



ГУНЬКО

Володимир Мусійович – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу аморфних та структурно впорядкованих оксидів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
<http://orcid.org/0000-0001-6333-3441>

МОДИФІКОВАНІ НАНООКСИДИ І КОМПОЗИТИ НА ЇХ ОСНОВІ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

За матеріалами наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 8 листопада 2017 року

У доповіді проаналізовано результати дослідження характеристик та властивостей вихідних і модифікованих наноксидів та композитів на їх основі, які мають широкий спектр практичного застосування як адсорбенти технічного і медичного призначення, наповнювачі полімерів, каталізатори, пігменти, загусники, носії лікарських сполук тощо.

Ключові слова: наноксиди, модифікування поверхні, наноккомпозити, явища на межі поділу.

Вступ

Наноксиди, синтезовані за високої температури пірогенним методом, мають широке застосування в промисловості (наповнювачі, пігменти, загусники, каталізатори тощо), медицині (сорбенти, ад'юванти, носії тощо), сільському господарстві та інших галузях [1–12].

Для зміни чи поліпшення певних властивостей наноксидів (наприклад, адсорбційних чи їх властивостей як наповнювачів, носіїв, загусників) використовують різні методи модифікування поверхні наноксидів, морфології і будови наночастинок [1–14]. При цьому постає ряд питань. Чи впливає реально наноструктурованість матеріалів на їхні властивості на мікро- і макрорівнях та на явища на межі поділу? Яким є вплив будови наночастинок простих, складних і гібридних наноматеріалів на властивості кінцевих продуктів (наповнених полімерів, композитів тощо)? Як впливає будова наноструктур на явища на межі поділу? Які наслідки хімічного, адсорбційного, геометричного і фізичного модифікування наночастинок? Як керувати зв'язком «будова — властивість» на нанорівні?

Упродовж кількох останніх десятиліть в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України виконано значну кількість

досліджень наноматеріалів різної природи, результати яких було узагальнено в монографіях, збірниках та оглядових статтях [10–12, 15–22]. У доповіді наведено лише результати досліджень, що стосуються морфологічних, текстурних, адсорбційних, каталітичних та інших властивостей наноксидів, які відіграють вирішальну роль у практичному застосуванні цих матеріалів чи самих по собі, чи як компонентів наноккомпозитів.

Морфологічні і текстурні характеристики наноксидів

Наноструктуровані матеріали мають різну природу. Це можуть бути оксиди металів чи неметалів, метали, вуглецеві 1D-, 2D- і 3D-структури, полімери, композити, гібридні структури тощо. За своєю морфологією наноструктуровані матеріали поділяються на пористі і непористі. Відомо, що матеріали,

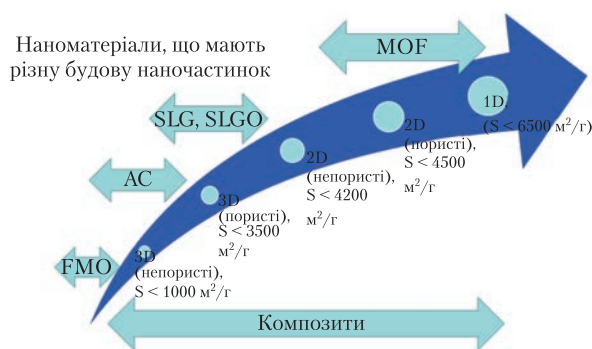


Рис. 1. Розмірність та розмір частинок і ефекти на межі поділу: вплив ефектів на межі поділу суттєво зростає при зменшенні розмірності і розмірів частинок, тобто при зростанні питомої поверхні

які складаються з непористих, слабо агрегованих наночастинок (наприклад, нанокремнезем) і мають робочу зовнішню поверхню, добре сорбують макромолекули і погано сорбують малі молекули чи іони [10–23].

