

## Сучасні проблеми неорганічної нанохімії і технології

(Об'єднана сесія наукових рад НАН України з проблем „Неорганічна хімія” та „Електрохімія”)

28 вересня—2 жовтня 2009 року за ініціативою академіка С.В.Волкова (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України) на базі Національного технічного університету „ХПІ” проведена виїзна сесія наукових рад за тематикою „Сучасні проблеми неорганічної нанохімії і технології” у форматі дискусійних круглих столів.

Серед учасників, а їх зібралось більше п'ятидесяти, представники Національної академії наук та вищої школи України — академіки С.В.Волков, А.Г.Білоус, В.Г.Кошечко, член-кореспондент НАН України А.О.Омельчук, ректор Національного технічного університету „ХПІ” професор Л.Л.Товажнянський, 23 доктори хімічних і технічних наук з різних регіонів і міст України (Києва, Харкова, Дніпропетровська, Донецька, Одеси, Сімферополя, Ужгорода, Чернівців), кандидати наук і молоді науковці з академічних установ і університетів.

Сьогодні нанонаука і заснована на її результатах нанотехнологія — один із самих передових напрямків сучасного природознавства, де значна роль належить нанохімії, що досліджує синтез, структуру, властивості та реакційну здатність частинок і сформованих із них ансамблів, які принаймні в одному вимірі мають розмір 1—100 нм. При такому маленькому розмірі інгредієнтів речовини здобувають унікальні властивості. Найбільший інтерес представляють частинки розміром в один або кілька нанометрів. Основна проблема нанохімії — з'ясувати, як впливає розмір частинок, що беруть участь у реакції, на їх хімічну активність. Нанотехнологію, в свою чергу, розглядають як процес створення і використання матеріалів нанорозмірного масштабу на рівні груп атомів, молекул і надмолекулярних структур.

У вступному слові С.В.Волков представив свій погляд на фактори, які визначають функціональні властивості нано- і мікроструктурованих матеріалів, серед яких не тільки розмір, але й розмірність, квантово-розмірні ефекти, ступінь впорядкування (наноструктури, „текстури”), функціональні властивості (магнітні, електричні, оптичні та інші). Висвітлив взаємозв'язок між нанотехнологіями і суспільством — наукові, соціальні і тех-

нічні аспекти, де саме очікується найбільший вплив нанотехнологій на розвиток суспільства (ВПК, енергетика, електроніка, охорона здоров'я). Відмітив необхідність комплексного підходу досліджень наноматеріалів, навів перелік сучасних наукових методів аналізу, будови і властивостей. Ознайомив присутніх з монографією С.В.Волкова, Є.П.Ковальчука, В.М.Огенка, О.В.Решетняка „Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали”, яка нещодавно вийшла з друку, а також з програмою курсу лекцій „Фундаментальные основы нанотехнологий” та „Современные проблемы нанотехнологий” під редакцією академіка РАН Ю.Д.Трегьякова.

День перший. *Аналіз стану та сучасні проблеми нанохімії, а саме: синтез, вивчення структур, властивостей, методів характеристики та стабілізації одержаних наноутворень.* Ведучі — академік С.В.Волков, професор Л.Л.Товажнянський.

Своє бачення розвитку нанонауки і нанотехнологій запропонував Л.Л.Товажнянський, відкриваючи перший стіл. Він надав досить повну картину сучасних досліджень у сфері „нано”, зробив акценти на інтегровальному характері нанонауки та рівні розвитку нанотехнологій у світі, навів об'єми фінансування і ринку у цій сфері, які безперервно зростають. Нанонаука і нанотехнології є національними пріоритетами США, Японії, Німеччини і ряду інших країн. Серед напрямків, що інтенсивно розвиваються у світі в останні роки, можна відмітити: дослідження з синтезу наноутворень, метою яких є зменшення розмірів часток до 1—3 нм; управління процесом самоорганізації наночастинок шляхом зміни температури та рН середовища; отримання наночастинок різних форм — сферичних, у вигляді кілець, трубок, поясів, голок, пустотілих сфер і т.п., гібридних частинок, що включають неорганічні та органічні сполуки; створення мікроскопічного устаткування різного призначення. Л.Л.Товажнянський охарактеризував стан розвитку нанотехнологій в Росії та Україні. Незважаючи на невеликі обсяги фінансування, досягнення українських учених доволі значущі. Так, в НТУ „ХПІ” досліджують структури і властивості вуглецевих плівок, одержаних з пучка прискорених іонів  $C_{60}$  (фулеренів); синтезують ба-

гатошарові та напівпровідникові наноструктури, створюють наноплівкові датчики, матеріали для термоелектричного перетворення енергії, нанокаталізатори, керамічні вироби на основі нанопорошків, сенсори тощо.

