

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
Корнілович Б.Ю
(ініціали, прізвище)

_____.
(підпис)

« ____ » _____ 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

**на тему: «Неорганічний матеріал медичного призначення на основі
модифікованого нанопористого кремнію»**

Виконав:

студент VI курсу, групи ХМ-61м
Фесієнко Олег Олександрович _____

Керівник:

Доцент, к.т.н.
Суббота І.С. _____

Рецензент:

Посада, науковий ступінь, вчене звання,
Прізвище, ініціали _____

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.
Студент _____

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Спеціалізація – «Хімічні технології кераміки і скла»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Корнілович Б.Ю.

(підпис) (ініціали, прізвище)

« » _____ 2018 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Фесієнку Олегу Олександровичу

1. Тема дисертації «Неорганічний матеріал медичного призначення на основі модифікованого нанопористого кремнію», науковий керівник дисертації Суббота Ірина Сергіївна, доцент, к.х.н., затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. № 1208-с.
2. Термін подання студентом дисертації _____
3. Об'єкт дослідження – Сорбенти на основі нанопористого силіцію та кремній-органічних полімерів; модельні рідини, в яких присутні органічні молекули.
4. Предмет дослідження - фізико-хімічні особливості синтезу тонких шарів нанопористого силіцію, модифікація їх поверхні та вивчення їх сорбційних властивостей.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: синтезувати шар нанопористого кремнію та модифікувати його поверхню за допомогою кремній-органічних сполук (силани); визначити оптимальний режим та дослідити процес хімічного модифікування поверхні з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження; встановити ефективність застосування одержаних матеріалів в якості сорбенту біологічних молекул (метіонін).

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу - 20 слайдів.
7. Орієнтовний перелік публікацій: 1 тези доповідей на конференціях.
8. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд літератури	30.01.2018	
2	Проведення експериментів	30.03.2018	
3	Обробка експериментальних даних	15.04.2018	
4	Виконання стартап-проекту	15.05.2018	
5	Оформлення пояснювальної записки	20.05.2018	

Студент

(підпис)

О.О. Фесієнко

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

І.С. Суббота

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до магістерської дисертації: «Неорганічний матеріал медичного призначення на основі модифікованого нанопористого кремнію»: 100 с., 20 рис., 33 табл., 37 джерел.

Об'єкт досліджень – неорганічний матеріал медичного призначення на основі модифікованого нанопористого кремнію.

Предмет досліджень – науковий аудит стадій підготовки та функціоналізації поверхні неорганічного матеріалу на основі нанопористого кремнію.

Мета роботи – пряма та непряма оцінка ефективності методів хімічної модифікації поверхні нанопористого кремнію. Пошук оптимальних параметрів функціоналізації сорбційного матеріалу.

Метод дослідження та апаратура – порівняльний аудит методів обробки поверхні матеріалу, з варіацією параметрів процесу. Аналіз хімічного складу поверхні та аналіз результатів її модифікації проводився методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), інфрачервоної спектроскопії відбиття/абсорбції за фазовою модуляцією (PM-IRRAS), інфрачервоної спектроскопії перетворень Фур'є за повного відбиття (FTIR-ATR).

Результати роботи – встановлено оптимальний режим обробки поверхні нанопористого кремнію. Визначено необхідні умови функціоналізації матеріалу з метою адсорбції біологічних молекул. Отримано статистичні дані щодо хімічного складу поверхні після усіх етапів обробок. Виявлено вплив рН середовища досліджуваних речовин на селективні та сорбційні властивості матеріалу. Встановлено, що довжина вуглецевого ланцюгу силану, яким модифікується поверхня матеріалу, має прямий вплив на його фізико-хімічні характеристики. Силани з довгим вуглецевим ланцюгом екранують поверхню нанопористого кремнію, тим самим лімітуючи його селективність.

Ключові слова: НЕОРГАНІЧНИЙ МАТЕРІАЛ, НАНОПОРИСТИЙ КРЕМНІЙ, МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ, СИЛАНІЗАЦІЯ, МЕТАБОЛІТИ, МЕТІОНІН

ANNOTATION

Explanatory note to the master's thesis Fesiienko Oleh on “Inorganic material based on modified nano-porous silicon for medical purpose” – Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2018 - 100 p., 20 fig., 33 tab., 37 sources.

Object of research – an inorganic material based on modified nano-porous silicon.

Subject of research – scientific audit of the stages of preparation and functioning of the surface of inorganic material on the basis of nanoporous silicon.

Purpose – direct and indirect estimation of the efficiency of methods of chemical treatment of surface of nanoporous silicon. Search for optimal parameters for the functioning of the sorption material.

Inorganic materials based on modified nanoporous silicon have their application, as a sorption materials. Sorbents are solid or liquid substances that are capable of selectively absorbing on their surface certain gases, ions or chemicals, while retaining them by entering into a chemical interaction reaction.

Used sorption materials for today are carbon sorbents, zeolites, silica gels, aluminosilicates, enterosgels and many others. It can be said that sorbents based on silicium, such as silica gel, silicon dioxide and silicon with various modifications are more common. Porous sorption materials based on it are interesting in that, due to the different pore size, it is possible to control the phisico-chemical properties of the material. Since the porosity of the surface is directly proportional to their specific area, and with the increase in the specific area, the number of adsorption centers increases.

These inorganic materials lies in their selective ability, which makes it possible to carry out the various purification of water, air, solutions, also allows adsorbing gases or separating particles from one another. In addition to their interest in the field of technological production, they also take place in medical needs. So for example, known to all sorbent enterogel, is one of the sorption materials, the most common for poisoning treatment or for intoxication, it absorbs substances that cause stomach upset.

In this work, a materials based on nanoporous silicium with modifications done by chemical surface treatment with the help of silanes was developed and studied. Such a sorption material is necessary in the medical field of analytical analysis, since this type of functionalization makes it possible to adsorb and divide metabolites of man-made fluids. In addition to this application, this material is the subject to modifications with subsequent use in different branches of technological production.

Research method and equipment. A comparative audit of methods for treating the surface of a material based on modified nanoporous silicon, with a variation in the parameters of the process, the collection of statistical data. Analysis of the chemical composition of the surface and analysis of the functionalization results was carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared reflection / absorption spectrometry (PM-IRRAS), FTIR-infrared spectroscopy and the wetting angle measurement method.

Results of the work. The optimal treatment of the surface is established. The necessary conditions for the functionalization of the materials surface for the purpose of adsorption of specific metabolites present in the blood are determined. Statistical data are obtained on the chemical composition of the surface after all processing steps. The influence of the pH of the medium of the substances under study on the selective and physico-chemical properties of the material was revealed. It is established that the length of the carbon chain of the silane, which functionalizes the surface of the material, has a direct influence on its sorption properties. Silanes with a long carbon chain shield the surface of nanoporous silicon, thereby limiting the selectivity of the sorbent.

Key words: INORGANIC MATERIALS, NANOPOROUS SILICA, SURFACE MODIFICATIONS, SILANIZATION, METABOLITES, METIONIN

ОСНОВНІ СКОРОЧЕННЯ

ІЧ спектроскопія-Інфрачервона спектроскопія

УФ-ультрафіолет

ПЕШ- Подвійний електричний шар

EB-PVD- Electron-beam physical vapor deposition (фізичний осадження з парової фази за допомогою електронного променя)

PECVD- Plasma-enhanced chemical vapor deposition (хімічне осадження з парової фази за допомогою плазми)

XPS - X-ray photoelectron spectroscopy (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія)

FTIR-ATR - Fourier-transform infrared spectroscopy - Attenuated total reflection (інфрачервона спектроскопія перетворень Фур'є за повного відбиття)

PM-IRRAS - Polarization Modulation Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy (інфрачервона спектроскопія відбиття/абсорбції за фазовою модуляцією)

PZC- point of zero charge (точка нульового заряду)

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry (Міжнародний союз фундаментальної та прикладної хімії)

RSF-Relative Sensitivity Factors (Фактори відносної чутливості)

ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
1 НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	12
1.1 Фізико-хімічні процеси на поверхні неорганічного матеріалу	12
1.2 Фізична взаємодія на поверхні неорганічних матеріалів.....	12
1.3 Хімічна взаємодія на поверхні неорганічних матеріалів	13
1.4 Механізм концентрації речовин на поверхні	14
1.5 Основні фізико-хімічні показники неорганічних матеріалів для концентрування	15
1.6 Основні типи неорганічних матеріалів для концентрування.....	17
1.7 Загальні положення про модифікацію поверхонь неорганічних матеріалів	22
2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	27
2.1 Об'єкти дослідження.....	27
2.1.1 Фізичне осадження з парової фази за допомогою процесу EB-PVD	28
2.1.2 Хімічне осадження з парової фази за допомогою плазми газу SiH ₄ (PECVD)	29
2.1.3 Очищення та окиснення кремнієвого субстрату за допомогою плазми O ₂ та O ₃ під дією УФ-випромінювання.....	30
2.1.4 Силанізація субстрату Si/Au/Si.....	32
2.1.5 Підготовка буферних розчинів для досліджень.....	33
2.2 Методи дослідження	35
2.2.1 Спектроскопія XPS.....	35
2.2.2 Інфрачервона спектроскопія FTIR-ATR	37
2.2.3 Інфрачервона спектроскопія PM-IRRAS	39
2.2.4 Визначення точки нульового заряду поверхні (PZC).....	41
2.2.5 Визначення поверхневої енергії	42
3 НЕОРГАНІЧНИЙ МАТЕРІАЛ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО НАНОПОРИСТОГО КРЕМНІЮ.....	43
3.1 Синтез поверхні нанопористого кремнію	43
3.2 Підготовка поверхні до процесу силанізації	44
3.2.1 Аналіз підготовленої поверхні кремнію за допомогою спектроскопії XPS.....	44

3.2.2	Аналіз підготовленої поверхні кремнію за допомогою спектроскопії РМ-IRRAS	46
3.2.3	Аналіз підготовленої поверхні кремнію за допомогою спектроскопії FTIR-ATR	48
3.3	ПРОЦЕС СИЛАНІЗАЦІЇ	50
3.3.1	Аналіз силанізованої поверхні за допомогою спектроскопії XPS	50
3.3.2	Аналіз силанізованої поверхні за допомогою спектроскопії РМ-IRRAS	54
3.3.3	Аналіз силанізованої поверхні за допомогою спектроскопії FTIR-ATR	55
3.3.4	Точка нульового заряду силанізованих поверхонь.....	58
3.3.5	Розрахунок енергії поверхні.....	60
3.3.6	Перевірка щільності силанів на поверхні за методом колориметричного аналізу.....	61
4	СОРБЦІЯ МЕТІОНІНУ НА МОДИФІКОВАНІЙ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ .	64
4.1	Дослідження фізико-хімічних властивостей зразків за допомогою спектроскопії XPS	64
4.2	Дослідження сорбційних властивостей зразків за допомогою спектроскопії FTIR-ATR та РМ-IRRAS.....	68
5	РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ	74
5.1	Опис ідеї розроблення технології створення неорганічного матеріалу для концентрування	74
5.2	Технологічний аудит ідеї проекту	76
5.3	Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	77
5.4	Розроблення ринкової стратегії проекту.....	86
5.5	Розроблення маркетингової програми стартап-проекту	90
	ВИСНОВКИ.....	94
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	96

ВСТУП

На сьогодні, людство використовує у всіх сферах своєї діяльності велику кількість різноманітних неорганічних матеріалів для концентрування та видалення з рідких середовищ різних речовин. Використання таких матеріалів пов'язано з їх фізико-хімічними та, подекуди, унікальними селективними властивостями по відношенню до певних типів сполук, молекул, атомів та ін. Найбільш широко застосовуються неорганічні матеріали для концентрування в галузі очистки води через великі об'єми очищення. Оскільки саме у воді є велика кількість різноманітних забруднень, що викликані природними процесами або ж внаслідок техногенної діяльності людини, створення нових та модифікація існуючих неорганічних матеріалів завжди буде актуальною. Окрім цього, використання неорганічних матеріалів поширене у виробництві різноманітних фільтрів для очистки повітря. Але, останнім часом, селективність неорганічних матеріалів для концентрування та можливість розділення, таким чином, різних речовин зробила їх незамінними у галузі аналітичної медицини, оскільки неорганічні матеріали можуть надати змогу проводити різноманітні дослідження біологічних рідин, зокрема, крові, на високому рівні з більш точними результатами.

У кожного типу неорганічних матеріалів є свої переваги та недоліки. Так, наприклад, природні дешеві, але недостатньо ефективні, штучні - мають більш високі фізико-хімічні характеристики та селективність, ніж природні, але й високу вартість, та низький рівень біосумісності.

Нині, існує велика кількість природних та штучно створених неорганічних матеріалів для цього призначення, але їх застосування у медичній сфері значно обмежене внаслідок недостатньої селективності щодо молекул, які наявні в біологічних (може краще) субстратах. Також необхідно зазначити, що виготовлення та використання штучних матеріалів може негативно впливати на навколишнє середовище, що є ще одним з лімітуючих факторів.

Основним вирішенням даних глобальних проблем є використання екологічно чистих, достатньо дешевих неорганічних матеріалів на основі пористого силіцію з їх подальшою функціоналізацією кремній-органічними сполуками, що підвищить рівень селективності при достатній біосумісності і екологічності.

Отже, можна стверджувати, що розробка нових неорганічних матеріалів на основі силіцію, а також модифікування їх поверхні, задля покращення фізико-хімічних властивостей, є актуальною та представляє науковий і практичний інтерес.

1 НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

1.1 Фізико-хімічні процеси на поверхні неорганічного матеріалу

Основним фізико-хімічним процесом, що відбувається на поверхні неорганічних матеріалів є процес сорбції.

Термін адсорбція використовується для опису здатності молекул рідини закріплюватись на поверхні твердої речовини. Під поверхнею твердого тіла розуміють зовнішню та внутрішню поверхні, що утворюють мережу пор та порожнин всередині адсорбенту. Оскільки процес адсорбції є екзотермічним, він загалом супроводжується підвищенням місцевої температури, що може знизити рівноважну адсорбційну здатність матеріалу [1].

1.2 Фізична взаємодія на поверхні неорганічних матеріалів

При фізичній взаємодії (адсорбції) сили притягання молекули та поверхні мають низьку інтенсивність [2]. Фізична адсорбція відбувається без модифікації молекулярної структури і є абсолютно оборотною. Основні сили, що беруть у ній участь, - це взаємодія Ван-дер-Ваальса, що включає сили, пов'язані з існуванням диполів (сили Дебая і Кеєзома) та дисперсійних сил Лондона.

Сили Кеєзома вимагають існування постійного диполя для кожної з взаємодіючих молекул. Сили електростатичного притягання поступово впливають на взаємодію між двома полярними молекулами, позитивний полюс якого притягує негативний полюс іншого.

Сили Дебая відповідають взаємодії між постійним диполем і індукованим диполем. Полярна молекула створює навколо нього електричне поле. Якщо неполярна молекула входить в це поле, то воно створює поляризацію. Важливість цього індукованого ефекту залежить від квадрата дипольного моменту, а також від ступеню поляризованості молекули.

Розсіяні сили Лондона, що також називають неспецифічними взаємодіями, походять від взаємодії електростатичного характеру між атомами. Тобто,

коливання густини електронної хмари атомів призводять до існування перехідного дипольного моменту, середнє значення якого з часом дорівнює нулю. Таким чином, взаємодія, між двома атомами, хоча і змінюється, але призводить до постійного тяжіння. Розсіяні сили Лондона є найбільш енергійним компонентом сил Ван-Дер-Ваальса. Вони пропорційні поляризованості, а також залежать від потенціалів іонізації молекул.

1.3 Хімічна взаємодія на поверхні неорганічних матеріалів

У випадку хімічної взаємодії (хемосорбції) сили притягання більші, оскільки вони включають перенесення електронів, що приводить до утворення хімічного зв'язку між молекулою адсорбату та поверхнею адсорбенту. Хемосорбція характеризується поверхневим покриттям моношарового типу з набагато міцнішими та менш оборотними зв'язками, ніж у випадку фізичної адсорбції, де адсорбція має багатошаровий тип.

Таблиця 1.1 - Основні відмінності між двома типами сорбції [3]

Параметр	Фізична адсорбція	Хімічна адсорбція
Теплота адсорбції	Низька	Висока
Специфіка взаємодій	Не специфічна	Дуже специфічна
Природа адсорбованої фази	Моношарова і багатошарова, відсутня дисоціація адсорбованих частинок	Моношарова, може бути присутня дисоціація
Температурний діапазон	Відносно високий при низьких температурах	Можлива в великому температурному інтервалі
Швидкість та оборотність процесу	Швидкий і оборотний	Може бути повільним і незворотнім

Можна стверджувати, що на практиці майже всі адфізико-хімічні процеси розділення контролюються механізмами, пов'язаними з фізичною адсорбцією.

В діапазоні розміру мікропор є капілярні сили, що діють на адсорбовані речовини, що призводить до їх конденсації [3]. Таким чином, існує безперервна перевага багат шарової адсорбції за капілярної конденсації, і тому правильніше вважати адсорбцію як процес заповнення пор. У випадку адсорбції CO₂ на структурах пористих силікатів автор [4] розрізняє різні адсорбційні механізми. Якщо діоксид вуглецю взаємодіє зі стінками пор, діаметри яких удвічі менше, ніж розмір молекули, то відбувається наповнення пор. Якщо молекула взаємодіє з порами, що вдвічі більші, то це буде механізм покриття поверхні.

1.4 Механізм концентрації речовин на поверхні

Концентрації речовин на поверхні (адсорбція) на твердих тілах може протікати як з газових фаз, так і їх рідких середовищ. Під десорбцією слід розуміти процес, зворотний адсорбції. Відповідно до постанови IUPAC від 1972 р. адсорбуючий засіб прийнято називати адсорбентом, а речовина, що адсорбується, - адсорбтивом. У адсорбованому стані воно називається адсорбатом. Під адсорбатом мається на увазі система адсорбент та речовина, що адсорбується в цілому [7].

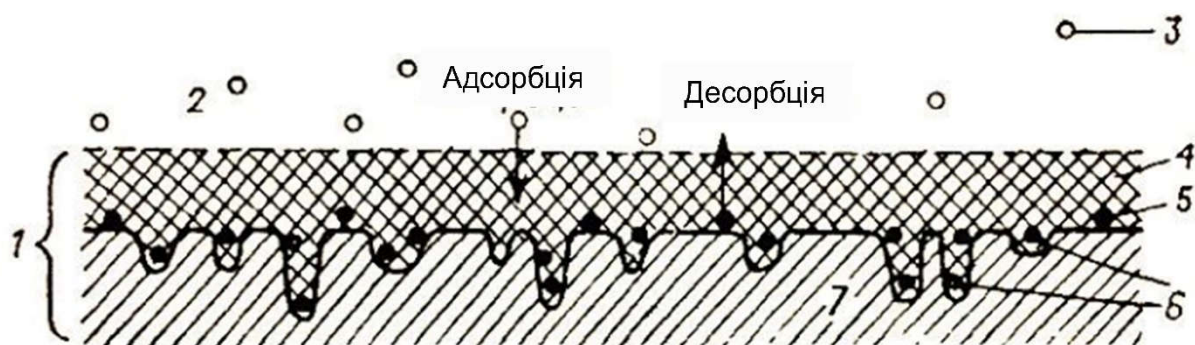


Рис.1.1. Схема процесу адсорбції [2]: 1 - адсорбат; 2 - газова або рідка фаза; 3 - речовина, що адсорбується 4 - поверхнева плівка; 5 - речовина, що адсорбувалась; 6 - активні центри; 7 - адсорбент

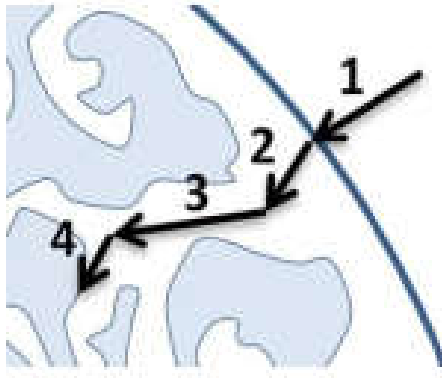


Рис.1.2. Механізм сорбції [8]

Механізм адсорбції включає в себе п'ять етапів (Рис. 1.2.):

1. Перенесення розчинної речовини з рідкої фази до рідкої плівки, зв'язаної з частинкою шляхом дифузії.
2. Передача розчиненої речовини через рідку плівку на зовнішню поверхню адсорбенту: це етап зовнішнього перенесення.
3. Внутрішня передача: дифузія розчину під дією градієнта концентрації
 - У рідині та всередині пор-пориста дифузія
 - В зв'язаному стані-поверхнева дифузія
4. «Правильна» адсорбція - це фіксація молекул на спеціальних місцях адсорбентів.
5. Відведення теплоти.

1.5 Основні фізико-хімічні показники неорганічних матеріалів для концентрування

Найважливішим фізико-хімічним показником неорганічних матеріалів для концентрування є питома поверхня. Визначення питомої поверхні дозволяє більш точно судити про фізико-хімічні здатності матеріалу.

Природа поверхні адсорбенту, розміри і форма його пор впливають на адсорбцію, змінюють її кількісні і якісні характеристики. Пористість різко

підвищує питому поверхню адсорбенту і впливає на механізм адсорбції. Адсорбція на поверхні твердого тіла, що межує з рідиною, в залежності від природи речовина, що адсорбується і адсорбенту та механізму процесу, яка може бути молекулярною, іонною і іонообмінною.

Тверді адсорбенти діляться на дрібно-, середньо- і великопористі, в залежності від переважаючого в них виду пор. Сорбційною здатністю володіють лише певні «активні» центри в об'ємі або на поверхні сорбенту, здатні утримувати молекули речовини, що адсорбується. Адсорбція з розчинів дозволяє визначити одну з важливих характеристик сорбенту - його питому поверхню:

$$S_{\text{пит}} = a_{\text{max}} * N_A * W_0,$$

де $S_{\text{пит}}$ - площа питомої поверхні, м²/г або м²/ 100 г;

a_{max} - кількість моль речовини адсорбованої поверхнею, моль / г;

N_A - число Авогадро, моль⁻¹;

W_0 – площа, яку займає одна молекула адсорбату, м² [8].

Питому поверхню сорбенту визначають за сорбцією реагентів, для молекул яких відомий розмір посадкового майданчика. Це можуть бути пари води, бензолу. Про розміри пор та встановлення рівноваги можна судити за сорбцією метиленового блакитного, йоду, парів ртуті. Чим більше значення питомої поверхні, тим більша ймовірність сорбувати різні сполуки. Величину питомої поверхні також визначають за низькотемпературною адсорбцією молекул азоту хроматографічним методом аналізу, з подальшою обробкою отриманих даних за рівнянням БЕТ [7]. Питома поверхня - усереднена характеристика розмірів внутрішніх порожнин (каналів, пор) пористого тіла. Питому поверхню виражають відношенням загальної поверхні пористого тіла до його об'єму або маси. Вимірювана величина питомої поверхні залежить від розмірів молекул, що сорбуються. Одне і та сама речовина при сорбції великих молекул має меншу питому поверхню, а при сорбції дрібних молекул має велику питому поверхню. Оскільки для великих молекул поверхня дрібних пор недоступна. Тому, крім питомої поверхні, важливою характеристикою пористих

тіл є розподіл пор за радіусами [8]. При застосуванні методу визначення питомої поверхні за адсорбцією барвника слід обмежитися ізотермами з чітким плато. Слід приділити увагу наступним факторам:

- 1) повинні бути відомі форма і розміри молекул барвника;
- 2) повинна бути відома їхня орієнтація на поверхні;
- 3) має бути відомо число молекулярних шарів;
- 4) барвники повинні достатньо добре розчинятися в обраному розчині, щоб можна було отримати ізотерму адсорбції з плоскою ділянкою.

Для характеристики електричних властивостей поверхні при розгляді адсорбції використовують значення електрокінетичного потенціалу (ξ - потенціал) [9]. На межі розділу твердої фази і розчину, як правило, виникає подвійний електричний шар (ПЕШ). Існують дві основні причини його походження. Перша - це можлива іонізація молекул, що складають поверхневий шар твердої фази. Друга - це те, що на поверхні твердої фази може відбуватися адсорбція одного з іонів, присутнього в розчині електроліту. При цьому на поверхні переважно адсорбуються іони, що входять до складу твердої фази або близькі до них за своєю природою. Іони, що визначають заряд твердої поверхні називаються потенціалутворюючими. До зарядженої поверхні частинок будуть притягуватися іони протилежного знаку, утворюючи подвійний електричний шар [6].

