

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА

АЛЕКСЄЄВ СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 546.28, 544.72, 544.653.23

**ХІМІЯ ПОВЕРХНІ, МЕТОДИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ТА ВЛАСТИВОСТІ
НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ ТА КАРБІДУ КРЕМНІЮ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні
(102 – Хімія, 10 – Природничі науки)

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

КИЇВ – 2023

Дисертацією є наукова праця на правах рукопису за сукупністю наукових статей.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор, академік НАН України
Білоус Анатолій Григорович
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
завідувач відділу хімії твердого тіла

доктор хімічних наук, старший дослідник
Ліннік Оксана Петрівна,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
старший науковий співробітник

доктор хімічних наук, доцент
Халавка Юрій Богданович
Чернівецький національний університет імені Юрія
Федьковича; навчально-науковий інститут біології, хімії
та біоресурсів,
завідувач кафедри хімії та експертизи харчової продукції

Захист відбудеться 7 грудня 2023 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.210.01 в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України за адресою: 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, вул. Генерала Наумова, 17 та на сайті <https://www.isc.gov.ua/index.php/ua/spec-council/zdobuvachi-naukovogo-stupenya>

Реферат розісланий: 6 листопада 2023 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук



А.М. Дацюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Напівпровідникові наноматеріали (наночастинки, нанонитки, тонкі плівки та пористі матеріали) проявляють ряд цікавих властивостей, не характерних для компактних напівпровідників. Зокрема, це висока питома поверхня та властивості, пов'язані з ефектом квантового обмеження: уширення забороненої зони напівпровідника та, нерідко, поява або підсилення люмінесцентних властивостей. Наразі такі наноматеріали активно досліджуються і знаходять застосування у сенсоричі (інтегрування чутливої та електронної частини сенсору в одній мікросхемі дозволило створити новий тип мікроаналітичних пристроїв – «lab-on-chip») і у досить нових для напівпровідників галузях: біовізуалізації, створенні нанопористих мембран, каталізі та багатьох інших. Природа поверхневих груп напівпровідника та його функціоналізація цільовими органічними фрагментами відіграють дуже важливу роль, зокрема у селективності сенсорів, хімічній стійкості, можливості утворення золів наночастинками та біологічних властивостях.

Кремній, як основа сучасної мікроелектроніки, є найбільш дослідженим серед напівпровідникових матеріалів. Його додатковими перевагами є розповсюдженість елементу у земній корі та, звичайно, досить низька токсичність сполук. Наноматеріали на основі кремнію (nano-Si) та інших напівпровідників інтенсивно досліджуються починаючи з 1990 року. Незважаючи на це, на момент початку роботи ряд фізико-хімічних проблем, пов'язаних із хімією поверхні та властивостями nano-Si, потребували свого розв'язання. Це, зокрема, розробка нових методів функціоналізації поверхні кремнію органічними фрагментами, дослідження складу та будови поверхневих шарів, одержання, керування розмірами та фотолюмінесцентними властивостями кремнієвих наночастинок, встановлення можливостей застосування кремнієвих наноструктур у ряді хіміко-аналітичних і технологічних напрямків.

Наноматеріали на основі карбїду кремнію (nano-SiC) мають такі переваги, як висока теплопровідність, термічна та хімічна стійкість і біосумісність. Тому вони є перспективними як каталітичні носії, особливо для реакцій з великим тепловим ефектом, і для біомедичних застосувань. У порівнянні з nano-Si, nano-SiC є значно менш дослідженим: це стосується як методів одержання та регулювання структури, так і складу та будови поверхневих груп залежно від умов обробки та методів функціоналізації. Як виявилось, навіть на перший погляд простий процес анодної порозифікації SiC в розчинах HF призводив до утворення неочікуваного нового матеріалу – наночастинок вуглець-фторооксиду (CFO), які ефективні в маркуванні живих клітин і мають низьку цитотоксичність. Встановлення хімічної будови, розробка методів функціоналізації та дослідження властивостей цих частинок теж є актуальними.

Вирішення вказаних проблем важливе як для розвитку фундаментальної науки, так і для створення нових наноматеріалів з керованими властивостями. Зокрема, розробка нових методів одержання, регулювання властивостей і функціоналізації nano-Si та nano-SiC, з'ясування хімічної природи та реакційної здатності поверхневих груп SiC і встановлення будови та дослідження властивостей наночастинок CFO є передумовами для практичного впровадження цих наноматеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках ДБ тем 06БФ037-06 «Комбіновані та гібридні методи аналізу із застосуванням адсорбентів, композиційних матеріалів та міцелярних екстрагентів» (2006 р., № держреєстрації 0106U005891), 11БФ037-04П «Органомінеральні наноматеріали та супрамолекулярні системи для вилучення, концентрування та визначення аналітів різної природи» (2011 р., № держреєстрації 0111U006261), 14БП037-02 «Високочутливі зонди, супрамолекулярні системи, наноматеріали і сорбенти для екологічного моніторингу, контролю якості продуктів харчування і ліків, а також клінічного аналізу» (2014 р., № держреєстрації 0114U003554), 16БП037-05 «Новітні оптичні, електрохімічні і супрамолекулярні наноструктуровані сенсорні системи для екоаналітичних та медикобіологічних цілей» (2016 р., № держреєстрації 0116U002557) та 18БП037-01 «Супрамолекулярні ансамблі в розчині і на поверхні твердих матриць, квантові точки і люмінесцентні реагенти спрямованої дії в хімічному аналізі» (2018 р., № держреєстрації 0118U001125).

Частина результатів була отримана за фінансової підтримки гранту Президента України для молодих вчених 07ДФ037-06 «Поруватий кремній з ковалентно-закріпленими іонообмінними та комплексоутворюючими групами - новий матеріал для сенсорних технологій» (2007 р., грант GP/F13/0014) та міжнародних проектів ЄС INTAS “Hydrogen Reservoirs based on Porous Silicon Nanostructures for Portable Devices” (грантова угода № 05-1000005-7729), FP-7 IRSES “Porous Silicon Carbide as a Support for Co Metal Nanoparticles in Fischer-Tropsch Synthesis” (грантова угода № 319013) та Horizon 2020 RISE “Carbon-based nano-materials for theranostic application” (грантова угода № 690945).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи було створення науково-методологічних основ одержання, регулювання фізико-хімічних властивостей та хімічної функціоналізації наноматеріалів на основі Si та SiC, встановлення природи їх поверхневих груп і розробка практичних рекомендацій щодо застосування цих матеріалів у хімічному аналізі, каталізі, біомедицині та інших галузях.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі задачі:

- Дослідити якісний та кількісний склад і реакційну здатність поверхневих груп пористого кремнію та методи його функціоналізації.
- Розробити методи регулювання розміру, розчинності та фотолюмінесцентних властивостей наночастинок кремнію.
- Встановити можливості використання наноматеріалів Si, зокрема, як джерела водню для портативних пристроїв і в хімічному аналізі.
- Виявити взаємозв'язки між умовами одержання наноматеріалів на основі SiC та їх морфологічними параметрами; в залежності від умов хімічної обробки встановити природу поверхневих груп SiC і методи їх функціоналізації.
- Дослідити властивості наноматеріалів на основі SiC, як сенсорної структури, каталітичного носія та зонду для біовізуалізації.

- Встановити хімічну природу розчинного високомолекулярного продукту анодування SiC (вуглець-фторооксиду), дослідити можливість його функціоналізації, фотолюмінесцентні та біохімічні властивості.

Об'єкт дослідження – хімічні перетворення на поверхні та властивості наноматеріалів на основі Si та SiC.

Предмет дослідження – способи одержання наноматеріалів на основі Si та SiC; регулювання та зв'язок із структурою їх фізико-хімічних властивостей, природа поверхневих груп і способи хімічної функціоналізації цих матеріалів, їх характеристики, як сенсорних структур, каталітичних носіїв і зондів для біовізуалізації.

Методи дослідження – інфрачервона спектроскопія, спектроскопія ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C та ^{19}F для розчинів і твердотільна, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), оптична спектроскопія в ультрафіолетовій та видимій області, фотолюмінесцентна спектроскопія, термогравіметрія та диференціальний термічний аналіз, мас-спектрометричні методи (TPD-MS та LDI-MS), рентгенофазовий аналіз, низькотемпературна адсорбція азоту, динамічне розсіювання світла (DLS), електронна мікроскопія (SEM, TEM та STEM), атомна силова мікроскопія (AFM), дослідження каталітичної активності з газохроматографічним контролем складу реакційної суміші, дослідження взаємодії наночастинок з живими клітинами методами флуоресцентної мікроскопії, двофотонної флуоресценції та імпедансним методом для визначення клітинного індексу.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено особливості та умови гідролітичного окислення пористого кремнію (PSi). Розроблено нові методики функціоналізації його поверхні алкілсиланольними групами, іонообмінними групами та фрагментами НПАР. Запропоновано нові методики якісного (методом TPD-MS) та кількісного (інтерферометричним методом) аналізу поверхневих груп PSi; ІЧ-спектральним методом досліджені залежності концентрації поверхневих кремній-гідридних груп від умов одержання PSi: для високопористих зразків показано, що поверхня має фрактальну будову і вкрита шаром полігідридсилану.

Показано можливість фракціонування наночастинок кремнію (Si NPs) методом їх ультрафільтрації через пористі кремнієві мембрани. Запропоновано новий підхід до функціоналізації Si NPs, який одночасно дозволяє пасивувати їх поверхневі дефекти, завдяки чому підвищити квантовий вихід їх фотолюмінесценції (ФЛ) з 5 до 20%, і регулювати розміри, отримуючи максимум у заданому значенні від 610 до 780 нм.

Вперше показано, що використання функціоналізованого іонообмінними групами PSi дозволяє концентрувати та визначати методом LDI-MS молекули з протилежним зарядом; завдяки блокуванню процесів відновлення-протонування відповідні іони фрагментуються значно менше, ніж для немодифікованого PSi. На основі PSi створено нову сенсорну оптичну наноструктуру (фільтр Ругейт) і розраховано її чутливість при використанні в газовому та рідинному середовищах.

На основі методу нанокастингу запропоновано нові методики одержання пористого SiC з однорідними сферичними мезопорами, встановлено чинники, що дозволяють регулювати його параметри. З'ясовано закономірності та механізми анодної порозифікації високолегованих пластин 3C-SiC. Вперше досліджено склад, реакційну здатність і хімічні перетворення поверхневих груп наноструктурованого

SiC, розроблено методики його функціоналізації органічними групами. Встановлено, що каталізатори реакції Фішера-Тропша por-SiC/Co за селективністю та стабільністю значно переважають кобальтові каталізатори на інших носіях, завдяки теплопровідності висококристалічного SiC і міцному закріпленню каталітично-активних частинок на ньому. Вперше показана можливість використання нелінійно-оптичних властивостей (генерація 2-ї гармоніки) функціоналізованих фолатом SiC NPs для селективної візуалізації ракових клітин.

Вперше встановлено, що анодне окислення SiC у розчинах HF призводить до утворення двох наноструктурованих продуктів: por-SiC та розчинного «вуглець-фторооксиду» (CFO), що складається з частинок/макромолекул нанометрового розміру. Встановлено природу хімічних груп і будову CFO, розроблено методи його хімічної функціоналізації, досліджено ФЛ-властивості. Показано, що флуоресцентний CFO має низьку цитотоксичність і є ефективним у маркуванні живих клітин, а його розподіл всередині клітини значною мірою визначається знаком заряду частинки. Знайдено, що CFO має соносенситайзерні властивості, завдяки чому дозволяє селективно руйнувати дією ультразвуку клітини, які його поглинули.

Практичне значення одержаних результатів. Запропонована у роботі методологія одержання, регулювання властивостей та хімічної функціоналізації наноструктурованих Si, SiC та CFO може знайти використання для створення матеріалів із різноманітними сферами застосування. Зокрема, це джерела водню для портативних пристроїв (PSi), чутливі елементи сенсорів (PSi, Si NPs, por-SiC), іонізаційні субстрати для LDI-MS і нанохроматографічні колонки (PSi), мембрани для ультрафільтрації (PSi та por-SiC), каталітичні носії (por-SiC) і зонди для біовізуалізації (Si NPs та CFO).

Знайдені закономірності термічного розкладу органічних груп на поверхні Si та SiO₂ при TPD-MS аналізі та інтерферометричний метод кількісного аналізу можна застосовувати і для інших об'єктів: функціоналізованих поверхневих шарів і оптично-гомогенних пористих плівок відповідно.

Дослідження взаємодії між амінопропілтриметоксисиланом і цитратом натрію у гідротермальних умовах дало змогу зупинити велику «хвилю» наукових публікацій (більше 250 робіт) з помилковою інтерпретацією цього процесу, як «методу одержання Si NPs».

Ефективність каталізатору Co/SiC повністю підтвердила перспективність висококристалічного мезопористого por-SiC, як каталітичного носія, і необхідність масштабування технології його одержання.

Низька цитотоксичність CFO, його поглинання живими клітинами та соносенситайзерні властивості можуть бути використані для розробки діагностичних і терапевтичних засобів нового покоління.

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах дослідження і полягає у формуванні наукового напрямку, обґрунтуванні ідей, виборі об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментів, а також аналізі та узагальненні результатів, одержаних як особисто, так і у співавторстві з іншими дослідниками. Написання наукових статей, підготовка доповідей і тез виконані здобувачем особисто або при його безпосередній участі.

Здобувач щиро вдячний за плідні наукові дискусії проф. Зайцеву В.М., проф. Скришевському В.А., проф. Комарову І.В., проф. Покровському В.О., Prof. Kruse N. (США), Prof. Barbier D. (Франція) та др. Лисенко В. (Франція).

Експериментальні дані отримано спільно з аспірантом Коритко Д.М. та студентами Олійником Б.В., Барабашом Р.М., Суворовою О.А., Лавриненко О.Ю., Васильєвою Н.С., Шаматульською О.В. та Вольвачем М.В. Окремі частини експериментальних досліджень виконувалися у співробітництві з колегами з ІВТ КНУ: ас. к.х.н. Гринь С. В. (одержання частини зразків рог-SiC та рентгенофазовий аналіз), ст.н.с., к.ф.-м.н. Литвиненко С.В. (кінетика виділення H_2 з PSi), к.ф.-м.н. Манілов А.І. та к.ф.-м.н. Мілованов Ю.С. (електрофізичні дослідження); ІХП ім. О.О. Чуйка НАНУ: асп. Шмиголь І.В. (мас-спектрометричні дослідження); Інституту нанотехнологій м Ліон та інших наукових установ Франції: асп. Mery E. (підготовка нанохроматографічної колонки), студ. Сердюк Т. та Dr. Geloën A. (біологічні дослідження), асп. Харін О. (дослідження соносенситайзерних властивостей CFO), асп. Bokseveld M. (нелінійна оптика), асп. Язиков М., др. Безверхий І. та др. Ничипорук Т. (дослідження методами мікроскопії), студ. Chapron J., асп. Botsoa J., асп. Sui N., асп. Захарко Ю., др. Рябчиков Ю., Dr. Monnier V. та Dr. Bluet J.-M. (електрофізичні та оптичні дослідження); Вільного університету Брюсселю, Бельгія: др. Яблоков В. (частина каталітичних досліджень та XPS); університету Ов'єдо, Іспанія: др. Хайнакова О. та др. Хайнаков С. (твердотільний ЯМР); католицького університету Ріо-де-Жанейро: др. Назарковський М. (фотокаталіз) та національного університету ім. Аль Фарабі (Казахстан): др. Муссабек Г. (кінетика виділення H_2 з PSi).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися на конференціях: IX Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena” (Сандомир, Польща, 2005); International Conference “Nanomaterials in chemistry, biology, medicine”, Київ, 2005; International Conference EMRS (2006 Spring Meeting, Ніцца, Франція; 2014 Spring Meeting, Лілль, Франція); 2nd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Алграве, Португалія, 2007; Міжнародному симпозиумі “Supramolecular and NanoChemistry: Toward Applications” (Харків, 2008); COST Chemistry D36 3rd Workshop (Бенахавіс, Іспанія, 2009); International conference Porous Semiconductors Science and Technology (PSST 2008, Мальорка, Іспанія; PSST 2014, Бенідорм, Іспанія); International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013, Буковель; NANO-2015, Львів); Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Київ, 2010, 2014, 2016, 2018); Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Київ, 2015); 18th European symposium on Fluorine chemistry (Київ, 2016); 5th International Conference “Nanotechnologies” (Тбілісі, Грузія, 2018); 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials (Севілья, Іспанія, 2019).

Публікації. За темою дисертації опубліковано: 33 статті у фахових виданнях України та англomовних Scopus-індексованих виданнях, серед яких, відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports, 23 статті відносяться до першого квартиля (Q1) і 2 статті до другого квартиля (Q2); тези 22

доповідей на міжнародних і українських симпозиумах та конференціях. Додатково наукові результати дисертаційної роботи відображені в 1 патенті Франції, 3 розділах у монографіях у співавторстві та 1 розділі у монографії одноосібно.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (1138 найменувань) та 3 додатків. Загальний обсяг дисертації (без додатків) складає 307 сторінок друкованого тексту, що містять 37 таблиць, 53 схеми та 231 рисунок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Дисертацією є **сукупність наукових статей**, у яких представлено детальний аналіз стану наукової проблеми та результати експериментальних досліджень, що проведено для її вирішення.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну та окреслено практичне значення результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

У **першому розділі МЕТОДИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ** наведено результати дослідження процесу гідролітичного окислення пористого кремнію (PSi), розроблено методи функціоналізації його поверхні етилсиланольними, іонообмінними та алкілполіоксиетильними групами; показано можливість і проаналізовано закономірності застосування методів температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) та ІЧ-інтерферометрії для характеристики закріплених на поверхні PSi органічних груп.

На момент початку цієї роботи (2004 р) було відомо, що PSi можна одержувати на поверхні пластин кремнію шляхом їх анодування, звичайно у розчинах HF:EtOH, у вигляді досить товстих (до 1 мм) рівномірних за властивостями шарів, із високою (до 800 м²/г) площею поверхні. Об'єм і розмір пор PSi можна регулювати у залежності від ступеню легування пластини, густини струму, складу електроліту та температури, а використання імпульсу струму високої сили наприкінці процесу анодування дозволяє відділити зразок PSi від пластини у вигляді суцільного «вільного шару» (рис. 1).

