganiczna; Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1993**.
11. S. Bette, T. Theye, H.J. Bernhardt, W.P. Clark, R. Niewa. Confirmation of Siderazot, $Fe_3N_{1.33}$, the Only Terrestrial Nitride Mineral. *Minerals* **2021**, 11 (3), 290.
12. O.C. Gagné, G. Gagné. On the crystal chemistry of inorganic nitrides: crystal-chemical parameters, bonding behavior, and opportunities in the exploration of their compositional space. *Chem Sci* **2021**, 12 (12), 4599–4622.
13. Document Search - Web of Science Core Collection https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search (accessed Apr 18, 2024).
14. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th ed.; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press, Boca Raton, **2014**.
15. T. Lapp, S. Skaarup, A. Hooper. Ionic conductivity of pure and doped Li_3N. *Solid State Ion* **1983**, 11 (2), 97–103.
16. Y. Li, Y. Sun, A. Pei, et al. Robust Pinhole-free Li_3N solid electrolyte grown from molten lithium. *ACS Cent Sci* **2018**, 4 (1), 97–104.
17. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. Lee Tan. Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides. *Nature* **2002**, 420 (6913), 302–304.

18. D.H. Gregory. Nitride chemistry of the s-block elements. *Coord Chem Rev* **2001**, 215 (1), 301–345.

19. D. Fischer, M. Jansen. Synthesis and Structure of Na_3N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (10), 1755–1756.

20. D. Fischer, Z. Cancarevic, J.C. Schön, M. Jansen. Zur Synthese und Struktur von K_3N. *Z Anorg Allg Chem* **2004**, 630 (1), 156–160.

21. C. Degueldre, D.T. Goddard, G. Berhane, A. Simpson, C. Boxall. Simulation of uranium mononitride spent fuel: A crystallographic approach. *J Nucl Mater.* **2022**, 562, 153612.

22. H.O. Pierson. Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications. **1996**, 363.

23. W. De la Cruz, G. Soto, F. Yubero. Beryllium nitride: an alternative material to beryllium for extreme ultraviolet and soft X-ray uses. *Opt Mater (Amst)* **2004**, 25 (1), 39–42.

24. J.M. Khoshman, A. Khan, M.E. Kordesch. Optical properties of sputtered amorphous beryllium nitride thin films. *J Appl Phys* **2007**, 101 (10).

25. F. Zong, C. Meng, Z. Guo, et al. Synthesis and characterization of magnesium nitride powder formed by Mg direct reaction with N_2. *J Alloys Compd* **2010**, 508 (1), 172–176.

26. G.E. Veitch, K.L. Bridgwood, S. V. Ley. Magnesium nitride as a convenient source of ammonia: Preparation of primary amides. *Org Lett* **2008**, 10 (16), 3623–3625.

27. P. Höhn, S. Hoffmann, J. Hunger, et al. β-Ca_3N_2, a Metastable Nitride in the System Ca–N. *Chem Eur J* **2009**, 15 (14), 3419–3425.

28. isoelectronic. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* **2008**.

29. A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg. Nano boron nitride flatland. *Chem Soc Rev* **2014**, 43 (3), 934–959.

30. X.F. Jiang, Q. Weng, X. Bin Wang, et al. Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review. *J Mater Sci Technol* **2015**, 31 (6), 589–598.

31. S. Roy, X. Zhang, A.B. Puthirath, et al. Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride. *Adv Mater* **2021**, 33 (44), 2101589.

32. J. Zagorac, D. Zagorac, M. Rosić, J.C. Schön, B. Matović. Structure prediction of aluminum nitride combining data mining and quantum mechanics. *CrystEngComm* **2017**, 19 (35), 5259–5268.

33. Y. Arakawa. Progress in GaN-based quantum dots for optoelectronics applications. *IEEE J Sel Top Quantum Electron* **2002**, 8 (4), 823–832.

34. M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, et al. Lattice parameters of gallium nitride. *Appl Phys Lett* **1996**, 69 (1), 73–75.

35. Y. Zhang, A. Dadgar, T. Palacios. Gallium nitride vertical power devices on foreign substrates: a review and outlook. *J Phys D Appl Phys* **2018**, 51 (27), 273001.

36. L. Liu, J.H. Edgar. Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, 37 (3), 61–127.

37. A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto. Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties. *J Appl Phys* **2003**, 94 (5), 2779–2808.

38. B. Monemar, P.P. Paskov, A. Kasic. Optical properties of InN—the bandgap question. *Superlattices Microstruct* **2005**, 38 (1), 38–56.

39. R. Kour, S. Arya, S. Verma, et al. Review—Recent Advances and Challenges in Indium Gallium Nitride ($In_xGa_{1-x}N$) Materials for Solid State Lighting. *ECS J Solid State Sci Technol* **2020**, 9 (1), 015011.

40. X.L. Sheng, Z. Wang, R. Yu, et al. Topological insulator to Dirac semimetal transition driven by sign change of spin-orbit coupling in thallium nitride. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **2014**, 90 (24), 245308.

41. L.R. Shaginyan. Synthesis and properties of thallium nitride films. *Mater Chem Phys* **2019**, 227, 157–162.

42. C.M. Sung, M. Sung. Carbon nitride and other speculative superhard materials. *Mater Chem Phys* **1996**, 43 (1), 1–18.

43. S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Adv Mater* **2015**, 27 (13), 2150–2176.

44. Y. Gong, M. Li, Y. Wang. Carbon Nitride in Energy Conversion and Storage: Recent Advances and Future Prospects. *ChemSusChem* **2015**, 8 (6), 931–946.