1.6 Основні типи неорганічних матеріалів для концентрування

Неорганічних матеріалів для концентрування мають розвинену внутрішню пористу структуру, яка надає їм великої питомої поверхні. Пориста структура повинна мати характеристики, які сприяють одночасно збільшенню центрів адсорбції та доступ до них. Таким чином, ефективний сорбент повинен забезпечити високу адсорбційну здатність і досить швидку кінетику дифузії. За цієї причини, адсорбенти, як правило, мають різні діапазони діаметру пор, що відповідають традиційній класифікації, визначеній IUPAC [3]:

Мікропори - < 2 нм

Мезопори - 2-50 нм

Макропори - > 50 нм.

Матеріали з великою об'ємною фракцією мікропористості мають дуже великі питомі поверхні, як правило, від 1500 до 2500 м²/г.

Найбільш часто використовуються в промислових процесах адсорбенти: активовані вуглеводи, цеоліти, силікагель та активовані глиноземи. Деякі фізичні характеристики, пов'язані з цими матеріалами, наведені в наступній таблиці:

Таблиця 1.2 – Фізичні характеристики адсорбційних матеріалів

Адсорбент	Питома поверхня, м ² /г	Розмір пори, нм	Загальна пористість	Відповідна об'ємна маса, кг/м ³
1	2	3	4	5
Активоване вугілля	400 – 2500	1 - 4	0,4 – 0,8	300 - 600
Карбонові молекулярні сита	300 – 600	0,3 – 0,8	0,35 – 0,8	500 - 700
Цеоліти	500 – 800	0,3 – 0,8	0,3 – 0,4	600 – 750
Силікагель	600 – 800	2 - 5	0,4 – 0,5	700 – 800
Активованій глинозем	200 – 400	1 – 6	0,3 – 0,6	800 – 950

Ці типи адсорбентів також можна відрізнити за полярною природою їх поверхонь, які можуть відігравати вирішальну роль відносно селективності адсорбції.

Цеоліт - це кристалічні алюмосилікати з високо-полярною поверхнею, утвореною в присутності катіонів лужних компенсуючих зарядів (Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} та ін.), розташованих усередині комірок, що утворюють регулярну структуру пор. Цеоліти - кристалічні неорганічні полімери, основані на послідовності тетраедрів SiO_4 і AlO_4 , з'єднаних через атом кисню (рис.1.3). Ця структура надає їм велику, рівномірну мікропористість (рис.1.4), тобто можна стверджувати про певні селективні властивості.

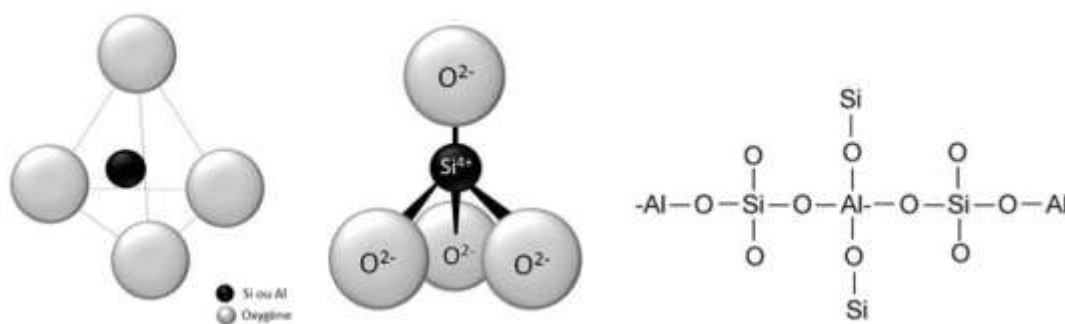


Рис.1.3. Елементарна структура цеолітів [6]

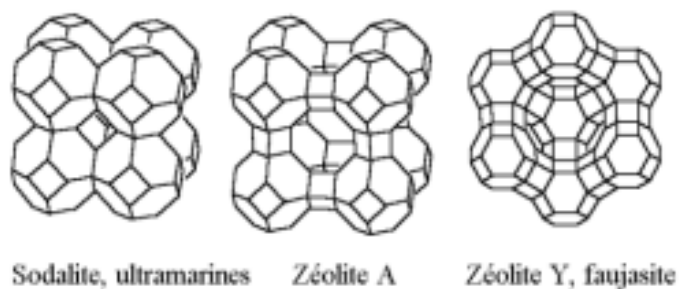


Рис.1.4. Приклади кристалічних структур різних типів цеолітів [6]

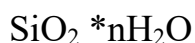
На відміну від цього, активоване вугілля та молекулярні сита вуглецю, як правило, є матеріалами з дуже слабкою полярною поверхнею. З низьким рівнем відновлення. Однак присутність в вуглецевій матриці груп окиснених поверхонь, сформованих під час процесу активації, може сприяти взаємодії з постійним диполем.

Активовані оксиди алюмінію і силікагель є сильними гідрофільними матеріалами і, як правило, використовуються при осушуванні повітря, видалення слідів води в промислових газах.

Більшість наукових досліджень, що описані в літературних джерелах, базуються на оцінці адсорбційних матеріалів на основі активованого вугілля [5] та цеолітів [10].

Також необхідно зазначити, що силікатні адсорбенти мають вільні гідрофільні силанольні групи, що діють як донори або акцептори електронів, а також впливають на адсорбційний потенціал ультра- і мікропор. За наявності обох показників (донор/акцептор електронів та адсорбційний потенціал) енергія адсорбції досить висока. Однак такі силікатні адсорбенти схильні легко спікатися при нагріванні, оскільки вони є колоїдними агрегатами дрібних частинок. Цей феномен посилюється присутністю домішок і газу. Наприклад, комерційний колоїдний кремнезем, такий як діоксид кремнію, містить багато іонів Na^+ , на відміну від силікагелю високої чистоти після достатньої високо-термічної обробки. [32].

Силікагель є напівзневодненою колоїдною структурою кремневої кислоти і має формулу:



Такий аморфний силікагель складається з сферичних наночастинок (діаметром 2-20 нм), що склеюються між собою, утворюючи адсорбентний матеріал. Він володіє відмінною властивістю адсорбції води до 30-40%. Також він здатний регенеруватися за низьких температур (50°C - 90°C). Поверхня силікагелю в основному містить групи Si-OH та Si-O-Si, що являються полярними зв'язками і саме завдяки цьому, даний сорбент схильний до адсорбції аналогічних адсорбатів, води та спирту [33].

Існують також сорбенти на основі пористого кремнію. Пори в даному випадку грають важливу роль сильних адсорбційних потенціалів. Механізм дії

та область застосування сорбентів на основі пористого кремнію залежать від розміру самих пор. Таким чином, ультрамікропористий кремнезем може адсорбувати тільки молекули води, оскільки такий діаметр пор є релятивним по відношенню до цих молекул. Матеріали з мікропорами адсорбують молекули азоту, завдяки однаковому молекулярному діаметру. До того ж ці пори володіють підвищеними силами Ван-дер-Ваальса і за наявності вільних силанових груп, утворюється адсорбційна взаємодія типу переносу заряду, що підвищує загальну енергію адсорбції. Дані сорбенти використовуються для чітко селективної адсорбції певних молекул.

Кремнеземнові сорбційні матеріали можуть мати мезопори. Сорбенти з таким видом пір мають велику питому площу та використовуються в якості осушувачів з низькою вологістю. За допомогою цих сорбентів можлива регуляція вологості повітря за температури навколишнього середовища. Вони адсорбують воду, коли вологість повітря підвищується та вивільнюють її при зниженні вологості навколишнього середовища [34].

До пористих сорбентів також можна віднести силікатні матеріали з контрольованою пористістю, такі як ксерогель та гідрогель. Вони володіють селективною адсорбцією, механізм дії якої залежить від різниці розмірів молекул. Такі сорбційні матеріали використовують для збереження якості рідин, завдяки видаленню адсорбційними процесами непотрібних білків.

Ще одними цікавими типами сорбентів є різновиди ентеросорбційних матеріалів. Найвідомішим сорбентом з цієї групи є ентеросгель. Це синтетичний кремнеземний ентеросорбент, що являє собою гель гідроксиметилкремнієвої кислоти синтезований спиртовим або водним способом. Даний сорбент володіє високою вибірковою селективністю, про що свідчить різниця процесу сорбції, в приблизно 2,5 рази, барвників майже однакових за молекулярною масою. Ентеросгель також може адсорбувати на своїй поверхні бактерії, що присутні в шлунку, викликаючи їх руйнування. До того ж даний тип сорбенту схильний до процесу оберненої сорбції.

Іншими представниками цієї групи сорбентів є природні кремнеземні сорбційні речовини – глина та глинозем. Вони являють собою мінеральні тонко дисперсні поклади, що вміщують невелику кількість органічних сполук. Для цих сорбентів характерна низька вологовмістність та середня адсорбційна здатність.

Ще одним прикладом ентеросорбентів є кремнеземний сорбент силікс (або силлард). Він розроблений на основі високодисперсних пірогенних кремнеземів. Силікс використовується для стабілізації суспензій або в якості згущувача кремовидних основ [34].

1.7 Загальні положення про модифікацію поверхонь неорганічних матеріалів

На сьогоднішній день, кремнезем є популярним та широко використовуваним матеріалом в різних галузях науки, технологічного виробництва, а також в сфері медицини. Інтерес наукових досліджень до кремнезему пов'язаний з унікальними властивостями та будовою даного матеріалу. Оскільки, діоксид кремнію володіє унікальними фізико-хімічними властивостями, достатньо відомою та вивченою структурою, будовою та складом, відомо що, матриця даного матеріалу дозволяє закріпити на своїй поверхні велику кількість різноманітних хімічних сполук, функціональних груп або їх поєднань. Це все обумовлене особливостями хімічних зв'язків в самому аморфному силіції та відкриває можливість реалізації нових наукових досліджень, пов'язаних з модифікацією поверхні кремнезему. Даний напрям робіт дозволить змінювати механічні, фізико-хімічні та каталітичні властивості діоксиду кремнію.

Хімічне модифікування кремнезему можливе за реалізації безлічі методів неорганічної, органічної та елементарної хімії [1]. Для проведення даного процесу використовують два основних способи модифікації. Перший спосіб базується на безпосередній хімічній взаємодії функціональної сполуки з силановими групами на поверхні кремнезему. Цей спосіб є більш вживаним та

ефективним, оскільки, шар функціональної речовини утворюється монофункціональним та однорідним. В результаті такого хімічного модифікування концентрація функціонального шару висока [2]. Інший спосіб модифікування поверхні полягає в реалізації послідовних хімічних операцій в при поверхневому шарі діоксиду кремнію. Спочатку прищеплюються досить прості за структурою реагенти, а потім на їх основі синтезується безпосередньо кінцева сполука [3].

Для реалізації процесів хімічного модифікування поверхні кремнезему існує велика кількість речовин, які можуть виступати в ролі модифікатора. Дані речовини повинні мати такі властивості, щоб при взаємодії з поверхнею кремнезему утворювалися термічно та гідролітично стійкі системи зв'язків кремній-кисень-кремній-вуглець. Отже, нині, основним типом реагентів, що використовуються для модифікацій є сполуки, що мають наступну формулу:



де R – органічний радикал, що зв'язаний з елементом міцним зв'язком R-C, X – група, що вивільнюється в результаті реакції (Cl, OR, OCOR та ін.), n = 1-3

Тип радикалу R може відрізнитися в процесах модифікації та залежно від групи X, мати різні функціональні групи. За молекулярним механізмом реакції хімічного модифікування поверхні кремнезему кремнійорганічними сполуками є реакціями простого нуклеофільного заміщення мобільної групи атома силанольною групою поверхні [1, 3].

Слід зазначити, що на сьогоднішній день, існує спектр речовин, що використовуються для модифікацій поверхні кремнезему і вибір реагенту залежить насамперед від характеристик, які повинна мати поверхня після функціоналізації. В загальному вигляді можна представити молекулу модифікатора наступним чином (рис.1.) [3]:

- Функціональна група, що визначає фінальні властивості модифікованої поверхні;
- Якісна група, що відповідає за зв'язок між модифікатором та активними центрами поверхні;
- «ніжки», що зв'язують між собою функціональну та якісну групу.

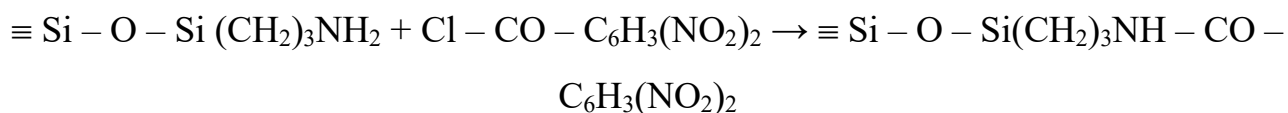
Відомо, що хімічно модифіковані кремнеземи відрізняються як функціональною групою, так і структурою модифікованого шару. В залежності від цього розрізняють три типи хімічно-модифікованих кремнеземів [1]:

- з привитими мономолекулярними органічними, неорганічними або елементорганічними сполуками. У випадку органічних сполук, структури називають «щіткові». Кремнеземи з мономолекулярним покриттям володіють високою швидкістю масообміну і застосовуються в рідинному та газовому каталізі, сорбції та хроматографії;
- з товстим шаром полімерів, які можуть бути зв'язаний з поверхнею хімічно або бути зафіксованим на ній за рахунок поєднань між макромолекулами. Такі хімічно-модифіковані поверхні застосовуються в якості сорбентів та як композиційні матеріали;
- об'ємно-модифіковані кремнеземи, які отримуються шляхом гідролітичної поліконденсації кремнеорганічних мономерів. Такі матеріали мають недоліки перед першими двома видами, оскільки фізико-хімічні властивості таких кремнеземів не регулюються в процесі синтезу.

Треба зазначити, що першою успішною спробою отримати модифікований кремнезем було хімічне модифікування здійснене за допомогою адсорбції метанолу на поверхні силікагелю. Перевагою такого модифікування була цілеспрямована зміна гідрофільно-ліпофільного балансу, але як недолік є невисока гідролітична та термічна стійкість, що лімітує використання даних матеріалів [11].

Одними з відомих хімічно-модифікованих кремнеземів є аміноорганокремнеземи. Для їх синтезу використовують методи, що базуються на безпосередньому введенні на поверхню активних груп за допомогою аміноспиртів та аміновмісних алкоксиланів. Такі кремнеземи лімітовані у використанні, оскільки, їх гідролітична стійкість невелика. Іншим типом модифікованих кремнеземів є амінопропілкремнезами. Вони представляють собою матрицю, яка використовується для досліджень комплексоутворюючих іонів біометалів з аміногрупами, що кріпляться на поверхню. В загальному амінокремнеземи володіють високою сорбційною здатністю по відношенню до перехідних іонів, рідкоземельних та благородних металів, вони поглинають гази та органічні сполуки деяких розчинів. В медицині аміноорганокремнеземи використовуються для вивчення взаємодії поверхні кремнезему з біологічно активними сполуками та для дослідження механізму сорбції органічних кислот на поверхні модифікованого кремнезему.

Іншою групою хімічно-модифікованих кремнеземів є органокремнеземи з нітрогрупами. Введення на поверхню NO₂- груп полягає у використанні попередньо модифікованого амінопропілкремнезему:



Такі матеріали застосовуються в хроматографії органічних та лікарських сполук [2].

Ще одними з хімічно-модифікованих кремнеземів є карбоксилвмісні органокремнеземи. Такі сполуки отримують шляхом одностадійної хімічної реакції кремнезема з біфункціональними реагентами (оксикислотами). Однак, кремнеземи отримані таким шляхом мають невисоку гідростатичну стійкість, тому, нині, використовують інший спосіб їх синтезу. Цей спосіб полягає у введенні карбоксильних груп в поверхневий шар кремнезему шляхом хімічної

збірки багатостадійних реакцій. Такі матеріали широко використовуються для сорбції, концентрації та розділу іонів металів.

Епоксикремнеземи – це хімічно модифіковані кремнеземи, що були синтезовані з епоксидними групами на поверхні. Модифіковані епоксидні смоли використовуються для розділу білків.

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Головним об'єктом даного дослідження модифікований нанопористий кремній, що нанесений на субстрат із монокристалічного силіцію, що покритий шаром золота.

Створення субстрату із монокристалічного силіцію відбувається за методом Чохральського (рис.2.1). Ідея цього методу полягає у вирощуванні монокристалу за рахунок переходу атомів з рідкої або газоподібної фази в тверду фазу на їх межі поділу. Стосовно кремнію цей процес може бути охарактеризований як однокомпонентна система рідина - тверде тіло. Швидкість зростання визначається числом місць на поверхні зростаючого кристала для приєднання атомів, що надходять з рідкої фази, і особливостями перенесення на границі розділу фаз .

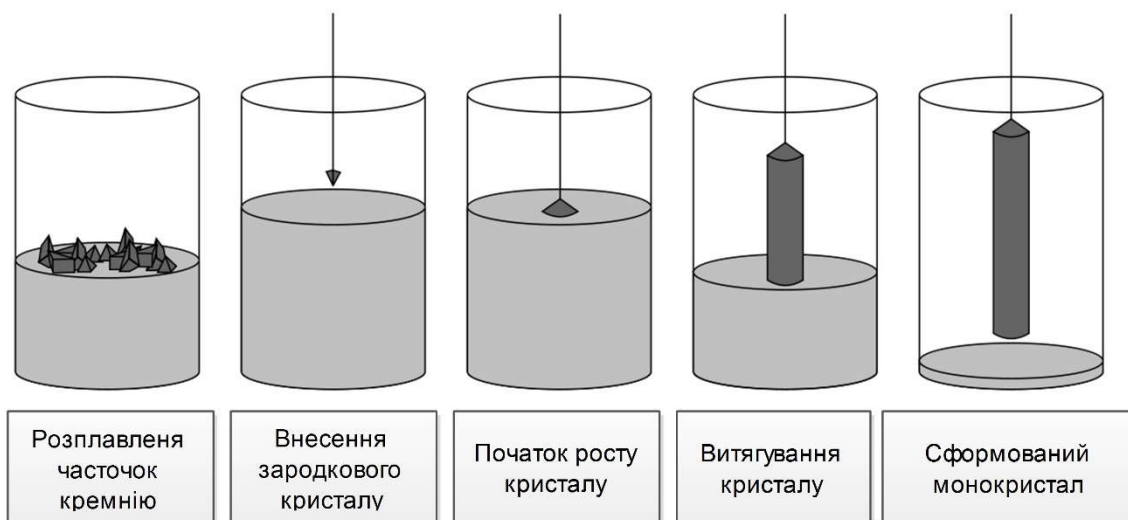


Рис.2.1. Принципова схема вирощування кристалів за методом Чохральського

Формування кремнієвих покриттів з нанорозмірною структурою здійснюють шляхом електрохімічного (анодного) травлення монокристалічного кремнію в розчині, що містить фторводневу кислоту. При цьому на зворотному боці кремнієвої пластини попередньо створюють контакт, наприклад, шляхом напилення алюмінію. При позитивному потенціалі на кремнієвому електроді

(аноді), зануреному в розчин, що містить фторводневу кислоту, протікають багатоступінчасті реакції розчинення і відновлення кремнію. Другим електродом (катодом) зазвичай служить платинова пластина. В результаті такої обробки утворюється пористий кремнієвий матеріал, що складається з нанокристалів і пор розміром від одиниць до сотень нанометрів [31].

2.1.1 Фізичне осадження з парової фази за допомогою процесу EB-PVD

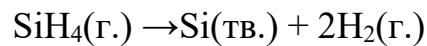
У процесі EB-PVD в спеціальній камері для випарювання під вакуумом (10^{-6} мбар) з електронної гармати генерується високоенергетичний електронний пучок який направляється на тигель з металом (Рис.2.2). Пари металу, що знаходяться в робочій камері, конденсуються на зразку кремнієвої пластини з утворенням покриття.



Рис.2.2. Інтер'єр камери - обладнання Lesbold

2.1.2 Хімічне осадження з парової фази за допомогою плазми газу SiH₄ (PECVD)

У технології PECVD замість того, щоб використовувати теплову енергію (як у технології PVD) для генерування парів, що конденсуються і утворюють покриття на поверхні субстрату, використовується енергія плазми, яка забезпечується джерелом зовнішнього радіочастотного випромінювання у вигляді електричного або магнітного поля, що прискорює електрони та іони в реакційній камері. Оскільки реакції плазми дуже складні і залежать від багатьох параметрів і змінних, весь плазмовий процес ще недостатньо вивчений. Основна реакція утворення аморфного кремнезему в даному випадку може бути написана наступним чином:



Методи осадження PECVD дозволяють виготовляти покриття на субстратах, нагрітих до нижчих температур. Таким чином, PECVD дає можливість використовувати дешеві субстрати, що є більш чутливими до температури, забезпечуючи ефективне нанесення покриття.

Крім того, PECVD дає можливість осадження шарів з дотриманням стехіометричного співвідношення покриття. Цей метод також дозволяє нам використовувати широкий спектр матеріалів. Загальна схема реактора показана на рис. 2.3

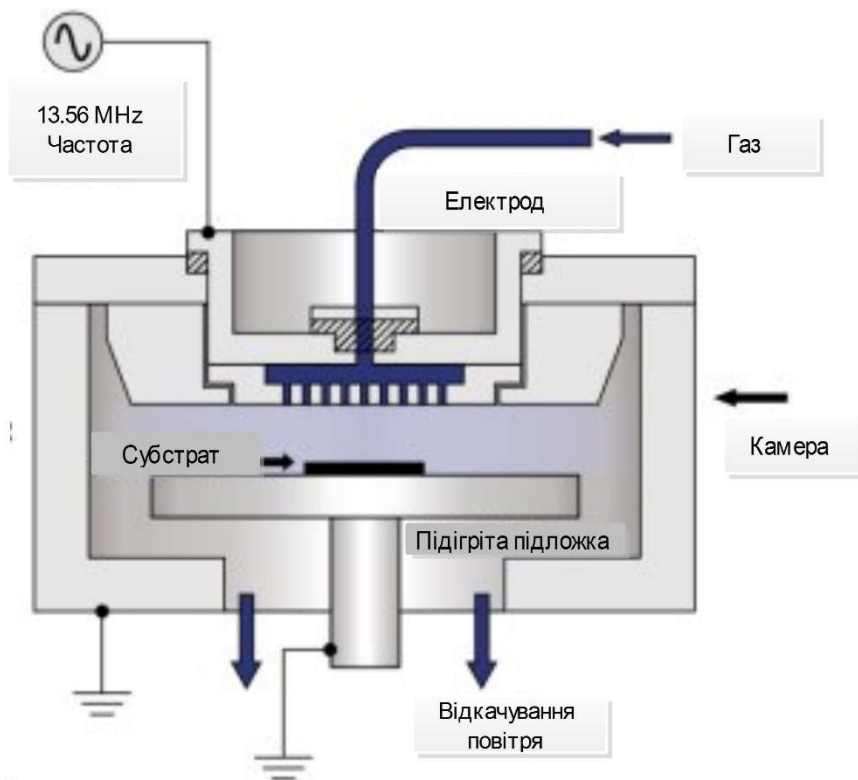


Рис. 2.3. Загальний вигляд реактора PECVD в розрізі

У реакторі, що використовувався під час виконання даної роботи, запалювання плазми підтримується радіочастотним сигналом на частоті 13,56 МГц. На цій частоті електрони низької маси слідує за сигналом осцилятора, оскільки їх частота природного коливання перевищує 13,56 МГц. З іншого боку, більш важкі іони не відповідають радіочастотному сигналу, тому що їх природна частота нижча. Тому протягом певного періоду електрони будуть коливатися від одного електрода до іншого [35].

2.1.3 Очищення та окиснення кремнієвого субстрату за допомогою плазми O_2 та O_3 під дією УФ-випромінювання

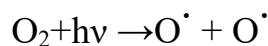
Щоб мати можливість підготувати поверхню зразка, необхідно створити зв'язки Si-OH на кремнієвому субстраті. Цього можна досягти за допомогою двох методів. Суть першого полягає в взаємодії поверхні кремнієвої пластини з плазмою O_2 , а другого - з озоном під дією УФ-випромінювання при 200 °C і при кімнатній температурі. Ці методи також дозволяють очистити поверхні від

забруднення, що дозволить більш ефективно підготувати поверхню зразка до модифікування. Були використані наступні зразки:

- (Si_Au_Si_O₂) з використанням плазми O₂ ;
- (Si_Au_Si_O₃_200) з використанням O₃ при температурі 200°C;
- (Si_Au_Si_O₃_RT) з використанням O₃ при кімнатній температурі ;
- (Si_Au_Si) без очищення (природне окислення).