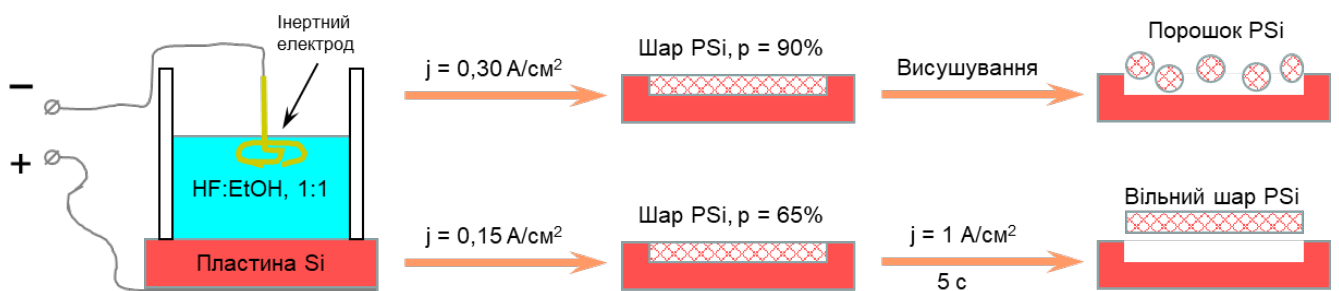


Рис. 1. Загальна схема отримання PSi (числові дані – для Si типу p⁺).

Відкриття у 1990 році Л. Кенхемом безпрецедентної для непрямозонних напівпровідників інтенсивної червоної фотолумінесценції PSi спричинило вибухоподібне зростання інтересу до нього та інших напівпровідникових наноструктур. Описані у літературі хімічні перетворення на поверхні PSi представлені на рис. 2. Поверхня свіжоотриманого PSi вкрита силановими групами,

що активні у фото- та термоініційованому гідросиліюванні. При окисленні PSi утворюється гідроксильований поверхневий оксидний шар, який легко функціоналізувати за класичною для кремнеземів схемою «силанізування – збирання на поверхні». В свою чергу, обробка окисленого PSi розчинами HF призводить до розчинення оксиду та відновлення силанової поверхні.

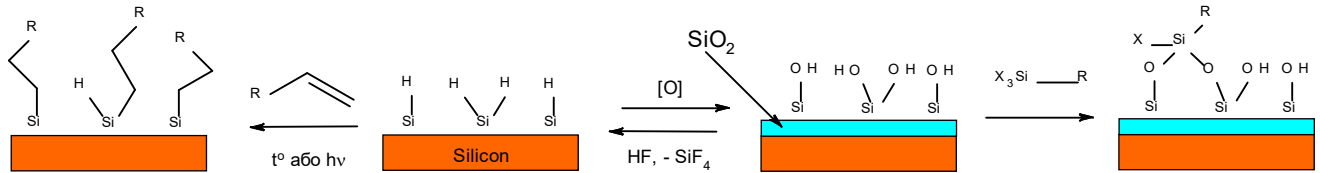


Рис. 2. Базові хімічні перетворення та функціоналізація поверхні PSi.

Нами показано, що хоча поверхневі зв'язки Si-Si та Si-H є достатньо хімічно-активними, свіжоотриманий мезопористий кремній з розміром пор близько 20 нм (meso-PSi) практично не окислюється при зберіганні у сухому повітрі протягом декількох діб, при нагріванні на повітрі до 200°C протягом 30 хв або при обробці водою протягом 1 години. Причиною певної стійкості PSi до води є його гідрофобність (крайовий кут змочування 123°); обробка PSi сумішшю етанол:вода (2:3), що легко потрапляє в пори, призводить до його окислення. Зв'язки Si-Si активніші за Si-H як до гідролітичного, так і термічного окислення (рис. 3), тому на поверхні окисленого PSi містяться у значній концентрації групи O₃SiH.

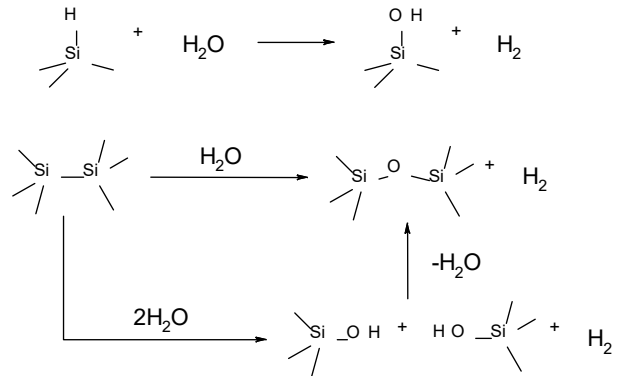


Рис. 3. Гідролітичне окислення PSi.

Окислення PSi призводить до утворення рекомбінаційних дефектів на інтерфейсі Si/SiO₂ і, відповідно, до гасіння його фотолюмінесценції. Нами було зроблено спробу отримати придатну для модифікації за реакцією силанізування поверхню PSi без утворення оксидного шару. Для цього за реакцією гідросиліювання проведено закріплення вінілсиланів з якірними групами (рис. 4), успішне проходження реакції підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (рис. 5). Однак, одержані зразки за рахунок гідрофільності виявилися нестійкими при зберіганні: відбувається досить швидко гідролітичне окислення, проходження якого підтверджується появою в ІЧ-спектрі інтенсивної смуги зв'язків O₃Si-H при 2264 см⁻¹.

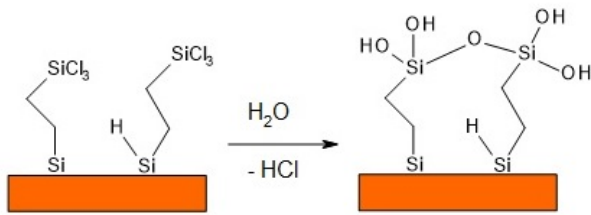


Рис. 4. Гідроліз PSi, модифікованого вінілтрихлоросиланом.

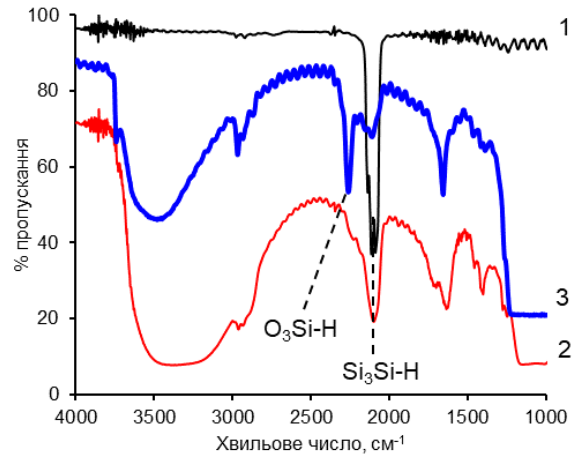


Рис. 5. ІЧ спектри: вихідний PSi (1); PSi, модифікований трихлорвінілсиланом свіжеодержаний (2) та через 24 години зберігання (3).

М'яке термічне окислення (300°C у сухому кисні) дозволяє отримати поверхню PSi, практично вільну від груп Si–H і вкриту гідроксильованим оксидним шаром, активним у реакцію силанізації (рис. 2). На цій поверхні було іммобілізовано аніонообмінні триметиламоній-пропільні групи та меркаптопропільні групи, однак спроба одержати катіонообмінні пропілсульфокислотні групи шляхом окислення меркаптогруп виявилася невдалою. Ймовірною причиною цього є певна проникність поверхневого оксидного шару до води. Аніонні поверхневі групи індують на межі Si/SiO₂ позитивний заряд, що промотує окислення кремнію при взаємодії з нуклеофільними реагентами, такими як вода (Рис. 6), і, як наслідок, відщеплення поверхневого шару.

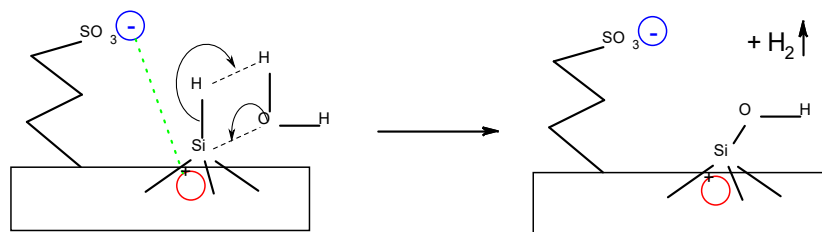


Рис. 6. Окислення PSi, промотоване аніонними поверхневими групами.

Отримати аніонообмінний PSi вдалося, провівши перед проведенням силанізування додаткове нагрівання окисленого PSi до 700°C у інертній атмосфері. Така обробка зумовлює ущільнення оксидного шару, який стає непроникним для молекул води, тому відщеплення сульфогруп не відбувається. Для функціоналізації поверхні PSi молекулами, що містять спиртову групу, використовують фотохімічну обробку PSi відповідними сполуками у присутності йодоформу. За цією схемою нами одержано meso-PSi із закріпленими групами неіонних ПАР у концентрації близько $0,25$ ммоль/см³, що демонструє значну (до 150°C) термічну стійкість, однак досить легко гідролізує. Цей факт та результати спектральних досліджень вказують на утворення поверхневих угруповань Si–O–C та проходження реакції за схемою, наведеною на рис. 7.

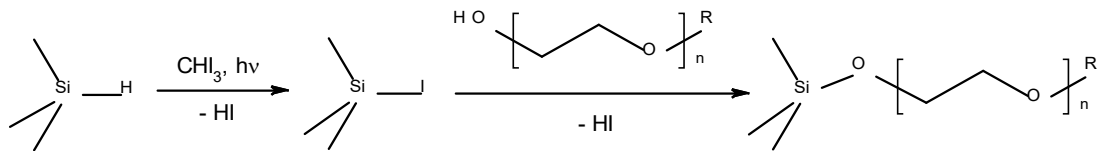


Рис. 7. Фотоініційоване закріплення органічних спиртів на поверхні PSi.

Гідрофобність PSi з групами НПАР залежить в першу чергу не від гідрофобності поліоксиетильованих спиртів - модифікаторів, а від розгалуженості їх вуглеводневих ланцюгів. Так, крайовий кут змочування водою PSi, модифікованого Тритон X-100 із розгалуженим ланцюгом становить лише 19° , а для PSi, модифікованого поліоксиетильованим додеканолом (АЛМ-10), – 88° , що вказує на утворення лінійними додецильними ланцюгами поверхневих шарів, що самозбираються.

Окремою досить складною проблемою є характеристика закріплених на поверхні PSi органічних шарів. Окрім ускладнень, що типові для функціоналізованих органо-неорганічних матеріалів (вплив матриці, поліфункціональність, нерозчинність), важливими чинниками є наявність вільних носіїв заряду та невелика (звичайно близько декількох мг) маса зразків PSi. Тому використання для них таких методів, як твердотільний ЯМР, адсорбційні дослідження, термогравіметрія та елементний аналіз є обмеженим, а ІЧ та мас-спектрометричні (МС) методи набувають особливої актуальності. МС-аналіз функціоналізованих матеріалів найчастіше проводять методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (TPD-MS): зразок нагрівають у вакуумі або інертній атмосфері і аналізують леткі продукти термічного розкладу. Інтерпретація одержаних даних потребує інформації про механізми термічного розкладу поверхневих груп. Нами було детально досліджено ці механізми на прикладі функціоналізованих кремнеземів. Дуже важливу роль у процесах термодесорбції відіграє взаємодія між закріпленими і залишковими силанольними групами та поверхнева міграція останніх, що відбувається шляхом послідовних реакцій між силанолами та силоксановими групами. Знайдено, що термохімічна поведінка PSi, отриманого за схемою «силанізування – збирання на поверхні», практично ідентична до такої для функціоналізованих кремнеземів. Для PSi з неокисленою поверхнею характерними є процеси розкладу закріплених груп «за слабкою ланкою», такою як оксиетильний ланцюжок для закріплених НПАР (рис. 8), або зв'язок Si–C із утворенням алкену, фактично, за схемою, оберненою до гідросилілювання.

Особливістю вільних шарів PSi є їх оптична ізотропність та сталість товщини, що зумовлює інтерференцію видимого та ІЧ-випромінювання при проходженні через такий зразок. Одержана інтерференційна картина пов'язана із товщиною зразку (яку легко виміряти) та його ефективним показником заломлення (n_a), який для багатокомпонентної дисперсної системи можна розрахувати, наприклад за моделлю Лойєнги-Ландау-Ліфшиця (ЛЛЛ):

$$n_a^{2/3} = \sum_i f_i n_i^{2/3} \quad (1)$$

де n_i – показники заломлення, f_i – об'ємні частки різних компонентів системи, для яких виконується умова: $\sum_i f_i = 1$.

У другому розділі ОДЕРЖАННЯ, ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОЧАСТИНОК описано методи фракціонування кремнієвих наночастинок за розмірами, одержання їх стійких золів в неполярних розчинниках і підвищення квантового виходу фотолюмінесценції; досліджено взаємодію між амінопропілтриметоксисиланом і цитратом натрію у гідротермальних умовах, яку у літературі помилково інтерпретували як «метод одержання кремнієвих наночастинок».

Анодування кремнієвих пластин при достатньо високих густинах струму дозволяє одержати високопористі ($p > 90\%$ об.) шари PSi. При висушуванні такі шари за рахунок капілярних сил перетворюються у пухкі порошки, а подальше механічне та ультразвукове диспергування з наступним центрифугаційним розділенням дозволяє отримати кремнієві наночастинки (Si NPs), які, у разі низьколегованих вихідних пластин, мають яскраву червоно-оранжеву фотолюмінесценцію (ФЛ). При цьому зменшення розміру частинок Si зумовлює істотний зсув максимуму емісії ФЛ у високоенергетичну область, а описані у науковій літературі розрахункові моделі, що враховують ефект «квантового обмеження», кулонівські та поляризаційні взаємодії, дозволяють із непоганою точністю оцінити розміри частинок за положення максимуму емісії. Для одержання фракцій Si NPs з регульованим кольором ФЛ було використано їх фільтрування через вільні шари PSi різної товщини. Хоча пори PSi досить великі (близько 20 нм), ефект кольтматації (забивання пор великими частинками) призвів до досить ефективного розділення частинок за розмірами і одержання фракції ультрамаленьких (< 2 нм) частинок з синьою ($\lambda_{\max} = 410$ нм) люмінесценцією (рис. 10).

Функціоналізація поверхні Si NPs алкільними групами за реакцією гідросилілювання дозволяє підвищити їх стійкість до окислення та зумовлює утворення ними стійких (декілька місяців) золів у неполярних розчинниках. При утворенні золю спостерігається значний зсув максимуму випромінювання в область вищих енергій (близько 180 меВ), причиною чого є зменшення ймовірності форстерівського переносу енергії між великими та маленькими частинками (рис. 11). Чинники, що знижують ймовірність форстерівського переносу, а саме - зростання в'язкості та зниження температури розчину, теж призводять до синього зсуву максимуму ФЛ; цей ефект запропоновано використовувати для вимірювання відповідних характеристик розчину (рис. 11).

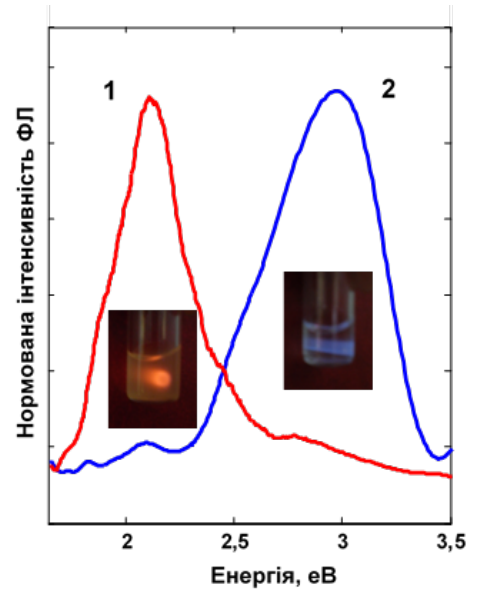


Рис. 10. Фотографії та спектри ФЛ при збудженні 337 нм лазером вихідного (1) і фільтрованого (2) етанольних золів Si NPs.

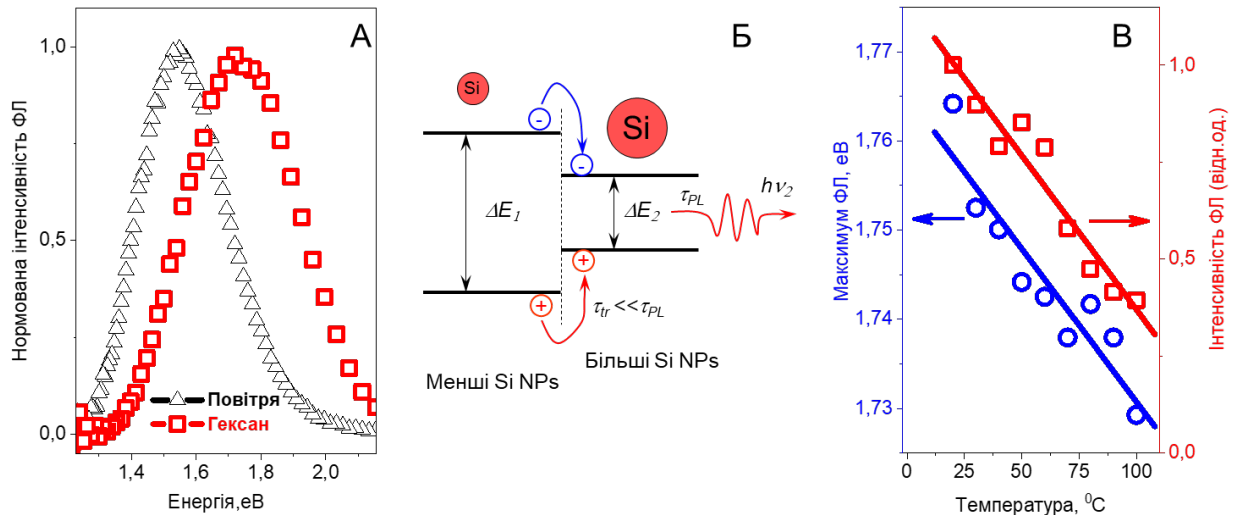


Рис. 11. Спектри ФЛ сухого порошку та розчину у гексані Si-C₁₀H₂₁ NPs (А); форстерівський перенос енергії (Б); температурні залежності положення максимуму та інтенсивності ФЛ розчину Si-C₁₀H₂₁ NPs у сквалані (В).