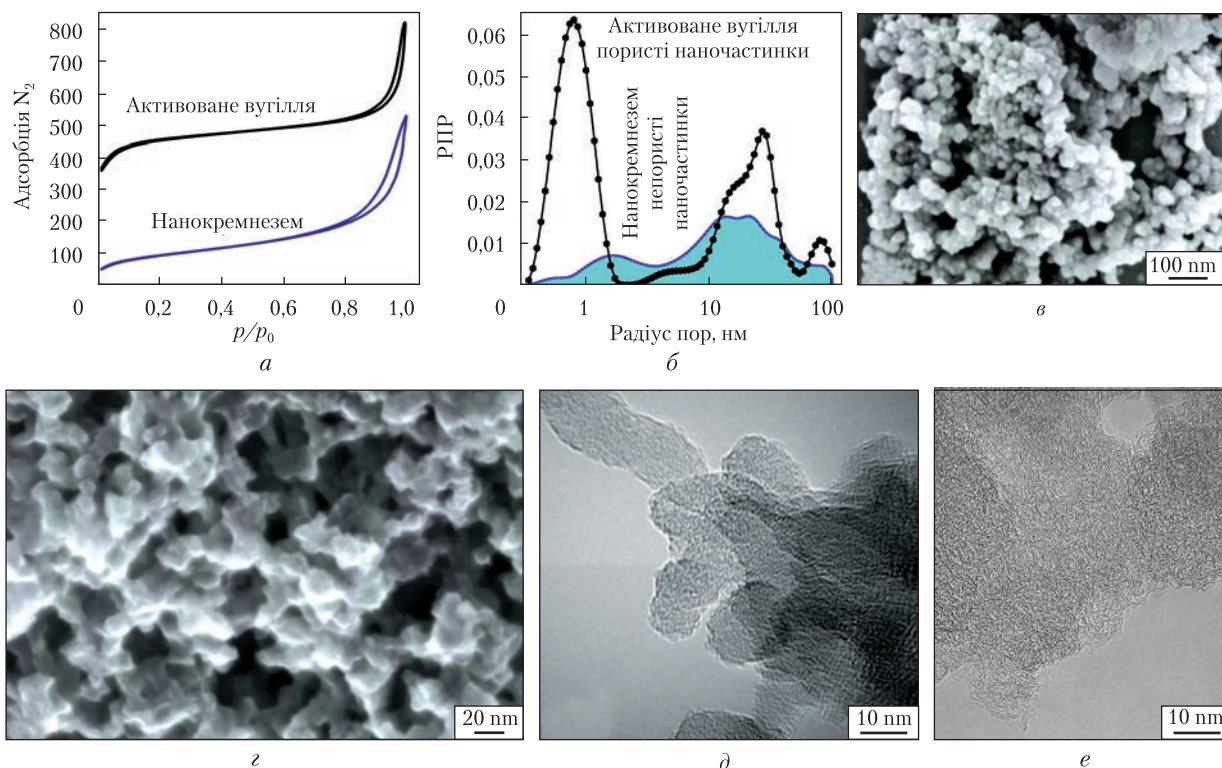


Рис. 2. Вплив будови наночастинок та їх агрегатів на текстурні характеристики нанокремнезему (а, б, в, д) та активованого вугілля (а, б, з, е): а — ізотерми адсорбції-десорбції азоту; б — РПР; в, з — СЕМ; д, е — ТЕМ дані [23]

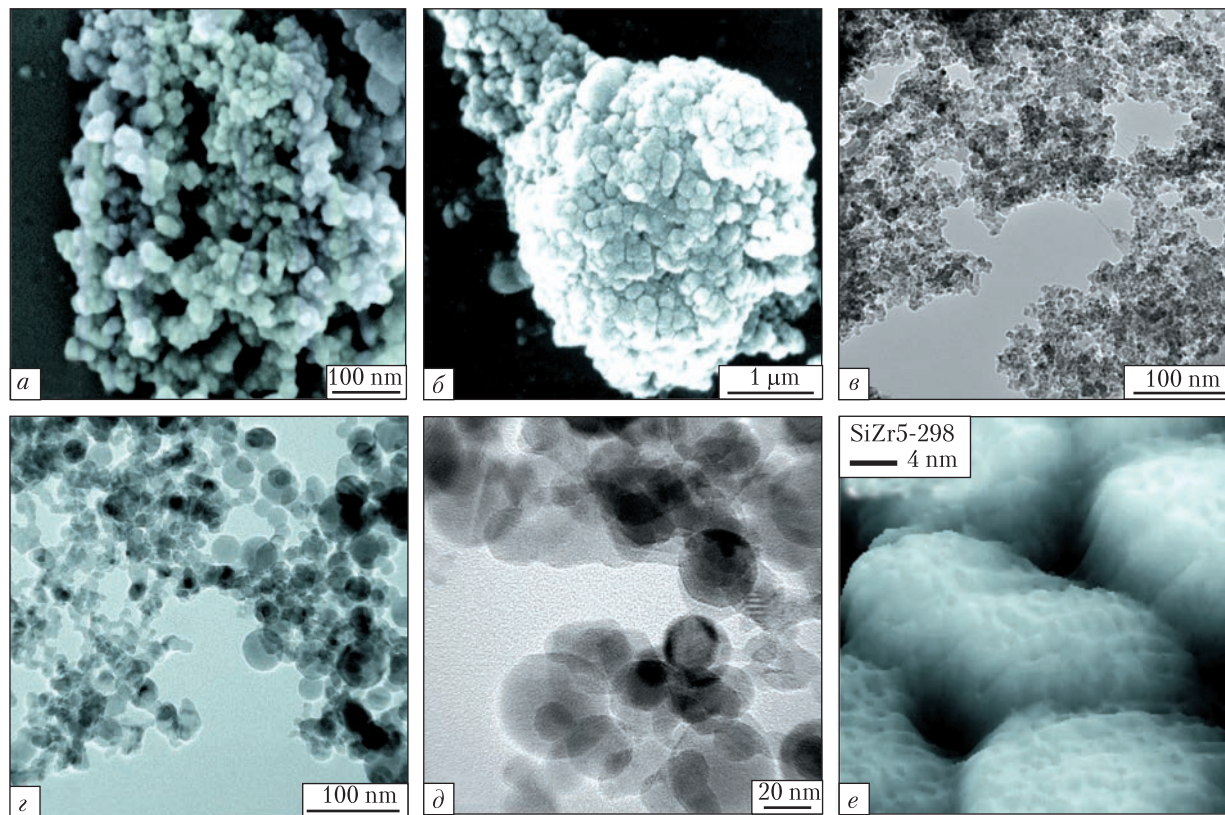


Рис. 3. Морфологія А-300: *а* — СЕМ вихідного зразка; *б* — СЕМ змоченого-висушеного; *в* — ТЕМ після криожелювання за високого тиску (~1000 атм); *г*, *д* — ТЕМ пірогенного Al_2O_3 ; *е* — АСМ Zr-вмісного кремнезему МСМ-41 [23, 25]