У методі, в якому поверхню силіцію обробляють плазмою O₂, застосовується висока напруга, що створює кисневу плазму. Утворені іони O° які є дуже реактивними і руйнують зв'язки органічних молекул з поверхню кремнію. Крім того, спостерігається безпосереднє окислення поверхневого шару кремнію.[37]

Другий метод подібний до першого. Принцип УФ-O₃ полягає в видаленні з поверхні зразку органічних сполук, що перетворюються на летючі речовини шляхом розкладання ультрафіолетовим випромінюванням та сильним окисненням при утворенні та розкладі O₃. Основні довжини хвиль ультрафіолетового випромінювання у випромінюванні від ртутних ламп з парою низького тиску, становить 184,9 нм і 253,7 нм. Коли атмосферний кисень O₂ опромінюється ультрафіолетовим випромінюванням з довжиною хвилі 184,9 нм, кисень поглинає ультрафіолетові промені, утворюючи O₃ за такою реакцією:



Озон O₃, опромінений ультрафіолетовими променями з довжиною хвилі 253,7 нм, поглинає ультрафіолет даної довжини хвилі та розкладається. У процесі утворення або розкладання O₃ утворюється атомарний кисень, що має сильну окислювальну здатність [14].

2.1.4 Силанізація субстрату Si/Au/Si

Після того, як поверхня зразку очищена та окиснена, необхідно функціоналізувати поверхню за допомогою силанів. Процес відбувається наступним чином: зразок поміщається в ізольовану камеру з атмосферою азоту, що дозволяє уникнути будь-якого забруднення поверхні, яке може надходити з повітря включаючи частинки пилу та органічні сполуки. Після герметизації камери її нагрівають протягом 4 годин при 147 °С, щоб видалити з поверхні зразку молекули води. Після цього, камеру починають охолоджувати. Під час цього процесу, в камеру заливають безводний пентан, що містить необхідні силани. Залишаючи потік азоту, пентан випарується, а силани конденсуються на поверхні зразку. Після цього необхідно підтримувати температуру камери на рівні 90 °С протягом 10-12 годин, щоб утворилися зв'язки Si-O-Si. Загальний вид установки для проведення даного процесу представлений на рис. 2.3. Даний процес був використаний для виготовлення 4 зразків:

1. З використанням силану з довгим вуглецевим ланцюгом ($C_{21}H_{46}OSi$) – умовно названий «довгим CH_3 »;
2. З використанням силану з коротким вуглецевим ланцюгом ($C_6H_{16}OSi$) - умовно названий «коротким CH_3 »;
3. З використанням силану, що складається з короткого вуглецевого ланцюга, який закінчується групою NH_2 ($C_7H_{19}NOSi$) - умовно названий « NH_2 »;
4. Зразок для порівняння, де у пентані не було силану - умовно названий «пентан».



Рис.2.4. Установа для силанізації кремнієвих пластин

Оскільки силани є монофункціональними, тобто вони не можуть утворювати агрегати між собою, між ними можуть утворюватися тільки димери, але вони не будуть утворювати зв'язки з поверхнею SiO_2 . Тобто, під час процесу силанізації на поверхні кремнієвої пластини буде утворюватися тільки моношар силану.

Кількість силану, доданого до пентану, розраховували таким чином, щоб повністю покривати поверхню SiO_2 , а також стінки скляного посуду, що використовується, з щільністю 1020 молекул на 1 cm^2 .

2.1.5 Підготовка буферних розчинів для досліджень

При визначенні кута змочування та при аналізі фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів дослідження проводились в різному діапазоні рН. Детально розглянемо підготовку буферних розчинів, які будуть використовуватися. Для цього ми готували розчини $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. За допомогою цих розчинів ми приготували більшість необхідних нам буферних розчинів. А для отримання сильнолужного чи

сильнокислого середовища додали розчини 1М NaOH чи HCl. У наведених нижче таблицях показані кількості використовуваних реагентів.

Таблиця 2.1 –Значення рН вихідних розчинів

Розчин	рН
Na ₂ HPO ₄ *2H ₂ O	4.632
2NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O	8.961

Таблиця 2.2 –Кількість необхідних реагентів для приготування розчинів

№	Початковий об'єм (мл)	Об'єм 2NaH ₂ PO ₄ *H ₂ O (мл)	Об'єм Na ₂ HPO ₄ *2H ₂ O (мл)	рН
1	50 (Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O)	1		5.067
2	37	1		5.465
3	24	3		5.991
4	100 (2NaH ₂ PO ₄ H ₂ O)		1	8.471
5	87		1.5	8.074
6	74.5		4	7.581
7	64.5		10	7.058
8	60.5		18	6.571
№	Початковий об'єм (мл)	Об'єм HCl (мкл)	Об'єм NaOH (мкл)	рН
9	50 (Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O)	80		2.967
10	36	30		2.692
11	24	200		2.028
12	50 (2NaH ₂ PO ₄ H ₂ O)		10	10.110
13	36		30	10.923
14	24		280	12.036

2.2 Методи дослідження

В цьому розділі представлені основні методи дослідження що використовувались під час виконання експериментальної частини даної магістерської дисертації.

2.2.1 Спектроскопія XPS

Аналіз зразків до і після окиснення для визначення активних центрів поверхонь проводився за допомогою спектроскопії XPS. Це- метод кількісного аналізу,—для визначення відсотку кисню, вуглецю та кремнію на поверхні кожного із зразків.

Площа кожного з піків була розрахована з використанням програмного забезпечення Casa, з урахуванням коефіцієнтів, що характеризують легкість відривання електрона від атома, з яким він пов'язаний (RSF-фактор).

Середні значення вільного пробігу молекули були розраховані з використанням бази даних NIST. Розташування піків відкалібровано відповідно до піка неокисненого кремнію на рівні 99,7, як зазначено в літературі [36]. Тому всі інші піки мають свою позицію відносно до відкаліброваного піку. Відсоток кожного елементу був розрахований шляхом прийняття відсотка відкаліброваної площі кожного виду. Відкалібрована площа - це розподіл площі під піком на основі RSF-фактору та середнього вільного пробігу молекули.

Ці розрахунки дають змогу порівняти підготовленість поверхні субстратів до силанізації. Таким чином, можна визначити, який метод окиснення є більш ефективним по відношенню до інших завдяки двом критеріям:

- відсотку забруднення вуглецем;
- кількості SiO_2 відносно субоксидів. (може краще співвідношення SiO_2 та субоксидів).

Фактично, чим менше вуглецю, тим чистіша поверхня, а чим більше SiO_2 , тим більше зв'язків Si-OH. Ці зв'язки мають важливе значення для силанізації, велика кількість Si-OH зв'язків сприяє утворенню зв'язків Si-O-Si між атомами

Si зразку та силану). Кількість зв'язків Si-OH можна розрахувати за допомогою вимірювань XPS, використовуючи наступну формулу [15]:

$$\%Si - OH = \frac{A_{SiO}}{A_{Si2p}} * n_{SiO_2} * z,$$

де $\frac{A_{SiO}}{A_{Si2p}}$ - це частка площі піку SiO відносно загальної площі Si_{2p}, z - товщина SiO₂ (z = 1нм, що відповідає стандартній товщині природно окисненого оксиду), n_{SiO_2} - це молекулярна концентрація кремнезему (22 молекули/ нм³).

Таблиця 2.3 –Залежність енергії піку від ступеню окиснення

Ступінь окиснення	Енергія, eV
Si⁰ (Si)	99,7
Si¹⁺ (Si₂O)	100,58
Si²⁺ (SiO)	101,06
Si³⁺ (Si₂O₃)	102,23
Si⁴⁺ (SiO₂)	103,88

Для характеристики поверхонь після силанізації, тобто розрахунок щільності силанів, проводять ідентичний XPS-аналіз на зразках із силанами на поверхні. Субстрат, що був занурений в пентан без вмісту силану, також був взятий за еталонний зразок. З отриманих даних можна вирахувати ступінь імплантації силанів, тобто кількість силанів на одиницю площі за формулою:

$$\tau = \frac{\frac{\%C}{M_c * \%Si}}{S} * \frac{N_a}{10^{18}}$$

$$\text{де } S = \left(100 - \frac{\%C}{M_c * n_c} * M\right) * 200;$$

M_c – молярна маса вуглецю;

N_a – число Авогадро;

M – молярна маса силану;

n_c – кількість карбону в ланцюзі.

2.2.2 Інфрачервона спектроскопія FTIR-ATR

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія це метод, що широко застосовуються при дослідженні структури речовин [16]. ІЧ-спектроскопія заснована на поглинанні енергії при довжині хвилі інфрачервоного випромінювання. Енергія, що поглинається, обумовлює переходи між коливальними і обертальними рівнями молекул. Більшість коливальних переходів реалізується в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 2,5 - 25$ мкм, що в одиницях хвильових чисел становить $\nu = 1 / \lambda = 4000 - 400$ см⁻¹. Притаманні молекулі коливання можна описати в термінах розтягування - стиснення (зміна довжини зв'язку - валентні коливання), деформації (зміна кутів зв'язків - деформаційні коливання), крутильних коливань. Прояв смуг поглинання в ІЧ-спектрах і їх інтенсивність залежить від дипольного моменту і ступеню поляризації [16].

FTIR-ATR - це метод аналізу, який не руйнує зразок. Він дає змогу визначити тип і характер зв'язків, присутніх у зразку, а також дає можливість визначити їх кількість. Основою методу є взаємодія інфрачервоного випромінювання та вібраційних станів речовини. При формуванні молекул з атомів можливі декілька типів вібрації (рис. 2.5). Частота вібрації цих типів, як правило, з'являється в інфрачервоному діапазоні. Оскільки кожна смуга поглинання інфрачервоного спектра відповідає вібрації або характеристичному обертанню диполя, це робить FTIR-ATR дуже чутливим до хімічного складу матеріалів, що аналізуються [19].

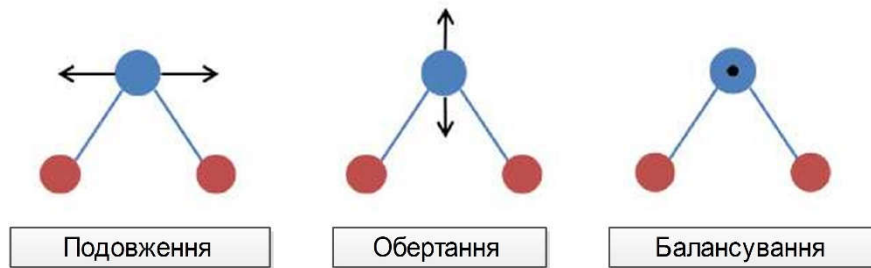


Рис.2.5. Основні типи вібрації диполя (приклад SiO₂)

Принцип аналізу полягає в тому, що через рефлекторний кристал (діамант) випромінюється промінь в ІЧ-спектрі, та направляється на матеріал, в якому відбувається послаблення чи підсилення вхідних променів в залежності від типу та структури матеріалу. Така зміна пояснюється явищем інтерференції (конструктивної чи деструктивної) і відбувається вона коли випромінювання входить в контакт зі зразком (рис. 2.6). Інфрачервоне випромінювання спрямоване до оптично щільного кристала з високим показником заломлення під певним кутом. Це внутрішнє відбиття створює згасаючу хвилю, яка виходить за межі поверхні кристала в зразок, що знаходиться у контакті з кристалом. Ця хвиля виходить за межі поверхні кристала та в зразок на кілька мікрон (0,5 мкм - 5 мкм). Тому між зразком і поверхнею кристала повинен бути хороший контакт. В області інфрачервоного спектра, в якій зразок поглинає енергію, хвиля буде ослаблена або порушена. Згасаюча енергія кожної хвилі повертається в ІЧ-промінь, який потім виходить з протилежного кінця кристала і передається на детектор в ІЧ-спектрометрі. Після цього система генерує кінцевий інфрачервоний спектр [17].

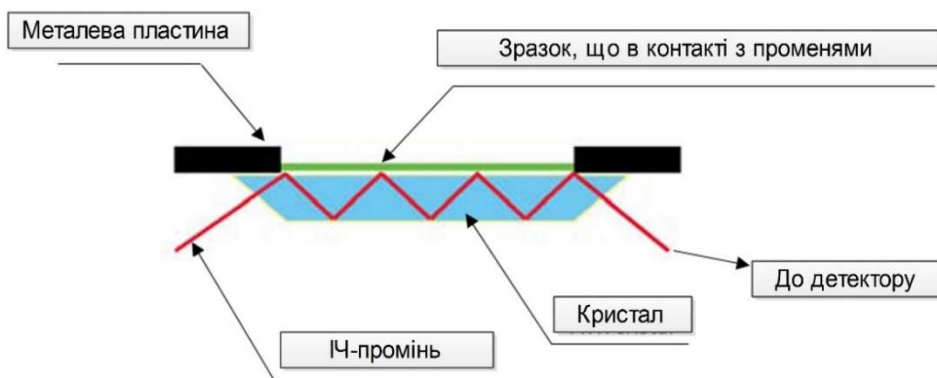


Рис.2.6. Принцип роботи системи FTIR-ATR

2.2.3 Інфрачервона спектроскопія PM-IRRAS

PM-IRRAS – метод аналізу інфрачервоної спектроскопії відбивання/абсорбції за допомогою варіації фаз. Вона дозволяє характеризувати тонкі шари покриттів на поверхні. Перевага цього методу полягає в тому, що модульне відбиття не залежить від ізотропного поглинання газу або об'ємом води, також відсутній вплив водяної пари і оксиду вуглецю.

Це методика виявлення хімічних зв'язків у тонкому шарі, що базується на оптичних явищах дифракції та відбиття. Дійсно, для кожного хімічного зв'язку є свої оптичні характеристики. Даний пристрій містить поляризатор, який розміщується на фокусній відстані від лінзи, що передує йому, фотоеластичного модулятора, зразка та оптоелектронного детектора (рис.2.7). Цей детектор перетворює світлові промені в електричний сигнал, що згодом пройде через електронний блок обробки і зможе бути інтерпретованим.

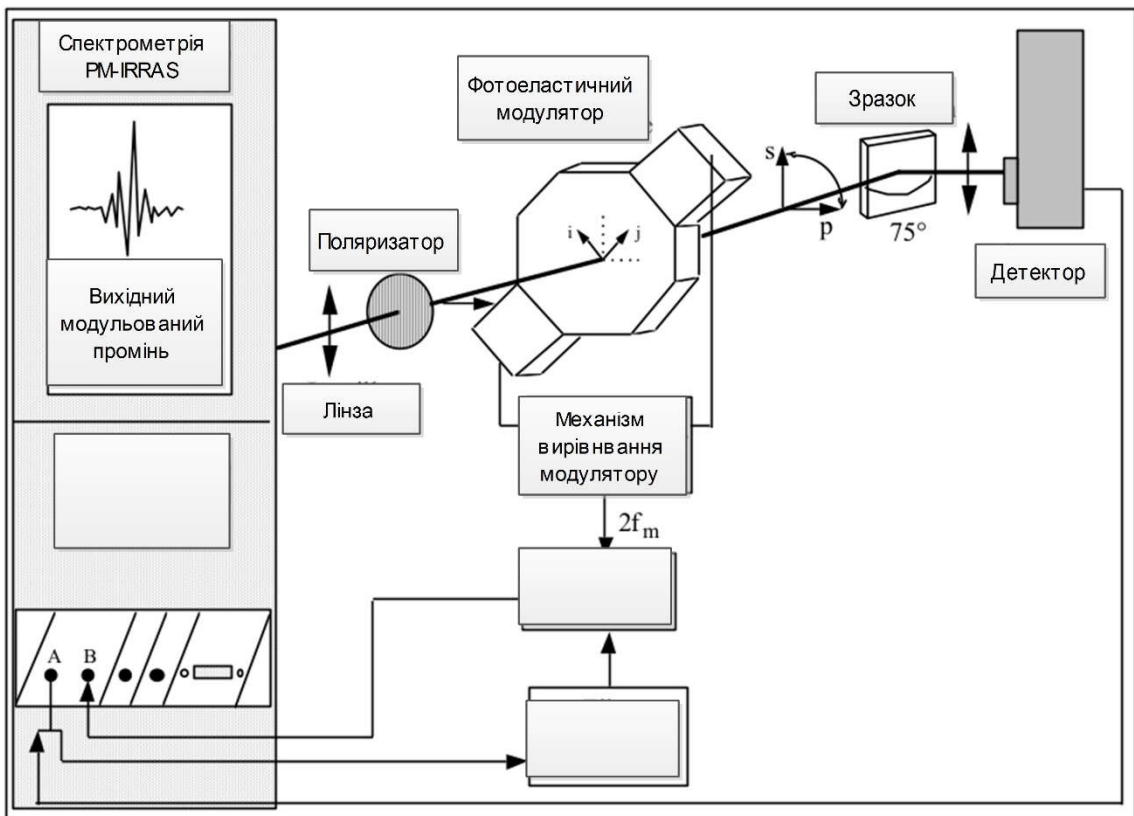


Рис. 2.7. Схема оптичної установки для поляризаційної модуляції

Рефлексивність компонентів p і s електричного поля визначається:

$$R_p = \frac{E_p}{E_i} \quad \text{та} \quad R_s = \frac{E_s}{E_i}$$

де p - паралельне поляризоване випромінювання (площина через яку проходить інфрачервоний промінь та перпендикулярне поляризоване випромінювання s , яке представляє площину зразка);

E_i - початкове електричне поле;

E_p - паралельне електричне поле;

E_s - перпендикулярне електричне поле.

Для отримання спектру PM-IRRAS не потрібен демодулятор. Все робиться за допомогою електронної обробки сигналу (фільтрації, демодуляції та математичної обробки), отриманого детектором. Достатньо мати в наявності інтерферографи:

$$R = R_p + R_s$$

та

$$\Delta R = (R_p - R_s).$$

Однак, для першого можливо проводити вимірювання безпосередньо, а для другого – необхідно експериментально визначати:

$$\Delta R * FB(\varphi),$$

де FB - функція Бесселя, яка залежить лише від кута нахилу φ фотолюстичного модулятора.

Пройшовши через перетворення Фур'є, електронна обробка дає змогу отримати криву $\frac{\Delta R * FB}{R}$ в залежності від кількості хвиль. Проте, завдання полягає в тому, щоб конфігурувати диференціальний спектр рефлексивності ($\Delta R/R$), що викликає необхідність позбутися функції Бесселя шляхом нормалізації або шляхом автоматичної чисельної компенсації, або за допомогою тесту з еталонним зразком. Як наслідок, нормалізований сигнал диференціальної

відбивної сили отримується як функція кількості хвиль, що дозволяє визначати різні хімічні зв'язки, які знаходяться на тонкому шарі.

Нижче наведено приклад результатів кожного етапу обробки цифрового сигналу, отриманого в аналізі PM-IRRAS (рис. 2.8).

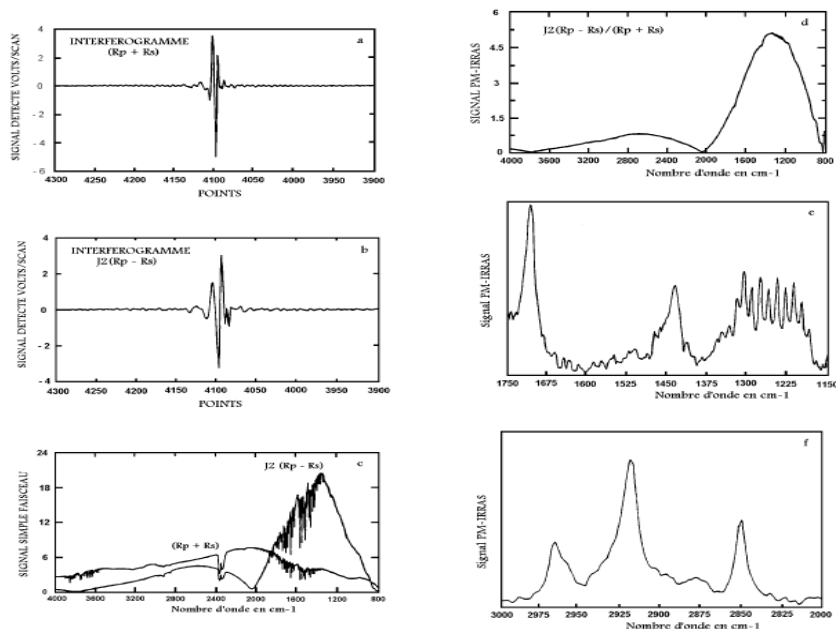


Рис. 2.8. Етапи цифрової обробки сигналу

2.2.4 Визначення точки нульового заряду поверхні (PZC)

Ізоелектрична точка (точка нульового заряду, або PZC) поверхні визначаються як рН водного розчину, в якому поверхня є електрично незарядженою. Коли рН нижчий, ніж PZC, поверхня буде позитивно заряджена, у протилежному випадку вона буде негативною.

В дослідженні використовували метод контактного кута для визначення PZC поверхонь. Цей метод полягає у вимірюванні значень кутів змочування θ_2 при різних значеннях рН, а та побудові графіку залежності значень θ або $\cos(Q)$ від рН.

В роботі розглянуто кремнієві поверхні модифіковані силанами, що мають три типи молекул: з короткими вуглецевими ланцюгами ($C_6H_{16}OSi$), з довгими вуглецевими ланцюгами ($C_{21}H_{46}OSi$) і за наявності NH_2 -груп ($C_7H_{19}NOSi$).

Очікуваним буде держання ізоелектричної точки тільки для зразку з використанням силану, що складається з короткого вуглецевого ланцюга, який закінчується групою NH₂ (C₇H₁₉NOSi), оскільки прості алкіли не володіють кислотно-основною поведінкою. За теоретичними даними, ізоелектрична точка даного типу становить 7-8.

2.2.5 Визначення поверхневої енергії

Енергія поверхонь трьох отриманих зразків була розрахована за методом Оуенса-Вендта (рис.2.9.), що дає можливість характеризувати полярність поверхні.

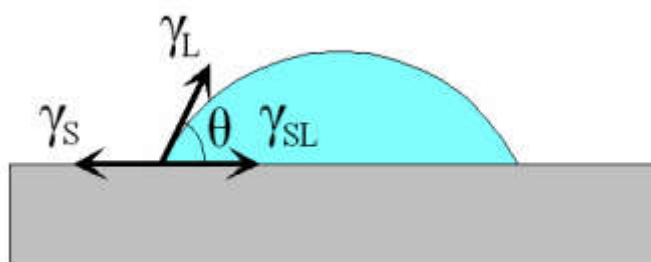


Рис 2.9. Визначення енергії поверхні методом Оуенса-Вендта

Поверхнева енергія γ_s розкладена на дві частини, перша γ_p - полярний компонент, друга - γ_d - дисперсійний компонент:

$$\gamma_s = \gamma_p + \gamma_d.$$

Ці компоненти визначаються шляхом вимірювання кута змочування з принаймні двома рідинами, дисперсійні та полярні компоненти яких відомі на одній поверхні. Трансформація Оуена відповідає розміщенню на графічних точках, абсциси та ординати, які визначені нижче:

$$x_i = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad y_i = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$$

Потім виконуємо лінійну регресію. Квадрат спрямованого коефіцієнта отриманої лінії дорівнює полярній складовій, а квадрат перехоплення - дисперсійному компоненту.