Незважаючи на те, що функціоналізація Si NPs звичайно проводиться у інертних умовах, їх поверхня практично завжди є частково-окисленою, а отже містить певну кількість рекомбінаційних дефектів. Квантові виходи фотолюмінесценції PSi та Si NPs звичайно близькі до 5%. Однак, у разі об'єднання стадій відновлення поверхні HF і фотоініційованого гідросиліювання (рис. 2), що досягалося при додаванні HF до реакційної суміші, вдалося отримати функціоналізовані Si NPs, що не містять окислених фрагментів, а отже, і поверхневих дефектів (рис. 12). Такі Si NPs мають квантовий вихід ФЛ близько 20% та час життя ФЛ порядку десятків мікросекунд.

Крім того, фотохімічна обробка Si NPs у присутності HF протягом певного часу перед додаванням алкену дозволяє контролювано зменшувати розміри частинок і регулювати їх максимум емісії (рис. 13), аналогічно до того, як це відбувалося при фільтраційному фракціонуванні золів. Цей ефект зумовлено фотохімічною корозією Si NPs, оскільки аналогічна обробка без освітлення на положення максимуму емісії практично не впливає. Зменшенні розміру Si NPs призводить до монотонного зниження часу життя ФЛ, однак квантовий вихід ФЛ та стійкість золів лишаються високими.

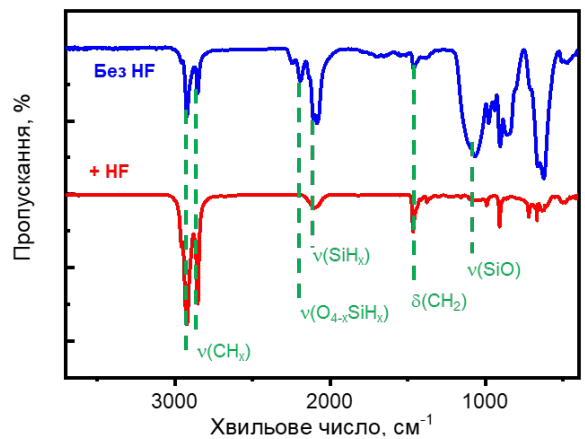


Рис. 12. ІЧ-спектри «звичайних» та «відновлених» Si NPs з поверхневими октадецильними групами.

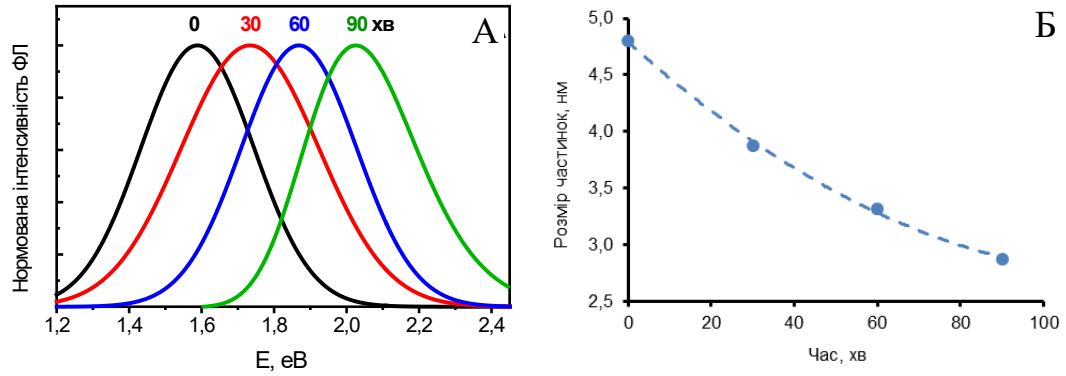


Рис. 13. Спектри ФЛ (А) та розраховані з них за моделлю квантового обмеження розміри (Б) Si NPs з поверхневими октадецильними групами в залежності від часу попередньої фотохімічної обробки в присутності HF.

Слід відзначити, що використання високотоксичної HF для одержання як PSi, так і Si NPs, значною мірою лімітує практичне використання цих матеріалів. Тому поява починаючи з 2013 року у науковій літературі, включаючи високореєтингові реферовані журнали, публікацій, присвячених гідротермальному синтезу фотолюмінесцентних Si NPs з кремнійорганічних сполук, зумовила значне зростання інтересу до цих частинок. Однак, як обговорюється нижче, за умови високої питомої поверхні металічний кремній досить швидко взаємодіє з водою, утворюючи водень і кремнієву кислоту. Тому гіпотеза про утворення кремнієвих наночастинок у гідротермальних умовах видається сумнівною. Для її перевірки було проведено синтез «Si NPs» з амінопропілтриметоксисилану та цитрату натрію за опублікованою у літературі методикою, та аналогічний синтез, у якому кремнійорганічна сполука була замінена на ізоструктурний їй *n*-пропіламін. Оптичні спектри поглинання, спектри збудження та емісії ФЛ, фотостабільність та часи життя ФЛ виявилися для цих зразків практично ідентичними (рис. 14). Отже, участь атомів кремнію у складних хімічних перетвореннях, що відбуваються у цій системі, не має суттєвого впливу на її ФЛ-властивості. Більш того, значення часів життя (7 – 8 нс) одержаного продукту близькі до таких для органічних сполук та так-званих «вуглецевих наноточок», які нерідко отримують у гідротермальних умовах при взаємодії органічних речовин з аміно- та спиртовими і кислотними групами, відповідний процес має назву «реакція Майяра»; для кристалічних Si NPs типові значення часів життя ФЛ на 3 порядки більші.

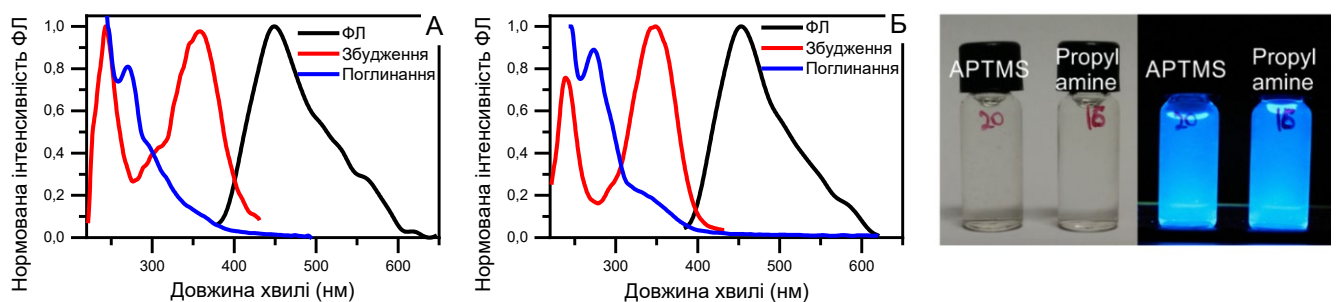


Рис. 14. Спектри поглинання, збудження ($\lambda_{em} = 450$ нм) та емісії ($\lambda_{ex} = 365$ нм) продуктів реакції цитрату натрію з АПТМС (А) та *n*-пропіламіном (Б) і фото відповідних зразків при денному та УФ-освітленні.

У **третьому розділі ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЄВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ** описано застосування наноструктур на основі PСi для хімічного одержання водню, як чутливих елементів оптичних сенсорів, як іонізаційних субстратів для мас-спектрометрії з лазерною десорбцією-іонізацією та як нерухомої фази в нанохроматографічній колонці.

Отриманий електрохімічним методом PСi може мати дуже високу (до 800 м²/г) питому поверхню, яка для свіжо-отриманих зразків вкрита кремній-гідридними групами. Ці особливості роблять PСi перспективним для застосування у якості хімічного джерела водню для портативних пристроїв. Методами ІЧ-спектроскопії та термопрограмованої десорбції було визначено концентрації кремній-гідридних груп у зразках PСi і проаналізовано їх залежність від умов одержання цих зразків. Показано, що у діапазонах пористості 30-70% «meso-PСi», одержаний з високолегованих пластин *p*-типу, містить близько 4 ммоль/г водню. Для одержаного з низьколегованих пластин «nano-PСi» з високою (> 600 м²/г) питомою поверхнею вміст водню зростає з пористістю від 5 до 35 ммоль/г (рис. 15).

Причиною настільки високого вмісту водню на поверхні є як наявність на ній угруповань >SiH₂ та –SiH₃, так і її фрактальна будова (атомно-гладка поверхня Si (111) містить лише 13 мкмоль/м² водню), при цьому високопористі аморфні зразки nano-PСi слід розглядати скоріше не як систему «кристаліт-поверхня», а як полігідридсилан SiH_x, $x \leq 2$. Термічний розклад кремній-гідридних груп відбувається переважно із виділенням водню в температурному діапазоні 200 – 800°C, причому групи >SiH₂ є менш стійкими за SiH (рис. 16).

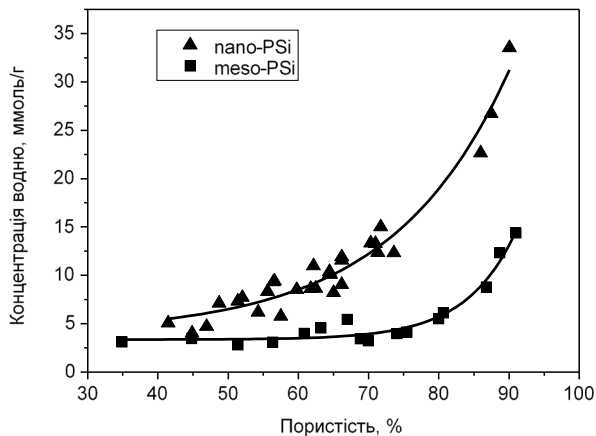


Рис. 15. Залежність концентрації кремній-гідридних груп від пористості PСi для meso- та nano-PСi.

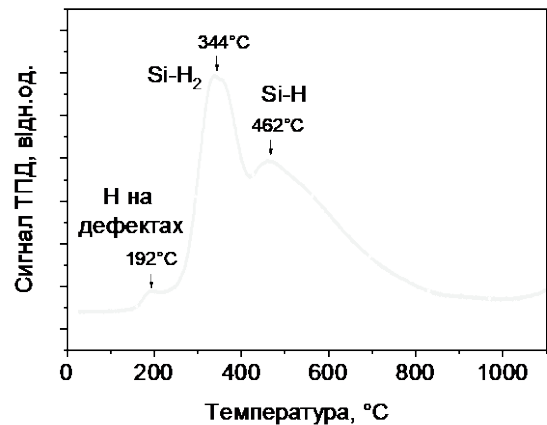
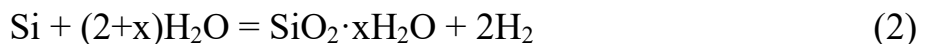


Рис. 16. Термодесорбція водню з nano-PСi.

Невелика атомна маса та висока валентність кремнію зумовлюють те, що кількість водню (14,28 % від маси Si), яку він виділяє при взаємодії з водою (2), одна з найвищих серед доступних речовин, активних у цій реакції.



Однак, внаслідок наявності нерозчинного поверхневого оксиду, компактний кремній реагує з водою тільки в присутності лугів у високій концентрації. Висока питома поверхня PСi значно підвищує його активність. Так, обробка PСi 10^{-4} моль/л розчином амоніаку протягом 20 хв призводить до помітного виділення водню та руйнування груп SiH_x (25% для meso- та 75% для nano-PСi), а при обробці 0,1 моль/л амоніаком nano-PСi повністю перетворюється на SiO₂·xH₂O.

Як обговорювалося вище, взаємодія PСi з водою значною мірою уповільнена внаслідок гідрофобності PСi, а суміші етанол-вода повністю проникають в пори PСi. Кінетика виділення водню при обробці такою сумішшю meso-PСi з розміром нанокристалітів 17 нм (за даними Раман-спектроскопії) та пористістю 60% за об'ємом, показана на рис. 17.

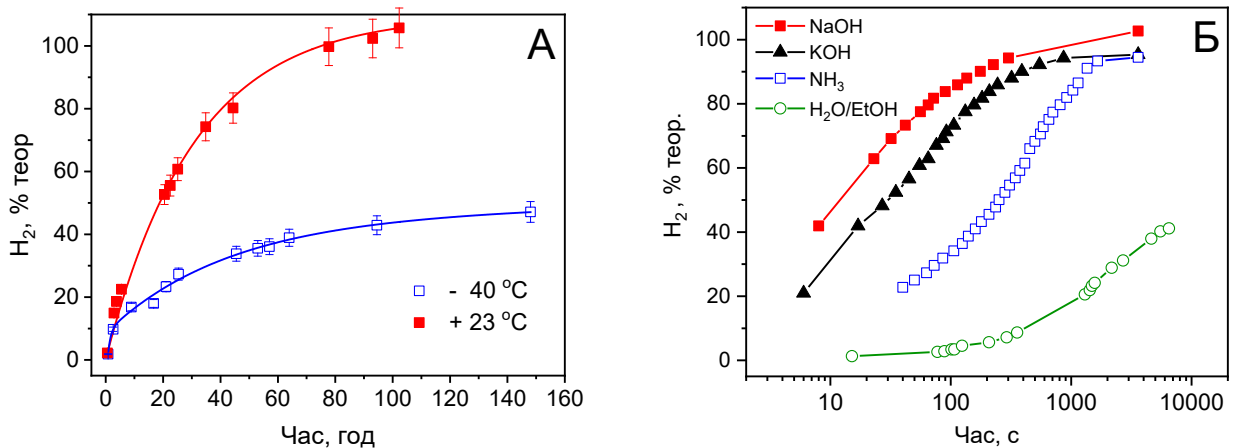


Рис. 17. Кінетика виділення водню з meso-PСi при взаємодії з сумішшю етанол-вода (2:3) (А) та 0,21 моль/л розчинами основ (Б). По осі ординат – % від теоретичного за реакцією (2).

Можна бачити, що PСi досить активно виділяє водень з цієї суміші навіть при -40°C , а при кімнатній температурі повністю вступає в реакцію (2) протягом 4 діб. Отже, поверхневий шар гідратованого оксиду, що утворюється за цих умов, є значною мірою проникним для розчину. В присутності лугів meso-PСi повністю реагує з водою (за умов проведення реакції утворюється значна частка саме нерозчинного SiO₂·xH₂O, а не розчинних силікатів) протягом декількох хвилин (рис. 17Б). Для амоніаку, як слабкої основи, реакція йде найповільніше, а швидша реакція з NaOH порівняно з KOH пояснюється кращою проникністю оксидної плівки для менших за розміром іонів Na⁺. Отже, нанодисперсний кремній може бути досить ефективно використаний, як хімічне джерело водню.

Доступним вихідним матеріалом для одержання PСi – джерела водню є порошки кремнію мікронного розміру, що утворюються у великій кількості як відходи виробництва при розпилюванні кремнієвих заготовок для виготовлення сонячних батарей та напівпровідникових пластин. Показано, що обробка таких порошоків розчинами, що містять HF і окисник, призводить до порозифікації поверхні порошку; в проведених дослідях використовували суміш HNO₃:HF:H₂O (1:4:20 мас.). За даними ІЧ (рис. 18), поверхня порозифікованих зразків містить як зв'язки Si–O, так і типові для «електрохімічного» PСi групи SiH_x, інтенсивність смуги яких зростає із зменшенням розмірів вихідних мікрочастинок кремнію. В той же час смуги типових

для окисленого кремнію груп O_3Si-H у спектрах відсутні. У слабо-лужному середовищі шар PSi швидко реагує з водою із виділенням водню, утворюючи $SiO_2 \cdot xH_2O$. Наявність поверхневого шару PSi дозволила суттєво підвищити вихід водню з кремнієвих порошоків (рис. 19). Тим не менше, цей вихід значно менший за теоретичний при повному розчиненні кремнію (1,6 л/г), а його залежності від часу порозифікації мають вигляд кривих з максимумом. Причиною цього є утворення на поверхні мікрочастинок кремнію порівняно тонкого шару PSi і його подальше розчинення за умов реакції. Збільшення часу реакції призводить до повного розчинення найменших мікрочастинок кремнію із найбільшою питомою поверхнею, внаслідок чого відносний вміст активного PSi на поверхні великих частинок, що лишилися, порівняно невисокий.

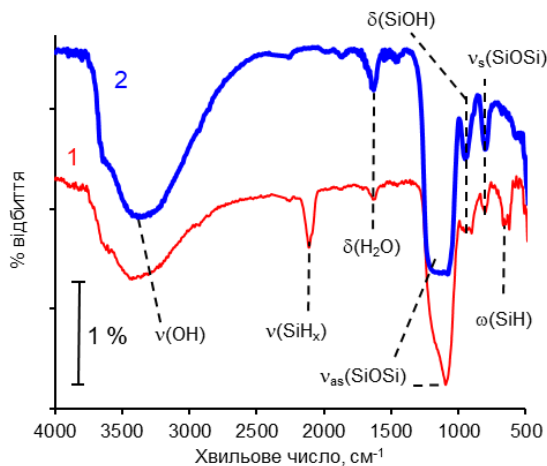


Рис. 18. ІЧ спектри вихідного (1) та обробленого 0,1 моль/л водним NH_3 (2) зразків порозифікованих мікрочастинок кремнію.

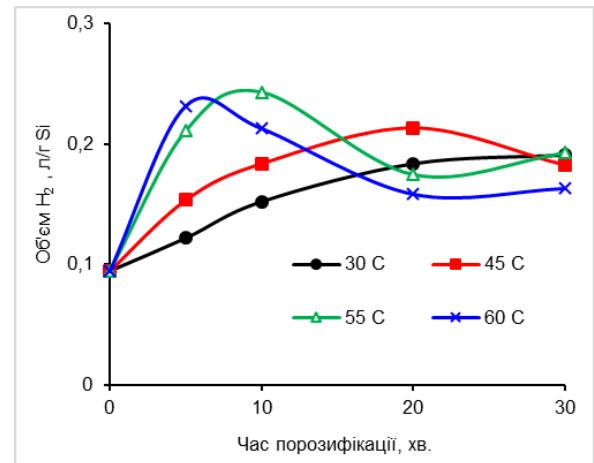


Рис. 19. Об'єм водню, що виділяється із кремнієвого порошку, порозифікованого при різних температурах.