Проте матеріали з пористих, сильно агрегованих наночастинок (наприклад, активоване вугілля, силікагель) з робочою зовнішньою і внутрішньою поверхнею, навпаки, погано сорбують макромолекули і добре сорбують малі молекули та іони. Крім того, будова та інші характеристики вторинних частинок (агрегатів первинних частинок і агломератів агрегатів) значною мірою впливають на властивості наноматеріалів. Ці особливості зумовлені характером розподілу пор за розміром (РПР), об'ємом пор (V_p), питомою поверхнею (S) (рис. 1), а також будовою поверхні [12–18]. Для більш детального вивчення морфології, текстури, будови поверхні, адсорбційних властивостей наноксидів, композитів на їх основі та інших матеріалів потрібно одночасно використовувати кілька

різних методів і підходів. Наприклад, СЕМ- і ТЕМ-мікрофотографії не дають повної картини відмінностей у характеристиках нанокремнезему А-300 і активованого вугілля (АВ) (рис. 2), оскільки на мікрофотографіях важко знайти суттєву різницю. Проте аналіз ізотерм адсорбції азоту (при 77,4 К) (рис. 2а) та РПР (рис. 2б) дає змогу визначити вплив нанопористості наночастинок АВ, що забезпечує значно вищі показники текстурних характеристик АВ за приблизно тих самих розмірів наночастинок цих матеріалів. Для визначення текстурних характеристик простих і складних матеріалів з різною формою пор було розроблено комплекс програм, який включає близько 100 адсорбційних рівнянь на основі різних підходів, а також методи самоузгодженої регуляризації (оригіналь-