45. J. Fu, J. Yu, C. Jiang, B. Cheng. g-C_3N_4-Based Heterostructured Photocatalysts. *Adv Energy Mater* **2018**, 8 (3), 1701503.

46. M. Ghosh Chaudhuri, R. Dey, M.K. Mitra, G.C. Das, S. Mukherjee. A novel method for synthesis of α-Si3N4 nanowires by sol–gel route. *Sci Technol Adv Mater* **2008**, 9 (1).

47. N. Pereira, M. Balasubramanian, L. Dupont, et al. The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium. *J Electrochem Soc* **2003**, 150 (8), A1118.

48. K. Maeda, N. Saitoh, Y. Inoue, K. Domen. Dependence of activity and stability of germanium nitride powder for photocatalytic overall water splitting on structural properties. *Chemistry of Materials* **2007**, 19 (16), 4092–4097.

49. N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, St. Trassel, H. Jacobs. Sn_3N_4, ein Zinn(IV)-nitrid – Synthese und erste Strukturbestimmung einer binären Zinn–Stickstoff-Verbindung. *Z Anorg Allg Chem* **1999**.

50. W. Schnick. The First Nitride Spinels-New Synthetic Approaches to Binary Group 14 Nitrides. *Angew Chem Int Ed Engl* **1999**, 38 (22), 3309–3310.

51. W. Schnick. Solid-State Chemistry with Nonmetal Nitrides. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, 32 (6), 806–818.

52. K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick. High-Pressure Synthesis of g-P_3N_5 at 11 GPa and 1500 °C in a Multianvil Assembly: A Binary Phosphorus(v) Nitride with a Three-Dimensional Network Structure from PN_4 Tetrahedra and Tetragonal PN_5 Pyramids. *Angew. Chem. Int. Ed* **2001**, 40 (14).

53. D. Laniel, F. Trybel, A. Néri, et al. Revealing Phosphorus Nitrides up to the Megabar Regime: Synthesis of α′-P_3N_5, δ-P_3N_5 and PN_2. *Chemistry – A European Journal* **2022**, 28 (62), e202201998.

54. D.A. Headspith, M.G. Francesconi. Transition metal pnictide-halides: A class of under-explored compounds. *Top Catal* **2009**, 52 (11), 1611–1627.

55. H. Wang, J. Li, K. Li, et al. Transition metal nitrides for electrochemical energy applications. *Chem Soc Rev* **2021**, 50 (2), 1354–1390.

56. Z. Cheng, W. Qi, C. Heng Pang, et al. Recent Advances in Transition Metal Nitride-Based Materials for Photocatalytic Applications. *Adv Funct Mater* **2021**, 31 (26), 2100553.

57. Y.L. Jeyachandran, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj, S. Areva, J.A. Mielczarski. Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 445–446, 223–236.

58. N. Terao. New phases of niobium nitride. *Journal of the Less Common Metals* **1971**, 23 (2), 159–169.

59. H. Cui, G. Zhu, X. Liu, et al. Niobium Nitride Nb_4N_5 as a New High-Performance Electrode Material for Supercapacitors. *Advanced Science* **2015**, 2 (12), 1500126.

60. J. Lee, S. Kim, J.H. Park, et al. A small-strain niobium nitride anode with ordered mesopores for ultra-stable potassium-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* **2020**, 8 (6), 3119–3127.

61. J. Fu, Z. Fan, M. Nakabayashi, et al. Interface engineering of Ta_3N_5 thin film photoanode for highly efficient photoelectrochemical water splitting. *Nat Commun 2022 13:1* **2022**, 13 (1), 1–9.

62. H. Peng, X. Dai, K. Sun, et al. A high-performance asymmetric supercapacitor designed with a three-dimensional interconnected porous carbon framework and sphere-like nickel nitride nanosheets. *New J Chem* **2019**, 43 (32), 12623–12629.

63. M. Shalom, D. Ressnig, X. Yang, et al. Nickel nitride as an efficient electrocatalyst for water splitting. *J Mater Chem A Mater* **2015**, 3 (15), 8171–8177.

64. R. Guo, K. Zhang, Y. Liu, et al. Hydrothermal synthesis of palladium nitrides as robust multifunctional electrocatalysts for fuel cells. *J Mater Chem A Mater* **2021**, 9 (10), 6196–6204.

65. E.S. Shanley, J.L. Ennis. The Chemistry and Free Energy of Formation of Silver Nitride. *Ind Eng Chem Res* **1991**, 30 (11), 2503–2506.

66. W. Lengauer, A. Eder. Nitrides: Transition Metal Solid-State Chemistry Based in part on the article Nitrides: Transition Metal Solid State Chemistry by Peter Ettmayer & Walter Lengauer which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* **2005**.

67. D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units. *J Phys Chem Ref Data* **1982**, 11 (Supplement 2), 7–392.

68. L. Li, P. Cartigny, K. Li. Experimental investigation of formation and decomposition of roaldite in ammonia atmosphere at 300-700 °C and associated nitrogen isotope fractionations. *Geochim Cosmochim Acta* **2021**, 300.

69. A. Baiker, M. Maciejewski. Formation and thermal stability of copper and nickel nitrides. *J Chem Soc Faraday Trans 1* **1984**, 80 (8), 2331–2341.

70. W. Sun, S.T. Dacek, S.P. Ong, et al. The thermodynamic scale of inorganic crystalline metastability. *Sci Adv* **2016**, 2 (11).

71. W. Sun, A. Holder, B. Orvañanos, et al. Thermodynamic Routes to Novel Metastable Nitrogen-Rich Nitrides. *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (16), 6936–6946.

72. R.E. Treece, J.S. Horwitz, S.B. Qadri, et al. Metastable Nitride Synthesis by Pulsed Laser Deposition: A New Phase in the NbN_x System. *J Solid State Chem* **1995**, 117 (2), 294–299.