Висока відновлювальна активність свіжоотриманого PSi дозволяє ввести частинки благородних металів (Pd, Au) всередину пор PSi шляхом його обробки неводними розчинами відповідних солей. На відміну від вихідного PSi, нанокompозити PSi/Pd активні у реакції з розчинами HF із виділенням H_2 , ймовірно за механізмом, аналогічним до електрохімічної корозії, однак із лужними розчинами реагують повільніше внаслідок часткового блокування пор. Для нанокompозитів PSi/Pd спостерігалось нетипове для PSi зворотне поглинання водню при атмосферному тиску та кімнатній температурі, що відбувається внаслідок утворення гідриду PdH_x , оскільки утворення додаткових зв'язків Si-H при цьому зафіксувати не вдалося.

Комбінація таких властивостей PSi, як електропровідність, розвинена поверхня та переважно вертикальна орієнтація пор робить PSi ефективним субстратом для мас-спектрометрії з лазерною десорбцією-іонізацією (LDI-MS). Можливість створення на поверхні PSi центрів селективної сорбції дає змогу поєднати стадії пробопідготовки та LDI-MS аналізу. Синтезовані зразки PSi з іонообмінними групами виявилися ефективними для LDI-MS органічних сполук, що мають протилежний заряд: біогенний амін гістамин, амінокислота аргінін і барвник метиленовий синій на аніонообмінному сульфокислотному PSi та барвник метилоранж (у режимі детектування негативних іонів) на катіонообмінному PSi з групами пропіл-диметил-октадециламонійхлориду. Використання іонообмінного PSi, як LDI-субстрату,

блокує типові для нефункціоналізованого PSi процеси відновлення-протонування аналіту, зменшуючи таким чином ступінь його фрагментації (рис. 20).

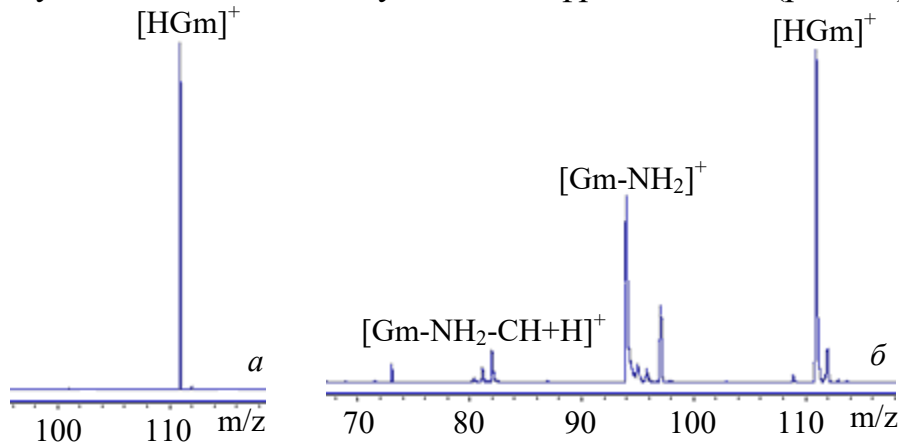


Рис. 20. ЛДІ-МС гістаміну на сульфокислотному (а) та немодифікованому PSi (б).

Ще одна галузь, у якій активно використовують напівпровідникові наноструктури, – створення активних елементів сенсорів та інтегрованих у мікросхему аналітичних мікропристроїв (так-званих lab-on-chip). Синусоїдальне варіювання густини струму в ході одержання шару PSi дає змогу створити цікаву наноструктуру – оптичний фільтр Ругейт, у спектрі світловідбиття якого присутній один достатньо вузький пік. Положення цього піку залежить від періоду та ефективного показника заломлення наноструктури. Останній, згідно до моделі ЛЛЛ (див. вище), пов’язаний із об’ємними частками компонентів нанодисперсної системи, зокрема аналіту, що знаходиться в порах.

На рис. 21А наведено зсув максимуму відбиття наноструктури Ругейт при заповненні її пор етанолом та після висушування, а на рис. 21Б - залежність положення максимуму відбиття від показнику заломлення розчинника в порах PSi у координатах ЛЛЛ.

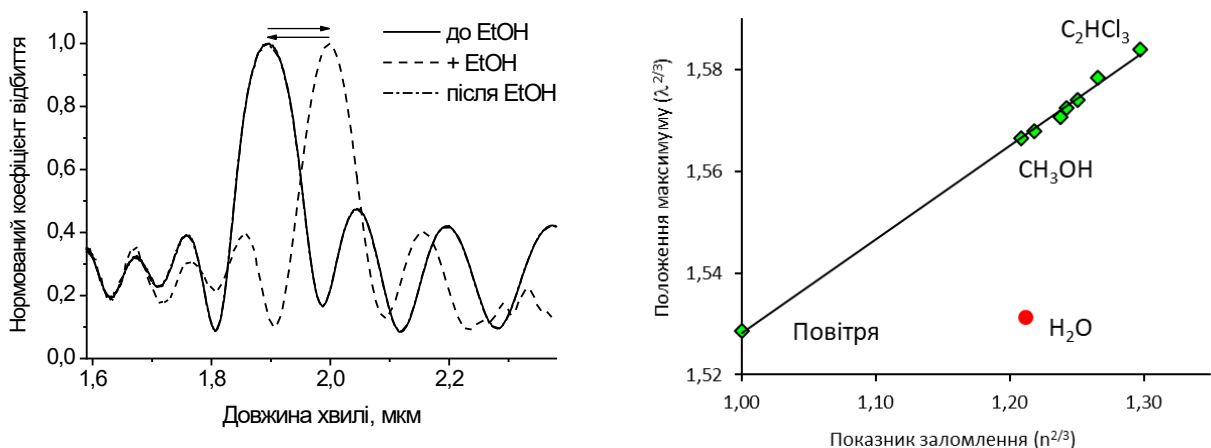


Рис. 21. Спектри наноструктури Ругейт на повітрі та при заповненні пор етанолом (А), залежність положення максимуму відбиття від показнику заломлення розчинника в порах PSi у координатах ЛЛЛ (Б).

Оскільки вода не заходить у середину пор гідрофобного PSi, то її наявність не призводить до зсуву максимуму відбиття. Приймаючи показник заломлення світла

типовою органічною речовиною за 1,42, за допомогою рівняння ЛЛЛ можна оцінити чутливість такої сенсорної структури. Зсув положення спектрального максимуму на 1 нм відбудеться при заповненні органічною сполукою 0,37% об'єму наноструктури у повітрі або 1,67% у воді ($n = 1,33$). Отже, такі структури є досить високочутливими сенсорами на пари речовин, що можуть конденсуватися в порах, але використання їх у якості селективних адсорбційних сенсорів у розчинах видається сумнівним.

Розміри пор meso-PSi (10-20 нм) близькі до розмірів пор нерухомих фаз для рідинної хроматографії (РХ), таких як силікагелі. З використанням стандартних методів текстурування кремнію (фотолітографія, анізотропне розчинення) на кремнієвій пластині було виготовлено канал довжиною 150 мм (рис. 22) - модель нанохроматографічної колонки. За аналогією до силікагелів для оберненофазової РХ, поверхня PSi була функціоналізована октадецильними групами. Виявилось, що одержана колонка має певну роздільну здатність до молекул-аналітів, але її параметри потребують суттєвої оптимізації.

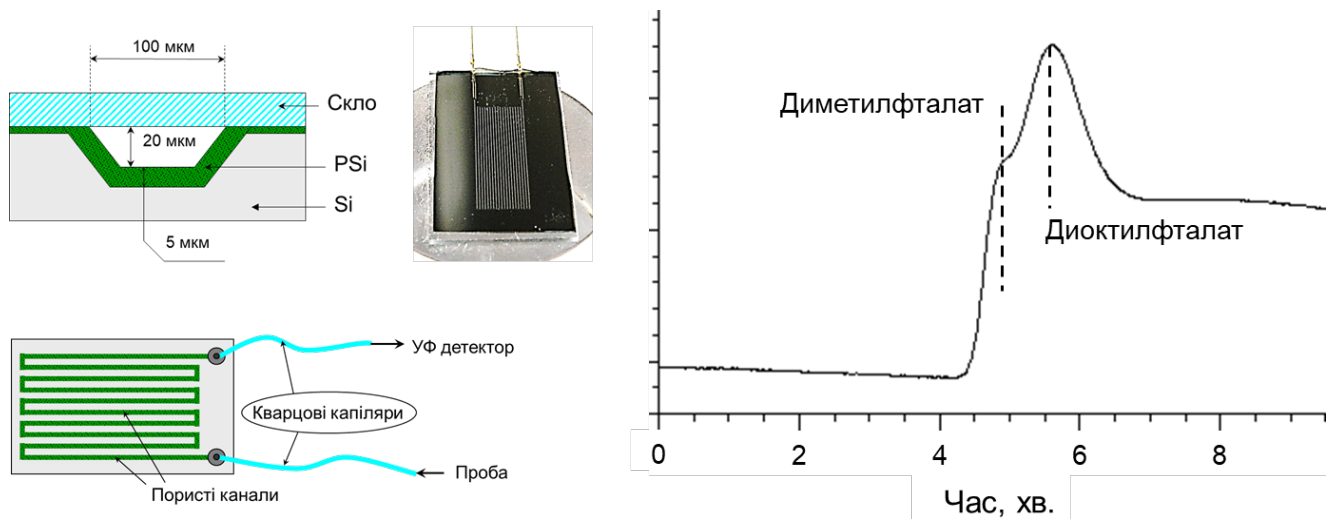


Рис. 22. Модель нанохроматографічної колонки та хроматограма суміші диоктил- та диметилфталату.

У четвертому розділі ОДЕРЖАННЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ SiC представлено термохімічний та електрохімічний методи одержання пористого карбиду кремнію, його застосування як каталітичного носія та активного елементу сенсора, досліджено природу поверхневих груп, способи регулювання розмірів і функціоналізації наночастинок карбиду кремнію та їх застосування для біовізуалізації.

Термічна та хімічна стійкість, висока теплопровідність і низький коефіцієнт термічного розширення карбиду кремнію (SiC) привертають до нього значну увагу дослідників. Однак, у порівнянні із кремнієм, наноструктурований SiC є значно менш дослідженим. Як і для будь-якого наноматеріалу, його можна одержувати за допомогою двох різних підходів: “bottom-up” - утворенням наноструктур з низькомолекулярних прекурсорів, і “top-down” – структуруванням компактного матеріалу.

Одним з “bottom-up” підходів є нанокастинг. Структуру матеріалу формують у вигляді нанокомпозиту із темплату та низькомолекулярного прекурсорю. Далі прекурсор перетворюють у цільовий матеріал, а темплат видаляють (рис. 23). Цей

підхід було використано з метою одержання мезопористого SiC (mSiC): як прекурсор використовували полікарбометилсилан (PCS) з $M_w = 2000$, який при $1200 - 1400^\circ\text{C}$ розкладається з утворенням SiC, а як темплат – наночастинки SiO_2 розміром 12 та 22 нм, концентровані водні золі яких комерційно доступні під маркою Ludox. Для одержання наноккомпозитів було використано 2 підходи: висушування органічного розчину, що містив частинки темплату та PCS, і просочування розчином PCS ксерогелів темплату.

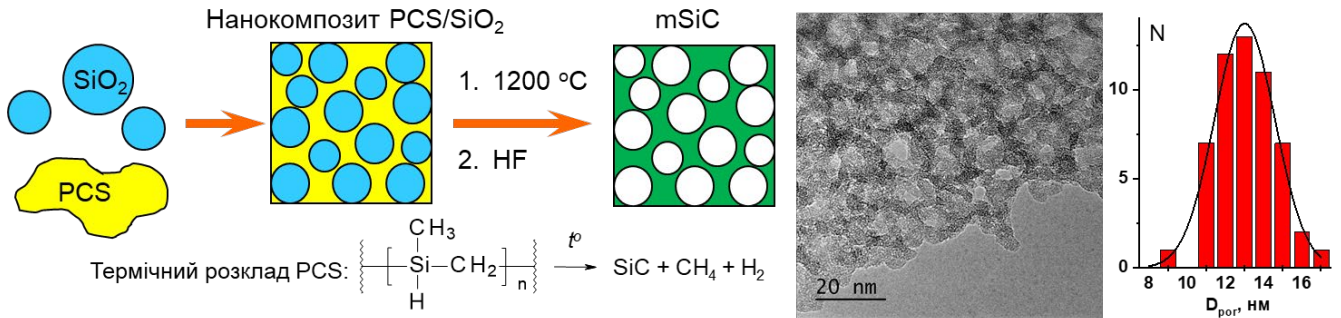


Рис. 23. Схема одержання mSiC методом нанокастингу, його електронна мікрофотографія та розподіл пор за розмірами.

Показано, що за умови, якщо кількість PCS достатня для заповнення проміжків між наночастинками темплату, пориста структура одержаного mSiC є зворотною реплікою темплату: він має високу питому поверхню та пори, розміри порожнин (D_{ads}) в яких визначаються у першу чергу розмірами темплату, а розміри входів в пори (D_{des}) – співвідношенням PCS: SiO_2 (табл. 2).

Табл. 2. Склад і структурно-сорбційні параметри зразків mSiC.

№	D_{SiO_2} , нм	PCS/ SiO_2	t , $^\circ\text{C}$	S , $\text{m}^2/\text{г}$	V_s , $\text{cm}^3/\text{г}$	D_{ads} , нм	D_{des} , нм	d , нм
1	12	0,3	1200	805	0,99	7,0	4,6	2,2
2		0,5		625	1,25	11,3	6,4	1,6
3		1,0		501	0,84	11,3	3,8	2,1
4	22	0,7	1200	438	0,97	22,0	13,0	2,3
5			1300	426	0,89	22,4	11,6	2,6
6			1400	351	0,72	22,1	13,1	3,0
7*			1200	396	0,96	25	18	4,7
8**				270	0,92	51	30	12,8

D_{SiO_2} – розмір наночастинок темплату, PCS/ SiO_2 – вагове співвідношення компонентів у наноккомпозиті, t – температура прожарювання наноккомпозиту, S – питома поверхня за методом BET, V – об’єм пор, розмір пор за максимумом адсорбційної (D_{ads}) та десорбційної (D_{des}) частин ізотерми адсорбції азоту, d – розмір кристалітів за рівнянням Шерера. До зразків №7 та 8 у наноккомпозит додано ацетилацетонат нікелю, у масовому співвідношенні Ni:PCS 1,5% (*) та 4,5% (**).

Якщо це співвідношення низьке (PCS: $\text{SiO}_2 < 0,5$), стінки пор SiC занадто тонкі, тому одержана структура колапсує. За даними порошкової рентгенівської дифракції, стінки пор темплатного mSiC складаються з маленьких нанокристалітів. Причина цього полягає як у незначній товщині стінок пор, так і в неповній кристалізації SiC за умов синтезу. Тому одержаний mSiC суттєво поступається компактному SiC за

термічною та хімічною стійкістю. Певною мірою підвищити кристалічність стінок пор $mSiC$ вдалося, підвищуючи температуру синтезу, або додаючи до PCS комплекс нікелю, який служить каталізатором кристалізації SiC . Хоча при цьому структурно-сорбційні параметри $mSiC$ дещо погіршуються, можна вважати, що синтез $mSiC$ при $1200^\circ C$ із додаванням 1,5% Ni (від ваги PCS) дозволяє отримати достатньо точну репліку темплату із кристалічними стінками пор (табл. 2).

Підхід “top-down” для одержання пористого SiC ($pSiC$) полягає у електрохімічному розчиненні компактного SiC , аналогічно до того, як одержують PSi . Однак, SiC має ряд суттєвих відмінностей від кремнію. Це, зокрема, різноманітність структурних політипів, ширша заборонена зона (2,36 eV для $3C-SiC$ vs 1,12 eV для Si) та малодоступність пластин SiC із p -типом легування. Анодування напівпровідників n -типу значно утруднене внаслідок утворенням поверхневої області збіднення заряду (space charge region, SCR), тому може відбуватися або за фотохімічним механізмом при інтенсивному освітленні, або за механізмом пробой, або за тунельним механізмом. Останнє можливе лише для високолегованих напівпровідників, що мають тонку, тунельно-прозору SCR. Показано, що при анодуванні високолегованого $3C-SiC$ в розчинах HF в залежності від рівню легування, складу електроліту та густини струму можуть утворюватися три різні морфології $pSiC$: макропориста тубулярна (А), мезопориста дендритна (ієрархічна) (Б) та мезопориста волокниста (В), рис. 24.

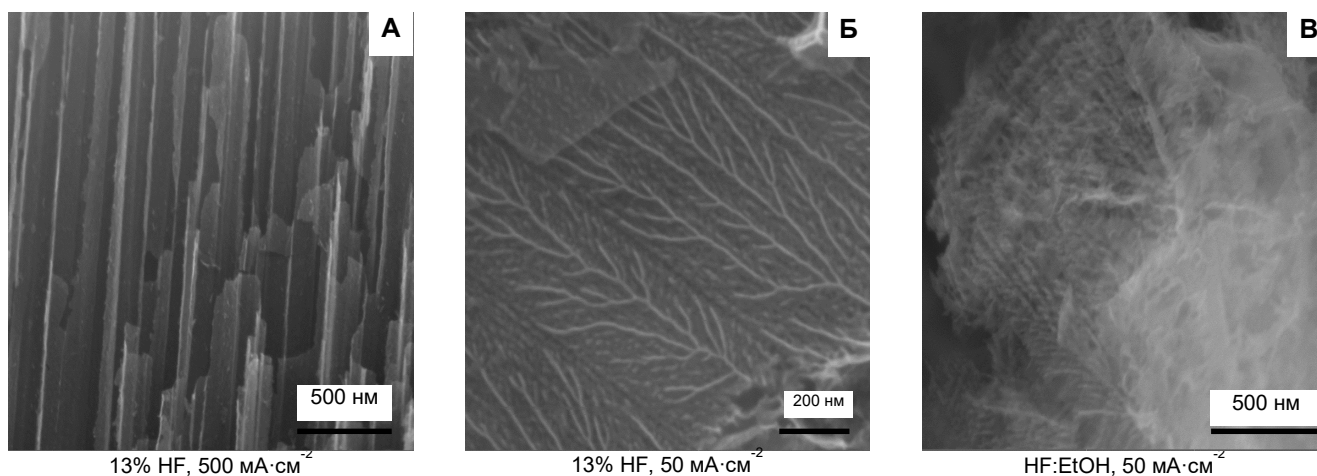


Рис. 24. Електронні мікрофотографії (SEM) зразків $pSiC$, одержаних в різних умовах.