3 НЕОРГАНІЧНИЙ МАТЕРІАЛ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО НАНОПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

Основні етапи створення неорганічного матеріалу медичного призначення та його використання представлені на рис.3.1

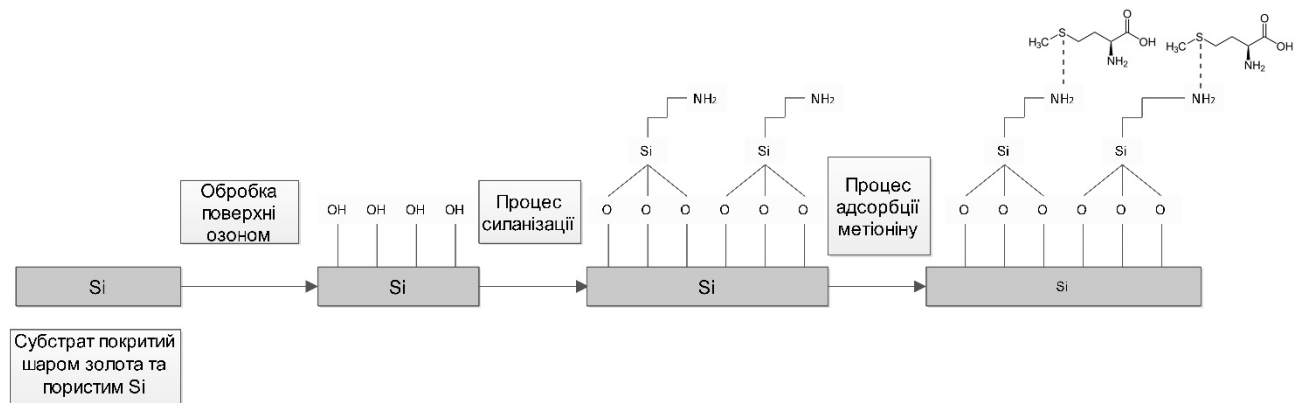


Рис.3.1. Схема створення та використання неорганічного матеріалу

3.1 Синтез поверхні нанопористого кремнію

В якості субстрату для зразків ів була вибрана кремнієва пластина, на яку для подальшої можливості проведення аналізів ІЧ-спектроскопії необхідно було нанести шар золота. Цей шар був нанесений за допомогою методу осадження E-BEAM PVD. Оскільки безпосередньо покрити шаром золота 200 нм монокристалічну кремнієву пластину практично неможливо, ми наносили титановий шар перед шаром золота, завтовшки 5 нм.

Для нанесення шару аморфного кремнію на шар золота ми використовували реактор PECVD Oxford Plasmalab 80plus (рис.3.1). Як прекурсор ми використовували газ SiH_4 . Процес осадження проводили при температурі 300 °C, з тривалістю - 200 с.



Рис.3.1. Реактор PECVD Oxford Plasmalab 80plus

3.2 Підготовка поверхні до процесу силанізації

Для того щоб успішно провести процес силанізації поверхні нанопористого силіцію необхідно очистити його поверхню від забруднень, а також окиснити поверхню для того щоб Si, який міститься у силані, міг утворити зв'язки Si-O-Si з поверхнею та закріпитись на ній. Окиснення та очищення поверхні відбувалось завдяки використанню плазми O_3 під дією УФ-випромінювання.

Щоб переконатися, що окиснення відбулося на необхідному рівні, ми визначили значення кута змочування. За результатами досліджень кут змочування для чистої кремнієвої пластини становить 55° , а для двох окиснених кремнієвих пластинок - 21° . Тобто можна зробити висновок, що процес окиснення відбувся, а як результат-окиснений на поверхні кремній гідрофільний.

3.2.1 Аналіз підготовленої поверхні кремнію за допомогою спектроскопії XPS

На рис. 3.2 представлені результати аналізу поверхні за допомогою методу XPS спектроскопії. Відзначається, що найбільш сприятливим способом окиснення є той, що виконується озоном при кімнатній температурі. За таких

умов на поверхні зразку вуглецю залишилось більше, ніж для зразку при обробці при 200 °С, однак кількість зв'язків Si-OH вища (приблизно 1,8 з'єднань на квадратний нанометр, це більше ніж в середньому). Проте, через технічні обмеження ми використовували опромінення ультрафіолетовим озоном при температурі 200 °С.

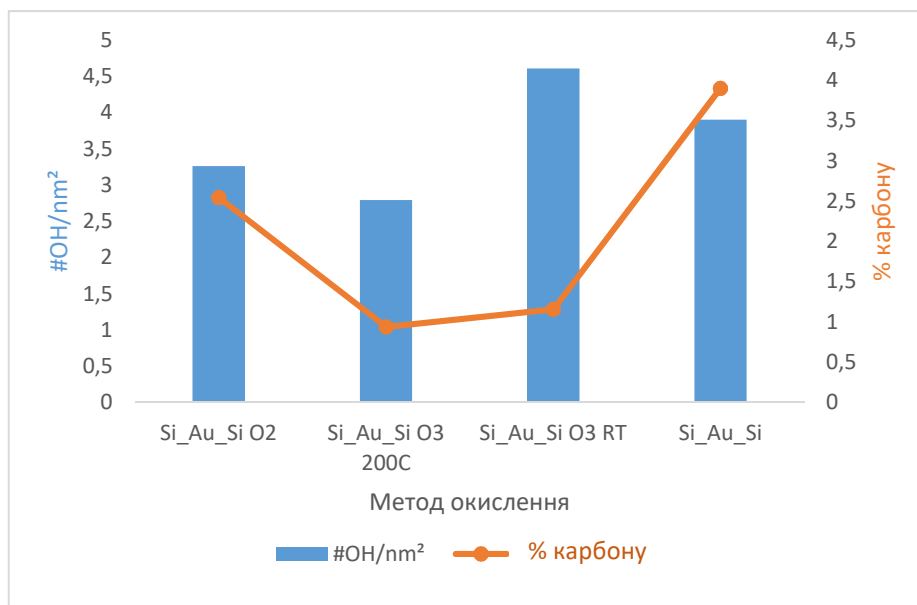


Рис. 3.2. Порівняння методів окислення

На рис 3.3 представлено аналіз складу поверхні кожної пластини. Після того, як були виконані розрахунки, в залежності від кількості кожного оксиду, можливо перевірити чи виправдовує очікування кількість кисню (тобто чи процентний вміст кисню віднятий від піку O1s відповідає частці кисню, що був віднятий від піків субоксидів силіцію. Ідеальний збіг означав би, що субоксиди присутні в стехіометричних співвідношеннях. Розрахунок для трьох окиснених зразків дає частку кисню на 6% вищу значення, виведеного з піку O1s. Однак у випадку Si_Au_Si ця величина на 15% більша. Аналіз спектру XPS також показує, що компонент Si2p, зв'язаний з SiO₂, наявний за 103,7 eV (для Si_Au_Si) замість 104 eV (що є очікуваною енергією для SiO₂ і яка була виявлена в зразках окиснених озоном або плазмою O₂). Отже, можна вважати, що обробка плазмою O₂ та O₃ покращує якість процесу окиснення поверхні SiO₂.

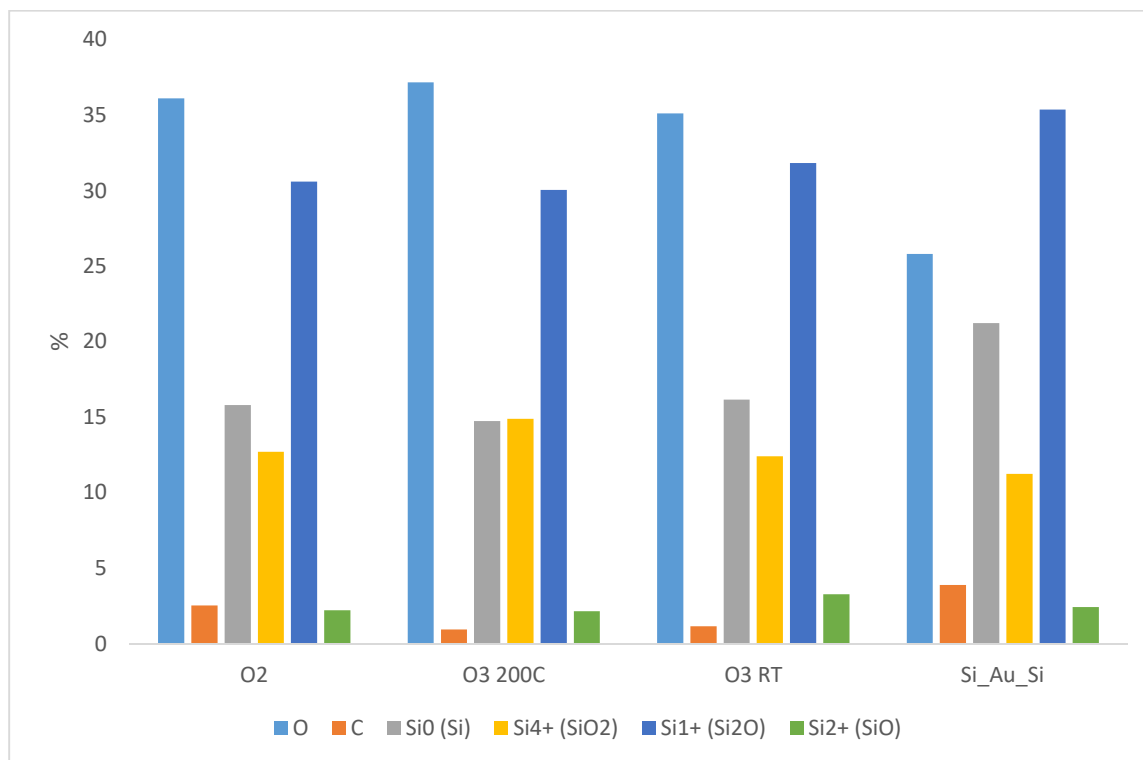


Рис. 3.3. Аналіз окиснення поверхонь

3.2.2 Аналіз підготовленої поверхні кремнію за допомогою спектроскопії PM-IRRAS

За методикою PM-IRRAS проведено дослідження зразків з різними субстратами: Si-Au-Si-O₃, Si-Au-Si-O₂ і Si-Au-Si. Еталонною кривою, що була використана для оцінки даних проведеного аналізу, слугувала крива знята для зразка очищеного лише пентаном.

Аналіз за методикою PM-IRRAS дозволяє вилучати дані у форматі тексту CSV (*.CSV), що потім дає змогу їх обробляти в електронних таблицях програми Excel. На рис. 3.4 приведено результати досліджень поверхонь всіх зразків методом спектроскопії за методикою PM-IRRAS. Отримані криві були нормалізовані відносно піку, що відповідає зв'язку Si-O-Si, що дозволило отримати відносні інтенсивності інших піків.

Оскільки відсутній загальний довідковий каталог зі значеннями інтенсивностей всіх хімічних зв'язків, було використано результати наукових статей [18].

Проаналізувавши отримані спектри, помічено, що зразок Si_Au_Si має пік Si-O-Si для певного числа хвиль при 1198 см^{-1} , тоді як для зразків Si_Au_Si_O₂ та Si_Au_Si_O₂ є певний діапазон значень, що відповідає цьому зв'язку, до того ж цей діапазон для зразка Si_Au_Si_O₃ є найбільшим. Також, можна додати, що при аналізі даних спектрів піки, що відповідають карбону не були виявлені, а піки зв'язків OH або відсутні, або виявлені в незначній кількості.

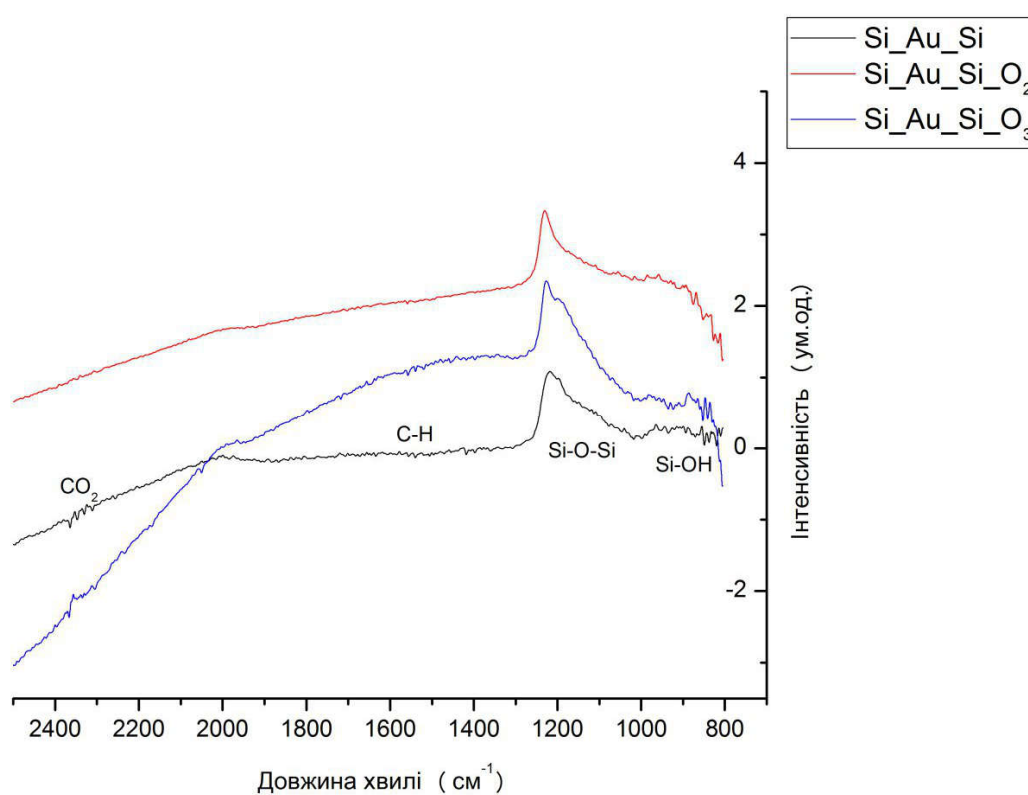


Рис.3.4. Результати дослідження поверхні за допомогою PM-IRRAS після окиснення

3.2.3 Аналіз підготовленої поверхні кремнію за допомогою спектроскопії FTIR-ATR

Синтезовані зразки: Si_Au_Si; Si_Au_Si_O₂; Si_Au_Si_O₃, що були досліджені за методикою PM-IRRAS, були також проаналізовані за допомогою методики FTIR-ATR. В результаті дослідження отримані дані, у вигляді графічних залежностей, що наведені на рис. 3.5.

На цьому графіку еталонною кривою порівняння була обрана крива, що відповідає зразку Si_Au_Si. Вона показує поверхню початкового зразку, а інші дві представляють поверхневі характеристики зразка після очищення плазмою O₂ (Si_Au_Si_O₂) та після очищення плазмою O₃ (Si_Au_Si_O₃).

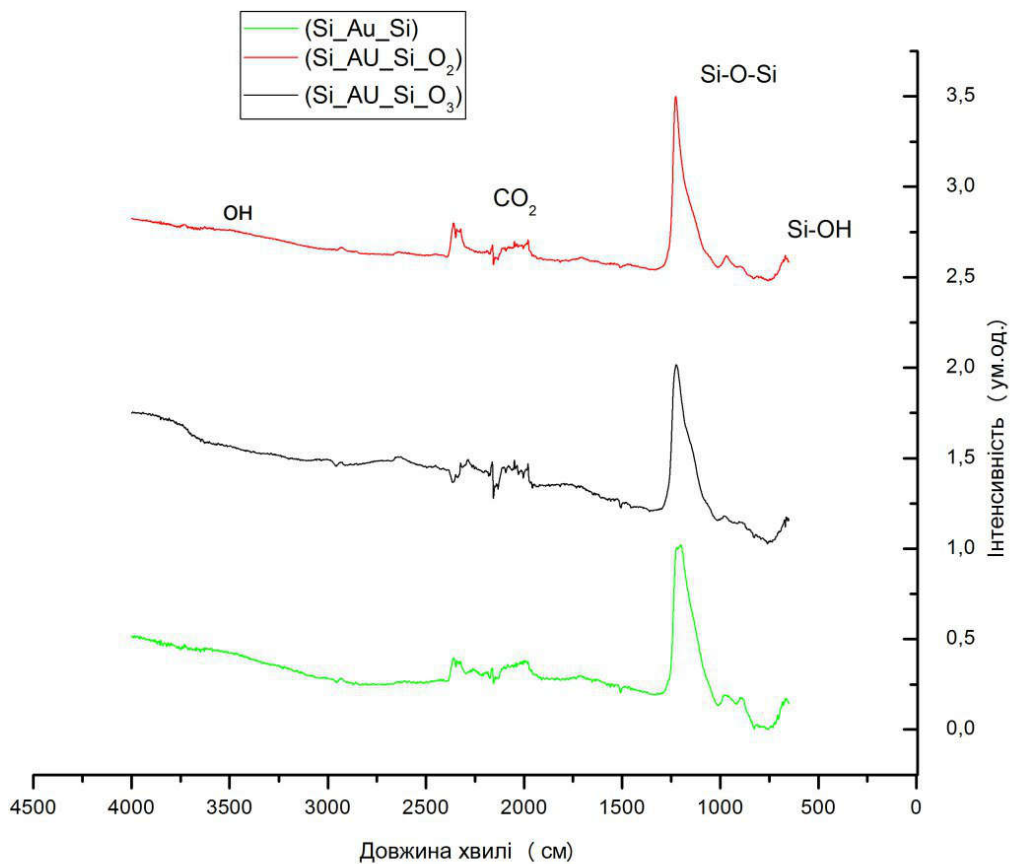


Рис. 3.5. Результати аналізу поверхні за методом FTIR-ATR до силанізації

Вивчаючи різні бібліографічні дані та аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що під час аналізу за методикою FTIR-ATR були виявлені наступні зв'язки:

- Si-OH (945 cm^{-1}) [18];
- Si-O-Si ($1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) [19];
- CO₂ ($2250 - 2340 \text{ cm}^{-1}$) [18];
- OH ($3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$) [20].

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що функціональні групи Si-OH присутні на поверхнях всіх зразків до та після обробки. Зв'язок Si-O-Si був виявлений в певному діапазоні, що є наслідком різних типів молекулярних коливань. З графіків також видно, що зв'язок CO₂ присутній на поверхні всіх зразків, оскільки він адсорбується фізично на поверхні. В той час, як OH-зв'язки не фіксувались при аналізі PM-IRRAS, їх було детектовано за допомогою в FTIR-ATR.

Таким чином, можна зробити наступні висновки. Відповідно до XPS досліджень, обробка озоном є найбільш ефективною для окиснення поверхні Si_Au_Si при одночасному видаленні максимальної кількості забруднення. Таким способом можливо прищепити три OH- функціональні групи на 1 nm^2 поверхні, що відповідає даним досліджень авторів [14]. Визначення FTIR-ATR та PM-IRRAS підтверджують відсутність вуглецю та наявність OH- зв'язків на поверхні зразків, але вони є не достатньо чутливими, щоб висвітлити характерні відмінності між зразками. Як видно з дослідження, визначення за методикою PM-IRRAS дає менше інформації, ніж за методикою FTIR-ATR (оскільки, зв'язки Si-OH видимі тільки в дослідженнях FTIR-ATR).

3.3 ПРОЦЕС СИЛАНІЗАЦІЇ

Процес прищеплення силанів відбувався у спеціально зібраній установці за методикою, що описана у розділі 2.1.4 «Силанізація субстрату Si/Au/Si».

3.3.1 Аналіз силанізованої поверхні за допомогою спектроскопії XPS

На рис. 3.6 показано результат розрахунку кількості прищепленого силану на 1 nm^2 , виходячи з даних отриманих з XPS методу. Силани, що мають короткий ланцюг і закінчуються функціональними групами $-\text{CH}_3$ та $-\text{NH}_2$, мають достатній ступінь прищеплення (приблизно 2,5 молекули силану на 1 nm^2).

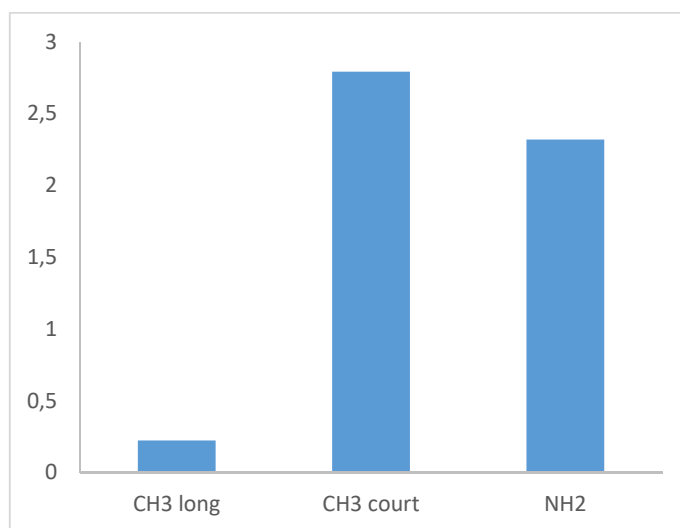


Рис. 3.6. Чисельна щільність прищеплення силану на nm^2

У порівнянні з кількістю зв'язків Si-OH після окиснення плазмою O_3 (значення, наведене у попередньому пункті: $3 \text{ OH} / \text{nm}^2$), зазначено, що майже всі зв'язки Si-OH замінені зв'язками Si-O-Si. З іншого боку, силан, який довгий ланцюг і закінчується групою $-\text{CH}_3$, має набагато нижчу щільність прищеплення ($0,2$ силана на 1 nm^2). Це може бути пов'язано з тим, що силани з довгими вуглецевими ланцюгами лежать на поверхні, тим самим екрануючи доступ до зв'язків Si-OH і обмежуючи можливість прищеплення.

На рис.3.7 показано склад кожної з поверхонь досліджуваних зразків, який розраховано за даними XPS. По-перше, зазначено, що пластинка, змочена в

розчині, що містить лише пентан, має лише сліди вуглецю, а на інших пластинах виявлені вуглеводи. Це свідчить про те, що силани були прищеплені на поверхні. Отже, можна зробити висновок, що вуглеводи пентану не прищеплюються на поверхні і не заважають процесам силанізації.

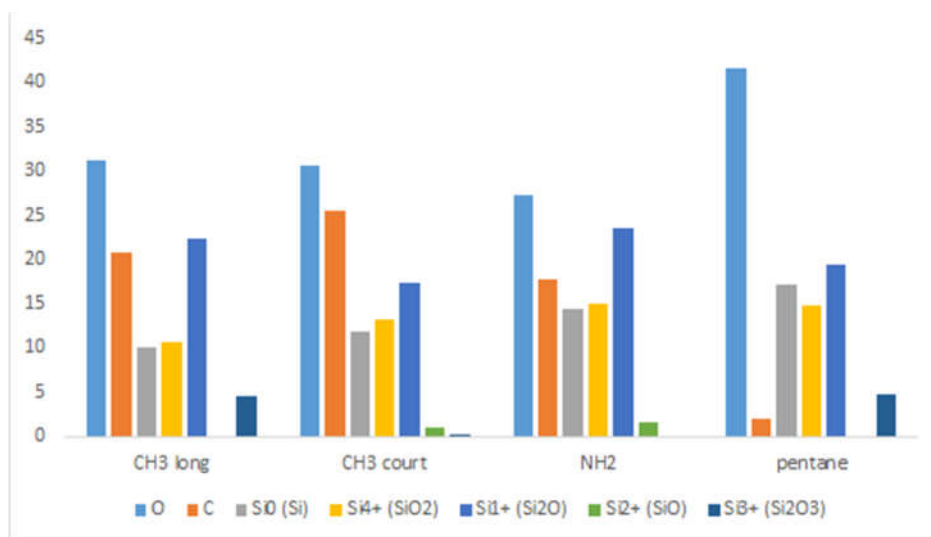


Рис.3.7. Аналіз процесу силанізації

На спектрі піків вуглецю для зразків з довгим ланцюгом $-CH_3$ (рис.3.8) спостерігаються два піки: один пов'язаний із забрудненням пластини (289 eV), а інший - з вуглеводами вуглецевого ланцюга силану (286 eV).