73. V.S. Bhadram, D.Y. Kim, T.A. Strobel. High-Pressure Synthesis and Characterization of Incompressible Titanium Pernitride. *Chem Mater* **2016**, 28 (6), 1616–1620.

74. D. CHEN, J. CHEN, Y. ZHAO, et al. Theoretical study of the elastic properties of titanium nitride. *Acta Metall Sin (Engl Lett)* **2009**, 22 (2), 146–152.

75. A.S. Mukasyan, S. Roslyakov, J.M. Pauls, et al. Nanoscale Metastable σ-Fe_3N Ferromagnetic Materials by Self-Sustained Reactions. *Inorg Chem* **2019**, 58 (9), 5583–5592.

76. M. Demura, M. Nagao, C.H. Lee, et al. Nitrogen-Rich Molybdenum Nitride Synthesized in a Crucible under Air. *Inorg Chem* **2023**.

77. C.M. Caskey, R.M. Richards, D.S. Ginley, A. Zakutayev. Thin film synthesis and properties of copper nitride, a metastable semiconductor. *Mater Horiz* **2014**, 1 (4), 424–430.

78. Z. Wang, W. Yu, J. Chen, et al. Facile synthesis of a metastable nanocrystalline Ni_3N from nickel nanoparticle. *J Alloys Compd* **2008**, 466 (1–2), 352–355.

79. B.R. A Young, W.T. Ziegler. Crystal Structure of Lanthanum Nitride Crystal Structure of Lanthanum Nitride. *Z. anorg. u. allgem. Chem* **1937**, 25 (4), 14.

80. W. Bin Zhang, X.J. Ma, A. Loh, et al. High volumetric energy density capacitors based on new electrode material lanthanum nitride. *ACS Energy Lett* **2017**, 2 (2), 336–341.

81. J.C. Fitzmaurice, A. Hector, A.T. Rowley, I.P. Parkin. Rapid, low energy synthesis of lanthanide nitrides. *Polyhedron* **1994**, 13 (2), 235–240.

82. D.P. Schumacher, W.E. Wallace. Magnetic Characteristics of Some Lanthanide Nitrides. *Inorg Chem* **1966**, 5 (9), 1563–1567.

83. K.D. O'Dell, E.B. Hensley. The decomposition pressure, congruent melting point and electrical resistivity of cerium nitride. *J Phys Chem Solids* **1972**, 33 (2), 443–449.

84. Q. Luo, C. Lu, L. Liu, M. Zhu. A review on the synthesis of transition metal nitride nanostructures and their energy related applications. *Green Energy Environ* **2023**, 8 (2), 406–437.

85. Y. Qiu, L. Gao. Metal-Urea Complex—A Precursor to Metal Nitrides. *J Am Ceram Soc* **2004**, 87 (3), 352–357.

86. B. Mazumder, A.L. Hector. Synthesis and applications of nanocrystalline nitride materials. *J Mater Chem* **2009**, 19 (27), 4673–4686.

87. U. Zachwieja, H. Jacobs. Ammonothermalsynthese von kupfernitrid, Cu_3N. *J Less–Common Met* **1990**, 161 (1), 175–184.

88. M.G. Moreno-Armenta, W.L. Pérez, N. Takeuchi. First-principles calculations of the structural and electronic properties of Cu_3MN compounds with M = Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, and Cd. *Solid State Sci* **2007**, 9 (2), 166–172.

89. A.L. Ji, R. Huang, Y. Du, et al. Growth of stoichiometric Cu_3N thin films by reactive magnetron sputtering. *J Cryst Growth* **2006**, 295 (1), 79–83.

90. M.G. Moreno-Armenta, A. Martínez-Ruiz, N. Takeuchi. Ab initio total energy calculations of copper nitride: the effect of lattice parameters and Cu content in the electronic properties. *Solid State Sci* **2004**, 6 (1), 9–14.

91. G. Paniconi, Z. Stoeva, H. Doberstein, et al. Structural chemistry of Cu_3N powders obtained by ammonolysis reactions. *Solid State Sci* **2007**, 9 (10), 907–913.

92. R.A. Evarestov, V.A. Veryazov. The Electronic Structure of Copper Oxide Crystalline Compounds. II. Chemical Bonding in Copper–Oxygen Crystals. *Phys Status Solidi B* **1990**, 158 (1), 201–212.

93. R. Juza, H. Hahn. Über die Kristallstrukturen von Cu_3N, GaN und InN Metallamide und Metallnitride. *Z Anorg Allg Chem* **1938**, 239 (3), 282–287.

94. A. Zakutayev, C.M. Caskey, A.N. Fioretti, et al. Defect tolerant semiconductors for solar energy conversion. *J Phys Chem Lett* **2014**, 5 (7), 1117–1125.

95. Yacobi B. G. Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles; Kluwer Academic Publishers, New York, **2004**.

96. A. Miura, T. Takei, N. Kumada. Synthesis of Cu_3N from CuO and $NaNH_2$. *J Asian Ceram Soc* **2014**, 2 (4), 326–328.

97. R.K. Sithole, L.F.E. Machogo, M.J. Moloto, et al. One-step synthesis of Cu_3N, Cu_2S and Cu_9S_5 and photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue. *J Photochem Photobiol A Chem* **2020**, 397, 112577.

98. G. Sahoo, S.R. Meher, M.K. Jain. Room temperature growth of high crystalline quality Cu_3N thin films by modified activated reactive evaporation. *Materials Science and Engineering: B* **2015**, 191 (C), 7–14.