Оскільки анодування $3C-SiC$ відбувається при досить низькій ($< 12V$) напрузі і без додаткового освітлення, фотохімічний механізм і пробой SCR є малоймовірними. Тубулярна морфологія $pSiC$ утворюється за умов високої густини струму та низької концентрації HF. Ці умови сприяють тому, що поверхня SiC в ході травлення вкрита шаром SiO_2 , а реакція відбувається шляхом тунелювання електронів через цей оксид на місцях найвищого градієнту електричного поля, тобто на кінцях пор. Зростання концентрації HF і зниження густини струму зумовлює перехід морфології $pSiC$ до дендритної. Оскільки швидкість розчинення SiO_2 пов'язана із концентрацією HF, а швидкість окислення SiC визначається густиною струму, можна припустити, що перехід від тубулярної морфології до дендритної зумовлений відсутністю шару SiO_2

на поверхні пор SiC в ході травлення. За цих умов лімітуючою стадією окислення SiC є тунелювання носіїв заряду (дірок) через SCR. Ширина SCR зменшується із зростанням концентрації дірок у поверхневому шарі, яка в свою чергу задається рівнем легування пластини, наявністю поверхневих дефектів-пасток і ефектом квантового обмеження. Як результат, чим вище електропровідність пластини (більше дірок) і концентрація кислоти (ефективніше пасивує дефекти), тим тонша SCR, а отже - більший об'єм та розмір пор і тонші їх стінки. Граничним випадком дендритної морфології pSiC є волокниста.

Додатковою особливістю процесу анодування SiC, за умов невеликих густин струму та високих концентрацій кислоти, є утворення розчинного в етанолі забарвленого продукту, що містить С, Н, F та О, але практично не містить Si. Будова та властивості цього продукту, названого нами «вуглець-фтороксид» (carbonfluorooxide, CFO) розглядаються нижче.

Згідно даних ІЧ, ТПД-МС і хімічних досліджень, поверхня pSiC містить силанольні групи, групи SiH, карбоксильні та CH_x групи. Вона вкрита аморфним шаром товщиною близько 1 нм (рис. 25), насиченим вуглецем.

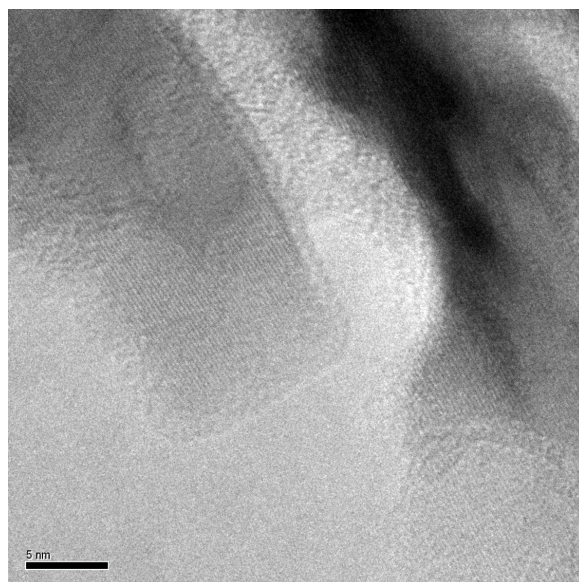


Рис. 25. ПЕМ-мікрофотографія pSiC

Термічне окислення pSiC зумовлює утворення на його поверхні шару гідроксильованого SiO₂, придатного до функціоналізації за реакцією силанізування, а розчинення цього шару в HF призводить до поверхні, вкритої переважно C₃Si-CH₃, C₃Si-OH та C₃Si-H групами. Утворення саме таких груп підтверджує, що стінки пор гексагонального pSiC, на якому проводилося дослідження, утворені переважно кристалографічними площинами (0001) (Si-площина), та похилими площинами (1 $\bar{1}$ 0 $\bar{3}$), що мають ідентичну атомну будову.

На відміну від «термохімічного» mSiC, «електрохімічний» pSiC має кристалічні високовпорядковані стінки пор, що зумовлює його високу теплопровідність та хімічну стійкість. Ці властивості та типові для носія з широкими мезопорами структурно-сорбційні параметри (наприклад: S_{ВЕТ} = 120 м²/г, V_s = 0,70 см³/г, D = 18 нм) роблять його привабливим в якості каталітичного носія у реакціях, що потребують інтенсивного теплообміну, зокрема, у реакції Фішера-Тропша (ФТ) (3).



Введення в пори такого pSiC монодисперсних 9 нм наночастинок кобальту (рис. 26А) дозволило створити каталізатор реакції ФТ, який значно переважає за активністю та стійкістю подібні каталізатори на кремнеземних носіях і чистий нанодисперсний кобальт (рис. 26Б). Причинами відмінностей, що спостерігаються, є висока теплопровідність pSiC і достатньо міцне закріплення металічних наночастинок на його поверхні. Для каталізаторів на кремнеземних носіях з низькою теплопровідністю

надлишкове тепло, що виділяється на активних частинках кобальту, відводиться не у повній мірі, що зумовлює як зниження селективності каталізатору до довголанцюжкових вуглеводнів, так і значну агрегацію частинок кобальту в ході реакції. Для каталізатору Co/pSiC тепло від частинок кобальту відводиться значно більш ефективно, внаслідок чого селективність каталізатору вища, а агрегація частинок кобальту відбувається у помітно меншій мірі (рис. 26B).

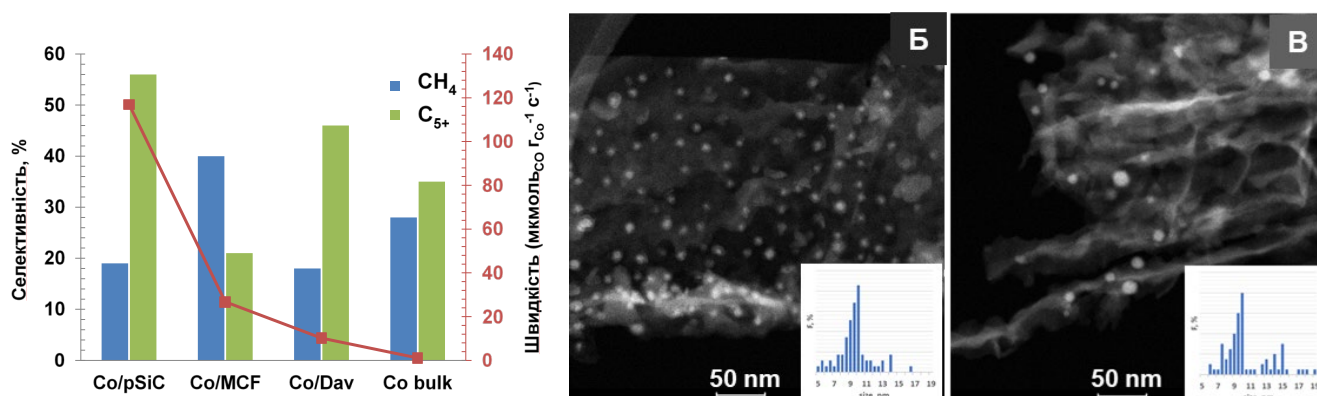


Рис. 26. Активність та селективність каталізаторів реакції ФТ (220 °С, 20 бар, H₂:CO = 2:1, 40 см³/хв) (А) та електронні мікрофотографія (метод STEM) каталізатору Co/pSiC до (Б) та після (В) реакції; на вставках – розподіли Co NPs за розмірами.

За аналогією до pSi, порозифікація пластин 3C-SiC та їх наступне електрополірування (анодування за високої густини струму або високої концентрації HF, що сприяє утворення механічно-нестійкого волокнистого pSiC і CFO) дозволяє одержати вільні шари pSiC з порами 9-14 нм. Такі наноструктури активні у детектуванні парів етанолу в повітрі імпедансним методом, час відгуку складає 1,5 хв, а час релаксації відгуку після видалення пари етанолу – 1 хв. Причиною сенсорної активності є скоріше за все пасивація поверхневих дефектів pSiC молекулами етанолу, що адсорбуються.

Хімічні перетворення на поверхні наночастинок SiC (SiC NPs) є одним із інструментів регулювання їх властивостей. Так, контрольоване термічне окислення з наступним видаленням оксидного шару за допомогою HF або луку дозволяє зменшити розміри SiC NPs з 17 до 9 нм і видалити з них багаті на вуглець домішки. За даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, поверхня термічно окислених SiC NPs вкрита шаром гідроксильованого SiO₂, а проміжні фази по типу «оксокарбїду кремнію» практично не утворюються. Досить неочікуваною є наявність функціональних груп ≡Si-H на поверхні як термічно-окислених, так і оброблених лугом SiC NPs. Причиною їх появи та стійкості є проникність тонкого оксидного шару для молекул води та стерична стабілізація груп ≡Si-H на поверхні SiC (100). Поверхня SiC NPs з видаленим оксидним шаром активна у реакції з алкенами, яка, однак, відбувається не за схемою гідросилілювання, а шляхом взаємодії алкенів із напруженими поверхневими зв'язками C-C або групами ≡C-OH. Обробка SiC NPs сумішшю HF/HNO₃ призводить до утворення на їх поверхні збагаченого на вуглець поверхневого шару, що містить карбоксильні групи. Такий шар подібний до шару на поверхні pSiC; його досить легко функціоналізувати шляхом утворення амідів. Загальна схема досліджених перетворень на поверхні SiC NPs наведена на рис. 27.

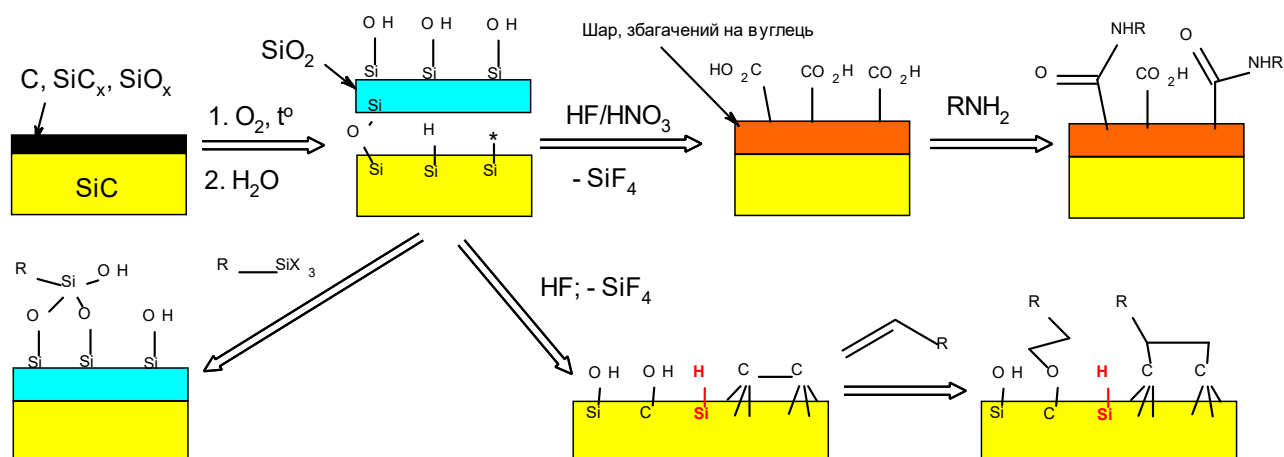


Рис. 27. Реакції на поверхні SiC NPs.

Наявність значної концентрації силанольних груп на поверхні SiC NPs, як після окислення, так і після наступної обробки лугом, дає змогу використати для їх функціоналізації схему «силанізація – збирання на поверхні» (рис. 2). За цією схемою на поверхні SiC NPs розміром 150 нм були іммобілізовані групи амідів фолієвої кислоти, які мають високу спорідненість до оболонок клітин карциноми печінки (лінія NuH7). Оскільки для SiC NPs розміром 150 нм характерна генерація 2-ї гармоніки при опроміненні 790 нм лазером, обробка фолатними SiC NPs і подальша візуалізація дозволила диференціювати злоякісні та здорові (3T3-L1) клітини (рис. 28).

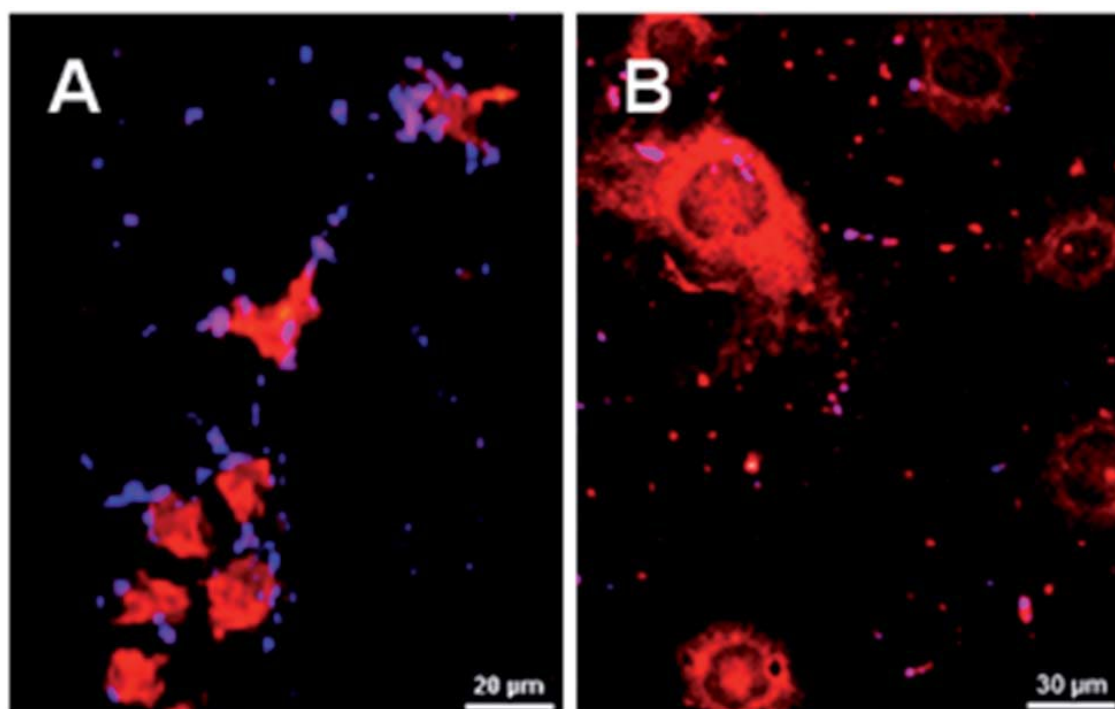


Рис. 28. Мультифотонні зображення клітин NuH7 (A) та 3T3-L1 (B) після інкубації з фолатними SiC NPs при збудженні 790 нм лазером. Синє: сигнал 2-ї гармоніки при 395 нм, відповідає областям з частинками SiC. Червоне: референсний сигнал двофотонної люмінесценції барвника Нильський червоний (607 нм), яким оброблено клітини для візуалізації.

Хімічна стійкість і напівпровідникові властивості SiC зумовлюють можливість його використання як фотокатализатора, зокрема, у реакції відновлення CO₂. Нанонитки SiC (nanowires, SiC NWs) є найзручнішою для цього формою SiC завдяки їх розвиненій поверхні, відсутності дифузійних обмежень і легкості відділення від реакційного середовища. Нанесення на поверхню SiC NWs (політип 3C, діаметр 50 нм) наночастинок золота (середній розмір 7 нм) методом напилення призвело як до двократного збільшення їх фотокаталітичної активності (Xe лампа), так і зростання селективності по відношенню до цінних органічних продуктів (етанол і ацетон).

П'ятий розділ ВУГЛЕЦЬ-ФТОРООКСИД – ПРОДУКТ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОКИСЛЕННЯ КАРБІДУ КРЕМНІЮ присвячено встановленню хімічної природи вуглець-фторооксиду, методам його функціоналізації, фотолюмінесцентним і біохімічним властивостям.

Як згадувалося вище, анодування SiC в розчинах HF за умов вільної від оксиду поверхні (концентровані розчини кислоти, низькі струми) крім рSiC призводить до утворення розчинного в етанолі забарвленого продукту. Цей продукт, названий «вуглець-фторооксидом» (carbonfluorooxide, CFO) практично не містить в своєму складі кремнію, а елементний склад одного з виділених у сухому вигляді зразків можна представити брутто-формулою C₁₀₀H₁₀₄F₁₉O₅₁. Розчини CFO повністю проходять через ультрафільтраційну мембрану 100 кДа, але фракціонуються на мембранах з меншими порами, отже CFO складається з наночастинок/макромолекул. Для визначення розмірів цих субодиниць найбільш придатним виявився метод атомної силової мікроскопії: нанесені на атомно-гладку підкладку із слюди, частинки CFO мають форму дисків товщиною в один-декілька атомних шарів і діаметром близько 7 нм (рис. 29).

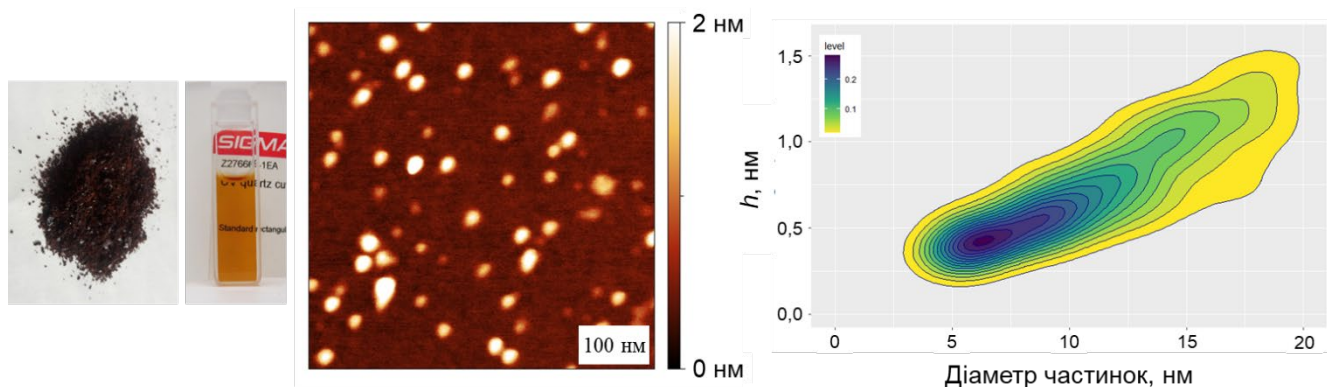


Рис. 29. Фотографії твердого зразку та розчину CFO, його АСМ-мікрофотографія та розподіл частинок за розмірами (інтенсивність кольору відповідає вмісту частинок із заданими товщиною та діаметром).