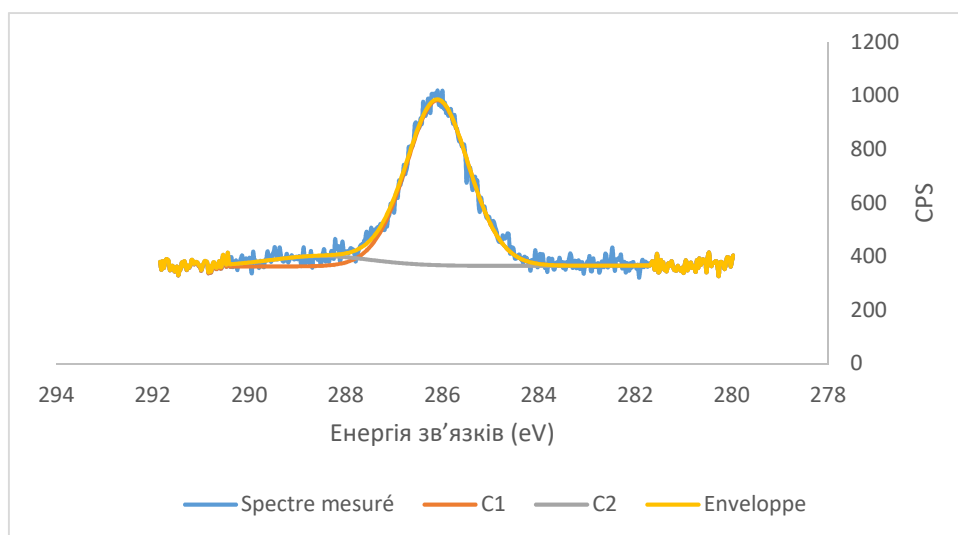


Рис.3.8. Спектр XPS: довгий ланцюг CH_3 - пік вуглецевого ланцюгу

Насправді, пік навколо 289 eV має дуже малу площу і становить частку, подібну до тої, що спостерігається до приєднання силанів (рис.3.9). Однак, зміна цього піку з 286 eV (до силанізації) до 289 eV (після силанізації) залишається помітною.

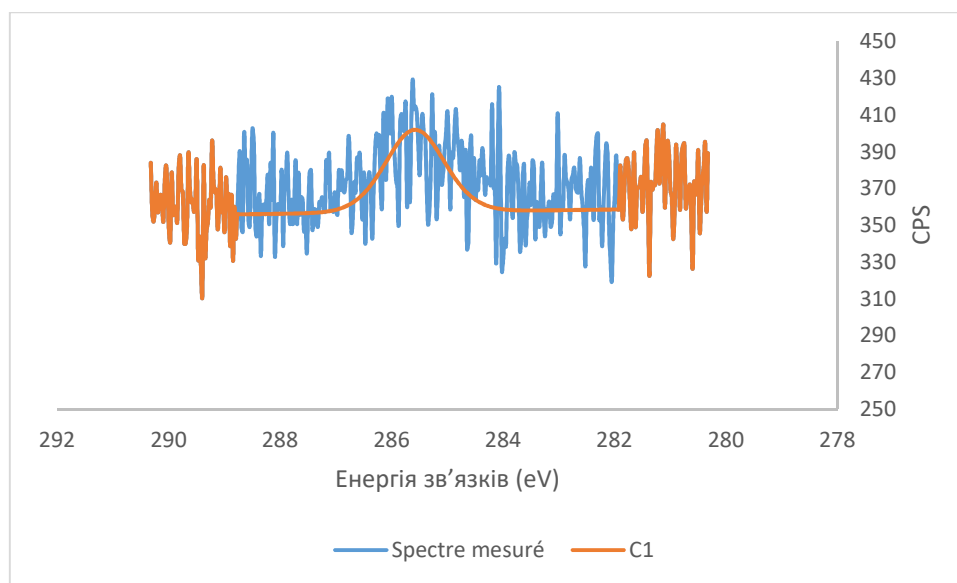


Рис.3.9. Спектр XPS після обробки поверхні плазмою O_3 – пік вуглецевого ланцюга

Крім того, слід зазначити, що проаналізовано кількість вуглецю для кожного зі зразків (рис.3.5). Довгий ланцюг $-CH_3$ дає стільки ж вуглецю як і короткий ланцюг $-CH_3$, і ланцюг $-NH_2$, тому логічно, що було виявлено нижчу швидкість прищеплення. Довгий ланцюг $-CH_3$ складається з вуглецю кількістю в чотири рази більшою, ніж короткий ланцюг $-CH_3$ або ланцюг $-NH_2$, тому розрив менший, ніж різниця швидкості прищеплення (приблизно в 10 разів), тоді як загальна кількість вуглецю приблизно така сама, отже, різниця в довжині ланцюга не пояснює все. Можливо, що необхідно брати до уваги середню довжину вільного пробігу молекул в силані, а не тільки в SiO_2 , щоб мати більш точні результати.

Проведено порівняння кількості кисню визначеного емпірично і розрахованого теоретично, яка б відповідала кількості оксидів. Спостерігається ще один зсув піку, що становить близько 6%, за винятком зразку пластини з функціональною групою $-NH_2$ в ланцюзі для якого відхилення становить близько 15%. Що стосується зразка пластини Si_Au_Si, то пік, зв'язаний з SiO_2 у спектрі XPS, спостерігається з енергією, яка є апріорі надто низькою, як це можна побачити на рис.3.10 (103,6 eV).

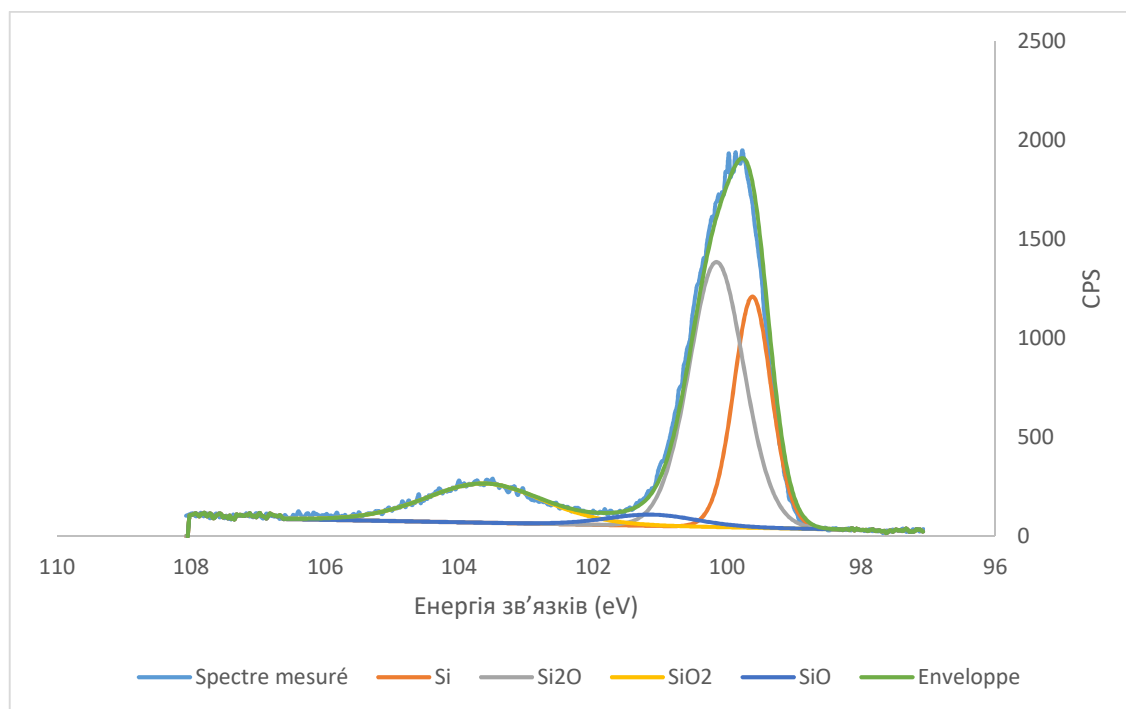


Рис. 3.10. Спектр XPS для зразку Si_Au_Si - пік Si $2p$

Отже, можна зробити висновок, що цей пік не просто відповідає SiO_2 , а він є відображенням суміші SiO_2 та іншого оксиду. Можна відзначити, що поява піку вище 102eV (рис.3.11), відповідає Si_2O_3 , як представлено в літературі [36]. Цей пік в 4 рази більший при силанізації за допомогою силанів з довгими ланцюгами $-CH_3$, ніж при силанізації двома іншими силанами.

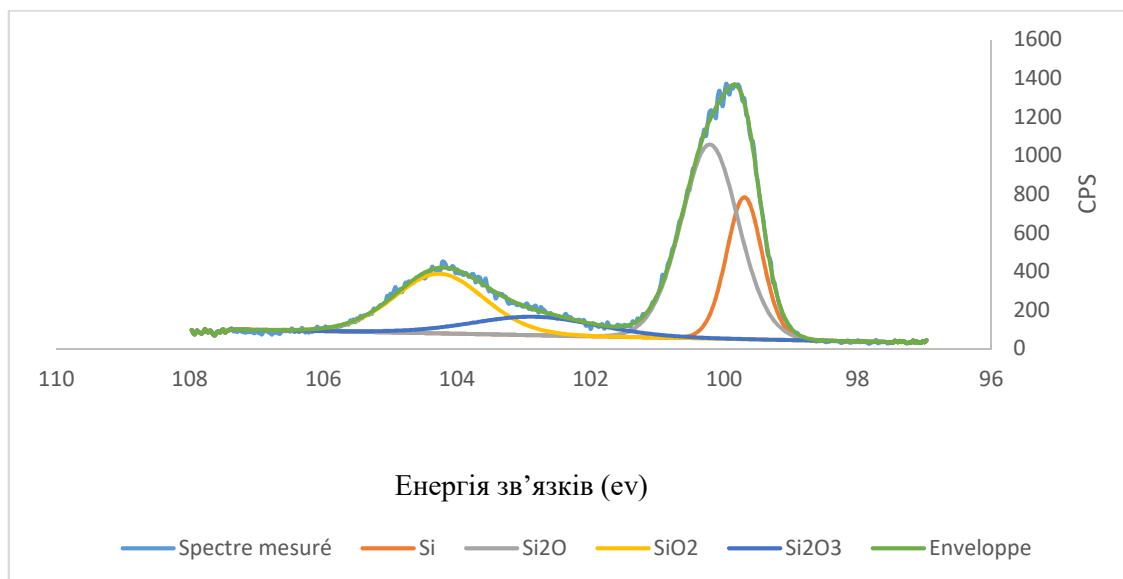


Рис.3.11. Спектр XPS для зразку силанізованого довгим ланцюгом CH_3 – пік $\text{Si}2p$

3.3.2 Аналіз силанізованої поверхні за допомогою спектроскопії PM-IRRAS

Силанізацію проводили на зразку Si_Au_Si_O_3 , з трьома різними закінченнями, а саме ланцюгом з $-\text{NH}_2$, ланцюгами CH_3 -короткого і CH_3 -довгого. Як еталон було використано зразок Si_Au_Si , промитий пентаном (без силану).

За допомогою методу дослідження PM-IRRAS вдалося виявити зв'язок CH при 1300 cm^{-1} на зразку Si_Au_Si_CH_3 довгого ланцюга, зв'язок Si-OH на зразку $\text{Si_Au_Si_O}_3\text{-NH}_2$ та $\text{Si_Au_Si_O}_3\text{-CH}_3$ короткого виявлено при 920 cm^{-1} , а також для трьох кривих детектовано діапазон значень піку Si-O-Si [1100 cm^{-1} , 1230 cm^{-1}] (рис. 3.12).

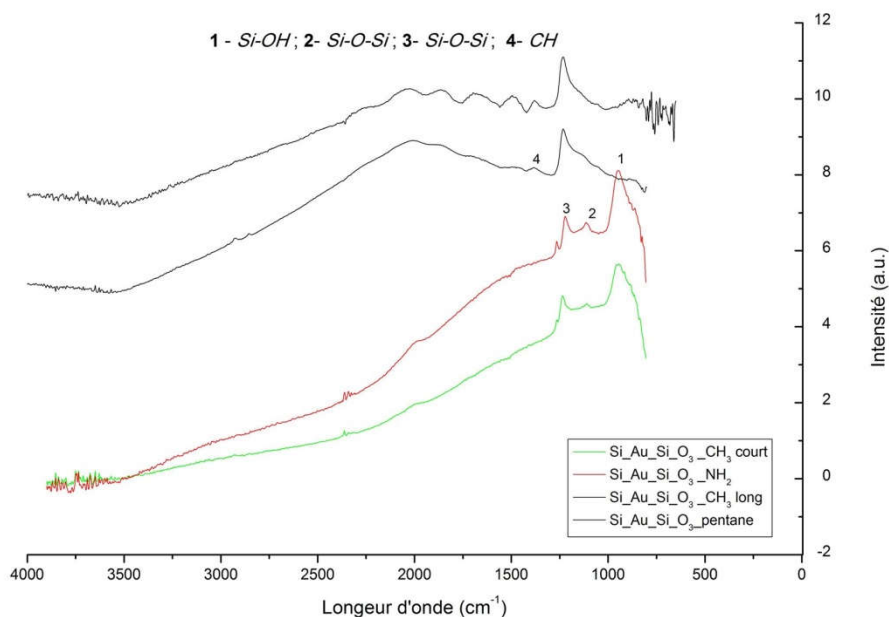


Рис. 3.12. Результат аналізу за методикою PM-IRRAS після силанізації (нормалізація за інтенсивністю піку Si-O-Si)

Зв'язок Si-CH₃ виявлено на зразку Si_Au_Si_O₃_NH₂ та Si_Au_Si_O₃_CH₃ довгого. На жаль, немає математичної формули визначення швидкості прищеплення силанів для аналізів за методикою PM-IRRAS.

3.3.3 Аналіз силанізованої поверхні за допомогою спектроскопії FTIR-ATR

Основний аналіз проводився для зразків Si_Au_Si_NH₂, Si_Au_Si_CH₃ довгого та Si_Au_Si_CH₃ короткого. Si-Au-Si субстрат було взято як еталонний зразок, а також за еталонні дані було взято дані аналізу вихідного зразка, промитого пентаном, для того, щоб можна було переконатися, що на поверхні знаходяться саме силани, які необхідно виявити, а не молекули пентану. Отримані результати представлені на рис. 3.13.

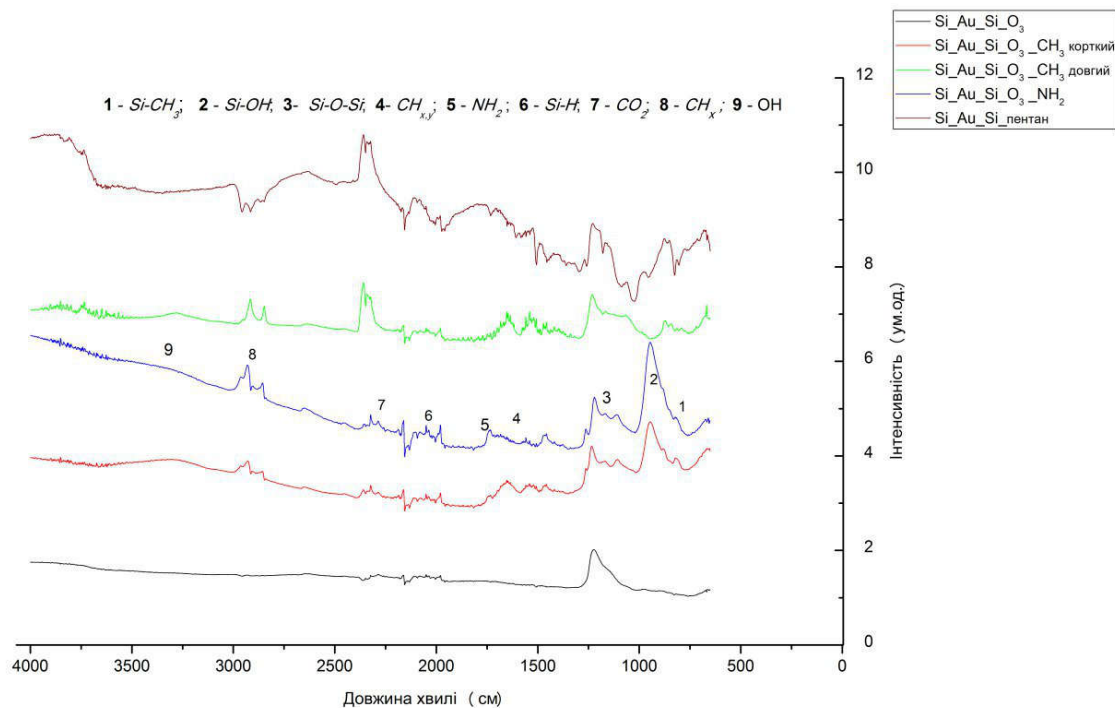


Рис. 3.13. Результати аналізу за методикою FTIR-ATR після силанізації (криві нормалізовані відносно інтенсивності піку Si-O-Si).

В результаті аналізу були виявлені наступні зв'язки:

- Si-CH₃ (1100 cm⁻¹)[18];
- Si-OH (945 cm⁻¹) [18];
- Si-O-Si (1050 - 1200 cm⁻¹) [18, 21];
- CH_{x,y} (1200) [18, 21];
- NH₂ [18];
- Si-H (1970 – 2010 cm⁻¹) [20];
- CO₂ (2340 cm⁻¹) [19];
- CH_x (2700-3200 cm⁻¹) [18, 21];
- OH (3200-3700cm⁻¹) [21].

По-перше, можна зробити висновок, що пентан як розчинник не впливає на процес силанізації, і в усіх трьох випадках він був проведений успішно. Оскільки на трьох кривих після силанізації спостерігається зв'язок CH_x , і що цей зв'язок не з'являється на поверхні, яка була промита пентаном, можна стверджувати, що силанізація відбулася. Можна також припустити, що коли силанові ланцюги довгі, вони вирівнюються і покривають поверхню, при цьому екрануючи (блокуючи) її. Про це свідчить відсутність піку Si-OH на кривій, що відповідає зразку Si_Au_Si_CH₃ довгого. Крім того, пік Si-OH показує нам, що поверхня добре окиснена, згідно з еталонним зразком.

Оскільки ланцюги NH₂ та CH₃ короткий ланцюг мають майже однакову довжину, з графіка видно подібну поведінку кривих (Si_Au_Si_NH₂ та Si_Au_Si_CH₃ короткого). Є лише одна невелика різниця, це пік -NH₂. На цій підставі можна стверджувати, що довжина силанового ланцюга впливає на стан поверхні.

Зв'язки Si-O-Si та Si-H виявляються в певному діапазоні даних, що може бути викликано широким діапазоном коливань і шумів.

Порівнюючи дані, отримані методом досліджень FTIR-ATR з даними РМ-IRRAS, було знайдено ті ж піки, що спостерігаються на спектрі РМ-IRRAS, але з іншого боку, вимірювання FTIR-ATR показує пік 8 (CH_x), який не з'являється в РМ-IRRAS. Саме цей пік підтверджує успішну силанізацію.

Також було проведено порівняння отриманих спектрів зі спектрами до силанізації. Після силанізації спостерігається пік Si-OH на зразках із функціональною групою NH₂ та короткими CH₃. З іншого боку, ці піки не були детектовані на зразках із довгими ланцюгами CH₃. Ці результати узгоджуються з результатами XPS (рис. 3.10), які не показують SiO-компонент на CH₃-довгому. XPS показує, що до силанізації більше SiO, ніж після, тоді як РМ-IRRAS показує більші Si-OH піки після силанізації. Це пояснюється тим, що інтенсивність піків FTIR-ATR не обов'язково корелюється з кількістю наявних зв'язків (наприклад, колективне явище вібрації). Не спостерігається зв'язок Si-CH₃ при довгому

ланцюзі CH_3 , тоді як цей зв'язок з'являється на коротких CH_3 та на NH_2 . Даний висновок підтверджують результати досліджень XPS: більша силанова щільність прискорення на коротких ланцюгах CH_3 та на NH_2 , ніж на довгих ланцюгах CH_3 . PM-IRRAS може виявити силани з щільністю 2 молекули на 1 nm^2 , але не з щільністю 0,2 молекули на 1 nm^2 .

3.3.4 Точка нульового заряду силанізованих поверхонь

Для визначення точки нульового заряду було виміряно значення кута змочування при використанні рідин, із різним значенням рН. Результати дослідів показані на рис.3.14-3.16. Дослід проводився для трьох різних поверхонь:

- Поверхня модифікована силаном з NH_2 -групою
- Поверхня модифікована «коротким» силаном з CH_3 -групою
- Поверхня модифікована «довгим» силаном з CH_3 -групою

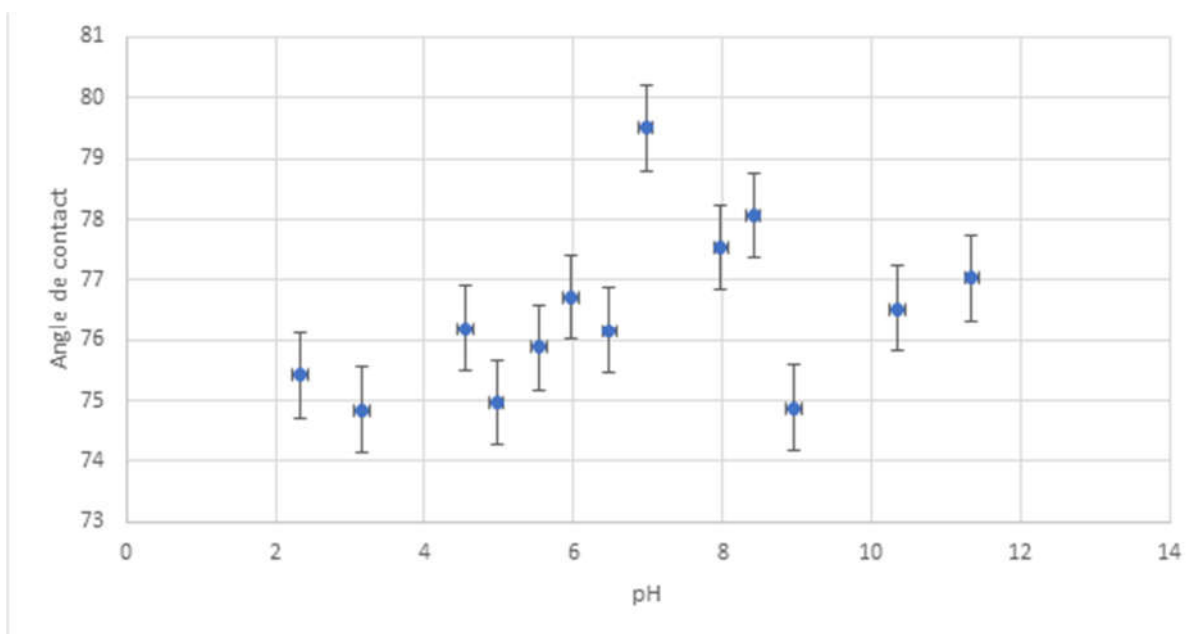


Рис. 3.14. Залежність значень кута змочування від рН при модифікації поверхні силаном з NH_2

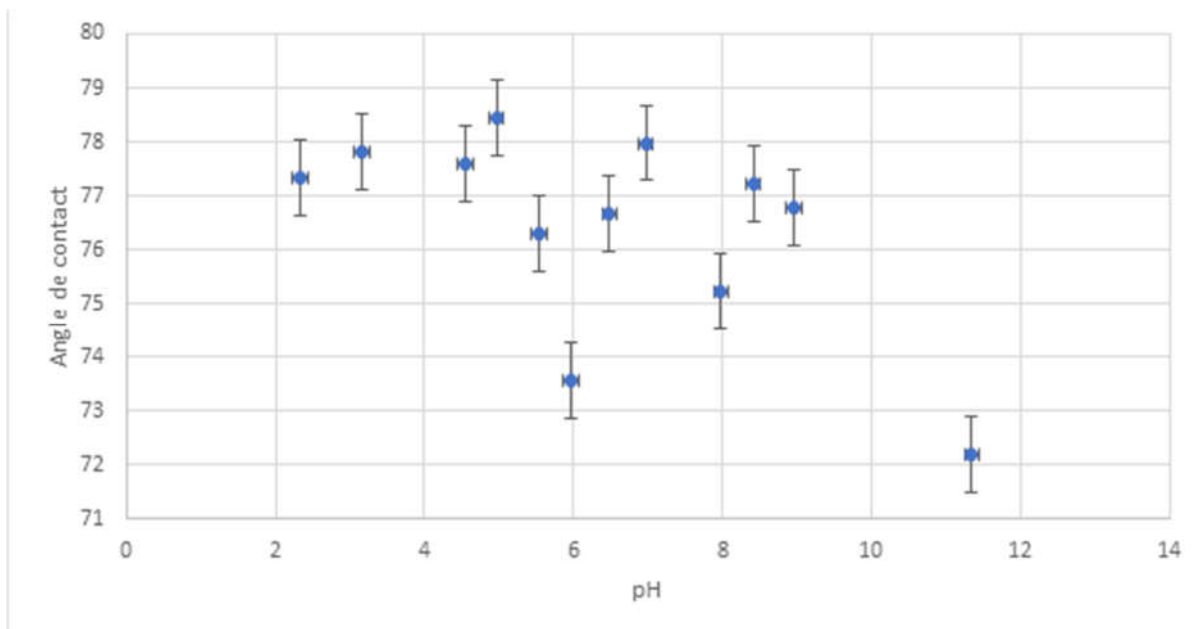


Рис. 3.15. Залежність значень кута змочування від рН при модифікації поверхні коротким силаном з CH_3

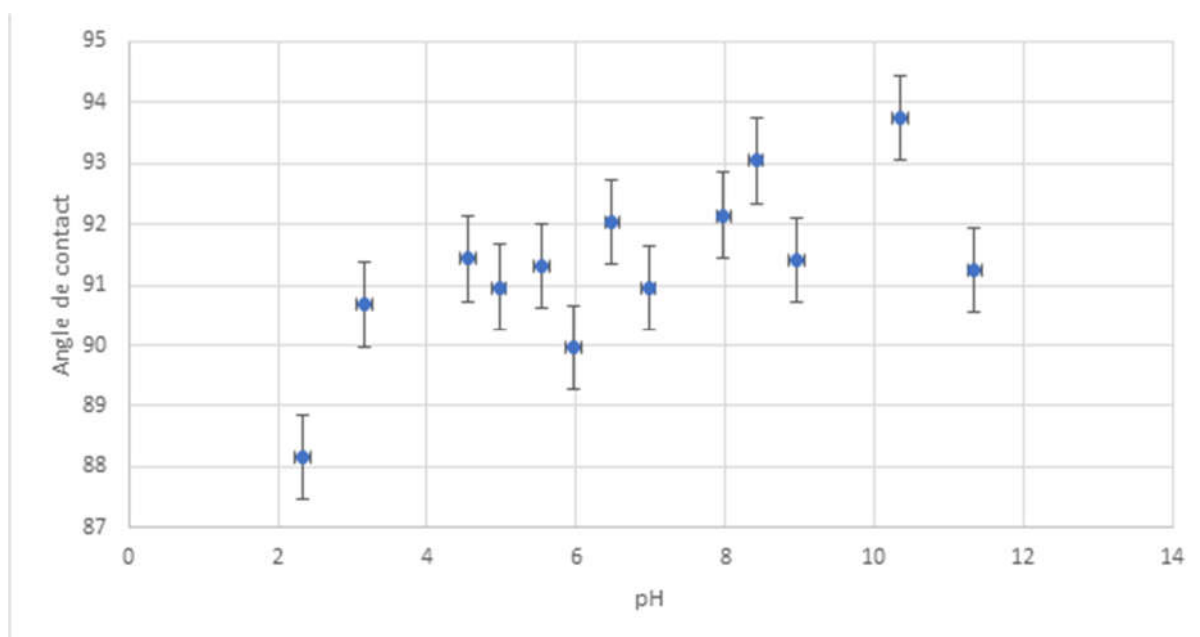


Рис. 3.16. Залежність значень кута змочування від рН при модифікації поверхні довгим силаном з CH_3

На попередніх кривих, на жаль, не має можливості зробити висновок про значення ізоелектричних точок досліджуваних поверхонь.