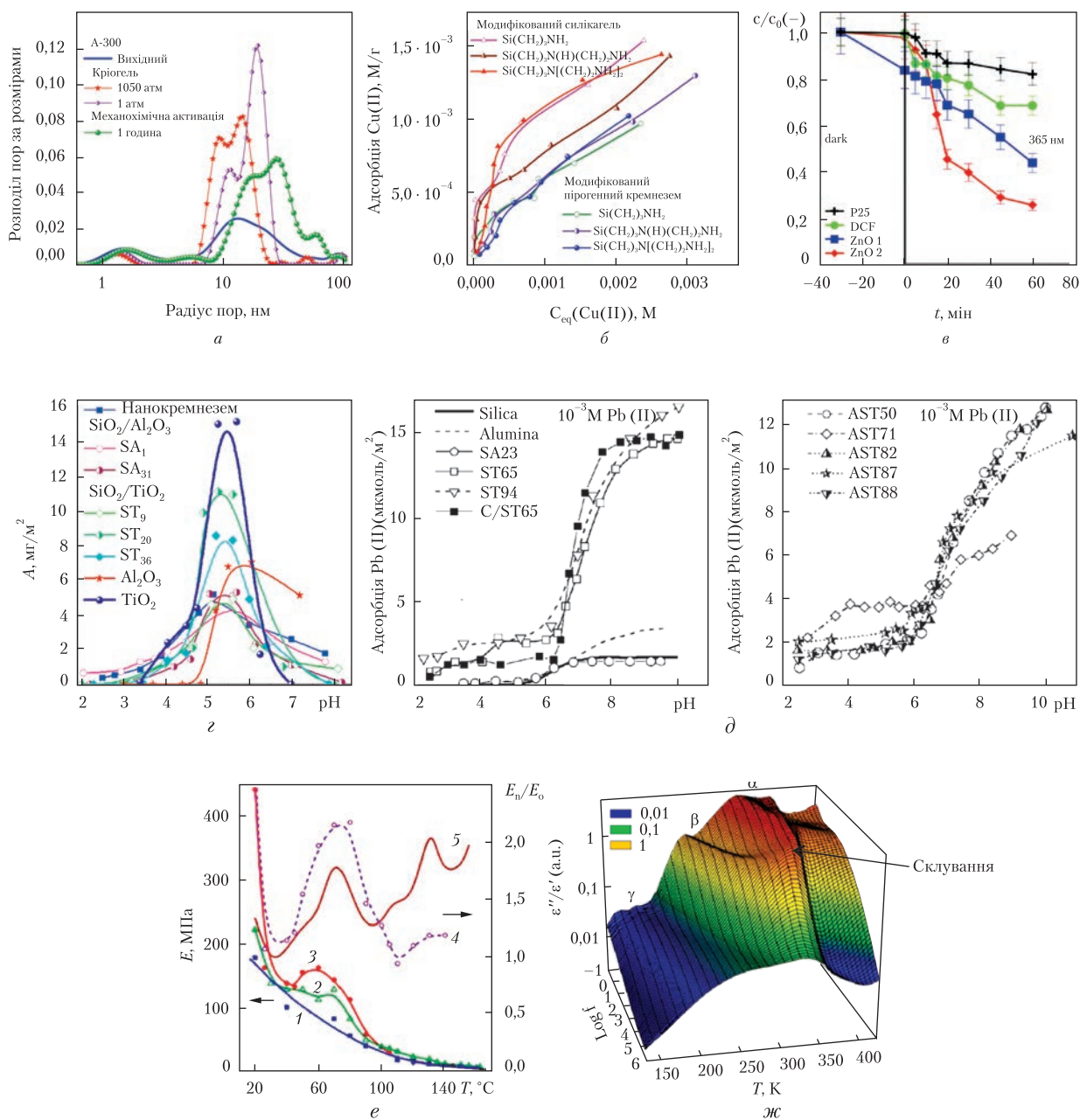


Рис. 4. Зміна характеристик внаслідок модифікування матеріалів: *a* – розподіл пор за розміром при геометричному модифікуванні нанокремнезему в процесі криожелювання чи механохімічної обробки [25, 26]; *б* – адсорбція Cu(II) з рідкого середовища на модифіковані кремнеземи [27–29]; *в* – кінетика фотокаталітичної деструкції диклофенаку натрію на різних каталізаторах [30]; *г* – адсорбція бичачого сироваткового альбуміну на різних наноксидах залежно від pH середовища [31]; *д* – адсорбція Pb(II) на різних наноксидах залежно від pH середовища [32]; *е* – залежність модулю пружності E від температури при напруженні розтягнення 0,3 МПа для вихідного полімеру E_0 (1), композиту з 80,5% поліуретану, 16,5% полі(2-гідроксіетилметакрилату) (ПГЕМА) + 3% модифікованого кремнезему E_n (2, 3) та E_n/E_0 (4, 5) з аміногрупами $-\text{NH}_2$ (3, 4) чи $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -групами (2, 5) [33]; *ж* – діелектрична релаксаційна спектроскопія: $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ залежно від частоти та температури для полівінілового спирту (ПВС), адсорбованого на нанокремнеземі А-300 (ммоль/м²) [34]

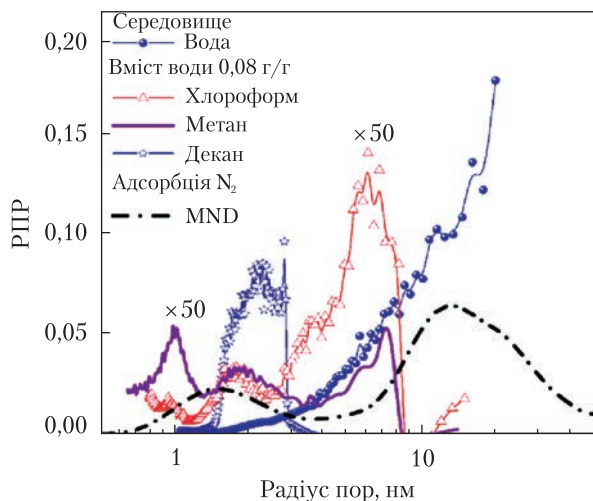


Рис. 5. Поведінка води, коадсорбованої на кріонано-кремнеземі А-300 з органічними сполуками, які впливають на локалізацію води у різних порах (за даними кріопорометрії і адсорбції) [25]

на розробка), метод максимальної ентропії, методи теорії функціоналу густини (ТФГ) тощо [24].

Слід відзначити особливості синтезу і модифікування наноматеріалів, що впливають на характеристики і властивості матеріалів:

1) пірогенний синтез ($T > 1200$ К): непористі наночастинки зі слабкою агрегацією (якщо складні, то зі структурою типу ядро—оболонка і суттєво неоднорідні за складом поверхні і об'єму);

2) золь-гель метод: сильно агреговані непористі прості чи складні наночастинки (ядро—оболонка або окремі різні фази);

3) нашарування кластерів і наночастинок (скоріше непористих) на поверхні носія;

4) карбонізація (без каталізатора, але з пороутворювачем на стадії полімеризації): сильно агреговані пористі наночастинки;

5) карбонізація у присутності каталізатора чи додаткових реагентів (наприклад, вуглецевих нанотрубок, якщо каталізатор з наночастинок; ядро—оболонка, наприклад ядро металеве, оболонка вуглецева);

6) кріосинтез (кріожелювання зі зшивкою полімерів чи оксидів за звичайних умов чи за високого тиску ~ 1000 атм);

7) хімічне, адсорбційне, геометричне та фізичне модифікування поверхні істотно впливають не тільки на морфологію (рис. 3) і текстурні характеристики матеріалів, а й практично на всі їх властивості (рис. 4) [1–19].