Дослідження CFO за допомогою комплексу фізичних і хімічних методів (ІЧ, ЯМР, TPD-MS, XPS та інші) показало, що ця речовина містить у своєму складі типові «органічні» фрагменти. Це, зокрема, порівняно невеликі ароматичні домени, карбоксильні та естерні групи у ланцюжках, схожих за будовою до полімалеїнової кислоти, та зв'язані з вуглецем атоми фтору, частина яких завдяки кон'югації із ароматичними циклами досить активні у реакціях нуклеофільного заміщення. Ілюстративна формула CFO, що включає у себе всі згадані фрагменти, наведена на рис. 30.

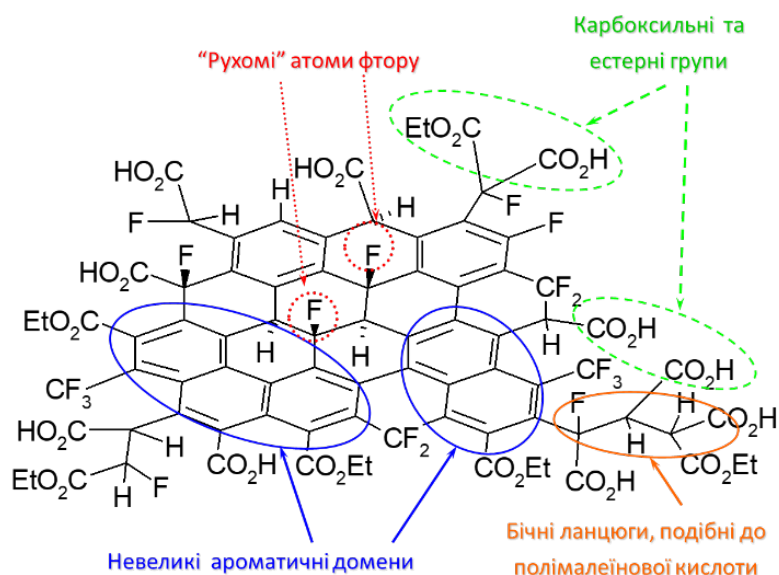


Рис. 30. Структура, що включає основні функціональні групи CFO.

Таким чином, аморфні вуглець-вмісні шари на поверхні pSiC і SiC NPs, являють собою, фактично, хімічно-закріпленій CFO. Наявність у структурі CFO карбоксильних та естерних груп і активних до нуклеофільного заміщення атомів фтору дозволяє досить легко функціоналізувати CFO органічними амінами (рис. 31).

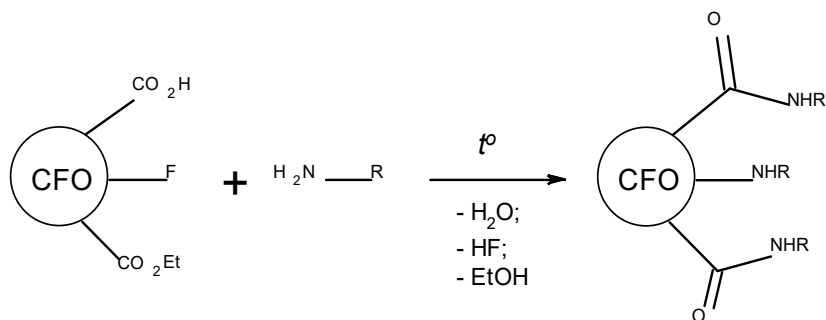


Рис. 31. Функціоналізація CFO органічними амінами.

Неочікуваність утворення розчинного нанорозмірного продукту при анодуванні SiC та «невидимість» CFO на електронних мікрофотографіях, зроблених методом ПЕМ, призвела до помилкового віднесення фотолюмінесцентних і біологічних властивостей CFO до маленьких (< 5 нм) SiC NPs у ранніх публікаціях, присвячених цій проблематиці, включаючи роботи нашої наукової групи. Наприклад, зразок, мікрофотографії та спектри ФЛ якого представлені на рис. 32, складається з 6% ваг. SiC NPs та 94% CFO. Частинок на мікрофотографії - SiC NPs, а ФЛ зумовлена наявністю CFO: зсув максимуму ФЛ у довгохвильову область із зменшенням полярності розчинника (негативний сольватохромний ефект) вказує на те, що збуджений електронний стан CFO є менш полярним за основний.

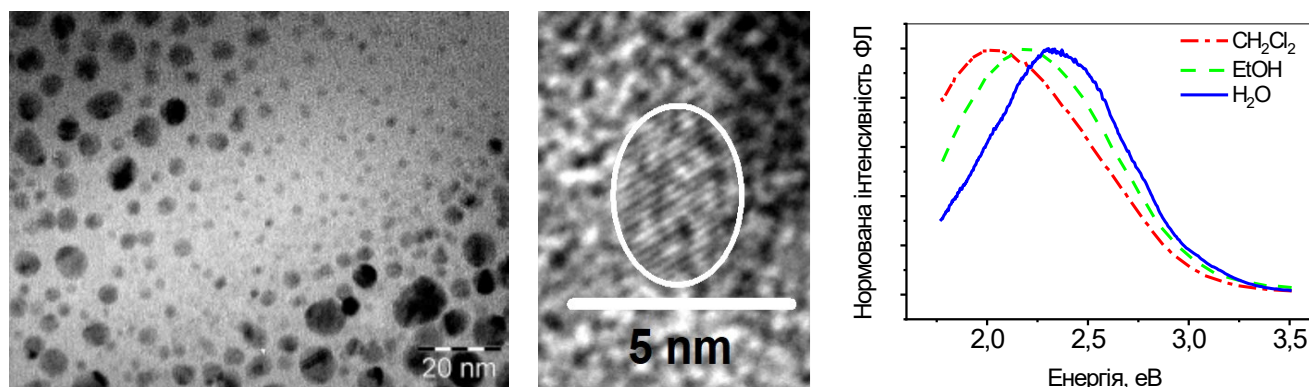


Рис. 32. ПЕМ мікрофотографія продукту анодування 3С-SiC після механічного диспергування та ФЛ спектри його дисперсій у розчинниках з різною діелектричною сталою.

Наявність карбоксилатних груп як на поверхні SiC NPs, так і в частинках CFO дала змогу закріпити їх на поверхні амінованих частинок «ядро-оболонка» Au@SiO₂. За умов довжини хвилі збудження ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$), близької до плазмонного піку золота (520 nm), і порівняно тонкої (25 nm) кремнеземної оболонки, інтенсивність ФЛ наногібридних зразків (Au@SiO₂)SiC/CFO у 10 разів вища порівняно з ФЛ розчину SiC/CFO ідентичної концентрації. Оскільки вказаний ефект підсилення не проявляється у разі частинок Au@SiO₂ з товщами (40 або 80 nm) кремнеземними оболонками або при збудженні ФЛ при менших λ_{ex} , що не відповідають максимуму поглинання Au NPs, його можна проінтерпретувати як наслідок плазмонних взаємодій між Au NPs та люмінесцентними частинками на поверхні наногібриду.

Цікавими виявилися біохімічні властивості CFO: флуоресцентні частинки CFO мають низьку цитотоксичність, легко поглинаються живими клітинами і можуть бути використані для біовізуалізації (рис. 33-35). Варто відмітити, що представлені на рис. 33-35 результати було проінтерпретовано у відповідних публікаціях нашої наукової групи як такі, що поглинанням клітинами дією маленьких (< 5 nm) SiC NPs, поверхня яких вкрита вуглець-вмісним шаром з відповідними функціональними групами. Однак, контрольні дослідження, проведені після з'ясування хімічної природи CFO та розробки методики розділення CFO та SiC показали, що флуоресцентне маркування клітин зумовлена поглинанням саме частинок CFO, а SiC NPs, хоча і можуть поглинатися клітинами, такого ефекту не дають. Розподіл CFO в органелах клітини значною мірою залежить від його хімічної функціоналізації (рис. 33).

Немодифікований CFO, частинки якого мають поверхневий потенціал -30 мВ, накопичується переважно у ядрі клітин. Продукти взаємодії CFO з етилендіаміном мають різні властивості у залежності від поверхневого потенціалу: CFO-NH₂ з потенціалом + 4 мВ, синтезований за умов недостачі етилендіаміну, має цвітер-іонну будову та накопичується у ядрі та цитоплазматичній везикулярній сітці клітини, а отриманий у надлишку етилендіаміну CFO-NH₂ з потенціалом +100 мВ накопичується у цитоплазмі та у ядро не заходить. Такий розподіл частинок у клітині було проінтерпретовано через їх електростатичні властивості. Протеїни, що формують канали у мембрані ядра клітини (нуклеопорини), переважно складаються з позитивно-заряджених амінокислот, тому пропускають всередину ядер негативно-заряджені частинки CFO, але не пропускають позитивні CFO-NH₂. Слід зазначити, що розмір нуклеопор дозволяє їм пропускати білкові молекули масою до 30 кДа, а

при ультрафільтраційному фракціонуванні через таку мембрану проходить близько 65% частинок CFO. Транспорт частинок CFO через зовнішню мембрану клітин відбувається за механізмами пасивної дифузії (близько 50%) та ендоцитозису (15%) і практично не залежить від хімічної функціоналізації CFO.

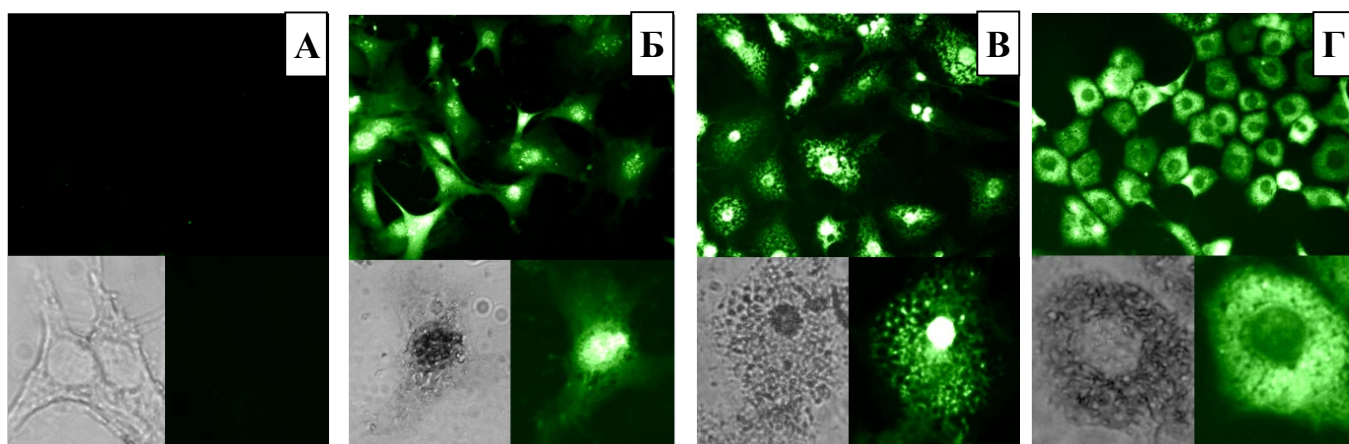


Рис. 33. Оптичні та флуоресцентні мікрофотографії клітин 3Т3-Л1: (А) контроль; мічені (Б) CFO (- 30 мВ); (В) CFO–NH₂ (+ 4 мВ); (Г) CFO–NH₂ (+ 100 мВ).

Можливість поглинання частинок CFO клітинами значною мірою залежить від проникності їх мембран. Представлені на рис. 33 дані отримані для культури клітин у фазі експоненційного росту. Конфлюентні клітини, проникність мембран яких значно нижча, практично не взаємодіють із частинками CFO, а клітини, оброблені трипсином, мають більшу проникність мембран, тому поглинають їх набагато краще. Те ж стосується і ракових клітин, мембрани яких значно більш проникні порівняно із мембранами здорових клітин (рис. 34).

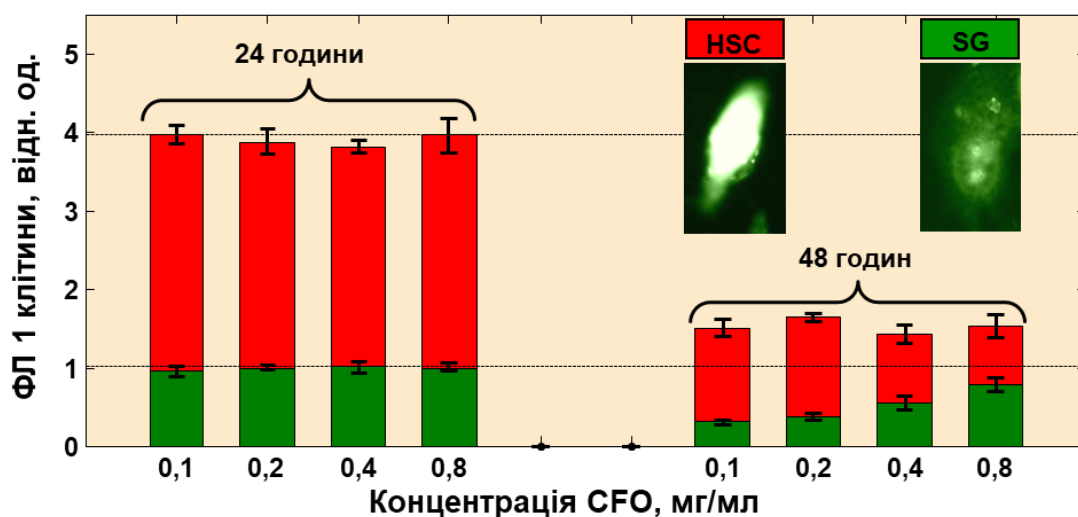


Рис. 34. Інтенсивність люмінесценції у залежності від концентрації CFO, який додано через $t_1 = t_0 + 24$ год та $t_2 = t_0 + 48$ год після обробки трипсином: зелені стовпчики – здорові епітеліальні клітини (SG), червоні – ракові епітеліальні клітини (HSC).

Ще один підхід, що дозволяє збільшити ефективність введення CFO у клітини, - використання так званих мембран-проникних пептидів (МПП) SAP ((Val-Arg-Leu-Pro-Pro-Pro)₃) та SAP-E ((Val-Glu-Leu-Pro-Pro-Pro)₃). Наявність у цих пептидах залишків аргініну та глутамату зумовлює їх взаємодію відповідно з CFO та CFO–NH₂,

які у водному розчині мають протилежний заряд і можуть додатково утворювати водневі зв'язки (рис. 35). Використання комплексів SAP(+)/CFO(-) і SAP-E(-)/CFO-NH₂(+) дозволяє, зокрема, промаркувати конфлюентні клітини, які за відсутності МПП не маркуються. В той же час використання МПП, які мають однаковий із наночастинками знак заряду, не приводить до підсилення маркування.

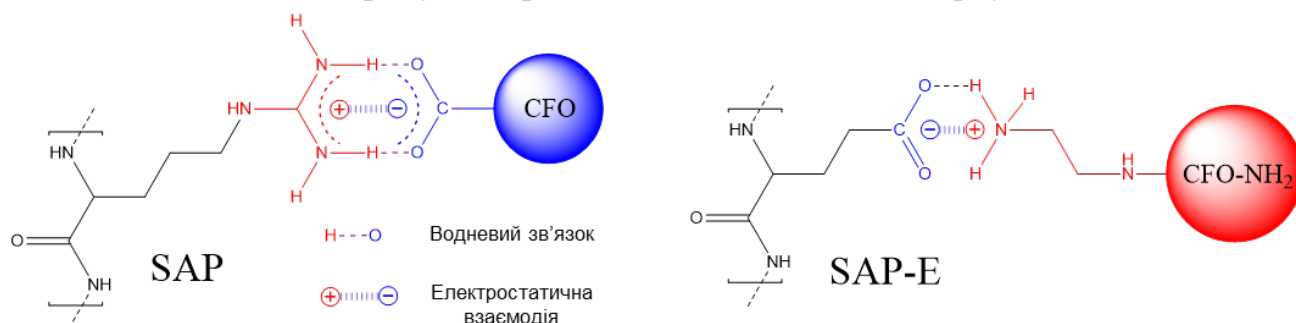


Рис. 35. Взаємодія наночастинок CFO з МПП.

Ефективне поглинання CFO клітинами, що діляться, може бути використано для розробки принципово-нових терапевтичних методів. CFO (як і інші наночастинки) є ефективним соносенситаїзером. Так, у концентраціях до 0,5 мг/мл CFO не проявляє цитотоксичності і практично не впливає на ділення клітин (рис. 36 А). При цьому дія ультразвуку на клітини, що протягом 8 годин знаходилися у розчині 0,25 мг/мл CFO, призводить до пригнічення їх ділення та поступової загибелі, але практично не має впливу на клітини без CFO (рис. 36 Б). Як видно з рис. 36 (В, Г), ультразвук повністю руйнує клітини, що поглинули CFO, а клітини без CFO лишаються неушкодженими рис. 36 (Д, Є).