Результати були такими:

- Для функціоналізованої поверхні ланцюга з NH_2 - псевдопарабола, що представляє максимум для значення рН біля 7.
- Для поверхонь, функціоналізованих алкіл-ланцюгами, дві лінії рівняння у є константою, оскільки два типи молекул, що використовуються, не мають кислотно-основної поведінки. Однак, виявлено, що функціоналізована поверхня з довгим вуглецевим ланцюгом є більш гідрофобною, ніж дві інші, так як кути, що спостерігаються, значно перевищують 90° .

Ці результати можна пояснити так: по-перше, вимірювання кута змочування має здійснюватися в контрольованій атмосфері, що не було реалізовано під час нашого дослідження у зв'язку з відсутністю спеціального обладнання. Крім того, також можна уявити, що використані буфери забруднили нашу поверхню і, таким чином, змінили наступні результати.

Оскільки не можливо робити висновок безпосередньо, виходячи з експериментів, прийmemo як значення ізоелектричної точки функціоналізованої поверхні NH_2 значення рН, для якого кут був максимальним, так що точка нульового заряду рівна 7. Це значення узгоджується з тим, що спостерігається в науковій літературі. Також можна зробити висновок, що на двох інших поверхнях немає ізоелектричних точок.

3.3.5 Розрахунок енергії поверхні

Енергії поверхонь Si_Au_Si_NH_2 , Si_Au_Si_CH_3 короткий та Si_Au_Si_CH_3 довгий визначали з використанням води та етиленгліколю, як випробувальних рідин. Енергії цих двох сполук наведено в таблиці нижче:

Таблиця 3.1-Значення поверхневої енергії для розчинників

Енергія поверхня-рідина (мН/м)	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Вода	72,8	21,8	51
Етиленгліколь	48,3	29,3	19

Таблиця 3.2-Значення розрахованої поверхневої енергії для отриманих матеріалів

Поверхня	γ	γ^d	γ^p
CH ₃ короткий	26,06	13,02	13,04
CH ₃ довгий	25,99	22,23	3,76
NH ₂	28,36	9,80	18,56

Поверхні всіх отриманих зразків мають дуже подібну поверхневу енергію, проте розподіл полярних та дисперсних компонентів відрізняється. Наприклад, у випадку функціоналізованих поверхонь з довгим ланцюгом CH₃, полярний компонент дуже слабкий у порівнянні з дисперсійним компонентом, що може пояснити, чому ця поверхня набагато більш гідрофобна, ніж функціоналізована поверхня коротким CH₃, що має однакові полярні і дисперсні компоненти.

3.3.6 Перевірка щільності силанів на поверхні за методом колориметричного аналізу

Було визначено кількість силанів, функціоналізованих аміногрупою, що закріпились на поверхні кремнієвої пластини з використанням методу Кумасі-синій (рис 3.17).

Для цього готуються три розчини. Перша рідина (S1) - кислотний розчин, що містить 10 мл метанолу, 5 мл оцтової кислоти та 85 мл води. Друга (S2) готується розчиненням 5 мг синього кумасі в 5 мл метанолу, 2,5 мл оцтової кислоти, а потім додається вода до отримання 50 мл розчину. Третій розчин (S3), складається з 1 мл 30% аміаку, 15 мл метанолу та 14 мл води.

Протокол виконання дослідів має такий вигляд:

Поверхню кремнію, функціоналізовану аміновими групами, занурюють в S1 протягом 10 хвилин, щоб протонувати аміни. Потім, він занурюється в S2 на 15 хвилин, щоб закріпити молекулу Кумасі синього на кожен протонізований

амін. Після витримки у 10 мл розчину S1, а потім після промивання у 10 мл дистильованої води, молекули Кумассі синього відновлюються, під час занурення зразку у розчин S3. Наприкінці субстрати аналізують колориметрично. Враховуючи, що кожна амінова група на початковій поверхні реагує з блакитною молекулою і що всі сині молекули були вивільнені в розчин S3, кількість молекул Кумассі синього та силану буде ідентичною. Розділяючи поверхню пластини, безпосередньо звертаємося до щільності силанів, зафіксованих під час силанізації кремнію. Контрольна пластинка - несиланізована кремнієва пластинка.

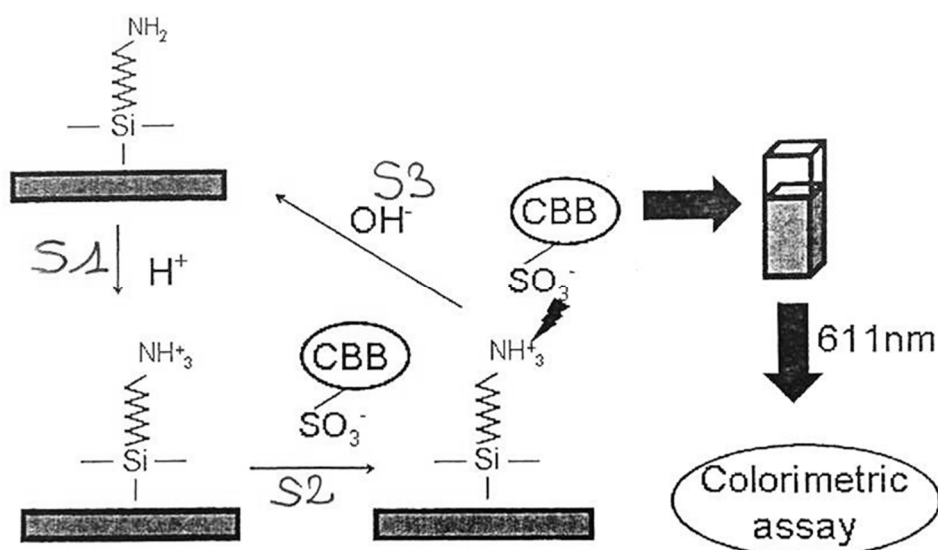


Рис. 3.17. Послідовність виконання дій для визначення щільності фіксації силанів

Поглинання вимірювали при 611 нм. Молярний коефіцієнт поглинання Кумассі синього при цій довжині хвилі становить 87893 л/моль·см.

Розчин порівняння - дистильована вода. Визначені значення поглинання (адсорбції) представлені в таблиці нижче:

Таблиця 3.3-Отримані значення поглинання

Еталонна поверхня	0,00104
Функціонізована поверхня	0,00378

Таблиця 3.4-Щільність силанів, зафіксованих на 1 нм²:

Еталонна поверхня	0.64
Функціонізована поверхня	2.31

В першу чергу було визначено, що взаємодія між Кумассі синього та аміногрупою силанів не є абсолютно специфічною. Також результати, що отримані за методом Кумассі блакитного, мають такий самий порядок, як і результати, отримані при XPS-спектроскопії. Це змушує зробити висновок, що силани були правильно закріплені на зразках.

Визначення XPS та FTIR-ATR показують наявність силанів (довгий ланцюг CH₃, короткий CH₃ або NH₂) на поверхнях Si-Au-Si, оброблених плазмою O₃. Щільність прищеплення коротких CH₃ та NH₂ подібна і дорівнює 2-3 молекулам на 1нм². Ця щільність трансплантата також відповідає щільності OH зв'язків на поверхні перед силанізацією. Хоча довжина трансплантата силану з довгим ланцюгом CH₃ становить 0,2 молекули на 1нм². Три типи функціоналізованих поверхонь мають різні характеристики, наведені в таблиці нижче:

Таблиця 3.5 – Характеристики поверхонь отриманих зразків

	Кут змочування водою (°)	Точка нульового заряду (pH)	Полярна складова поверхневого натягу (мН/м)	Дисперсна складова поверхневого натягу (мН/м)
CH ₃ довгий	91	-	3,76	22,23
CH ₃ короткий	70	-	13,02	12,04
NH ₂	77	~7	9,80	18,56

4 СОРБЦІЯ МЕТІОНІНУ НА МОДИФІКОВАНІЙ ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ

Оскільки в даній роботі розробляється і вивчається неорганічний матеріал медичного призначення на основі нанопористого кремнію з метою медичного призначення, рівень успішності створення неорганічного матеріалу, а також його фізико-хімічні та селективні здатності вивчаються на дослідженнях адсорбції метіоніну.

Метіонін - це аліфатична сірковмісна амінокислота (рис. 4.1), яка міститься в організмі людини в невеликій кількості. Вона є одним з примітних метаболітів, після глюкози, рівень яких значно підвищується в крові при запальних процесах.

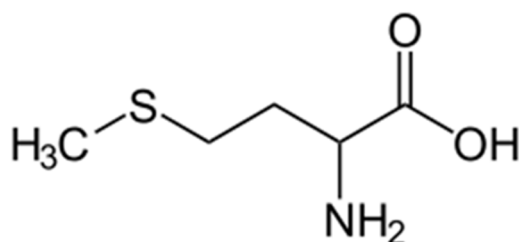


Рис. 4.1. Структурна формула метіоніну

4.1 Дослідження фізико-хімічних властивостей зразків за допомогою спектроскопії XPS

Сорбцію метіоніну проводили на отриманих зразках, а потім аналізували за допомогою XPS методу, результати представлені в таблиці 4.1 та на рис. 4.2-4.4.

Таблиця 4.1-Результати отриманні за допомогою спектроскопії XPS

1	Пік O1s	Пік C1s	Інтерпретація
1	2	3	4
Без силану, рН 7	Поява двох піків зі слабкою енергією зв'язку	Більш виражені піки	Низьке поглинання метіоніну
NH ₂ , рН 2	Поява двох піків зі слабкою енергією зв'язку	Більш виражені піки	Низьке поглинання метіоніну
NH ₂ , рН 7	Поява двох піків зі слабкою енергією зв'язку,	Більш виражені піки	Оптимальне поглинання метіоніну в

	переважаючий пік з найменшою енергією зв'язку		випробуваних умовах
1	2	3	4
NH ₂ , рН 12	Немає різниці з вимірами без метіоніну	Немає різниці з вимірами без метіоніну	Немає поглинання
CH ₃ короткий, рН 7	Поява двох піків зі слабкою енергією зв'язку	Більш виражені піки	Низьке поглинання метіоніну
CH ₃ довгий, рН 7	Немає різниці з вимірами без метіоніну	Немає різниці з вимірами без метіоніну	Немає поглинання

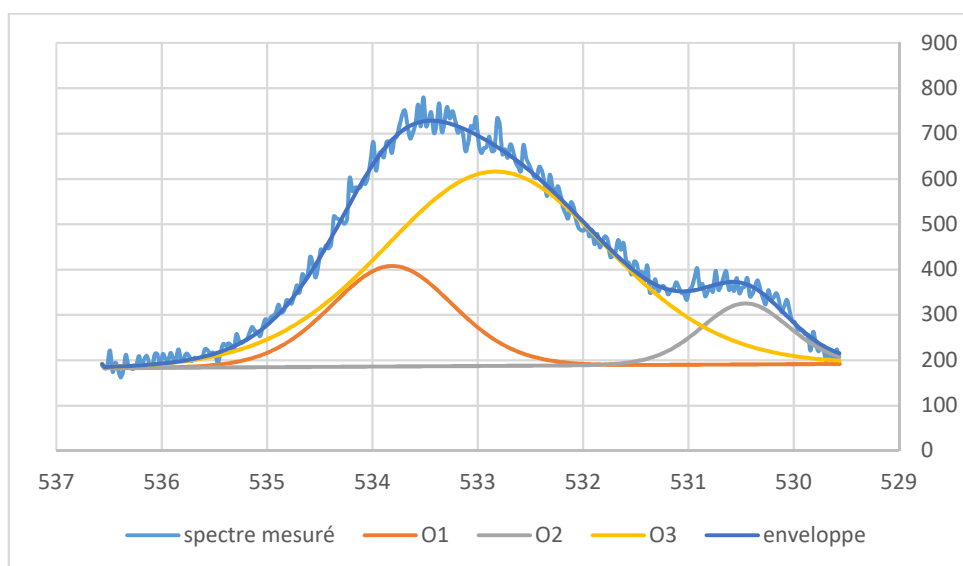


Рис. 4.2. Криві спектру XPS піку O1s на поверхні функціонізованій ланцюгами NH₂ при рН 7 після поглинання метіоніну

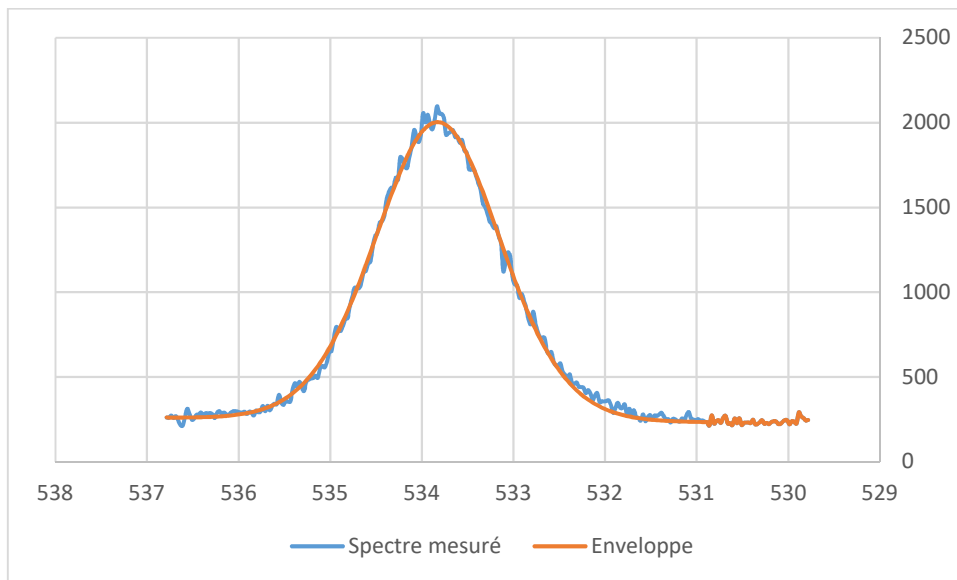


Рис. 4.3. Криві спектру XPS піку O1s на поверхні функціонізованій ланцюгами CH_3 довгими при рН 7 після поглинання метіоніну

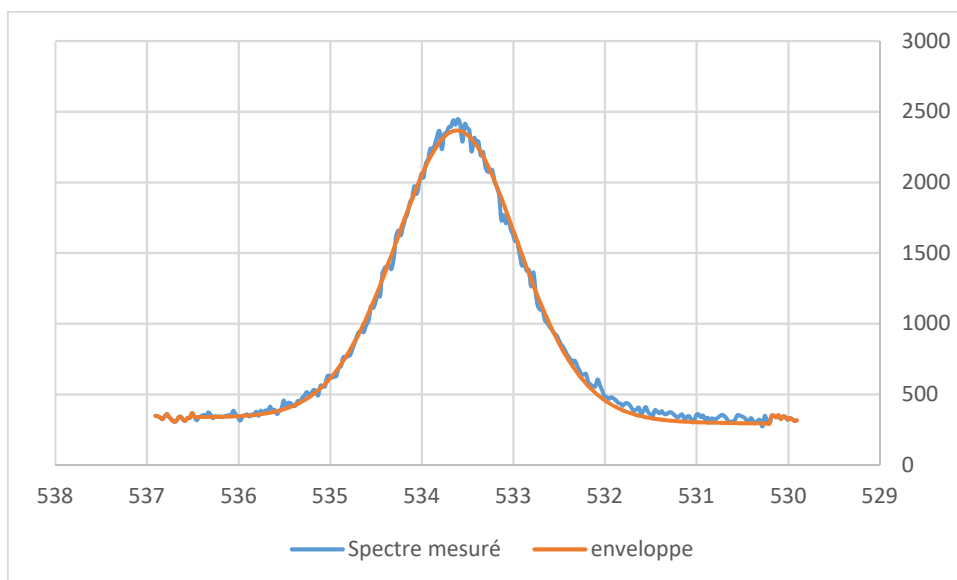


Рис. 4.4. Криві спектру XPS піку O1s на поверхні функціонізованій ланцюгами NH_2 до поглинання метіоніну

Пік O1s, який виявляється при 531 eV характерний для COO-групи метіоніну. Пік O1s при 534eV характерний для кремнезему. Його інтенсивність зменшується в присутності метіоніну (рН 7, силан NH_2). Піки C1s можуть бути також пояснені наявністю цього метаболіту[22].

У випадку довгого CH_3 , як було зазначено раніше, вуглецеві ланцюги покривають поверхню і метіонін не може абсорбуватися на субстраті SiO_2 . Крім того, високогідрофобні вуглеводи не реагують з метіоніном, тому можна пояснити, що до і після контакту з метіоніном не спостерігається значної різниці в інтенсивності піків.

З іншого боку, короткі CH_3 не повністю покривають поверхню. При $\text{pH} = 7$ існує деяка кількість SiO^- доступних на поверхні (на основі розрахунків густини силану та концентрації OH^-). Зроблено висновок, що метіонін прикріплюється до вільних SiO^- через NH_3^+ . Можна пояснити, що метіонін чіпляється до SiO_2 при $\text{pH} = 7$, враховуючи, що є NH_3^+ і SiOH , які можуть взаємодіяти один з одним і таким чином утворювати зв'язок.

У випадку силану з ланцюгами NH_2 в залежності від pH можуть виникати різні реакції. При $\text{pH} = 12$ поверхня, як правило, негативно заряджається, а метіонін знаходиться у формі $\text{NH}_2 / \text{COO}^-$. Отже, не можливо отримати реакцію взаємодії, і немає жодної різниці між дослідом до і після сорбції метіоніну. При $\text{pH} = 2$ ми можемо мати реакцію між SiO^- і NH_3^+ , поверхня таким чином затримує метіонін. При $\text{pH} = 7$, поверхня, як правило, нейтральна з такою ж кількістю SiO^- як і SiOH^{2+} груп, на метіоніні COO^- і NH_3^+ . Отже, можливі дві реакції для захоплення та адсорбції метіоніну, зокрема, між NH_3^+ і COO^- .

Можливо обчислити кількість абсорбованого метіоніну:

(Площа піку $\text{O}1s$ за $532 \text{ eV} + 531 \text{ eV}$) : (Площа піку $\text{O}1s$ при $534 \text{ eV} / 1 \text{ nm}$)

Отримаємо: 2 молекули на 1 nm^2 з силаном ланцюгу NH_2 за $\text{pH} = 7$. Було 2,3 NH_2 силана на 1 nm^2 і приблизно така ж кількість OH^- . Відповідно до даних [29] ми можемо покривати мідь з максимальною щільністю метіоніну 4 молекули на 1 nm^2 (можливо, найбільш щільний моношар): наші результати є когерентними. Вони також показують одну важливу річ: ми не утворюємо агрегати метіоніну на поверхні, а лише адсорбуємо його.

– 0,18 молекули на nm^2 з силаном NH_2 за $\text{pH} = 2$;

- 0,22 - без силану за рН 7 та 0,28 - при силані з короткими ланцюгами CH_3 за рН 7.
- 0 молекули на нм з силаном NH_2 за рН 12 та із CH_3 довгими за рН 7.

4.2 Дослідження сорбційних властивостей зразків за допомогою спектроскопії FTIR-ATR та PM-IRRAS

Для виявлення метіоніну використовували методи FTIR-ATR та PM-IRRAS. Результати аналізу FTIR-ATR показані на рис.4.5. Всі криві були нормалізовані відносно піку Si-O-Si. Можна зробити висновок, що під час даного аналізу спостерігається багато шумових перешкод. На основі бібліографічних даних [18] відомо, що метіонін повинен бути абсорбований на ділянці, позначеній квадратом на рис.4.5 (у діапазоні $1450\text{-}1650\text{ см}^{-1}$).

У нашому випадку в цій галузі є багато шумів, і ми не в змозі точно визначити чи абсорбувала поверхня даний маркер сепсису. З огляду на результати XPS, метіонін слід спостерігати у великій кількості на зразку, який відповідає конфігурації Si_Au_Si_O₃_NH₂_MET_pH7, у меншій кількості на зразку Si_Au_Si_O₃_NH₂_MET_pH2, і взагалі не виявляти на зразку Si_Au_Si_O₃_NH₂_MET_pH12.

Можна зробити висновок, що аналіз FTIR-ATR не дозволяє зробити висновок про адсорбційні властивості поверхні.