Професор В.В.Приседський (Донецький національний технічний університет) та В.М.Погірко (НТЦ “Реактивелектрон”) ознайомили аудиторію з тонкощами синтезу нанодисперсних порошоків  $\text{SrTiO}_3$ , з впливом умов термічного розкладання прекурсорів на наноструктурні характеристики титанату стронцію. Досліджуючи механізм термічної деструкції оксалатних прекурсорів титанату стронцію, виявили, що проміжний продукт термолізу діоксалатометатитанат стронцію розкладається за двома паралельними ланцюжками перетворень. Встановили, що для забезпечення протікання реакцій термічного розкладання прекурсорів в оптимальному напрямку синтезу необхідно проводити в високоградієнтних температурних полях. Така технологія дозволяє одержувати однофазні нанодисперсні порошки  $\text{SrTiO}_3$  при температурі  $900^\circ\text{C}$ , що на  $300^\circ\text{C}$  нижче, ніж у звичайно застосовуваній технології.

Своїми міркуваннями щодо особливостей структури і динаміки молекулярних та йон-молекулярних систем в наноб’ємах поділився к.х.н. О.М.Калугін (ХНУ ім. В.Н.Каразіна). Практичне застосування молекулярних та йон-молекулярних рідин, як правило, засноване на специфічній поведінці вказаних флюїдів в обмежених об’ємах, що задаються наноматеріалами, зокрема вуглецевими нанотрубками (ВНТ). З метою подальшого прогресу у практичному застосуванні подібних систем виконано систематичне дослідження впливу внутрішнього діаметру ВНТ на мікроструктуру та динаміку ацетонітрилу, метанолу, диметилсульфоксиду та розчинів  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі всередині ВНТ за допомогою молекулярно-динамічного моделювання. Зроблена спроба застосувати аналітичні моделі для прогнозування коефіцієнта самодифузії частинок флюїдів всередині ВНТ.

Не залишились осторонь обговорюваної тематики і дослідники координаційних сполук з Таврійського національного університету ім. В.І.Вернадського. Професор В.Ф.Шульгін зробив огляд досліджень, присвячених синтезу та вивченню структури і властивостей нанорозмірних біядерних комплексів міді, координаційні полієдри яких поєднані ароматичним спейсером. Синтезовані сполуки досліджено із залученням методів елемент-

ного і термогравіметричного аналізів, а також ІЧ-спектроскопії поглинання. Будову комплексів встановлено за даними рентгеноструктурного аналізу.

У рамках проблематики столу професор Л.П.Щербак (Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича) зробила акцент на синтезі і фізико-хімічних властивостях наночастинок халькогенідів кадмію, благородних металів та оксидів заліза. На обговорення були винесені результати досліджень впливу умов синтезу (температура, концентрація прекурсорів, природа стабілізатора тощо) на оптичні властивості та структуру наночастинок халькогенідів кадмію ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ). Розглянуто також методи одержання наночастинок  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які розробляються на кафедрі неорганічної хімії ЧНУ.

Учасники круглого столу обговорили виступ професора В.О.Черановського (ХНУ ім. В.Н.Каразіна), в якому йшлося про теоретичне моделювання наноманетиків на основі сполук перехідних металів. Завдяки аналітичному та числовому дослідженню енергетичного спектру та спінового впорядкування в основному стані декорованої прямокутної спінової ґратки, що згорнута у циліндр, автором запропонована модель “феромангнітної нанотрубки”, розглянута можливість синтезу відповідного наноструктурованого магнетика на основі біметалічних комплексів перехідних металів.

День другий. *Фізико-неорганічні та електрохімічні аспекти вирішення задач нанохімії для енергетики і екології, медицини і біології, створення багатифункціональних композитних матеріалів.* Ведучі — академік В.Г.Кошечко, член-кореспондент А.О.Омельчук).