99. A. Wosylus, U. Schwarz, L. Akselrud, et al. High-pressure Phase Transition and Properties of Cu_3N: An Experimental and Theoretical Study. *Z Anorg Allg Chem* **2009**, 635 (12), 1959–1968.

100. P. Paredes, E. Rauwel, P. Rauwel. Surveying the Synthesis, Optical Properties and Photocatalytic Activity of Cu_3N Nanomaterials. *Nanomaterials 2022, Vol. 12, Page 2218* **2022**, 12 (13), 2218.

101. E. Márquez, E. Blanco, M. García-Gurrea, et al. Optical Properties of Reactive RF Magnetron Sputtered Polycrystalline Cu_3N Thin Films Determined by UV/Visible/NIR Spectroscopic Ellipsometry: An Eco-Friendly Solar Light Absorber. *Coatings 2023, Vol. 13, Page 1148* **2023**, 13 (7), 1148.

102. M.D. Reichert, M.A. White, M.J. Thompson, G.J. Miller, J. Vela. Preparation and Instability of Nanocrystalline Cuprous Nitride. *Inorg Chem* **2015**, 54 (13), 6356–6362.

103. T. Nakamura, M. Katayama, T. Watanabe, et al. Stability of Copper Nitride Nanoparticles under High Humidity and in Solutions with Different Acidity. *Chem Lett* **2015**, 44 (6), 755–757.

104. S. Lany. Semiconductor thermochemistry in density functional calculations. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **2008**, 78 (24), 245207.

105. R. Szczęsny, E. Szłyk, M.A. Wiśniewski, T.K.A. Hoang, D.H. Gregory. Facile preparation of copper nitride powders and nanostructured films. *J Mater Chem C Mater* **2016**, 4 (22), 5031–5037.

106. D. Lee, S. Sun, J. Kwon, et al. Copper Nitride Nanowires Printed Li with Stable Cycling for Li Metal Batteries in Carbonate Electrolytes. *Adv Mater* **2020**, 32 (7), 1905573.

107. Z. Wang, X. Cao, D. Liu, et al. Copper-Nitride Nanowires Array: An Efficient Dual-Functional Catalyst Electrode for Sensitive and Selective Non-Enzymatic Glucose and Hydrogen Peroxide Sensing. *Chem Eur J* **2017**, 23 (21), 4986–4989.

108. S. Desmoulins-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, et al. Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia : nitrides , metals and oxides. *J Mater Chem* **2004**, 14 (2), 228–232.

109. J. Choi, E.G. Gillan. Solvothermal synthesis of nanocrystalline copper nitride from an energetically unstable copper azide precursor. *Inorg Chem* **2005**, 44 (21), 7385–7393.

110. S. Mourdikoudis, L.M. Liz-Marzán. Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chem Mater* **2013**, 25 (9), 1465–1476.

111. T. Nakamura, H. Hayashi, T.A. Hanaoka, T. Ebina. Preparation of copper nitride (Cu_3N) nanoparticles in long-chain alcohols at 130-200 ˚C and nitridation mechanism. *Inorg Chem* **2014**, 53 (2), 710–715.

112. T. Nakamura, H. Hayashi, T. Ebina. Preparation of copper nitride nanoparticles using urea as a nitrogen source in a long-chain alcohol. *J Nanoparticle Res* **2014**, 16 (11), 1–6.

113. Y. Ohigashi, A. Higuchi, N.C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Tadanaga. Preparation of Cu_3N thin films by nitridation of solution process-derived thin films using urea. *J Solgel Sci Technol* **2022**, 101 (1), 24–28.

114. G.H. Yue, P.X. Yan, J. Wang. Study on the preparation and properties of copper nitride thin films. *J Cryst Growth* **2005**, 274 (3–4), 464–468.

115. M. Asano, K. Umeda, A. Tasaki. Cu_3N Thin Film for a New Light Recording Media. *Jpn J Appl Phys* **1990**, 29 (10), 1985–1986.

116. L. Maya. Covalent nitrides for maskless laser writing of microscopic metal lines. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1993**, 282 (1), 203–208.

117. K. Matsuzaki, T. Katase, T. Kamiya, H. Hosono. Symmetric Ambipolar Thin-Film Transistors and High-Gain CMOS-like Inverters Using Environmentally Friendly Copper Nitride. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, 11 (38), 35132–35137.

118. D.M. Borsa, S. Grachev, C. Presura, D.O. Boerma. Growth and properties of Cu_3N films and Cu_3N/γ'-Fe_4N bilayers. *Appl Phys Lett* **2002**, 80 (10), 1823–1825.

119. D.M. Borsa, D.O. Boerma. Growth, structural and optical properties of Cu_3N films. *Surf Sci* **2004**, 548 (1–3), 95–105.

120. X. Li, A.L. Hector, J.R. Owen. Evaluation of Cu_3N and CuO as negative electrode materials for sodium batteries. *J Phys Chem C* **2014**, 118 (51), 29568–29573.

121. N. Pereira, L. Dupont, J.M. Tarascon, L.C. Klein, G.G. Amatucci. Electrochemistry of Cu_3N with Lithium: A Complex System with Parallel Processes. *J Electrochem Soc* **2003**, 150 (9), A1273.

122. J. Wang, F. Li, X. Liu, et al. Cu_3N and its analogs: a new class of electrodes for lithium ion batteries. *J Mater Chem A Mater* **2017**, 5 (18), 8762–8768.

123. C. Uthaisar, V. Barone. Edge effects on the characteristics of Li diffusion in graphene. *Nano Lett* **2010**, 10 (8), 2838–2842.