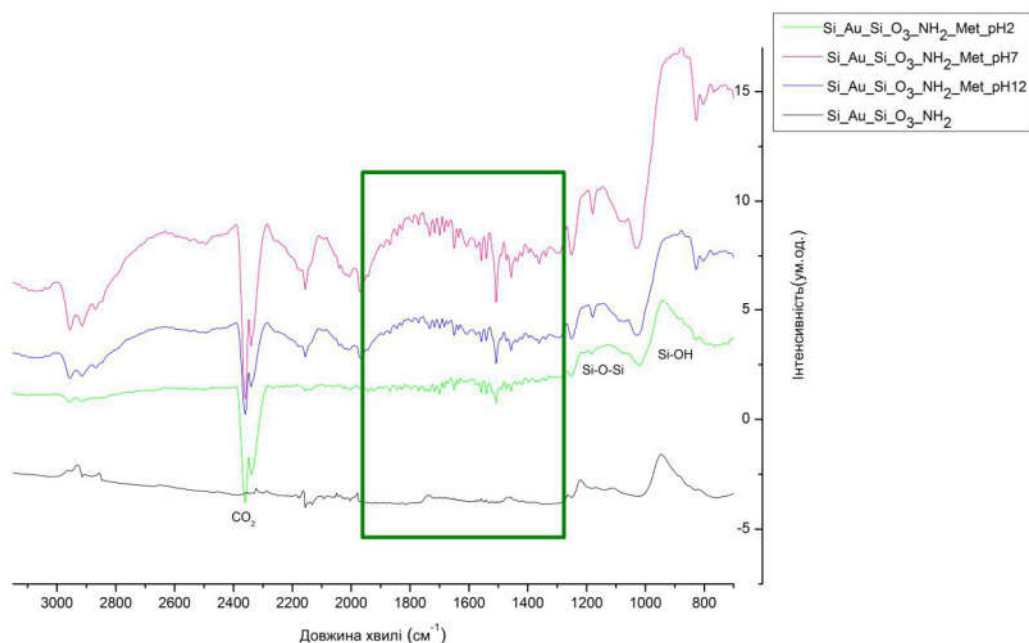


Рис.4.5. Аналіз FTIR-ATR функціонізованої поверхні після сорбції метіоніну

Аналіз PM-IRRAS (рис.4.6) показав більш точні результати у порівняно з FTIR-ATR. З отриманих кривих можна зробити висновок, що зразок за рН 7 адсорбував більше метіоніну, ніж при аналізі XPS. Але, всупереч результатам XPS, який показав нам, що за рН 12 метіонін на поверхні не абсорбується, в даному випадку є можливість детектувати деякі молекули метіоніну. Інтенсивність піку нижче, ніж на субстраті Si_Au_Si_O₃_NH₂_MET_pH7. PM-IRRAS надає додаткову інформацію після XPS, що дозволяє нам спостерігати властивості зразку Si_Au_Si_O₃_NH₂_MET_pH12 як адсорбенту. Щоб зробити висновок про присутність метіоніну, було введено еталонну криву, яка відповідає зразку Si_Au_Si_O₃_NH₂ без присутності метіоніну. На цьому зразку ми не спостерігаємо метаболітів.

Щоб переконатися, що поверхні адсорбують саме метіонін як метаболіт, а не інші можливі добавки, присутні в буфері, ми провели серію експериментів, використовуючи лише буфер, без присутності метіоніну. Для досліджень використано функціональний кремній з CH₃ коротким при рН 12, оскільки за

такого рН заряд поверхні такий самий, як і у функціоналізованого субстрату вуглецевими ланцюгами NH_2 .

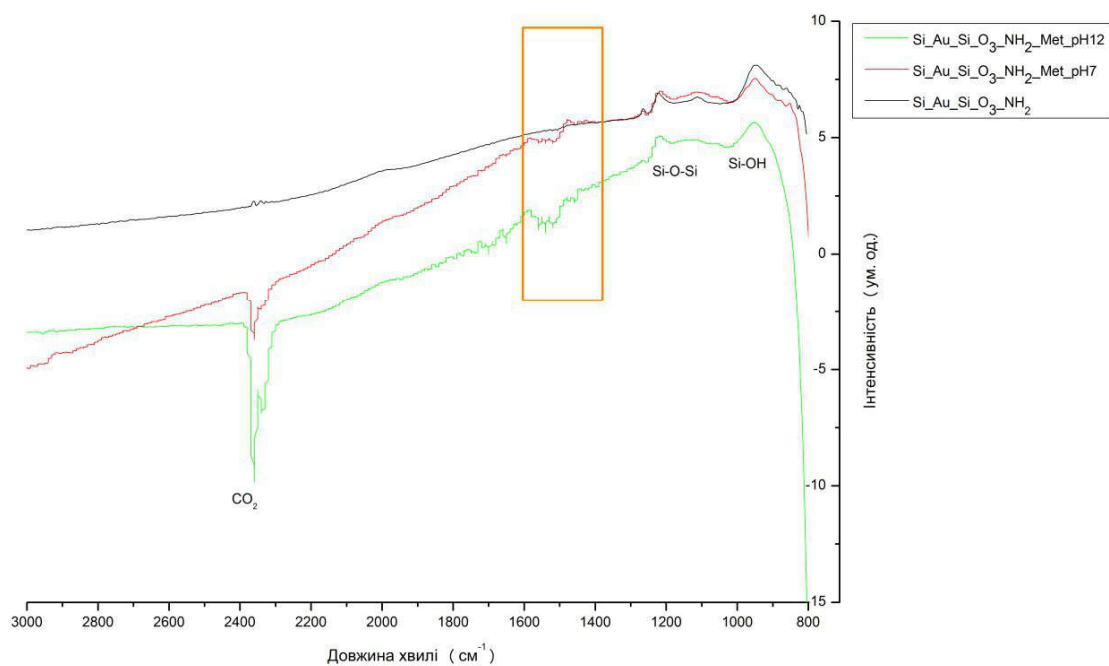


Рис. 4.6. Дослідження функціонізованої поверхні ланцюгами NH_2 методом PM-IRRAS

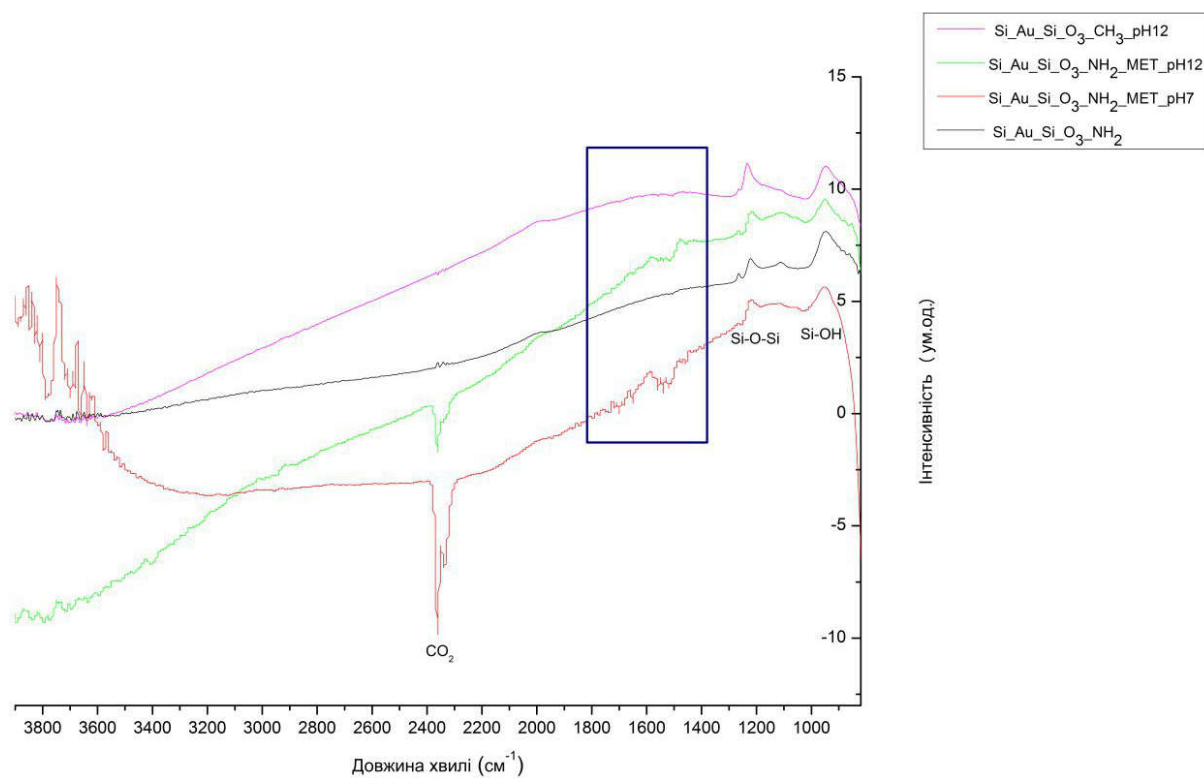


Рис 4.7. Дослідження функціональних пластин ланцюгами NH_2 та CH_3 (короткими) методом PM-IRRAS

З отриманих даних видно, що у зоні, де повинна спостерігатися адсорбція метіоніну, ніяких піків немає, як для функціоналізованої поверхні короткими CH_3 без метіоніну з буфером, так і для функціоналізованого NH_2 без метіоніну і без буфера. Це дозволяє судити про те, що піки, раніше виявлені для NH_2 за рН 7 і 12, є тими, що вказують на вдалу адсорбцію поверхнею модифікованою кремнієвою пластиною.

В результаті дослідження сорбції метіоніну вдалося знайти умови для ефективної його адсорбції функціоналізованою поверхнею отриманих зразків. Для цього було визначено, що найбільш ефективним рН є рН рівне 7, і що для силанів необхідно використовувати групи NH_2 . Для решти необхідно буде спробувати суміш метіоніну та глюкози для перевірки селективності захоплення. Мета полягає в тому, щоб використовувати нанопористий кремній для фізичного виключення надто великих молекул. Якщо додатково датчик специфічний по відношенню до глюкози, це може значно підвищити специфічність мас-спектрометра. І допоможе наблизиться до кінцевої мети: проведення швидкого аналізу наявності метаболітів на модифікованих поверхнях кремнію.

Щоб перевірити селективність поверхонь, слід враховувати всі метаболіти, які можуть бути адсорбовані на субстраті і заважати визначенню метіоніну. Нижче наведено графіки, що деталізують еволюцію певних хімічних властивостей, таких як глобальне навантаження або $\log D$ даних метаболітів.

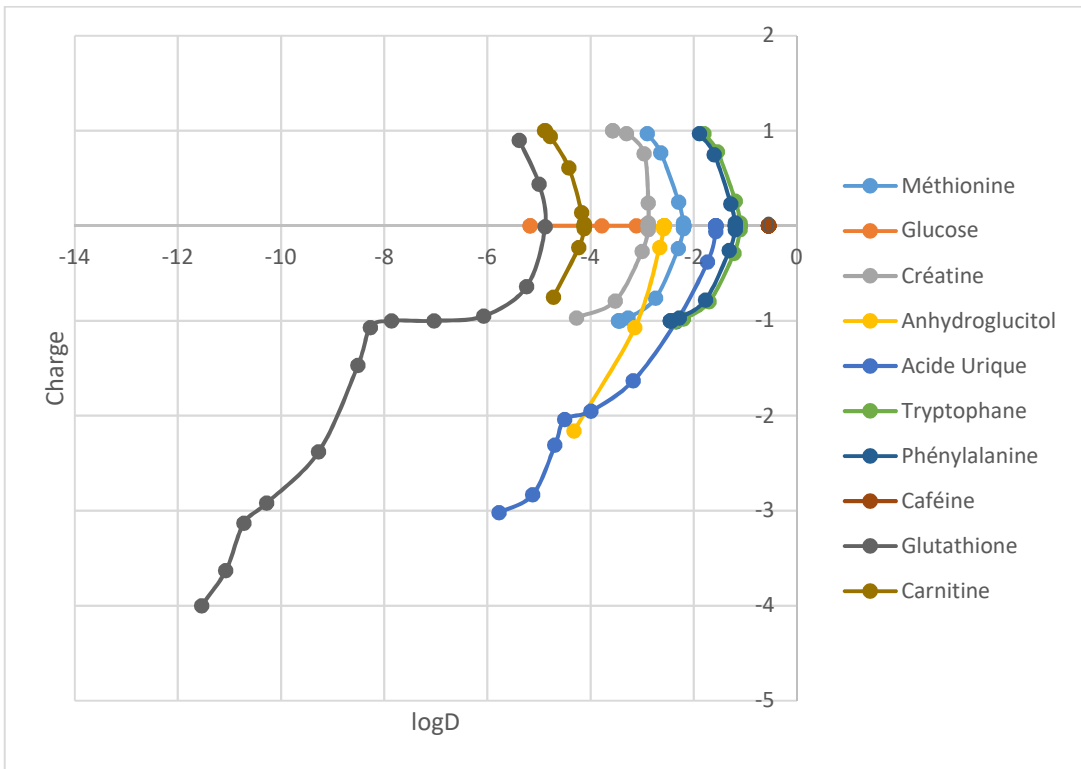


Рис 4.8. Загальна діаграма заряд / logD

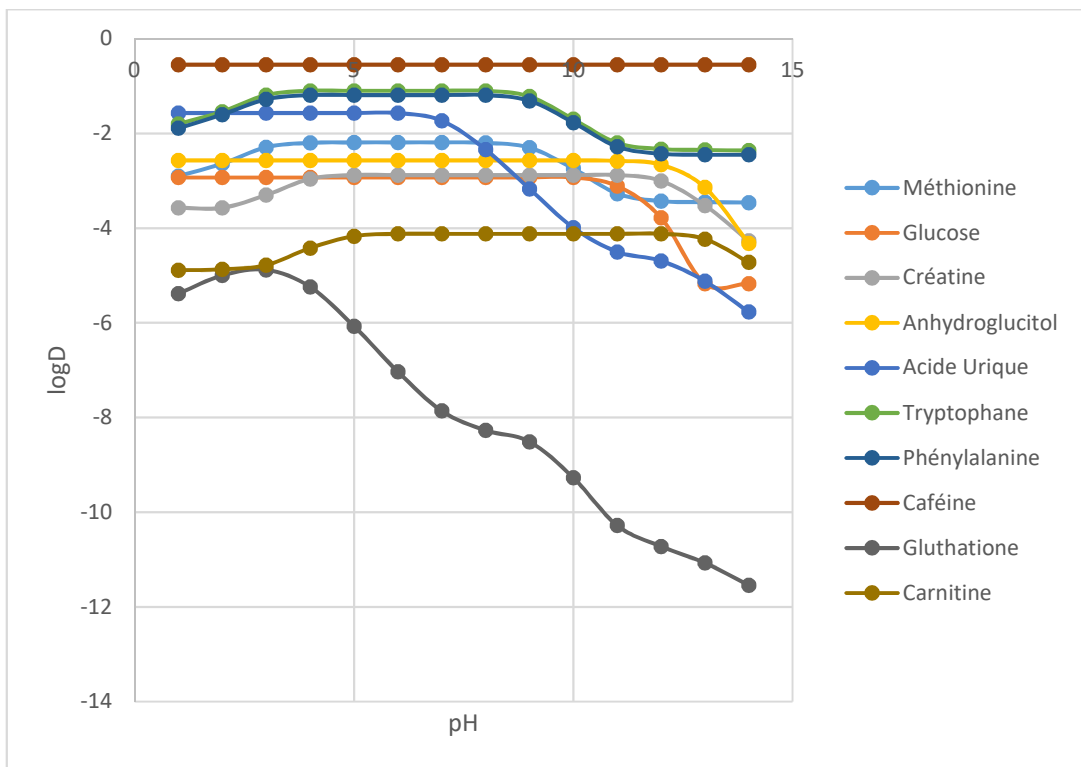


Рис 4.9. Діаграма logD/pH

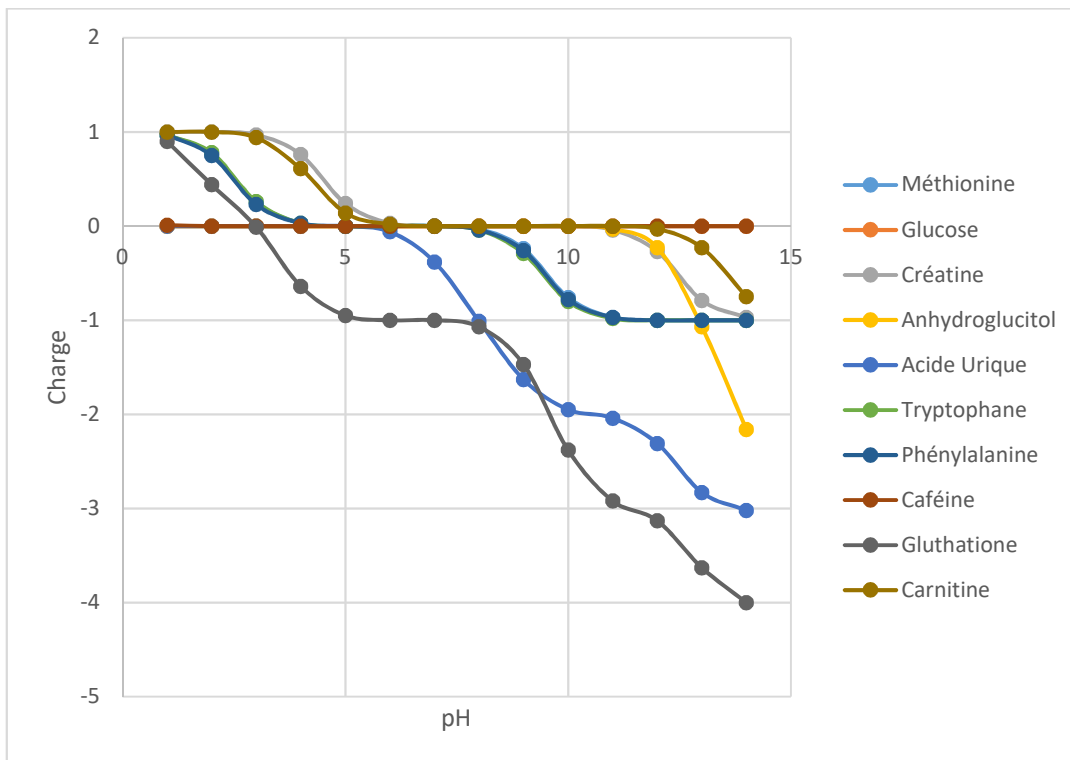


Рис 4.10. Діаграма загальний заряд/pH

Таким чином, довгострокова мета полягає в тому, що необхідно проаналізувати отримані результати з метою визначення діапазону pH для найбільш ефективної адсорбції метіоніну.

5 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

5.1 Опис ідеї розроблення технології створення неорганічного матеріалу медичного призначення

На сьогоднішній день, у світі використовується велика кількість різноманітних неорганічних матеріалів медичного призначення в різних сферах життя та науки. Поширеність таких матеріалів зумовлена їх фізико-хімічними та селективними властивостями що є необхідними для різноманітних процесів очистки, а також для розділення тих чи інших частинок.

Вдосконалення та модифікації неорганічних матеріалів викликають надзвичайний інтерес у науковців-дослідників, а результат цих дій та ефективність продукції приваблює галузь очистки технологічних вод, очистки повітря, детекції та адсорбування певних газів, іонів різних металів, а також галузь медичних аналітичних досліджень. У таблиці 5.1 описано зміст ідеї, напрямки її застосування і вигоди, що можуть отримати споживачі.

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди застосування
Створення технології для виробництва селективних сорбентів на основі кремній-органічних сполук	Технологія для підготовки широкого класу речовин до прецензійних вимог	Максимальна якість поверхні, яка передбачає конкурентні здібності у області наукових досліджень
	Можливість застосування для ряду матеріалів: SiO_2 , Al_2O_3 , С.	Мінімальні кошти на модифікацію технологічного процесу для створення сорбента
	Технологія для виробництва матеріалів медичного призначення	Мінімальні кошти та час на реалізацію аналітичного аналізу

Ринок завжди потребує унікальних та ефективних виробів. А якісна технологія та мінімальна вартість високо ціниться не тільки у виробництві, а і в наукових дослідженнях, де часто потребуються мінімальні вимоги щодо етапів виробництва, матеріального забезпечення та інших технологічних параметрів. Універсальність даного проекту передбачає легкість реалізації технології та її модифікації за потребою споживача. У таблиці 5.2 описані основні техніко-економічні показники і проведений якісний аналіз-порівняння запропонованого проекту з вже наявними.

Таблиця 5.2. – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні показники	Товари конкурентів			W	N	S
		Мій проект	Вітчизняна технологія	Закордонна технологія			
1.	Види та характеристики матеріалів	Різноманітні	Середні	Різноманітні			
2.	Технічне забезпечення	Низьке	Низьке	Високе			
3.	Ціна	Низька собівартість технології	Середня собівартість	Висока вартість			
4.	Простота технологічного процесу	~4 етапний процес (в залежності від потреби споживача)	3 етапна технологія	4 етапна технологія			
5.	Універсальність	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , C та інші.	Технології мало-універсальні	Технології мало-універсальні			

Універсальність технологічного проекту та його ціна є його сильними сторонами. Однак, простота технологічного проекту складніша за вітчизняні аналоги, через необхідне технічне забезпечення, що є слабкою стороною проекту.

5.2 Технологічний аудит ідеї проекту

Зазвичай технології для виробництва селективних неорганічних матеріалів для концентрування на основі кремнійорганічних сполук мають у своєму озброєнні три-чотири стадії. Для максимальної якості матеріалів, необхідно використовувати як мінімум чотирьох-стадійний процес, що дозволить починати процес з найменш підготовлених матеріалів.

Технології і процеси, що плануються використовуватися зазначені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	2	3	4
Створення технології для виробництва селективних сорбентів на основі кремній-органічних сполук	Попередній процес очистки матеріалів	Технологія представлена на ринку, потребує адаптації матеріалів.	Дані технології широко доступні і відкриті
	Процес осадження необхідного покриття	Технологія середньої важкості, наявна для більшості матеріалів.	Дані технології доступні і відкриті
	Процес окислення поверхні	Технологія наявна, але потребує покращення з	Доступна і відкрита для авторів проекту

		точки зору технологічних можливостей.	
	Процес хімічної модифікації/функціонування матеріалу	Технологія наявна, але потребує додаткової розробки в залежності від потреби споживача	В певній мірі доступна, але можливі технологічні обмеження
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: реалізація проекту потребує чотирьох процесів обробки поверхні: очистки, осадження покриття, окислення та функціонування. Обладнання на разі існує і технології доступні.			

5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Аналіз ринку провести важко, оскільки виробництво, що надають близьку сферу послуг важко порахувати. Проте, це можуть бути як індустріальні хімічні виробництва, цехи, так і локальні маленькі лабораторії при новозбудованих виробництвах. Форма стартап проекту не є стандартною, тому і порівнювати слід зі схожими стартапами у сфері послуг. Характеристика ринку представлена у таблиці 5.4. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту представлена у таблиці 5.5.

Таблиця 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	~6
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	Немає даних
3	Динаміка ринку	Збільшується
4	Наявність обмежень для входу	Початкова відсутність заказів, наявність необхідного фінансування

5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Будь яке хімічне виробництво потребує сертифікації, наявності атестованої хімічної лабораторії. В разі медичного призначення – необхідна сертифікація на біосумісність матеріалу з досліджуваними речовинами
6	Середня норма рентабельності в ринку, %	Не відомо

Таблиця 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Очистка води	Технологічні підприємства, екологічні служби, приватні замовлення	В залежності від потреб, поверхня потребує різної фінішної підготовки. Така диференціація виникає на кінцевій стадії	Продукція повинна бути дешевою і простою у виконанні
2	Очистка повітря	Технологічні підприємства, екологічні служби, приватні замовлення		
3	Сорбція газів	Технологічні підприємства, екологічні служби, приватні замовлення		
4	Сорбція іонів металів	Технологічні підприємства, хімічна промисловість, екологічні служби,		

		приватні замовлення		медичного та наукового використання відповідно
5	Розділення компонентів	Технологічні підприємства, хімічна промисловість, екологічні служби, приватні лабораторії		
5	Медичні аналізи	Медицина, фармацевтика, приватні та державні лікарні, приватні підприємці, центри проведення біологічних аналізів		
2	Для наукових потреб	Науково лабораторії, підприємства, інституту, західні та східні партнери	Наукові інститути, приватні дослідницькі центри вимагають більшої якості за доступними цінами	

Впровадження проекту не можливе без оцінки можливих загроз і можливостей середовища. Для цього у таблицях 5.6 і 5.7 представлені фактори загроз і можливостей, а також можливі дії компанії щодо реакцій на середовище.

Таблиця 5.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Економічна криза	Закриття на території України більшості хімічних підприємств	Експорт або закриття компанії на території України і за можливості перенесення усіх активів на територію іншої країни

2	Наявність більш дешевого аналога	На ринку з'явилися більш дешеві аналоги даної продукції для сорбційних та селективних цілей	Заздалегідь розроблені нові технології, інноваційні продукції, рекламна компанія
3	Відсутність зв'язків та довіри вітчизняним компаніям.	Недовіра українському виробнику чи виконавцю	Всесвітньо відомі виробництва забирають найбільш коштовні проекти світового рівня, через довіру

Таблиця 5.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Перехід на 90% автоматизований підхід	Збільшення частки автоматизації дозволяє зменшити негативні фактори впливу на людини та зменшити собівартість продукції	Компанія позиціонує себе як передову у області автоматизації, залучає інші компанії до співтовариства та росте гармонічно
2	Універсальність	Усі підприємства переходять на універсальні методи, для виконання найбільш гнучких побажань клієнтів	Компанія позиціонує себе як універсальне місце для виконання складних заказів вибагливих клієнтів короткого та середньо часового залучення роботи
3	Полегшення торгівлі між країнами	Понижаються обмеження для експорту продукції закордон	Компанія активно починає виходити на міжнародний рівень і торгувати у інших країнах
4	Економічний ріст країни	Починають розвиватись виробництва і з'являються нові споживачі нашої продукції	Компанія пропонує новим клієнтам пропозиції щоб вони могли ознайомитись з продукцією.