По-перше, складні нанooksиди, такі як, наприклад, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, є неоднорідними щодо розподілу фаз різних оксидів чи різних фаз того самого оксиду на поверхні та в об'ємі наночастинок, а також утворення частинок типу ядро—оболонка розміром 50–300 нм [23, 25, 26]. Це зумовлено особливостями пірогенного синтезу ($T = 1200\text{--}1700$ К, швидкість потоку 20–40 м/с, висока турбулентність — число Рейнольдса $Re > 10^5$, значний градієнт температури, неоднорідність розподілу реагентів у полум'ї, різна реакційна здатність прекурсорів тощо) [1–9]. По-друге, пірогенні нанooksиди можна віднести до «м'яких» матеріалів, оскільки будь-яка обробка призводить до зміни певних морфологічних і текстурних характеристик. Наприклад, змочування-сушка, механічна обробка, кріожелювання змінюють такі текстурні характеристики, як РПР та об'єм пор (рис. 4а). Хімічне модифікування поверхні прищепленням певних груп чи утворення складних оксидів [13, 14] суттєво впливає на адсорбційні властивості щодо як катіонів металів (рис. 4б, д), так і білків (рис. 4з) чи інших сполук [10–18]. Утворенням нової фази оксиду (наприклад, ZnO) можна істотно підвищити каталітичну активність нанooksидів (рис. 4в). Модифікування поверхні оксидів (як наповнювачів) функціональними групами, які потім зшивають з полімером, змінює механічні властивості композитів навіть за їх малого вмісту (< 1 мас.%) (рис. 4е). Зміна топології поверхні, ефектів обмеженого простору, тобто РПР, впливає на динамічну (релаксаційну) поведінку адсорбованих полімерів (рис. 4ж) чи наповнених полімерів, що також пов'язано з механічними характеристиками систем.

Залежно від текстурних характеристик та особливостей будови поверхні наноматеріалів змінюється поведінка адсорбатів, коадсорбатів, розчинників та розчинених сполук. Ці ефекти,