У вступному слові В.Г.Кошечко відзначив, що нанохімія належить до числа наук, які надзвичайно швидко розвиваються. Нанохімія і нанотехнологія дозволяють створювати матеріали для самих різних галузей застосування (пристрої для електроніки, високочутливі і селективні сенсори, захисні наномасштабні плівки тощо). Широкого розвитку набули нанодослідження в області електрохімії, каталізу, колоїдних систем, біології, фармакології та медицини, особливо синтезу нанобіоматеріалів і лікарських препаратів, але, на жаль, мало вивчається шкідливий вплив останніх на людину, а він, безумовно, є. Обсяги фінансування нанодосліджень в Україні надто обмежені, проте досягнення українських учених доволі значущі. Були наведені приклади досліджень співробітників Інституту фізичної хімії НАН України з вказаної тематики.

Другий стіл розпочався обговоренням проблеми створення матеріалів з прогнозованими функціональними властивостями, рівень яких може бути зумовлений нанорозмірними структурними елементами. Увага дослідників д.х.н. М.Д.Сахненка, д.т.н. М.В.Ведь (НТУ "ХП", Харків) та д.т.н. І.М.Зіня (ФМІ ім. Г.В. Карпенка, Львів) була зосереджена на електрохімічних аспектах синтезу багатофункціональних наноструктурних матеріалів і покриттів. З огляду на накопичений науковцями досвід з визначення взаємозв'язку між елементами логічного ланцюга склад—структура—властивості—галузі застосування вирішення такої проблеми вбачається у широкому використанні досягнень електрохімії. Було проаналізовано гіпотези та наукові підходи до формування таких наноструктурованих електрохімічних систем, як наноламінати і біологічно сприятливі покриття для імплантантів, складні інтерметалічні системи та способи гомогенізації їх поверхні, а також інші нагальні аспекти нанотехнологій.

Про досягнення і деякі труднощі, які виникли під час досліджень, розповів професор М.Д.Кошель (УДХТУ та ТРАНСМАГ, Дніпропетровськ). При розробці нанохімічних технологій для паливних елементів були синтезовані нові каталітичні матеріали на основі платини, модифіковані полісилоксановими шарами, які досліджені на водневому електроді паливного елемента з твердофазним полімерним електролітом. Отримані електрохімічні осади свинцю, модифіковані оксидом силіцію з електроліту з домішками аеросилу, мають підвищений питомий електричний опір. Метою дослідження було одержання нанокмпозитних осадів на основі свинцю з властивостями ізолятора.

Далі увагою учасників столу заволодів професор В.Ф.Зінченко (ФХІ ім. О.В.Богатського НАН України), який займається синтезом нанодисперсних матеріалів на основі апатитів з метою подальшого їх використання в якості біосумісних речовин і сорбентів. Були висвітлені термодинамічні аспекти взаємодії вихідних речовин між собою та з сольовими розтопами як середовищем для синтезу апатитів. Наведено результати термогравіметричного та рентгенівського фазового аналізу синтезованих зразків. Показана можливість застосування апатитів як сорбентів йонів  $\text{Eu}(\text{II})$  з сольових розтопів, а також важких металів з водних розчинів. Нанодисперсні матеріали на основі апатитів, модифіковані йонами  $\text{Ag}$ , є перспективними

для застосування у медицині.

Розкрити можливості біологічної активності кластерних комплексів ренію (III) вдалося професору О.В.Штеменку з колегами (УДХТУ). Однією з проблем, пов'язаних з введенням комплексних сполук ренію (III) в біологічні об'єкти, є нестійкість деяких з них до гідролітичних процесів і дії ферментів в організмі, що потенційно може знизити їх ефективність. Завдяки отриманню ліпосом з різними структурними типами комплексних сполук диренію (III) збільшена ефективність лікарських форм і показано, що ці з'єднання взаємодіють з основним компонентом лецитин-фосфатидилхоліном. Отримані наноліпосоми і наночастинки (розміром від 100 нм) комплексних сполук диренію (III), а також змішані наночастинки системи  $\text{Re—Pt}$  були використані в ряді біологічних експериментів і показали хороші результати. В усіх випадках система змішаних ліпосом  $\text{Re—Pt}$  була кращою.

Насичена киснем вода в контакт з мінералами служить реакційним середовищем для редокс-перетворень у природних умовах. Тому механізм провідності в гідратованих шарах наноструктур з розмірами порожнин від 20 до 100 нм, що містять кисень, і перенесення заряду в такій системі є ключовими при вивченні редокс-процесів утворення активних окислювачів і розробці наукових підходів до інтенсифікації процесів самоочищення природних водоймищ. Про ці дослідження доповіла детально розповіла к.х.н. К.Д.Першина (ТНУ ім. В.І.Вернадського). Інтерпретація одержаних даних визвала жваву дискусію і критичні зауваження.