124. H.J. Chen, J. Huang, X.L. Lei, et al. Adsorption and Diffusion of Lithium on MoS_2 Monolayer: The Role of Strain and Concentration. *Int J Electrochem Sci* **2013**, 8 (2), 2196–2203.

125. V. V. Kulish, O.I. Malyi, M.F. Ng, P. Wu, Z. Chen. Enhanced Li adsorption and diffusion in silicon nanosheets based on first principles calculations. *RSC Adv* **2013**, 3 (13), 4231–4236.

126. S.H. Yu, X. Feng, N. Zhang, J. Seok, H.D. Abruña. Understanding Conversion-Type Electrodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Acc Chem Res* **2018**, 51 (2), 273–281.

127. G. Shao, D.A.H. Hanaor, J. Wang, et al. Polymer-Derived SiOC Integrated with a Graphene Aerogel As a Highly Stable Li-Ion Battery Anode. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, 12 (41), 46045–46056.

128. R. Deshmukh, G. Zeng, E. Tervoort, et al. Ultrasmall Cu_3N Nanoparticles: Surfactant-Free Solution-Phase Synthesis, Nitridation Mechanism, and Application for Lithium Storage. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (24), 8282–8288.

129. Y. Liu, D. Lin, P.Y. Yuen, et al. An Artificial Solid Electrolyte Interphase with High Li-Ion Conductivity, Mechanical Strength, and Flexibility for Stable Lithium Metal Anodes. *Adv Mater* **2017**, 29 (10), 1605531.

130. D. Tang, L. Yuan, Y. Liao, et al. Improving the cycling stability of lithium metal anodes using Cu_3N-modified Cu foil as a current collector. *Sci China Mater* **2022**, 65 (9), 2385–2392.

131. Q. Li, H. Pan, W. Li, et al. Homogeneous Interface Conductivity for Lithium Dendrite-Free Anode. *ACS Energy Lett* **2018**, 3 (9), 2259–2266.

132. M. Zhao, X. Huang, D. Zhuang, et al. Constructing porous nanosphere structure current collector by nitriding for lithium metal batteries. *J Energy Storage* **2022**, 47, 103665.

133. H.M. Yang, C.C. Weng, H.Y. Wang, Z.Y. Yuan. Transition metal nitride-based materials as efficient electrocatalysts: Design strategies and prospective applications. *Coord Chem Rev* **2023**, 496, 215410.

134. Z.G. Yang, H.M. Xu, T.Y. Shuai, et al. Recent progress in the synthesis of transition metal nitride catalysts and their applications in electrocatalysis. *Nanoscale* **2023**, 15 (28), 11777–11800.

135. S. Mondal, C.R. Raj. Copper Nitride Nanostructure for the Electrocatalytic Reduction of Oxygen: Kinetics and Reaction Pathway. *J Phys Chem C* **2018**, 122 (32), 18468–18475.

136. C.Y. Su, B.H. Liu, T.J. Lin, et al. Carbon nanotube-supported Cu_3N nanocrystals as a highly active catalyst for oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A Mater* **2015**, 3 (37), 18983–18990.

137. Z. Yin, C. Yu, Z. Zhao, et al. Cu_3N nanocubes for selective electrochemical reduction of CO_2 to ethylene. *Nano Lett* **2019**, 19, 8658–8663.

138. X. Li, X. Hao, A. Abudula, G. Guan. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects. *J Mater Chem A Mater* **2016**, 4 (31), 11973–12000.

139. C. Panda, P.W. Menezes, M. Zheng, S. Orthmann, M. Driess. In Situ Formation of Nanostructured Core-Shell Cu_3N-CuO to Promote Alkaline Water Electrolysis. *ACS Energy Lett* **2019**, 4 (3), 747–754.

140. J. Li, X. Kong, M. Jiang, X. Lei. Hierarchically structured CoN/Cu_3N nanotube array supported on copper foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Inorg Chem Front* **2018**, 5 (11), 2906–2913.

141. J. Li, C. Yao, X. Kong, et al. Boosting hydrogen production by electrooxidation of urea over 3D hierarchical Ni_4N/Cu_3N nanotube arrays. *ACS Sustain Chem Eng* **2019**, 7 (15), 13278–13285.

142. C. Song, J. Zhang. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications* **2008**, 89–134.

143. H. Wu, W. Chen. Copper nitride nanocubes: Size-controlled synthesis and application as cathode catalyst in alkaline fuel cells. *J Am Chem Soc* **2011**, 133 (39), 15236–15239.

144. L.C. Wang, B.H. Liu, C.Y. Su, et al. Electronic band structure and electrocatalytic performance of Cu_3N nanocrystals. *ACS Appl Nano Mater* **2018**, 1 (7), 3673–3681.

145. J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem Soc Rev* **2013**, 43 (2), 631–675.

146. H. Xie, T. Wang, J. Liang, Q. Li, S. Sun. Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO_2. *Nano Today* **2018**, 21, 41–54.

147. S. Nitopi, E. Bertheussen, S.B. Scott, et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO_2 Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem Rev* **2019**, 119 (12), 7610–7672.

148. Y. Mi, S. Shen, X. Peng, et al. Selective Electroreduction of CO_2 to C_2 Products over Cu_3N-Derived Cu Nanowires. *ChemElectroChem* **2019**, 6 (9), 2393–2397.

149. S. Sakalley, A. Saravanan, D. Kathiravan, et al. Enhanced hydrogen gas sensing through the utilization of a hybrid nanostructure combining ZnO nanotubes and HiPIMS Cu_3N thin film. *Sens Actuators B Chem* **2024**, 402, 135107.

150. B.S. Lee, M. Yi, S.Y. Chu, et al. Copper nitride nanoparticles supported on a superparamagnetic mesoporous microsphere for toxic-free click chemistry. *ChemComm* **2010**, 46 (22), 3935–3937.