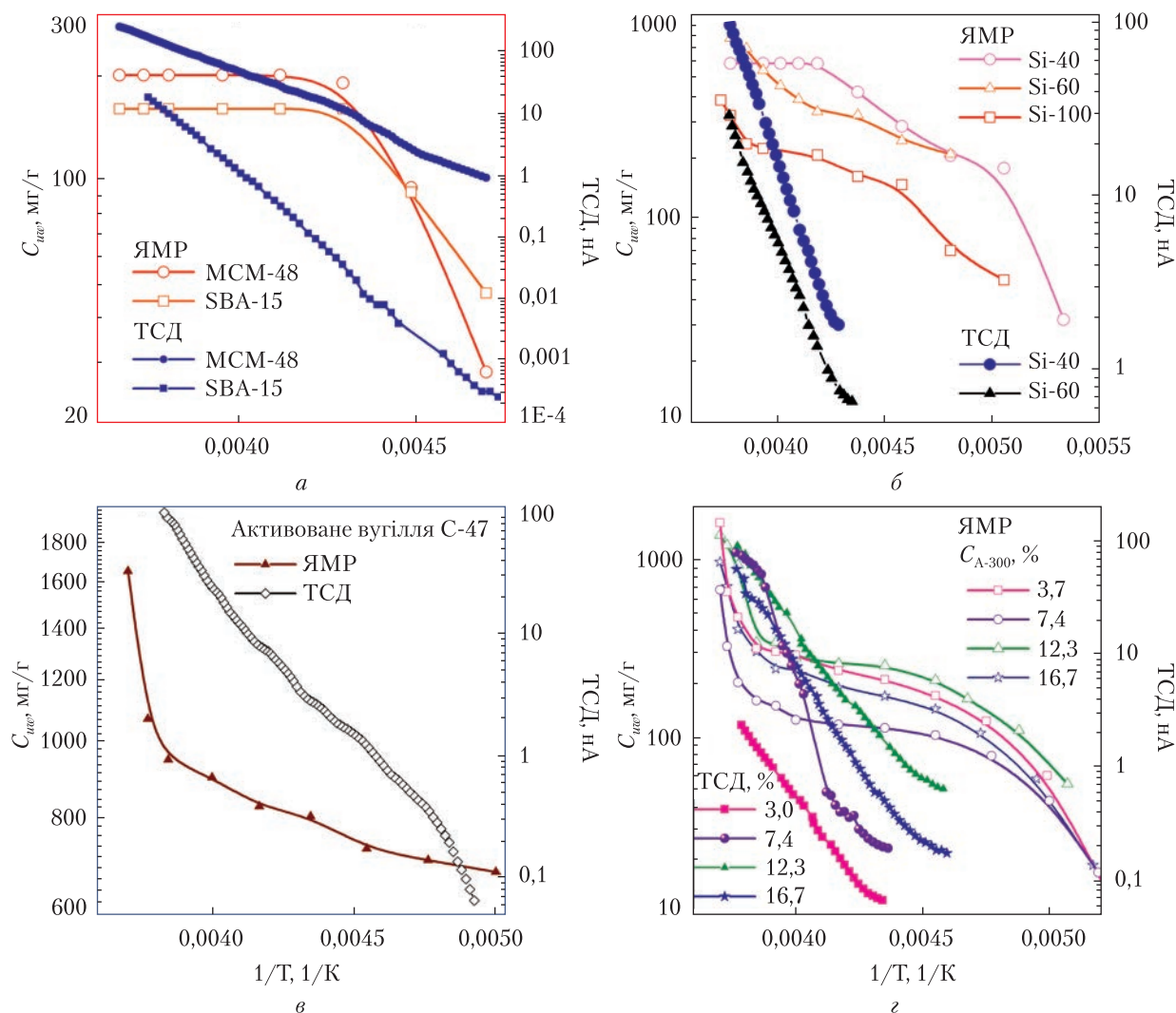


Рис. 6. Температурні залежності кількості незамерзлої води (C_{ice}) та струму термостимульованої деполяризації (ТСД) при адсорбції води: *а* — на впорядкованих кремнеземах МСМ-48 (гідратація $h = 0,25$ г/г (ЯМР) і 5 г/г (ТСД)) та SBA-15 (0,19 (ЯМР) і 5 г/г (ТСД)); *б* — силікагелях Si-40, Si-60 і Si-100 ($h = 19$ (ЯМР) і 5 г/г (ТСД)); *в* — активованому вугіллі С-47 ($h = 4,71$ (ЯМР) і 13,3 г/г (ТСД)); *г* — кремнеземі А-300 при $C_{A-300} = 3$ (ТСД, $h \approx 32,3$ г/г), 3,7 (ЯМР, $h \approx 26,0$), 7,4 ($h \approx 12,5$), 12,3 ($h \approx 7,1$) і 16,7 мас.% ($h \approx 5,0$ г/г) [35]

крім того, залежать ще й від характеристик дисперсійного середовища. Так, для нанокремнезему після його криожелювання (з метою підвищення об'єму пор практично без зміни питомої поверхні) змінюється будова зв'язаної води і характер її розташування у порах залежно від типу дисперсійного середовища — полярного (вода) чи неполярного (хлороформ, декан, метан) (рис. 5).

Слід зазначити, що зв'язана вода стає все більш неефективним розчинником при зменшенні розмірів пор чи при зменшенні розмірів її кластерів і доменів, які утворюються під дією обмеженого простору у вузьких порах. Тобто при зміні дисперсійного середовища змінюється склад розчину, локалізованого в порах. Цей ефект відіграє важливу роль у разі застосування пористих матеріалів як медичних сорбентів,

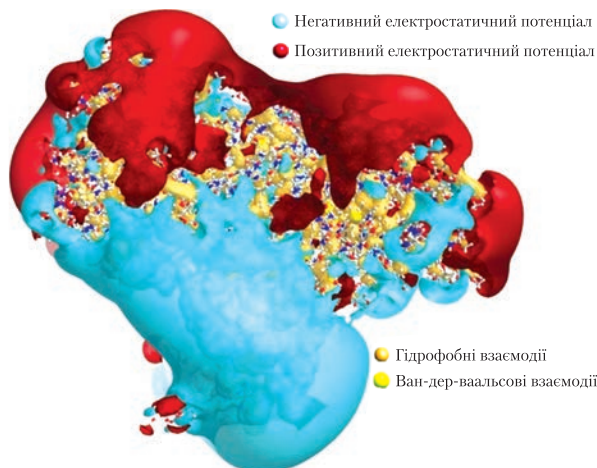


Рис. 7. Поле навколо сироваткового альбуміну людини (САЛ), на який навантажено 12 іонів доксорубіцину гідрохлориду (ДОК) і 164 молекули H_2O (методи РМ7 (геометрія) і Torch 10.5 (поле))

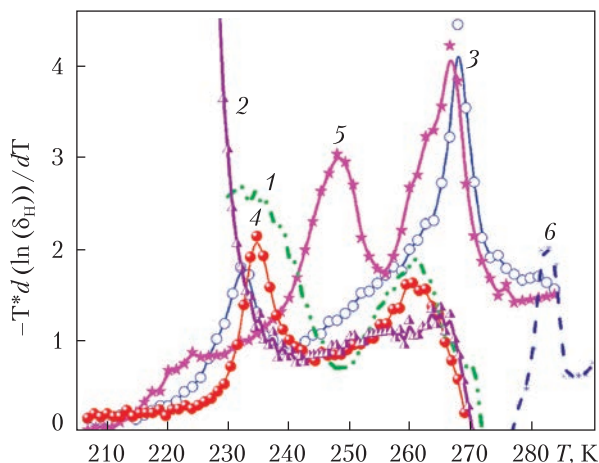


Рис. 8. Зміни ентропії води $T(\partial(\ln\delta(T))/\partial T)_p$ vs. T для 10% розчину САЛ: 1 – вихідного; 2 – +1% ДОК; 3, 4 – +10% з 36% розчину HCl (3 і 4); 5 – +1% ДОК та 10% з 36% розчином HCl ; 6 – чиста вода [36]

оскільки зміни складу середовища (наприклад, у шлунково-кишковому тракті) змінюють характер взаємодії гідратованих частинок з ліками (якщо сорбент використовується ще й як засіб доставки чи є складовою складного матеріалу), токсинами та іншими сполуками.

Поведінка зв'язаної води (як і інших рідин чи газів) залежить від ефектів обмеженого

простору (наприклад, вода у порах є рідкою за $T < 273 \text{ K}$) і може демонструвати як локальну, так і наскрізну рухливість при певному підвищенні температури, яка, проте, залишається і за $T < 273 \text{ K}$ (рис. 6). На цьому рисунку показано, за яких умов з'являється локально рухлива вода (ЯМР) та вода з наскрізною рухливістю (ТСД, ЯМР) залежно від типу матеріалу, РПП, інших текстурних характеристик, вмісту води тощо. Ці аспекти є важливими з точки зору транспорту іонів чи інших сполук у порах, що залежить від цілої низки параметрів. Такий аналіз дозволяє моделювати поведінку матеріалів залежно від їх текстурних характеристик, ступеня гідратації, будови розчинених чи адсорбованих сполук, характеру дисперсійного середовища, температури та інших умов.