День третій. *Технології та перспективи використання наноматеріалів — сенсорні системи, мембранні матеріали, джерела струму, фотоперетворювачі, кераміка тощо.* Ведучий — академік А.Г.Білоус.

Нанотехнології дозволяють створювати нові речовини з унікальними властивостями і застосовувати їх майже в усіх сферах діяльності людини — від електроніки та енергоресурсів до лікарських препаратів. У найближчі роки очікується вдосконалення методів отримання електроенергії з використанням поновлюваних джерел. Безпечні атомні електростанції, ефективні сонячні батареї, використання енергії моря і вітру — ось що нас чекає в майбутньому. Але для цього потрібні абсолютно нові матеріали, які вже сьогодні створюються вченими завдяки нанотехнологіям.

Професор Е.В.Панов (ІЗНХ НАНУ) запро-

понував учасникам столу дискусійну тему про можливість методу синтезу в розплавлених солях оксидних і вуглецевих сполук з метою одержання електродних матеріалів з прогнозованими функціональними властивостями. Були представлені експериментальні дані з синтезу в нітратних розплавах, допованих *d*- і *s*-металами нанокристалічних фаз оксидів Sn, Mn, і синтезу в хлоридних і карбонатних розплавах нанокристалічного вуглецю, а також процеси у нітратному розплаві, що приводять до зміни розміру зерна часток  $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$  та  $\text{MnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ , типу і концентрації поверхневих дефектів (домішкових і структурних), адсорбційної і каталітичної активності поверхні цих оксидів. Розглянуто модель поверхні оксидних наночастинок Sn і Mn та її зв'язок з електронними процесами на поверхні наночастинок. Наведено кілька механізмів формування шаблонів нановуглецю: відновлення кисневих сполук вуглецю, хлорування та розкладання карбідів металів, диспропорціонування інтеркаляційних сполук графіту з лужними металами, а також приклади функціонального використання отриманих електродних матеріалів як неруйнівних анодів, електродів хімічних сенсорів, перезаряджуваних джерел струму, іоністорів. Інформація визвала інтерес, але в повному об'ємі дискусії, на жаль, не сталося.

Актуальне питання створення конструкційної кераміки було обговорено на прикладі синтезу наночастинок та нановолокон безкисневих сполук у матрицях вуглеграфітових і нітридкремнієвих матеріалів, яким займаються професор Г.Д.Семченко і співробітники з НТУ „ХПІ”. Зокрема, розглянуто синтез при низьких температурах наночастинок  $\beta\text{-SiC}$  і  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , оксинітриду кремнію в процесі механоактивації порошків тугоплавких сполук при їх модифікуванні алкоксидом кремнію і термообробці гелів; синтез нановолокон з використанням в якості джерела вуглецю атомарного вуглецю, графіту, вуглецевих волокон і нанотрубок для самоліквання дефектів структурних вуглеграфітових матеріалів. Йшлося також про створення тріщиностійкої конструкційної кераміки на основі SiC і  $\text{Si}_3\text{N}_4$  шляхом самоармування їх структури наночастинами і нановолокнами  $\beta\text{-SiC}$  і  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в процесі гарячого пресування і спікання литих виробів.

Синтезом нових термоелектричних матеріалів із застосуванням нанотехнологій плідно займаються вчені Ужгородського національного університету (професори Є.Ю.Переш., І.Є.Барчій, к.х.н.

М.Ю.Сабов). На розгляд аудиторії були представлені фізичні, хімічні та технологічні аспекти одержання наноматеріалів та покращення їх властивостей. Вказано на перспективність використання наноматеріалів на основі складних халькогенідів талію та елементів IV, V груп Періодичної системи в якості термоелементів. Досягнення високих показників термоелектричної добротності напівпровідникових елементів базується на високих значеннях електропровідності, термо-е.р.с. та низькій теплопровідності. Одним із засобів зниження теплопровідності є зменшення фононної складової, яке може бути досягнуто саме використанням нанорозмірних матеріалів.