151. A. Zakutayev. Design of nitride semiconductors for solar energy conversion. *J Mater Chem A Mater* **2016**, 4 (18), 6742–6754.

152. K. Matsuzaki, C.W. Chang, T. Nagafuji, et al. Size-Dependent Isovalent Impurity Doping for Ambipolar Control in Cu_3N. *J Am Chem Soc* **2024**, 146, 24630–24637.

153. J. Xiao, M. Qi, C. Gong, et al. Crystal structure and optical properties of silver-doped copper nitride films (Cu_3N:Ag) prepared by magnetron sputtering. *J Phys D Appl Phys* **2018**, 51 (5), 055305.

154. X.Y. Fan, Z.J. Li, A.L. Meng, et al. Study on the structure, morphology and properties of Fe-doped Cu_3N films. *J Phys D Appl Phys* **2014**, 47 (18), 185304.

155. A. Zakutayev, A.J. Allen, X. Zhang, et al. Experimental synthesis and properties of metastable $CuNbN_2$ and theoretical extension to other ternary copper nitrides. *Chem Mat* **2014**, 26 (17), 4970–4977.

156. M. Yang, A. Zakutayev, J. Vidal, et al. Strong optical absorption in $CuTaN_2$ nitride delafossite. *Energy Environ Sci* **2013**, 6 (10), 2994–2999.

157. F.J. DiSalvo, S.S. Trail, H. Yamane, N.E. Brese. The crystal structure of $Sr_6Cu_3N_5$ with isolated, bent $(Cu_2^1N_3)^{7-}$ anions and the single crystal structural determination of SrCuN. *J Alloys Compd* **1997**, 255 (1–2), 122–129.

158. R. Niewa, F.J. DiSalvo. Breaking up chains: the nitridocuprates(I) Ba[CuN] $Ba_{16}[(CuN)_8][Cu_2N_3][Cu_3N_4]$ and $Ca_4Ba[CuN_2]_2$. *J Alloys Compd* **1998**, 279 (2), 153–160.

159. H. Jacobs, U. Zachwieja. Kupferpalladiumnitride, Cu_3Pd_xN mit x = 0,020 und 0,989, Perowskite mit "bindender $3d^{10}$-$4d^{10}$-Wechselwirkung." *J Less–Common Met* **1991**, 170 (1), 185–190.

160. D.D. Vaughn, J. Araujo, P. Meduri, et al. Solution synthesis of Cu_3PdN nanocrystals as ternary metal nitride electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Chem Mat* **2014**, 26 (21), 6226–6232.

161. D. Barman, S. Paul, S. Ghosh, S.K. De. Cu_3N Nanocrystals Decorated with Au Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. *ACS Appl Nano Mater* **2019**, 2 (8), 5009–5019.

162. C.J. Bartel, C. Sutton, B.R. Goldsmith, et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci Adv* **2019**, 5 (2).

163. V.M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, 14 (21), 477–485.

164. Z. Li, M. Yang, J.S. Park, et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem Mat* **2016**, 28 (1), 284–292.

165. M.R. Filip, F. Giustino. The geometric blueprint of perovskites. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2018**, 115 (21), 5397–5402.

166. U. Zachwieja, H. Jacobs. $CuTaN_2$, a copper (I)-tantalum (V)-nitride with delafossite structure. *Eur J Solid State Inorg Chem* **1991**, 28 (5), 1055–1062.

167. S.M. Pawar, B.S. Pawar, A.I. Inamdar, et al. In-situ synthesis of $Cu(OH)_2$ and CuO nanowire electrocatalysts for methanol electro-oxidation. *Mater Lett* **2017**, 187, 60–63.

168. X. Wen, W. Zhang, S. Yang. Synthesis of $Cu(OH)_2$ and CuO Nanoribbon Arrays on a Copper Surface. *Langmuir* **2003**, 19 (14), 5898–5903.

169. J. Halpern. Kinetics of the Dissolution of Copper in Aqueous Ammonia. *J Electrochem Soc* **1953**, 100 (10), 421.

170. L. Schlur, K. Bonnot, D. Spitzer. Synthesis of $Cu(OH)_2$ and CuO nanotubes arrays on a silicon wafer. *RSC Adv* **2014**, 5 (8), 6061–6070.

171. A. Scigala, E. Szłyk, T. Rerek, et al. Copper nitride nanowire arrays—comparison of synthetic approaches. *Materials* **2021**, 14 (3), 1–14.

172. S. Mao, J. Liu, Y. Pan, et al. Morphological and optical evolution of metallic oxide/Au nanoparticle hybrid thin film: High absorption and reflectance by plasmonic enhancement. *Appl Surf Sci* **2019**, 495, 143575.

173. P.J. Jobst, O. Stenzel, M. Schürmann, et al. Optical properties of unprotected and protected sputtered silver films: Surface morphology vs. UV/VIS reflectance. *Adv Opt Technol* **2014**, 3 (1), 91–102.

174. X. Zhao, P. Wang, Z. Yan, N. Ren. Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays. *Opt Mater (Amst)* **2015**, 42, 544–547.

175. Y. Li, X.Y. Yang, J. Rooke, G. Van Tendeloo, B.L. Su. Ultralong $Cu(OH)_2$ and CuO nanowire bundles: PEG200-directed crystal growth for enhanced photocatalytic performance. *J Colloid Interface Sci* **2010**, 348 (2), 303–312.

176. P. Gautam, A.K. De, M.D. Rao, et al. Waste remediation: Low-temperature synthesis of hybrid $Cu(OH)_2$/CuO and CuO nanostructures from spent printed circuit boards and their dye degradation studies. *Enviro Sci Pollut Res* **2024**, 31 (29), 41624–41637.