У випадку взаємодії наноксидів з біооб'єктами (біомакромолекулами, клітинами, мікроорганізмами, тканинами тощо) постає багато питань щодо цитотоксичності, руйнування мембран клітин, проникнення наночастинок у клітини [10–13]. Важливі аспекти цих проблем пов'язані із взаємодією наноксидів з білками та відповідними змінами в характері поведінки зв'язаної води.

Так, властивості води, що зв'язана з сироватковим альбуміном людини (САЛ), на який навантажено доксорубіцин гідрохлорид (ДОК), значною мірою залежать від середовища, в якому перебуває система (рис. 7, 8), і від наявності наночастинок кремнезему (рис. 9).

Зміна середовища приводить і до змін у константах зв'язування ДОК з САЛ (рис. 10) [36]. Отже, використання одночасно кількох експериментальних і теоретичних методів при вивченні складних систем дозволяє прогнозувати зміни їх дії (наприклад, вивільнення молекул чи іонів лікарських сполук). Проте такий аналіз потребує розвинених комп'ютерних програм для аналізу експериментальних даних і відповідних моделей явищ, які спостерігаються експериментально.

Характер взаємодії наноксидів з клітинами є важливим з точки зору практичного використання цих матеріалів у медицині [10–15]. Зміни характеру взаємодії нанокремнезему

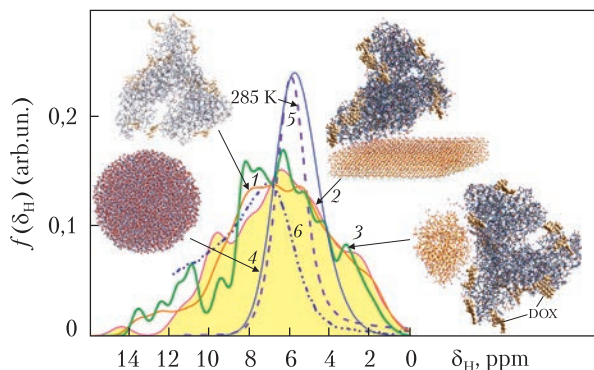


Рис. 9. Теоретичні (1–4, метод РМ7) та експериментальні (5, 6 для А-300/САЛ/ДОК при гідратації $h = 0,4$ г/г, 285 К і 260 К) спектри ЯМР ^1H , (нанокрапля 5000 H_2O , 4) і вода, зв'язана у САЛ/ДОК (1), А-300/САЛ/ДОК (2, 3)

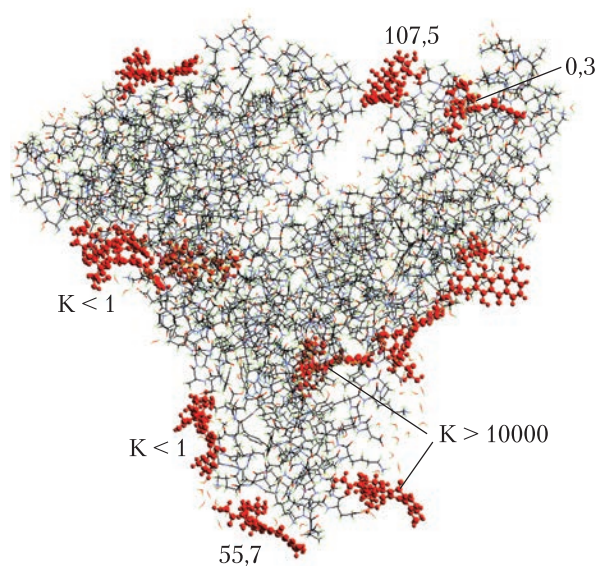


Рис. 10. Теоретичний розрахунок констант зв'язування $K_a = \exp(-\Delta G/RT)$ ДОК з САЛ на основі квантово-хімічних розрахунків [36]

А-300 з рухливими мікроорганізмами (на прикладі джгутикових *Proteus mirabilis* 187, РМ 187) при додаванні адгезивного полімеру полівінілпіролідону (PVP) є дуже суттєвими (рис. 11). Якщо додано тільки нанокремнезем, то зміни розмірів і рухливості мікроорганізмів є незначними, тобто наночастинки сорбують-