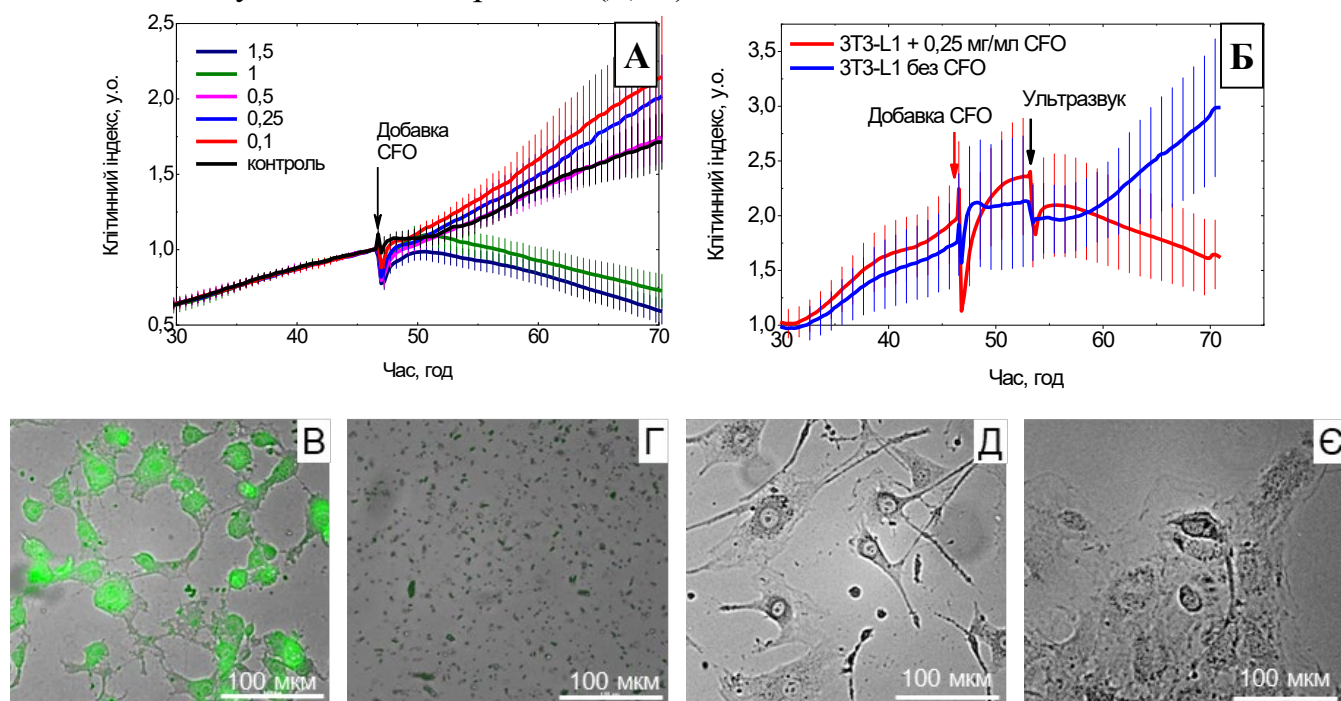


Рис. 36. Залежність кількості клітин ЗТ3 від часу: (А) при додаванні різних концентрацій CFO; (Б) при дії ультразвуку на клітини з доданим CFO (0,25 мг/мл) і контрольні клітини. Мікрофотографії клітин, з доданим 1 г/мл CFO до (В) та після (Г) ультразвукової обробки, та відповідні фотографії контрольних клітин (Д) та (Є).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлені результати комплексного дослідження наночастинок і пористих матеріалів на основі кремнію та карбїду кремнію. Запропоновано нові методи регулювання їх властивостей, зокрема розмірів наночастинок Si та SiC, структурно-сорбційних параметрів пористого SiC, фотолюмінесцентних властивостей. Вперше встановлено природу поверхневих груп SiC в залежності від умов хімічної обробки, з'ясовано природу продукту електрохімічного окислення SiC – наночастинок вуглець-фторооксиду (CFO). Досліджено реакційну здатність поверхневих груп Si, SiC та CFO, розроблено методи їх функціоналізації органічними групами та запропоновано нові підходи у дослідженні функціоналізованих поверхонь на основі методів TPD-MS та ІЧ-інтерферометрії. Показано можливості практичного використання цих матеріалів: пористого Si – як джерела водню та іонізаційного субстрату для LDI-MS, пористих Si та SiC – як мембран для ультрафільтрації та чутливих елементів сенсорів, пористого SiC – як каталітичного носія, та наночастинок SiC і CFO – як зондів для біовізуалізації.

1. Показано, що стійкість пористого кремнію (PSi) до гідролітичного окислення значною мірою визначається його гідрофобністю. Менша стійкість до окислення зв'язків Si–Si порівняно з Si–H зумовлює утворення поверхневих O_3Si-H груп при дії на PSi слабких окисників. Розроблено методи функціоналізації PSi алкілсиланольними, іонообмінними та поверхнево-активними групами. Встановлено, що термічний розклад поверхневих органічних груп відбувається або шляхом їх взаємодії із сусідніми силанолами, або «за слабкою ланкою»; мас-спектрометричний аналіз летких продуктів розкладу дозволяє встановити будову поверхневих органічних груп. Концентрацію груп в оптично-гомогенних шарах PSi із достатньою точністю можна визначати методом ІЧ-інтерферометрії, обробляючи дані за моделлю Лойєнги-Ландау-Ліфшиця.

2. Встановлено, що фільтрація кремнієвих наночастинок (Si NPs) через мембрану, виготовлену з PSi, дозволяє виділити фракцію ультрамаленьких (< 2 нм) Si NPs, максимум фотолюмінесценції (ФЛ) яких зсувається з 590 до 410 нм завдяки ефекту «квантового обмеження», кулонівським і поляризаційним взаємодіям. Інший метод зменшення розмірів Si NPs – їх фотохімічна обробка в присутності HF. Показано, що алкільовані за реакцією гідросилілювання Si NPs утворюють стійкі золі в органічних розчинниках. Зростання в'язкості та зменшення температури таких золів знижують ймовірність форстерівського переносу енергії між великими та маленькими частинками і призводять до гіпсохромного зсуву максимуму ФЛ. Знайдено, що фотохімічне гідросилілювання Si NPs у присутності HF зменшує концентрацією поверхневих дефектів, що зумовлює зростання квантового виходу ФЛ до 20 % порівняно з 5% для немодифікованих частинок. Доведено, що, всупереч літературним даним, при взаємодії між амінопропілтриметоксисиланом і лимонною кислотою у гідротермальних умовах Si NPs не утворюються, а ФЛ-властивості продукту реакції відповідають таким для органічних сполук та так-званих «вуглецевих наноточок».

3. Показано, що поверхня PSi має фрактальну будову і містить кремній-гідридні групи у високій (4 – 35 ммоль/г) концентрації. При кімнатній температурі PSi кількісно реагує із слабколужними розчинами з виділенням водню. Знайдено, що іонообмінний PSi є ефективним субстратом для аналізу речовин-протийонів методом лазерної десорбційної мас-спектрометрії, а їх фрагментація значно менша порівняно з немодифікованим PSi. Встановлено, що відгук оптичних сенсорних структур на основі PSi зумовлено входженням молекул аналітів всередину їх пор; розраховано чутливість таких структур.

4. На основі підходів нанокастингу та анодної порозифікації розроблено методи одержання мезопористого SiC із регульованими морфологією та структурно-сорбційними параметрами; запропоновано метод, що дозволяє зменшувати розміри SiC NPs. Вперше встановлено, що поверхня SiC, оброблена лугом або HF для видалення оксидного шару, вкрита переважно групами C_3Si-OH , $\equiv C-OH$, C_3Si-H та C_3Si-CH_3 , а оброблена HF в окислювальних умовах (HNO_3 або анодування) – тонким збагаченим на вуглець шаром, що містить карбоксилатні групи. Показано, що оксидована поверхня SiC може бути функціоналізована за реакцією силанізування, вільна від оксиду – силанізуванням та при обробці алкенами, що взаємодіють із напруженими зв'язками C–C, а карбоксильована – за реакцією з амінами.

5. Знайдено, що каталізатор реакції Фішера-Тропша Co/SiC суттєво переважає каталізатори Co/SiO₂ за селективністю та стабільністю, завдяки високій теплопровідності та міцному закріпленню Co NPs у носії. Вільні шари пористого SiC активні у детектуванні парів етанолу імпедансним методом; функціоналізовані фолатними групами SiC NPs мають високу спорідненість до ракових клітин і дозволяють візуалізувати їх за генеруванням 2-ї гармоніки при лазерному опроміненні.

6. Вперше з'ясовано хімічну природу розчинного продукту анодування SiC у розчинах HF. Показано, що цей продукт, «вуглець-фторооксид» (CFO), складається з частинок/макромолекул нанометрового розміру, які містять карбоксильні та естерні групи, невеликі ароматичні домени та фторалкільні групи, активні у реакціях нуклеофільного заміщення; при взаємодії з амінами у частинки CFO можна вводити інші органічні замісники. Знайдено, що флуоресцентний CFO має низьку цитотоксичність і є ефективним у маркуванні живих клітин, його розподіл всередині клітини значною мірою визначається знаком заряду частинки, а соносенситайзерні властивості CFO дозволяють селективно руйнувати клітини, що поглинули CFO, під дією ультразвуку.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Барабаш, Р. Н.; **Алексеев, С. А.**; Зайцев, В. Н.; Барбье, Д. Устойчивость к окислению и модифицирование винилсиланами пористого кремния. *Укр. хим. журн.* **2006**, (10), 78–84. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз експериментальних даних, написання статті).
2. Mery, E.; **Alekseev, S. A.**; Zaitsev, V. N.; Barbier, D. Covalent Grafting of Ion-Exchanging Groups on Porous Silicon for Microsystem Applications. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2007**, 126 (1), 120–125. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
3. Суворова, А. О.; **Алексеев, С. А.**; Зайцев, В. Н. Химическое модифицирование поверхности пористого кремния группами полиоксиэтилированных спиртов. *Хім. Фіз. Технол. Пов.* **2011**, 2 (1), 53–60. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз експериментальних даних, написання статті).
4. **Alekseev, S. A.**; Zaitsev, V. N.; Fraissard, J. Organosilicas with Covalently Bonded Groups under Thermochemical Treatment. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (7), 1981–1987. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
5. **Alekseev, S. A.**; Lysenko, V.; Zaitsev, V. N.; Barbier, D. Application of Infrared Interferometry for Quantitative Analysis of Chemical Groups Grafted onto the Internal Surface of Porous Silicon Nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111 (42), 15217–15222. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
6. Serdiuk, T.; Lysenko, V.; **Alekseev, S.**; Skryshevsky, V. A. Size Tuning of Luminescent Silicon Nanoparticles with Mesoporous Silicon Membranes, *J. Colloid Interf. Sci.* **2011**, 364, 65–70. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
7. Ryabchikov, Y. V.; **Alekseev, S. A.**; Lysenko, V.; Bremond, G.; Bluet, J.-M. Photoluminescence of Silicon Nanoparticles Chemically Modified by Alkyl Groups and Dispersed in Low-Polar Liquids, *J. Nanopart. Res.* **2013**, 15 (4), 1535 (9 pp). (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
8. Oliinyk, B. V.; Lysenko, V.; **Alekseev, S.** Determining the Impact of Hydrofluoric Acid on Surface States of As-Prepared and Chemically Modified Si Nanocrystals, *RSC Adv.* **2016**, 6 (5), 3723–3728. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
9. Oliinyk, B. V.; Korytko, D.; Lysenko, V.; **Alekseev, S.** Are Fluorescent Silicon Nanoparticles Formed in a One-Pot Aqueous Synthesis? *Chem. Mater.* **2019**, 31 (18),

- 7167–7172. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
10. Lysenko, V.; Bidault, F.; **Alekseev, S.**; Zaitsev, V.; Barbier, D.; Turpin, C.; Geobaldo, F.; Rivolo, P.; Garrone, E. Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109* (42), 19711–19718. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
 11. Litvinenko, S.; **Alekseev, S.**; Lysenko, V. Venturello, A.; Geobaldo, F.; Gulina, L.; Kuznetsov, G.; Tolstoy, V.; Skryshevsky, V.; Garrone, E.; Barbier, D. Hydrogen Production from Nano-Porous Si Powder Formed by Stain Etching. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2010**, *35* (13), 6773–6778. (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
 12. Manilov, A. I.; **Alekseev, S. A.**; Skryshevsky, V. A.; Litvinenko, S. V.; Kuznetsov, G. V.; Lysenko, V. Influence of Palladium Particles Impregnation on Hydrogen Behavior in Meso-Porous Silicon. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *492*, 466–472. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
 13. Mussabek, G.; **Alekseev, S. A.**; Manilov, A. I.; Tutashkonko, S.; Nychporuk, T.; Shabdan, Y.; Amirkhanova, G.; Litvinenko, S. V.; Skryshevsky V. A.; Lysenko, V. Kinetics of Hydrogen Generation from Oxidation of Hydrogenated Silicon Nanocrystals in Aqueous Solutions, *Nanomaterials*, 2020, *10* (7), 1–14. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
 14. Shmygol, I. V.; **Alekseev, S. A.**; Lavrinenko, O. Yu.; Vasilyeva, N. S.; Zaitsev, V. N.; Barbier, D.; Pokrovsky, V. A. Chemically Modified Porous Silicon for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Ionic Dyes. *J. Mass Spectrom.* **2009**, *44* (8), 1234–1240. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
 15. Шмыголь, И. В.; Севериновская, О. В.; Васильева, Н. С.; **Алексеев, С. А.**; Покровский, В.А. Изучение адсорбции гистамина и аргинина на различных видах поверхности пористого кремния методом лазерной десорбционной ионизации масс-спектрометрии. в кн. *Химия, физика и технология поверхности* / Под. ред. П.П. Горбика. К.: 2007. – Вып. 13. – С. 341–348. (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
 16. Chapron, J.; **Alekseev, S.**; Lysenko, V.; Zaitsev, V. N.; Barbier, D. Analysis of Interaction Between Chemical Agents and Porous Si Nanostructures Using Optical Sensing Properties of Infra-Red Rugate Filters. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2007**, *120* (2), 706–711. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз експериментальних даних, написання статті).

17. Méry, E.; **Alekseev, S.**; Portet-Koltalo, F.; Morin, C.; Barbier, D.; Zaitsev, V.; Desbène, P. L. Porous Silicon Based Microdevice for Reversed Phase Liquid Chromatography, *Phys. Status Solidi C* **2009**, 6 (7), 1777–1781. (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
18. **Alekseev, S. A.**; Korytko, D. M.; Gryn, S.; Iablokov, V. V.; Khainakova, O. A.; Garcia-Granda, S.; Kruse, N. Silicon Carbide with Uniformly Sized Spherical Mesopores from Butoxylated Silica Nanoparticles Template, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (41), 23745–23750. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
19. Korytko, D.; Gryn, S.; **Alekseev, S.**; Iablokov, V.; Khaynakova, O.; Zaitsev, V.; Bezverkhyu, I.; Kruse, N. Mesoporous Silicon Carbide via Nanocasting of Ludox® Xerogel, *RSC Adv.* **2016**, 6, 108828–108839. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
20. Gryn, S.; Nychporuk, T.; Bezverkhyu, I.; Korytko, D.; Iablokov, V.; Lysenko, V.; **Alekseev, S.** Mesoporous SiC with Potential Catalytic Application by Electrochemical Dissolution of Polycrystalline 3C-SiC, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1 (6), 2609–2620. (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
21. Alekseev, S.; Botsoa, J.; Zaitsev, V. N.; Barbier, D. Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption Mass Spectrometry Study of Surface Chemistry of Porous 6H-SiC. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (9), 2189–2194. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
22. Iablokov, V.; **Alekseev, S. A.**; Gryn, S.; Bezverkhyu, I.; Zaitsev, V.; Kovarik, L.; Visart de Bocarme, T.; Kruse, N. Superior Fischer-Tropsch Performance of Uniform Cobalt Nanoparticles Deposited into Mesoporous SiC. *J. Catal.* **2020**, 383, 297–303, (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
23. Milovanov, Y. S.; Skryshevsky, V. A.; Gavrilchenko, I. V.; Kostiukevych, O. M.; Gryn, S. V.; **Alekseev, S. A.** Ethanol Gas Sensing Performance of Electrochemically Anodized Freestanding Porous SiC, *Diam. Relat. Mater.* **2019**, 91, 84–89. (Q2) (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь в експериментальних дослідженнях та написанні статті)
24. **Alekseev, S.**; Shamatulskaya, E.; Volvach, M.; Gryn, S.; Korytko, D.; Bezverkhyu, I.; Iablokov, V.; Lysenko, V. Size and Surface Chemistry Tuning of Silicon Carbide Nanoparticles, *Langmuir*, **2017**, 33 (47), 13561–13571. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).