Дефіцит природних та енергетичних ресурсів стає все більшим, тому роботи, які направлені на розробку нетрадиційних методів отримання електроенергії, є дуже актуальними. Саме в цьому ключі дослідження з впливу наноструктурування поверхні напівпровідників на їх фоточутливість і процеси добування та акумулювання "сонячного водню" професора Г.Я.Колбасова (ІЗНХ НАНУ). Були розглянуті методи одержання напівпровідникових і металевих квантових точок і напівпровідникових наногетероструктур на поверхні електродів на основі сполук типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ,  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  і ряду оксидів металів; результати вивчення фоточутливості і рекомбінаційних процесів на наноструктурованих електродах; механізм формування електродного потенціалу та фотопотенціалу в електрохімічних системах на основі наноструктурованих електродів.

Електрохімічне конструювання каталітичних систем шляхом іммобілізації в об'єм і на поверхню поліаніліну (ПАН) нанорозмірних частинок паладію розглядається як метод створення ефективних електрокаталізаторів у ряді процесів і для використання у водневих сенсорах. Такими дослідженнями плідно займаються в НТУ „ХПІ” професор Б.І.Байрачний і к.х.н. Л.В.Ляшок. Ними вивчено механізм процесу електроосадження, характеристики ПАН як середовища осадження металу, що залежать від багатьох чинників і впливають на розподіл наночастинок металу в полімерній матриці. Досліджено вплив умов одержання Pd—ПАН-систем на їх електрокаталітичні властивості в реакції окиснення HCOOH. Використання системи Pd—ПАН дозволяє створити потенціометричні або амперометричні датчики для детектування водню. Крім того, завдяки електрохромному ефекту, що характерно для різних форм полі-

---

аніліну, можливе створення фотометричних і кондуктометричних датчиків.

Учасники сесії були ознайомлені з роботою „Технологічні основи виробництва йоду та його особливо чистих солей як основи наноматеріалів для функціональної кераміки та сенсорних систем”, що висунута на здобуття державної премії України. Від колективу авторів з різних організацій доповідь зробив д.х.н. В.Л. Чергинець (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ). Було заслухано також чотири доповіді за матеріалами докторських дисертацій: Ю.К.Пірського і Ю.С.Дзязько (ІЗНХ НАНУ), В.І.Булавина (НТУ “ХПІ”), І.П.Прица (УжНУ). Докторантам було задано багато питань і зроблено ряд цінних зауважень, які мають бути враховані до подання робіт на захист.

*Загальна дискусія.* Мета спільної сесії наукових рад, яку ставили перед собою організатори заходу, полягала у живому неформальному спілкуванні „за круглим столом” усіх учасників, в обговоренні нових ідей і проблем неорганічної нанохімії і технології, налагодженні нових контактів і співпраці.

Підсумовуючи роботу сесії, академік В.Г.Кошечко відмітив не тільки її високий науковий потенціал, але й ефективність вибраної форми зустрічей. У виступах, що були заслухані, перетинались проблеми „нано” неорганічної, фізичної хі-

мії, електрохімії. Вони в достатній мірі відобразили палітру заданої тематики і викликали жваві дискусії на засіданнях і поза ними. Попри численні цікаві дослідження і синтез нових наносполук, на жаль, ми поки що мало маємо „проривних” властивостей. Доброю традицією стало заслуховувати докторські дисертації. Було висловлено побажання залучати до таких зустрічей інші наукові ради академії, наприклад, з проблем хімічної кінетики і будови, фізичної хімії, екології та ін. „Мені було цікаво”, — такий підсумок від зустрічі у В.Г.Кошечка.

На думку академіка С.В.Волкова, формат зустрічі у вигляді круглих столів проявився ще не повною мірою. Мало хто з присутніх висловлював свої думки відносно перспектив розвитку окремих напрямів нанохімії в цілому, а виступи стосувались більш конкретних результатів, одержаних у своїх наукових колективах чи групах, подекуди нагадуючи звіт за виконану роботу. Наукові ради будуть продовжувати роботу по координації, підтримці пріоритетних напрямів досліджень, сприяти підвищенню рівня наукових робіт, співробітництву між науковцями академічних інститутів та вищої школи. Наступну сесію заплановано провести у 2010 році.

Учасники сесії виразили щиру подяку ректору НТУ“ХПІ” Л.Л.Товажнянському і його співробітникам за чітку організацію роботи сесії.

*Л. Коваль, Т. Глуцук*