5	Екологічна адаптація	Можливо адаптувати технологію на основі повністю екологічних продуктів	Компанія розвиває напрямки універсальності та розвиває напрямки, які можуть буди цікавими інвесторам та покупцям
---	----------------------	--	--

Аналіз конкуренції проведено у таблицях 5.8 і 5.9.

Таблиця 5.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції - олігополістична	На ринку сусідньої держави існує декілька великих виробництв	Компанія повинна забезпечити більш низькі ціни і активно рекламувати свою продукцію як вітчизняний аналог
2. За рівнем конкурентної боротьби – міжнаціональний	На ринку України споживачі користуються імпортними товарами	Компанія повинна забезпечити більш низькі ціни і активно рекламувати свою продукцію як вітчизняний аналог
3. За галузевою ознакою - міжгалузєва	Споживачами продукції є виробництва, наукові лабораторії, підприємства у різних галузях промисловості	Бути широко орієнтованими, розуміти специфіку різних виробництв і готувати для них особливі пропозиції
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова - товарно-видова	Конкурентами виступають компанії хімічного виробництва\обробки та маленькі хімічні лабораторії приватного характеру	Компанія повинна забезпечувати інформацію про свою унікальність, засобами проведення презентацій і участі у виставках, наукової роботи

5. За характером конкурентних переваг - нецінова	Використання природної сировини вже суттєво знижує ціни на продукцію. Тому конкуренція забезпечується тільки використанням і ефективністю	Компанія позиціонує себе не за ціновою політикою, а за ефективністю і зручністю використання
6. За інтенсивністю - не марочна	На першому етапі відбувається конкуренція не марок, а товарів	Компанія повинна закріпити своє ім'я та бренд на різноманітних заказах, виробництвах, колабораціях та всесвітньо відомих проектах. Брати активну участь у соціальних проектах. На цьому і створювати довіру та рекламу

Таблиця 5.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
		Конкурентами є російські, європейські та американські виробництва, лабораторії.	Розмір капіталовкладень	Значення розміру поставок для постачальників	Розмір закупівель
Висновки	Конкуренція є інтенсивною	Вихід на ринок потребує великих капіталовкладень	Постачальниками сировини є виробництва що працюють на території країни. Вони не	Клієнти мають мало інформації щодо продукції і вимагають гарантій якості і результату від	До товарів замінників (технологій) споживачі мають більш лояльне відношення, оскільки процес і принцип їх

			диктують умови оскільки це є взаємно вигідним. Але постачальниками апаратури є закордонні компанії, вони диктують умови виходу на ринок.	використання сорбційних матеріалів	роботи більш зрозумілий
--	--	--	--	------------------------------------	-------------------------

Згідно з оцінкою факторів конкурентоспроможності у таблиці 5.9 проводимо оцінку нашого продукту у порівнянні з продуктами конкурентами. Як уже було сказано вище конкурентами є виробництва, лабораторії, що працюють на світовому ринку. З огляду на конкурентну ситуацію наш проект має шанси на вихід на ринок. Для світової конкурентоспроможності даний проект має охоплювати такі сильні сторони як: мінімальна вартість виробництва, максимальна простота технології та мінімальний вплив на навколишнє середовище. У таблиці 5.10 надано обґрунтування факторів конкурентоспроможності, а в таблиці 5.11 представлений порівняльний аналіз сильних і слабких сторін продукції.

Таблиця 5.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1	Технічне забезпечення	Наявність необхідного технічного забезпечення робить продукцію більш гнучкою до вимог споживача, а також

		покращує рівень готовності та ефективності продукції
2	Цінова політика	На сьогоднішній день цінова політика відіграє велику роль серед конкурентів і споживачів
3	Інноваційність у наукових засадах та водночас універсальність	Оскільки сучасні тенденції отримання великих проектів пов'язані тісно з науковими дослідженнями і зв'язками, це є важливим фактором

Визначивши основні фактори конкурентоспроможності, можна зробити висновок, що успіх продукції на ринку залежить щонайменше від 3 пунктів його реалізації.

Таблиця 5.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг технології конкурентів							
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	
1	Технічне забезпечення	15								
2	Цінова політика	19								
3	Інноваційність та універсальність	19								

Єдиною слабкою стороною розробленого продукту на вітчизняному ринку є технологічне забезпечення, що означає наявність залежності продукції від закордонних постачальників, а також обмеження в реалізації всіх замовлень споживачами.

У таблиці 5.12 представлений універсальний засіб планування – SWOT-аналіз, який дозволяє оцінити слабкі та сильні сторони разом з загрозами та можливостями, і, як наслідок, можливість використання одних факторів на покращення інших.

Таблиця 5.12 – SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: ціна, універсальність, інноваційність, сучасні підходи до створення продукції	Слабкі сторони: низький рівень технічного забезпечення (апаратура) на вітчизняному ринку, відсутнє впізнання на ринку, відсутність бренду, недовіра до нової продукції, монополії
Можливості: перехід на екологічну чисту продукції, перехід на безвідходні виробництва, полегшення торгівлі між країнами, економічний ріст країни	Загрози: економічна криза, наявність більш дешевого аналога, відсутність повного задоволення потреб клієнтів

На основі аналізу таблиці 5.12 спробуємо придумати альтернативні можливості впровадження стартап ідеї у виробництво, що допомогло б уникнути загроз і максимально використати сильні сторони проекту.

Таблиця 5.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Виведення продукту на ринок на базі вже існуючого виробництва чи локальної компанії, лабораторії при виробництві	Існують хімічні компанії що мають у своїх активах усе необхідне для створення чи модернізації обладнання і що найважливіше – відомий бренд і споживачів своєї продукції. Дана компанія може стати прямим інвестором стартапу і отримати частину від прибутків	При знайдені такого партнера – інвестора – строки реалізації можуть становити від 2 до 6 місяців, з урахуванням усіх юридичних деталей
2	Отримання гранту на відкриття екологічного	Україна і Європейський союз намагаються створити	Строки реалізації можуть становити 3 і більше років,

	виробництва що використовує відходи інших виробництв	умови для розвитку екологічного і безвідходного виробництва, тому створюють гранти для підприємств що забезпечують таку діяльність	оскільки отримати матеріальну підтримку, створити з нуля підприємство досить важко
3	Виробництво у малих масштабах на базі інституту, лабораторії чи дослідницького центру	Даний варіант не потребує великих затрат на початковий старт, і дійсний для виконання заказів індивідуального, приватного характеру невеликих розмірів	Реалізувати даний проект досить швидко, проте, стартовий капітал в рази менший за попередні варіанти

З зазначених альтернатив обраною буде перша, оскільки з нею найбільш ймовірно отримання необхідних ресурсів, завдяки яким скорочується строк реалізації технології.

5.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 5.14 - Вибір цільових груп потенційних споживачів

<i>№ п/п</i>	<i>Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів</i>	<i>Готовність споживачів сприйняти продукт</i>	<i>Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)</i>	<i>Інтенсивність конкуренції в сегменті</i>	<i>Простота входу у сегмент</i>
1	Індустріальні виробники сорбційних агрегатів	Готовність сприйняти продукт знаходиться у прямій залежності між якістю представлено	70-90%	Конкуренція в сегменті інтенсивна, оскільки конкуренти представлені на високому рівні як на	Відносно проста лише на локальному ринку. При виході на європейські, азійські та

		го продукту та зрозумінням місця застосування технології		ринку, так і за рекламою	американські ринки, складність входу буде досить велика. Головна проблема входу – відсутність довіри до нової технології, пошук контактів та розуміння споживачів можливих варіантів використання технології
2	Дослідницькі лабораторії, інститути, виробництва з малою ємністю дослідних заходів	Готовність споживання досить велика, оскільки цільова аудиторія шукає і повністю зацікавлена у таких технологіях	5-40%	Конкуренція в сегменті не висока, проте при виході на інші ринки, конкуренція досить потужна	Простота входу лише на локальному ринку. При виході на європейські, азійські та американські ринки, складність входу буде досить велика
3	Медичні лабораторії, дослідницькі центри медичного та біологічного призначення	Готовність сприйняти продукт знаходиться у прямій залежності між якістю представлено го продукту	5-10%	Конкуренція в сегменті не висока, оскільки наявність конкурентів в даній галузі	Складність входу наявна, оскільки, на даний момент продукція для даної галузі

		та зрозумінням місця застосування технології		достатньо мала	розвинена на низькому рівні і потребує завоювати довіри та уваги
Які цільові групи обрано: Індустріальні виробники сорбційних агрегатів, дослідницькі установи та приватні виробництва.					

У таблиці 5.14 проведений опис і обрано основу цільову групу, на яку робитиметься акцент при створенні проекту. У таблиці 5.15 визначено базові стратегії розвитку стартап проекту.

Таблиця 5.15. – Визначення базової стратегії розвитку

<i>№ п/п</i>	<i>Обрана альтернатива розвитку проекту</i>	<i>Стратегія охоплення ринку</i>	<i>Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи</i>	<i>Базова стратегія розвитку*</i>
1	Створення продукту, з максимально конкурентоспроможними властивостями	Охоплення ринку через надання послуг з конкурентними перевагами	Екологічність та інноваційність, якість, широкий спектр матеріалів, ціна	Стратегія диференціації
2	Створення набору стандартних послуг, який задовільнив би потреби наукових споживачів	Охоплення ринку через надання послуг конкурентних відмінностей зосереджених у межах одного цільового сегменту	Екологічність та інноваційність, якість, широкий спектр матеріалів, ціна	Стратегія спеціалізації

3	Створення продукту необхідного на нових ринках	Охоплення ринку через надання послуг зосереджених у межах одного цільового сегменту	Екологічність та інноваційність, якість	Стратегія спеціалізації
---	--	---	---	-------------------------

Таблиця 5.16. – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

<i>№ п/п</i>	<i>Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?</i>	<i>Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?</i>	<i>Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?</i>	<i>Стратегія конкурентної поведінки*</i>
1	Ні. Існує багато різного типу дослідницьких лабораторій та промислових виробництв вітчизняного та закордонного варіанту	Так, розширення кола споживачів є базовою стратегією	Ні, оскільки основними послугами є універсальність і підхід для різного кола потреб	Стратегія наслідування лідера / фахівця

Таблиця 5.17. – Визначення стратегії позиціонування

<i>№ п/п</i>	<i>Вимоги до товару цільової аудиторії</i>	<i>Базова стратегія розвитку</i>	<i>Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту</i>	<i>Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)</i>
	Високі якісні	Стратегія спеціалізації у рамках	Інноваційність, універсальність, низька ціна, високий рівень	Інноваційний підхід обробки

	характеристики	диференціації у цільовом у сегменті	якості поверхні та селективних характеристик	
--	----------------	-------------------------------------	--	--

5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Останнім кроком розробки стартап проекту є створення маркетингової програми. У таблиці 5.18 зазначені основні переваги проекту.

Таблиця 5.11. – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

<i>№ n/n</i>	<i>Потреба</i>	<i>Вигода, яку пропонує товар</i>	<i>Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)</i>
1	Високі селективні властивості	Найефективніший процес обробки поверхні та різноманітна хімічна функціонізація матеріалів	Універсальність і ціна підходу для високої якості.
2	Низька ціна	Використання доступних матеріалів та реагентів	Одна з найдешевших продукція
3	Універсальність	Можливість реалізації різноманітної обробки	Універсальність методу полягає у тому, що технологія може бути легко адаптовна під потреби споживача

Таблиця 5.19. – Опис трьох рівнів моделі товару

<i>Рівні товару</i>	<i>Сутність та складові</i>
I. Послуга за задумом	Технологія для виробництва селективних сорбентів на основі кремній-органічних сполук, що задовольнятиме вимогам споживачів різних галузей на різних ринках

II. Послуга у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Орієнтовна собівартість 1м ² функціонізованого сорбційного матеріалу – 200 грн.	Монотона	Економічні
	2. Компонентний склад розчинів	Монотона	Технічні
	3. Селективність	Немонотонна	Технологічні
	Якість визначається Технічним завданням		
	Пакування: Марка: UniSorb		
III. Послуга із підкріпленням	До продажу: інструкція щодо використання та зберігання.		
	Після продажу: гарантія.		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент (захист інтелектуальної власності)			

Таблиця 5.20. – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1	400 грн/м ²	-	Високий рівень	100-700 грн/м ²

Таблиця 5.21. – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Оптові послуги виконання заказів	1. Доставка 2. Короткий інструктаж щодо використання	Ексклюзивний розподіл	Традиційна послугова

Таблиця 5.22. – Концепція маркетингових комунікацій

<i>№ п/ п</i>	<i>Специфіка поведінки цільових клієнтів</i>	<i>Канали комунікацій, якими користують ся цільові клієнти</i>	<i>Ключові позиції, обрані для позиціонуван ня</i>	<i>Завдання рекламного повідомлення</i>	<i>Концепція рекламного звернення</i>
1	Фізичні особи, приватні підприємці	Каталоги матеріалів, бігборди, таргетована реклама соц. мережі	Ефективність, простота, унікальність	Показати існування доступних методів функціонування сорбційних матеріалів, з їх можливими подальшими функціями	Візуальна реклама можливостей та ймовірних моделей використання
2	Хімічні компанії, промислові підприємства, наукові лабораторії	Конференції, журнали, фахові видання, спеціалізовані каталоги	Технології отримання поверхонь з високими селективними властивостями залежно від запиту споживача	Показати як наглядно, так і теоретично діаграми, числа, переваги використання у наукових проектах, реальних завданнях за даною технологією	Звернення представника компанії, який ділиться досвідом виконання широкого спектру послуг з високими результатами на прикладі реальних проектів

3	Медичні лабораторії, дослідниць до центри біологічних та медичних аналізів	Наукові видання, спеціалізовані видання, каталоги матеріалів, конференції	Технології отримання поверхонь з високими селективними властивостями орієнтованими на аналіз біологічних та медичних речовин	Показати існування доступних методів функціонування сорбційних матеріалів, з їх можливими подальшими функціями	Представлення реального звіту виконання широкого спектру послуг з високими результатами на прикладі реальних проектів
---	--	---	--	--	---

Висновки: згідно з проведеним аналізом ринку і конкурентного середовища була розроблена маркетингова програма впровадження стартап-проекту. Даний аналіз показав, що існує цілком значний попит на дану сферу послуг, оскільки прямих конкурентів даного напрямку в Україні дуже мало, водночас дана сфера є потенційно прибутковою за рахунок можливих закордонних інвесторів та споживачів.

ВИСНОВКИ

1. Отримані неорганічні матеріали на основі модифікованого кремній-органічними молекулами пористого кремнію, що були нанесені на субстрат-кремнієву пластину з шаром нано-пористого силіцію.

2. Вибрані для систематичного дослідження зразки не відрізнялися за хімічним складом, їх відмінність полягала у методі обробки поверхні нано-пористого силіцію та хімічній модифікації поверхні.

3. Показано, що на фізико-хімічні властивості даних зразків в першу чергу впливає спосіб модифікації. Окиснення та очищення силіцію перед процесом силанізації, також впливають на характеристики отриманого матеріалу.

4. Досліджено фізико-хімічні властивості синтезованих зразків на здатність затримувати та детектувати наявність на поверхні біологічних маркерів сепсису крові – метаболітів, таких як метіонін.

5. Встановлено, що на селективність та здатність затримувати і адсорбувати метіонін впливає довжина карбонового ланцюга силану - силани з довгими ланцюгами екранують поверхню силіцію, що блокує його здатність до сорбції.

6. Поведінку неорганічного матеріалу можна прогнозувати вивченням заряду його поверхні у середовищах з різними рН. Саме в залежності від поверхневого заряду зразку залежить його селективна здатність відносно конкретного метаболіта, який знаходиться в субстраті. Таким чином, можна зробити висновок, що поверхня даного матеріалу може бути як електронегативна при $\text{pH} > 7$, так і заряджена позитивно. Така властивість отриманого матеріалу дозволяє прогнозовано міцно фіксувати на поверхні сорбційного матеріалу необхідні сполуки.

Можливість використання даного матеріалу в якості сорбенту було підтверджено за допомогою різних методів, таких як, XPS, FTIR-ATR, PM-IRRAS. Базуючись на отриманих результатах. Можна дійти висновку, що :

- Окислення та очистка поверхні пористого силіцію плазмою озону виявилася найефективнішою.
- Неорганічними матеріалами медичного призначення з високим ступенем селективності та адсорбції виявилися силани з меншою довжиною карбонового ланцюга та силани з аміно-групами;
- Найбільш ефективне рН, за якого матеріал проявляє найкращі фізико-хімічні властивості рівне 7;
- Поверхня пористого кремнію після модифікації сорбує приблизно в 10 разів більше молекул (2-4 молекули на 1 нм²), ніж поверхня полісилану (0,2 молекули на 1 нм²);
- Довжина вуглецевих зв'язків відіграє важливу роль в процесі хімічної модифікації поверхні;
- Підтверджено, що використаний розчинник (пентан) не впливає на проходження процесу силанізації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Adsorption - Aspects théoriques [Электронный ресурс] / L.SUN, F. MEUNIER, N. BRODU, M. MANERO // L'expertise technique et scientifique de référence. – 2016. – Режим доступа до ресурсу: <https://www.techniques-ingenieur.fr>.
2. Rocher V. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique : дис. канд. хім. наук / Rocher Vincent – Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Franç, 2008. – 270 с.
3. Ruthven D. Principles of Adsorption and Adsorption Processes / Douglas M. Ruthven. – United States, New York.: Wiley-Interscience, 1984. – 464 с.
4. Absorption / [F. Rodriguez-Reinoso, J. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio та ін.] // Carbon. – 2005. – №23. – С. 19–24.
5. Synthesis of mesoporous Cu/Mg/Fe layered double hydroxide and its adsorption performance for arsenate in aqueous solutions / Y.Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao // J. Environ. Sci. – 2013. – №25. – С. 944–953.
6. Bourneuf S. Developpement d'un procede de lissage de charge par adsorption/desorption en amont d'une epuration biologique pour le traitement d'eaux residuaires industrielles : дис. канд. геол.-мін. наук / Bourneuf Séda – Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015. – 220 с.
7. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 1975. - 512 с.
8. Грег С., Сингх К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. - М.: Мир,1970. - 408 с.
9. Баранов В.Я., Фролов В.И. Электрокинетические явления. Учебное пособие. - М.: ФГУП «Нефть и газ», РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. - 54 с
10. Zhao, X., Zhang, L., Xiong, P., Ma, W., Qian, N., and Lu, W. (2015). A novel method for synthesis of Co–Al layered double hydroxides and their conversions

- to mesoporous CoAl_2O_4 nanostructures for applications in adsorption removal of fluoride ions// *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. - 91–98 с.
11. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии/ Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248с.
 12. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния/ Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: наук.думка, 2003. – 416 с.
 13. Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник/ Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М.; за ред.чл.-кор. НАН України Б.Ю. Корніловича. – К.: «Освіта України», 2013. – 178 с.
 14. Taylor S. A review of the plasma oxidation of 1 silicon and its applications / S. Taylor, J. Zhang, W. Eccleston // *Semiconductor Science and Technology.* – 1993. – №8. – С. 1426–1433.
 15. Taylor S. A review of the plasma oxidation of 1 silicon and its applications / S. Taylor, J. Zhang, W. Eccleston // *Semiconductor Science and Technology.* – 1993. – №8. – С. 1426–1433.
 16. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына., Н. Б. Куплетская. – М: Мир, 1982. – 327 с.
 17. FTIR spectroscopy. Attenuated Total Reflectance (ATR) [Электронный ресурс] // PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Technical note. – 2005. – Режим доступа до ресурсу: www.perkinelmer.com ;
 18. Two-dimensional polymerization on Langmuir films: A PM-IRRAS study of Octadecyltrimethoxysilane monolayers / [D. Blaudez, M. Bonnier, B. Desbat та ін.] // *Langmuir.* – 2002. – №18. – С. 9158–9163.
 19. Adsorption kinetics for CO_2 on highly selective zeolites NaKA and nano-NaKA / [O. Cheung, Z. Vacsik, Q. Liu та ін.] // *Applied Energy.* – 2013. – №112. – С. 1326–1336.

20. Thermogravimetry-Infrared Spectroscopy Analysis of the Pyrolysis of Willow Leaves, Stems, and Branches / Z.Liu, N. Qi, Y. Luan, X. Sun // College of Forestry, Beijing Forestry University. – 2015. – №35.
21. Huser J. Investigation on the Adsorption of Alkoxysilanes on Stainless Steel / J. Huser, S. Bistac-Brogly, M. Brogly. // Applied Spectroscopy. – 2013. – №11. – С. 1308–1314.
22. Angle-Resolved XPS Analysis and Characterization of Monolayer and Multilayer Silane Films for DNA Coupling to Silica / [R. Shircliff, P. Stradins, H. Moutinho та ін.] // Langmuir. – 2013. – №29. – С. 4057–4067.
23. Iurzhenko M. Propriétés électriques, thermomécaniques et de sorption de systèmes hybrides organique-inorganique basés sur des oligomères uréthanes et silicates : дис. канд. хім. наук / Iurzhenko Maksym – Institut de chimie macromoléculaire, Kyiv (Ukraine) та Université Claude Bernard - Lyon I, Lyon (France), 2009. – 148 с.
24. Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture / A.González, M. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida. // The Chemical Engineering Journal. – 2013. – №230. – С. 456–465.
25. Silicon nanocrystals on amorphous silicon carbide alloy thin films: Control of film properties and nanocrystals growth / [J. Barbé, L. Xie, K. Leifer та ін.] // Thin Solid Films. – 2012. – №522. – С. 136–144.
26. Ozone spectroscopy in the electronic ground state: High-resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003 / [A. Barbe, S. Mikhailenko, E. Starikova та ін.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2013. – №130. – С. 172–190.
27. ATR accessories - An overview [Електронний ресурс] // PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Technical note. – 2004. – Режим доступу до ресурсу: www.perkinelmer.com
28. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для

- студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.
29. Méthivier C. L-Methionine adsorption on Cu(110), binding and geometry of the amino acid as a function of coverage / C. Méthivier, V. Humblot, C. Pradier. // Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, F-75005 Paris, France CNRS, UMR 7197, Laboratoire de Réactivité de Surface, F-75005 Paris, France // Surface Science – 2014. - №632.
30. Cloarec J. pH driven addressing of silicon nanowires onto Si₃N₄/SiO₂ micro-patterned surfaces / J. Cloarec, C. Chevalier, J. Genest. // Nanotechnology. – 2016. - №27.
31. Bisi O. «Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. // Surface Science Reports. – 2000. – №38. – С. 1–126.
32. Dabrowski A. Colloidal silicas / A. Dabrowski, V. Tertych // Adsorption new and modified inorganic sorbents / A. Dabrowski, V. Tertych. – Amsterdam, The Netherlands: Elsevier science B.V., 1996. – (Studies in surface science and catalysis). – (99). – С. 93–113.
33. Experimental investigation of the silica gel–water adsorption isotherm characteristics / [К. Ng, H. Chua, C. Chung та ін.]. // Applied Thermal Engineering. – 2001. – №21. – С. 1631–1642.
34. Пр. - Николаев В. Современные энтеросорбенты и механизмы их действия / В. Николаев, С. Михаловский, Н. Гурина. // Институт физико-химической медицины, Эфферентная терапия. – 2005. – №4. – С. 4–18.
35. Barbé J. Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques. : дис. канд. техн. наук / Barbé Jérémy – Université Toulouse III Paul Sabatier, 2013. – 192 с.
36. Study of SiO₂/Si Interface by Surface Techniques / [C. Logofatu, C. Negrila, R. V. Ghita та ін.] // National Institute of Materials Physics, Bucharest Romania. – 2011.

37. Silicon oxidation by ozone / C.K Fink, K. Nakamura, S. Ichimura, S. J Jenkins//
Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – №21. – 32 c.