25. Bokseveld, M.; Kilin, V.; Géloën, A.; Ceccone, G.; Jaffal, A.; Schmidt, C.; **Alekseev, S.**; Lysenko, V.; Wolf, J. P.; Bonacina, L.; Souteyrand, E.; Chevolot, Y.; Monnier, V. Folate-Modified Silicon Carbide Nanoparticles as Multiphoton Imaging Nanoprobes for Cancer-Cell-Specific Labeling, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 27361–27369. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі, експериментальних дослідженнях та написанні статті)
26. Nazarkovsky, M.; **Alekseev, S.**; Huczko, A.; Zaitsev, V.; Dupont, J.; Kai, J.; Xing, Y.; Scofield, A. L.; Chacón, G.; Carreira, R. S. Structural and Photocatalytic Properties of Silicon Carbide Powder and Nanowires Modified by Gold Nanoparticles, *Res. Chem. Intermediat.* **2019**, *45* (8), 4081–4100. (Q2) (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
27. **Alekseev, S.**; Korytko, D.; Iazykov, M.; Khainakov, S.; Lysenko, V. Electrochemical Synthesis of Carbon Fluorooxide Nanoparticles from 3C-SiC Substrates, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (35), 20503–20514. (Q1) (Особистий внесок здобувача: постановка задачі, участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті).
28. Zakharko, Yu.; Botsoa, J.; **Alekseev, S.**; Lysenko, V.; Bluet, J.-M.; Marty, O.; Skryshevsky, V. A.; Guillot, G. Influence of Chemical Environments on Luminescent Properties of 3C-SiC Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 013503 (7 pp). (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
29. Sui, N.; Monnier, V.; Zakharko, Yu.; Chevolot, Y.; **Alekseev, S.**; Bluet, J.-M.; Lysenko, V.; Souteyrand, E. Plasmon-Controlled Narrower and Blue-Shifted Fluorescence Emission in (Au@SiO₂)SiC Nanohybrids. *J. Nanopart. Res.*, **2012**, *14*, 1004 (10 pp). (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті)
30. Serdiuk, T.; Lysenko, V.; **Alekseev, S.**; Skryshevsky V. A.; Geloën, A. Charge-driven selective localization of fluorescent nanoparticles in live cells, *Nanotechnology*, **2012**, *23*, 315101 (8 pp). (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, написання статті)
31. Serdiuk, T.; **Alekseev, S.**; Lysenko, V.; Skryshevsky, V.; Géloën, A. Trypsinization-Dependent Cell Labeling with Fluorescent Nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 568 (5 pp). (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі, експериментальних дослідженнях та написанні статті)
32. Serdiuk, T.; Bakanovich, I.; Lysenko, V.; **Alekseev, S. A.**; Skryshevsky, V. A.; Afonin, S.; Berger, E.; Géloën A.; Komarov, I. V. Delivery of SiC-based Nanoparticles into Live Cells Driven by Cell-Penetrating Peptides SAP and SAP-E, *RSC Adv.* **2015**, *5* (26), 20498-20502. (Q1) (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі, експериментальних дослідженнях та написанні статті)
33. Kharin, A.; Syshchyk, O.; Geloën, A.; **Alekseev, S.**; Rogov, A.; Lysenko V.; Timoshenko, V. Carbon fluorooxide nanoparticles as fluorescent labels and

sonosensitizers for theranostic applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 044601 (6 pp). **(Q1)** (*Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті*)

Тези доповідей:

1. Barabash, R. M.; **Alekseev, S. A.**; Zaitsev, V. N.; Barbier, D. Dependence of oxidation stability of porous silicon on its surface state. IX Ukrainian-Polish Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications”, 5-9 September 2005, Sandomierz, Poland. PP. 5 – 7.
2. Barabash, R. M.; **Alekseev, S. A.**; Zaitsev, V. N.; Barbier, D. Effect of surface wettability on oxidation stability of porous silicon. International Conference “Nanomaterials in Chemistry, Biology, Medicine”, 15-16 September 2005, Kyiv, Ukraine. P. 131.
3. **Alekseev, S. A.**; Mery, E.; Zaitsev V. N.; Barbier, D. Covalent grafting of alkanesulfonic acid groups on porous silicon for on-chip ion chromatography development. International Conference “E-MRS 2006 Spring Meeting”, Symposium G “Functional Materials for Micro and Nanosystems”, May 29 – June 2, 2006, Nice, France. G07 08.
4. Korytko, D.; **Alekseev, S.**; Iablokov, V.; Khaynakova, O.; Garcia-Granda, S.; Kruse, N. Cobalt/silicon carbide (porous) hybrid material as an active Fischer – Tropsh catalyst. International Conference “E-MRS 2014 Spring Meeting”, Symposium Q “Hybrid Materials Engineering in Biology, Chemistry and Physics”, 26–30 May 2014, Lille, France. Q, PII-20.
5. **Alekseev, S. A.**; Zaitsev, V. N.; Botsoa, J.; Barbier, D. Surface chemistry of porous 6H-SiC. 2nd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, 9–11 July 2007, Algarve, Portugal, PP. 109 – 110.
6. Zaitsev, V. N.; **Alekseev, S. A.** Nano-porous silicon as possible future for miniature analytical devices. International Symposium “Supramolecular and NanoChemistry: Toward Applications” (SNCTA-2008), 25–29 August 2008, Kharkov, Ukraine. I-16.
7. **Alekseev, S.**, Romanenko, J.; Shmygol, I.; Lysenko, V.; Zaitsev, V.; Pokrovsky, V.; Fraissard J. Porous silicon with gold nanoparticles as laser desorption/ionization mass spectrometry platform. COST Chemistry D36 3rd Workshop “Structure-Performance Relationships at the Surface of Functional Materials”, 21–23 October 2009, Benahavis, Spain. PP. 161-162.
8. **Alekseev, S. A.**; Zaitsev, V. N.; Mery, E.; Barbier, D. Porous silicon based reversed phase HPLC microdevice. 6th International Conference “Porous Semiconductors Science and Technology” (PSST 2008), 10–14 March 2008, Mallorca, Spain, P2-25.
9. **Alekseev, S. A.**; Zaitsev, V. N.; Botsoa J.; Barbier, D. Chemical transformations of porous 6H-SiC surface species, 6th International Conference Porous Semiconductors Science and Technology (PSST 2008), 10–14 March 2008, Mallorca, Spain. O10-07.

10. Skryshevsky, V. A.; Serdiuk, T.; **Alekseev, S.**; Lysenko, V.; Geloen, A. Application of electrochemically etched SiC for fluorescent bioimaging and therapy. 9th International Conference “Porous Semiconductors Science and Technology” (PSST 2014), 9–14 March 2014, Alicante-Benidorm, Spain. 06-O-05.
11. **Alekseev, S. A.**; Korytko, D. M.; Lysenko, V. Carbon-containing nanoparticles by SiC electrochemical dissolution. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2013), August 25 – September 1, 2013, Bukovel, Ukraine. P. 200.
12. Oliinyk, B. V.; **Alekseev, S. A.** Silicon nanoparticles with grafted polymer: materials with potential sensor applications. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2013), August 25 – September 1, 2013, Bukovel, Ukraine. P. 279.
13. Korytko, D.; Gryn, S.; **Alekseev, S.**; Zaitsev, V.; Khaynakov, S.; Iablokov, V.; Kruse, N. Porous texture and crystallinity control of porous SiC. 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015), 26–29 August 2015, Lviv, Ukraine. P. 18.
14. Shamatulskaya, E.; Volvach, N.; Korytko, D.; Gryn, S.; **Alekseev, S.**; Bezverkhyy, I.; Lysenko, V. Unusual chemical properties of nanostructured SiC. 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015), 26–29 August 2015, Lviv, Ukraine. P. 388.
15. Shmigol, I. V.; Galagan, N. P.; **Alekseev, S. A.**; Pokrovsky, V. A. Investigation of N-acetylneuraminic acid by laser desorption/ionization on porous silicon. International Symposium “Modern Problems of Surface Chemistry and Physics”, 18–21 May 2010, Kyiv, Ukraine. P. 482-483.
16. Gryn, S. V.; Korytko, D. M.; Iablokov, V.; Kruse, N.; **Alekseev, S. A.** The textural properties and the crystallinity of porous SiC. International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”, 20–21 May 2014, Kyiv, Ukraine, P. 108.
17. Korytko, D.; Volvach, N.; Gryn, S.; **Alekseev, S.** Nanosized non-porous silicon carbide surface chemistry. Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface” devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17–18 May 2016, Kyiv, Ukraine. P. 117.
18. Korytko, D.; **Alekseev, S.** Nanoscale anodization products of silicon carbide. Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» – Київ, 2018. – 190 с. Київ, Україна, Трав. 23–24, 2018, с. 88.
19. **Alekseev, S.**; Korytko, D.; Oliinyk, B.; Lysenko, V. Electrochemical synthesis of carbon fluorooxide nanoparticles from silicon carbide. 18th European symposium on Fluorine chemistry, 7–12 August 2016, Kyiv, Ukraine. P. 113-114.

20. **Alekseev, S. A.**; Gryn, S. V.; Iablokov, V.; Huczko, A. Silicon carbide catalytic supports for Fischer–Tropsch process. 5th International Conference “Nanotechnologies”, 19–22 November 2018, Tbilisi, Georgia. P. 11.
21. Gryn, S. V.; Korytko, D. M.; **Alekseev, S. A.** Silicon carbide based materials with tunable properties. 5th International Conference “Nanotechnologies”, 19–22 November 2018, Tbilisi, Georgia. P. 72.
22. **Alekseev, S. A.**; Gryn, S. V.; Korytko, D. M.; Milovanov, Y. S.; Gavrilenko, I. V.; Lysenko, V.; Skryshevsky, V. A. Carbon-based nanoparticles and porous silicon carbide by electrochemical dissolution of bulk SiC wafers, 30th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 8–12 September 2019, Sevilla, Spain.

Патенти:

1. Brevet français N°1262879, Lytvynenko, S.; **Alekseyev, S.**; Lysenko V., Skryshevsky, V. Procédé et dispositif pour caractériser un milieu fluide à l'aide d'un substrat semi-conducteur. - Déposé le 27/12/2012 et intitulé. WO2014/102484 A1. (Особистий внесок здобувача: участь в постановці задачі та експериментальних дослідженнях, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).

Розділи в монографіях:

1. **Alekseev, S.** *Silicon Nanostructures for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*, Chapter 13 in Vol. II of “*Porous Silicon: From Formation to Application: Biomedical and Sensor Applications*” ed. Korotcenkov, G. CRC Press, Taylor and Francis: Boca Raton, USA, **2016**, 239–264. (Особистий внесок здобувача: написання розділу)
2. Komarov, I.; **Alekseev, S.** *Use of Porous Silicon for In Vivo Imaging Techniques*, Chapter 20 in Vol. II of “*Porous Silicon: From Formation to Application: Biomedical and Sensor Applications*” ed. Korotcenkov, G. CRC Press, Taylor and Francis: Boca Raton, USA, **2016**, 379–398. (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літератури, участь у написанні розділу)
3. Bluet, J.-M.; Botsoa, J.; Zakharko, Y.; Geloën, A.; **Alekseev, S.**; Marty, O.; Mognetti, B.; Patskovsky, S.; Rioux, D.; Lysenko, V. *SiC as a Biocompatible Marker for Cell Labeling*, Chapter 11 in “*Silicon Carbide Biotechnology*”, ed. Sadow, S. Elsevier: Amsterdam, Netherlands, **2012**, 377–429. (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літератури, участь у написанні розділу).
4. Skryshevsky, V. A.; Serdiuk, T.; Zakharko, Y. E.; **Alekseev, S. A.**; Geloën, A.; Lysenko, V. *Preparation, Luminescent Properties and Bioimaging Application of Quantum Dots Based on Si and SiC* in “*Functional Nanomaterials and Devices for Electronics Sensors and Energy Harvesting*” ed. Nazarov, A. et al., Springer International Publishing, **2014**, 323–348. (Особистий внесок здобувача: підбір та аналіз літератури, участь у написанні розділу).

АНОТАЦІЯ

Алексеев С.О. **Хімія поверхні, методи функціоналізації та властивості наноматеріалів на основі кремнію та карбїду кремнію.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису за сукупністю наукових статей.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, 2023.

У дисертації представлені результати комплексних досліджень наноматеріалів на основі Si, SiC та наночастинок вуглець-фторооксиду (CFO): методи регулювання їх морфології, хімія поверхні, методи функціоналізації та аналізу поверхневих груп, застосування у сенсоріці, каталізі, біомедицині та інших галузях.

Досліджено гідролітичне окислення пористого кремнію (PSi), методи його модифікування алкілсиланольними, іонообмінними та поверхнево-активними групами, процеси термічного розкладу поверхневих груп з метою встановлення їх будови та ІЧ-інтерферометричний метод їх кількісного аналізу. Проаналізовано можливості використання PSi, як джерела водню, іонізаційного субстрату для лазерної десорбційної мас-спектрометрії, матеріалу для оптичних сенсорних структур та нанохроматографічних колонок.

Представлено методи регулювання розміру та фотолюмінесцентних (ФЛ) властивостей кремнієвих наночастинок (Si NPs), їх функціоналізацію для одержання стійких органозолів. Доведено помилковість представлених у науковій літературі уявлень про гідротермальний синтез Si NPs.

На основі підходів нанокастингу та анодної порозифікації розроблено методи одержання мезопористого SiC, встановлено чинники, що дозволяють регулювати його параметри, закономірності та механізми процесів, що відбуваються. Вперше досліджено склад, реакційну здатність, хімічні перетворення та способи функціоналізації поверхневих груп SiC, розроблено метод регулювання розмірів наночастинок SiC.

Показано, що каталізатор реакції Фішера-Тропша Co/SiC, завдяки високій теплопровідності та міцному закріпленню Co NPs у носії, суттєво переважає каталізатори Co/SiO₂ за селективністю та стабільністю. Показано можливості використання пористого SiC для імпедансних сенсорів, а SiC NPs – для біовізуалізації за генеруванням 2-ї гармоніки.

Знайдено, що при анодуванні SiC у розчинах HF утворюються наночастинки «вуглець-фторооксиду» (CFO), досліджено їх хімічну будову. Флуоресцентний CFO має низьку цитотоксичність і є ефективним у маркуванні живих клітин; його розподіл в клітині визначається хімічною функціоналізацією, а соносенситайзерні властивості дозволяють селективно руйнувати клітини під дією ультразвуку.

Ключові слова: нанопористі матеріали, наночастинки, кремній, карбід кремнію, електрохімічне травлення, сенсори, каталіз, біовізуалізація.

АННОТАЦИЯ

Алексеев С.А. Химия поверхности, методы функционализации и свойства наноматериалов на основе кремния и карбида кремния. – Квалификационная научная работа на правах рукописи по совокупности научных статей.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – физика и химия поверхности. Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, 2023.

В диссертации представлены результаты комплексных исследований наноматериалов на основе Si, SiC и наночастиц углерод-фтороксида (CFO): методы регулирования их морфологии, химия поверхности, методы функционализации и анализа поверхностных групп, применение в сенсорике, катализе, биомедицине и других областях.

Исследовано гидролитическое окисление пористого кремния (PSi), методы его модифицирования алкилсиланольными, ионообменными и поверхностно-активными группами, процессы термического разложения поверхностных групп с целью установления их строения и ИК-интерферометрический метод их количественного анализа. Проанализированы возможности использования PSi, как источника водорода, ионизационного субстрата для лазерной десорбционной масс-спектрометрии, материала для оптических сенсорных структур и нанохроматографических колонок.

Представлены методы регулирования размера и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств наночастиц кремния (Si NPs), их функционализацию для получения устойчивых органозолей. Доказана ошибочность представленных в научной литературе представлений о гидротермальном синтезе Si NPs.

На основе подходов нанокастинга и анодной порозификации разработаны методы получения мезопористого SiC, выяснены факторы, позволяющие регулировать его параметры, закономерности и механизмы происходящих процессов. Впервые исследованы состав, реакционная способность, химические превращения и способы функционализации поверхностных групп SiC, разработан метод регулирования размеров наночастиц SiC.

Показано, что катализатор реакции Фишера-Тропша Co/SiC, за счет высокой теплопроводности и прочного закрепления Co NPs в носителе, существенно превосходит катализаторы Co/SiO₂ по селективности и устойчивости. Показаны возможности использования пористого SiC для импедансных сенсоров, а SiC NPs – для биовизуализации по генерации 2-й гармоники.

Найдено, что при анодировании SiC в растворах HF образуются наночастицы «углерод-фтороксида» (CFO), исследовано их химическое строение. Флуоресцентный CFO проявляет низкую цитотоксичность и эффективен в маркировании живых клеток; его распределение в клетке определяется химической функционализацией, а соносенситайзерные свойства позволяют селективно разрушать клетки под действием ультразвука.

Ключевые слова: нанопористые материалы, наночастицы, кремний, карбид кремния, электрохимическое травление, сенсоры, катализ, биовизуализация.

SUMMARY

Alekseev S.A. Surface chemistry, functionalization methods and properties of silicon and silicon carbide based nanomaterials. – Qualification research paper published as collection of scientific manuscripts.

Thesis for a Doctor of Sciences degree in speciality 01.04.18 – Physics and Chemistry of Surface. – Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, Ministry of Education and Science of Ukraine; Kyiv, 2023.

The thesis is devoted to complex studies of the nanomaterials based on Si, SiC and carbon fluorooxide nanoparticles. It presents the nanomaterials surface chemistry, reactivity and functionalization reactions, methods of morphology control, new approaches to the analysis of surface groups and applications of above nanomaterials in sensorics, catalysis, biomedicine and other fields.

Chemical transformations of porous silicon (PSi) surface groups under hydrolytic oxidation are studied and applicability of PSi for chemical hydrogen storage is analyzed. New methods of PSi functionalization with alkylsilanol, ion-exchanging and surface-active terminations are introduced. Study of grafted organic group's thermal decomposition allows developing new approach of chemically functionalized materials analysis based on temperature-desorption mass-spectrometry. Method of IR-interferometry has been elaborated for quantification of grafted groups in optically homogeneous PSi layers. Laser desorption ionization mass-spectrometry substrates, optical sensor nanostructures and nanochromatographic columns based on functionalized PSi were produced and tested.

Size tuning of silicon nanoparticles (Si NPs) by ultrafiltration or photochemical etching in HF solution resulted in noticeable UV-shift of the photoluminescence (PL) emission maximum due to quantum confinement effect. Photochemical hydrosilylation of Si NPs in a presence of HF allowed to get alkylated Si NPs with defect-free surface giving stable sols in non-polar solvents and possessing increased PL quantum yield (20% vs 5% for non-modified Si NPs). Study of the hydrothermal reaction of aminopropyltrimetoxysilane with citric acid allowed lighting up a huge wave of misinterpretations in scientific literature regarding formation of Si NPs under these conditions: no Si NPs formed, while photoluminescent polyorganosiloxane NPs form instead due to polycondensation and Mailard-type reactions.

Methods of mesoporous SiC synthesis based on template thermochemical synthesis (nanocasting) and electrochemical etching of polycrystalline SiC plates are introduced. The factors of morphology parameters control, regularities and mechanisms of porosification processes are analyzed. Chemical composition of the oxide free SiC surface functional groups and their reactivity are determined. Simple method of SiC NPs size tuning based on controlled thermal oxidation and oxide removal is proposed.

The catalyst of Fischer-Tropsch synthesis, based on 9 nm Co NPs inside the pores of porous SiC is superior to conventional Co/SiO₂ by the selectivity and stability due to high thermal conductivity and strong immobilization of Co NPs inside the SiC pores. Also, porous SiC layers could be used as impedance sensors, while the SiC NPs for biovisualization via 2nd harmonic generation.

An anodization of SiC in HF solutions resulted in two nanostructured products: porous SiC and carbonfluorooxide (CFO). The CFO consisted of one to few atomic layers thick disk-like nanoparticles/macromolecules with 4 – 20 nm diameter, composed by typical “organic” fragments: relatively small aromatic domains, C–F bonds and polymaleic acid like chains, bearing carboxylic groups. Having photoluminescent properties and low cytotoxicity, the CFO is efficient in biolabelling of living cells. The CFO distribution inside the cell governed by the CFO chemical functionalization, while the sonosensitizing properties of the CFO allowed selective cell destruction under the ultrasound action.

Keywords: nanoporous materials, nanoparticles, silicon, silicon carbide, electrochemical etching, sensors, catalysis, bioimaging.