177. R.J. Martín-Palma, P.D. McAtee, R. Ramadan, A. Lakhtakia. Hybrid Nanostructured Porous Silicon-Silver Layers for Wideband Optical Absorption. *Sci Rep* **2019**, 9 (1), 1–8.

178. F.A. Stevie, C.L. Donley. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol A: Vac Surf Films* **2020**, 38 (6).

179. F.L. Meng, H.X. Zhong, Q. Zhang, et al. Integrated Cu_3N porous nanowire array electrode for high-performance supercapacitors. *J Mater Chem A Mater* **2017**, 5 (36), 18972–18976.

180. A. Galtayries, E. Laksono, J.-M. Siffre, C. Argile, P. Marcus. XPS study of the adsorption of NH_3 on nickel oxide on Ni(111). *Surf Interface Anal* **2000**, 30, 140–144.

181. W. Zhang, X. Wen, S. Yang. Controlled reactions on a copper surface: Synthesis and characterization of nanostructured copper compound films. *Inorg Chem* **2003**, 42 (16), 5005–5014.

182. K. Phiwdang, S. Suphankij, W. Mekprasart, W. Pecharapa. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. *Energy Procedia* **2013**, 34, 740–745.

183. M.C. Biesinger. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf Interface Anal* **2017**, 49 (13), 1325–1334.

184. S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu2O Studied Using XPS and XAES. *Surf Interface Anal* **1996**.

185. J. Wang, D. Lu, C. Li, et al. Measuring Charge Transfer between Adsorbate and Metal Surfaces. *J Phys Chem Lett* **2020**, 11 (16), 6827–6834.

186. S.K. Chawla, N. Sankarraman, J.H. Payer. Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu–O–S–H compounds. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **1992**, 61 (1), 1–18.

187. I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions. *J Phys Chem C* **2008**, 112 (4), 1101–1108.

188. P.W. Atkins. Chemia fizyczna; Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **2007**.

189. J.I. Langford, A.J.C. Wilson. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *J Appl Crystallogr* **1978**, 11 (2), 102–113.

190. R. Kadzutu-Sithole, L.F.E. Machogo-Phao, T. Kolokoto, et al. Elucidating the effect of precursor decomposition time on the structural and optical properties of copper(I) nitride nanocubes. *RSC Adv* **2020**, 10 (56), 34231–34246.

191. E. Dhaene, J. Billet, E. Bennett, I. Van Driessche, J. De Roo. The Trouble with ODE: Polymerization during Nanocrystal Synthesis. *Nano Lett* **2019**, 19 (10), 7411–7417.

192. M.P. Bernstein, S.A. Sandford, L.J. Allamandola. The Infrared Spectra of Nitriles and Related Compounds Frozen in Ar and H_2O. *Astrophys J* **1997**, 476 (2), 932–942.

193. K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry; John Wiley and Sons, **2008**.

194. B.H. Loo. Enhanced Raman spectroscopic study of interactions of tetracyanoethylene molecules with copper surfaces. *J Mol Struct* **2003**, 661–662 (1–3), 451–457.

195. M. Chen, Y.G. Feng, X. Wang, et al. Silver Nanoparticles Capped by Oleylamine: Formation, Growth, and Self-Organization. *Langmuir* **2007**, 23 (10), 5296–5304.

196. M. Devaraj, R. Saravanan, R. Deivasigamani, et al. Fabrication of novel shape Cu and Cu/Cu_2O nanoparticles modified electrode for the determination of dopamine and paracetamol. *J Mol Liq* **2016**, 221, 930–941.

197. X. Crispin, ; C Bureau, ; V M Geskin, et al. Chemisorption of acrylonitrile on the Cu(100) surface: A local density functional study. *J Chem Phys* **1999**, 111 (7), 3237–3251.

198. K. Kishi, Y. Okino, Y. Fujimoto. XPS studies of the adsorption of CH_3CN and C_6H_5CN on the Ni(111) surface. *Surf Sci* **1986**, 176 (1–2), 23–31.

199. D. Wilson, M.A. Langell. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe_3O_4 nanoparticles as a function of temperature. *Appl Surf Sci* **2014**, 303, 6–13.

200. O. Pérez, O.F. Odio, E. Reguera. XPS as a probe for the bonding nature in metal acetates. *New J Chem* **2022**, 46 (23), 11255–11265.

201. M. Parvizian, A. Duràn Balsa, R. Pokratath, et al. The Chemistry of Cu_3N and Cu_3PdN Nanocrystals**. *Angew Chem Int Ed* **2022**, 61 (31), e202207013.

202. D. Damodara, R. Arundhathi, P.R. Likhar. Copper Nanoparticles from Copper Aluminum Hydrotalcite: An Efficient Catalyst for Acceptor- and Oxidant-Free Dehydrogenation of Amines and Alcohols. *Adv Synth Catal* **2014**, 356 (1), 189–198.

203. R.D. Patil, M.K. Gupta. Methods of Nitriles Synthesis from Amines through Oxidative Dehydrogenation. *Adv Synth Catal* **2020**, 362 (19), 3987–4009.

204. J. Kim, S.S. Stahl. Cu/Nitroxyl-Catalyzed Aerobic Oxidation of Primary Amines into Nitriles at Room Temperature. *ACS Catal* **2013**, 3 (7), 1652–1656.

205. P. Capdevielle, A. Lavigne, D. Sparfel, et al. Mechanism of primary aliphatic amines oxidation to nitriles by the cuprous chloride - dioxygen - pyridine system. *Tetrahedron Lett* **1990**, 31 (23), 3305–3308.

206. D. Wang, Y. Li. Controllable synthesis of Cu-based nanocrystals in ODA solvent. *ChemComm* **2011**, 47 (12), 3604–3606.

207. M. Calcabrini, D. Van Den Eynden, S.S. Ribot, et al. Ligand Conversion in Nanocrystal Synthesis: The Oxidation of Alkylamines to Fatty Acids by Nitrate. *JACS Au* **2021**, 1 (11), 1898–1903.

208. G. Sahoo. Manipulating elastic and mechanical properties of Cu_3N through site selective Ag doping: First principles investigation. *Mater Today Commun* **2021**, 29, 102950.

209. K. Vidhya, M. Saravanan, G. Bhoopathi, V.P. Devarajan, S. Subanya. Structural and optical characterization of pure and starch-capped ZnO quantum dots and their photocatalytic activity. *Appl Nanosci (Switz)* **2015**, 5 (2), 235–243.

210. S.C. Chen, S.Y. Huang, S. Sakalley, et al. Optoelectronic properties of Cu_3N thin films deposited by reactive magnetron sputtering and its diode rectification characteristics. *J Alloys Compd* **2019**, 789, 428–434.

211. S. Sakalley, A. Saravanan, D. Kathiravan, et al. Enhanced hydrogen gas sensing through the utilization of a hybrid nanostructure combining ZnO nanotubes and HiPIMS Cu_3N thin film. *Sens Actuators B Chem* **2024**, 402, 135107.

212. S. Sakalley, A. Saravanan, W.C. Cheng, et al. High performance self-powered UV photodetection by ZnO/Cu_3N core-shell nanorod heterostructures via p-n junction formation. *J Alloys Compd* **2023**, 936, 168157.

213. R. Szczęsny, P. Sędzicki, M. Trzcinski, et al. Low-cost preparation and characterization of new CuO/ZnO and Cu_3N/ZnO nanocomposites. *J Cryst Growth* **2025**, 651, 128004.

214. E. Lindahl, M. Ottosson, J.O. Carlsson. Doping of metastable Cu_3N at different Ni concentrations: Growth, crystallographic sites and resistivity. *Thin Solid Films* **2018**, 647, 1–8.

215. G.S. Shanker, S. Ogale. Faceted Colloidal Metallic Ni_3N Nanocrystals: Size-Controlled Solution-Phase Synthesis and Electrochemical Overall Water Splitting. *ACS Appl Energy Mater* **2021**, 4 (3), 2165–2173.

216. Y. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Thermochim Acta* **2005**, 437 (1–2), 106–109.

217. B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, et al. The Physics of Copper Oxide (Cu_2O). *Semiconduct Semimet* **2013**, 88, 201–226.

218. R. Guo, K. Zhang, Y. Liu, et al. Hydrothermal synthesis of palladium nitrides as robust multifunctional electrocatalysts for fuel cells. *J Mater Chem A Mater* **2021**, 9 (10), 6196–6204.

219. X. Lin, F.S. Hu, Q.Y. Li, et al. Electron Divergence of $Cu^{\delta-}$ and $Pd^{\delta+}$ in Cu_3Pd Alloy-Based Heterojunctions Boosts Concerted C≡C Bond Binding and the Volmer Step for Alkynol Semihydrogenation. *J Am Chem Soc* **2024**, 146 (27), 18451–18458.

220. M. Andrulevičius, S. Tamulevičius, Y.I. Gnatiuk, et al. XPS investigation of TiO_2/ZrO_2/SiO_2 films modified with Ag/Au nanoparticles. *Mater Sci* **2008**, 14 (1).

221. I.A. Rutkowska, E. Szaniawska, J. Taniewicz, et al. Electrocatalytic and Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Hierarchical Hybrid Films of Copper(I) Oxide Decorated with Tungsten(VI) Oxide Nanowires. *J Electrochem Soc* **2019**, 166 (5), H3271–H3278.

222. A. Wadas, I.A. Rutkowska, M. Bartel, et al. Rotating ring-disk voltammetry: Diagnosis of catalytic activity of metallic copper catalysts toward CO_2 electroreduction. *Russ J Electrochem* **2017**, 53 (10), 1194–1203.

223. M. Rivlin, U. Eliav, G. Navon. NMR studies of the equilibria and reaction rates in aqueous solutions of formaldehyde. *J Phys Chem B* **2015**, 119 (12), 4479–4487.

224. T. Chatterjee, E. Boutin, M. Robert. Manifesto for the routine use of NMR for the liquid product analysis of aqueous CO_2 reduction: from comprehensive chemical shift data to formaldehyde quantification in water. *Dalton Trans* **2020**, 49 (14), 4257–4265.

225. P. Preikschas, A.J. Martín, B.S. Yeo, J. Pérez-Ramírez. NMR-based quantification of liquid products in CO_2 electroreduction on phosphate-derived nickel catalysts. *Commun Chem* **2023**, 6 (1), 1–13.

226. X. Tian, J. Luo, H. Nan, et al. Transition Metal Nitride Coated with Atomic Layers of Pt as a Low-Cost, Highly Stable Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *J Am Chem Soc* **2016**, 138 (5), 1575–1583.

227. P.H. van Langevelde, I. Katsounaros, M.T.M. Koper. Electrocatalytic Nitrate Reduction for Sustainable Ammonia Production. *Joule* **2021**, 5 (2), 290–294.

228. A. Ścigała, R. Szczęsny, P. Kamedulski, M. Trzcinski, E. Szłyk. Copper nitride/silver nanostructures synthesized via wet chemical reduction method for the oxygen reduction reaction. *J Nanoparticle Res* **2023**, 25 (2), 1–15.