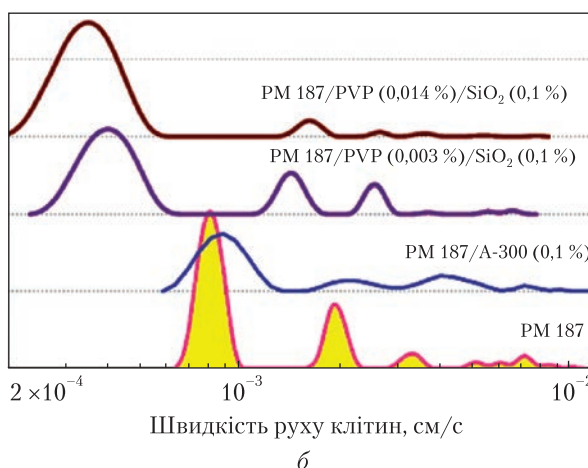
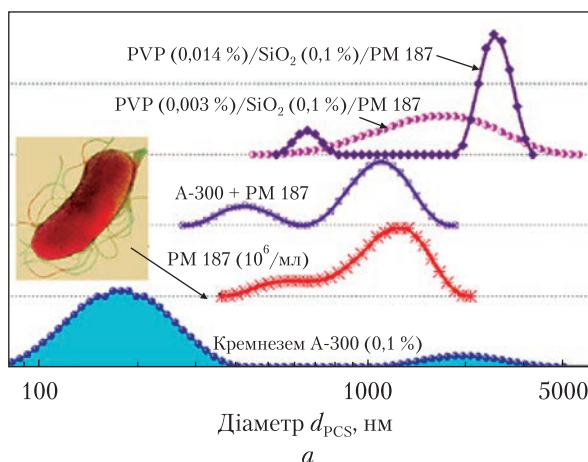


Рис. 11. Розподіл: *a* — частинок за розміром нанокремнезему А-300, живих мікроорганізмів *Proteus mirabilis* 187 (РМ 187) (метод лазерної кореляційної спектроскопії), РМ 187 з додаванням кремнезему та А-300 з полівінілпіролідон (PVP); *б* — швидкості руху РМ 187, вихідних, з додаванням кремнезему та кремнезему з полівінілпіролідон (розрахунок за оригінальною програмою) [18, 20]

ся на мембрані РМ187, але не на джгутиках, що практично не заважає руху РМ 187 (тобто мікроорганізми зберігають свою життєздатність). Проте додавання полімеру (молекулярна вага близько 13 кДа), макромолекули якого довжиною понад 100 нм можуть зв'язувати одночасно кілька наночастинок на кожен макромолекулу і зв'язувати такі ланцюжки з клітинами, призводить до аглютинації РМ 187. Це зумовлює суттєве зменшення рухливості РМ

187 внаслідок їх аглютинації, тобто їх життєздатність суттєво знижується.

Таким чином можна дослідити, як той чи інший лікарський засіб впливає на життєві функції клітин, мікроорганізмів, тобто визначити ефективність лікарської композиції.

Виходячи з можливостей істотної зміни властивостей наноматеріалів при їх частковій гідрофобізації [37], нашаруванні нановуглецевих структур [38, 39], особливо утворенні магнітних наночастинок у складі нанокомпозитів [40], таке модифікування наносистем є цікавим з точки зору використання композитів у медицині та інших галузях.

Висновки

Синтезовано наноструктуровані матеріали та композити на їх основі, властивості яких залежать як від будови поверхні наночастинок, так і від їх морфології. Ці матеріали мають прак-

тичне значення як адсорбенти технічного і медичного призначення, наповнювачі полімерів, каталізатори, пігменти, загусники, носії лікарських сполук тощо.

Розвинуто ряд підходів до вивчення ефектів обмеженого простору, температури, тиску, коадсорбції, що важливо для визначення ефективності застосування матеріалів. Розвинуто методи кріо-, термо- і релаксометрії для визначення структурних характеристик різних матеріалів і будови наноструктур адсорбатів, локалізованих у порах тощо. Проаналізовано і узагальнено в монографіях, оригінальних і оглядових статтях особливості будови наноматеріалів окремо чи в складі композитів, ефекти обмеженого простору, температури, концентрації, часу та ін. Створено унікальний комплекс програм для топ-аналізу даних різних методів. Слід зазначити, що всі розрахунки, крім квантово-хімічних, було зроблено з використанням комп'ютерних програм, створених автором цієї статті.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Bergna H.E., Roberts W.O. (eds.). *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*. (Boca Raton: CRC Press, 2006).
2. Hastie J.W. (ed.). *Materials Chemistry at High Temperatures*. (Clifton: Humana Press, 1990). <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0481-7>
3. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (Weinheim: Wiley-VCH, 2008).
4. *Basic Characteristics of Aerosil*. Technical Bulletin Pigments, No 11. (Hanau: Degussa AG, 1997).
5. Kulkarni P., Baron P.A., Willeke K. (eds.). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. (New York: John Wiley & Sons, 2011). <https://doi.org/10.1002/9781118001684>
6. Büchel K.H., Moretto H.-H., Woditsch P. *Industrial inorganic chemistry*. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2000). <https://doi.org/10.1002/9783527613328>
7. Auner N., Weis J. (eds.). *Organosilicon Chemistry*. VI. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2005). <https://doi.org/10.1002/9783527618224>
8. Piemonte V., De Falco M., Basile A. (eds.). *Sustainable Development in Chemical Engineering — Innovative Technologies*. (Chichester: John Wiley & Sons, 2013). <https://doi.org/10.1002/9781118629703>
9. Jacobsen H., Kleinschmit P. Flame Hydrolysis. In: Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. (eds.). *Preparation of Solid Catalysts*. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1999). <https://doi.org/10.1002/9783527619528.ch3f>
10. Medical Chemistry and Clinical Application of Silicon Dioxide. (Ed. A.A. Chuiko). (Kyiv: Naukova Dumka, 2003). [Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. (Под ред. А.А. Чуйко). К.: Наук. думка, 2003.]
11. *Chemistry of silica surface*. (Ed. A.A. Chuiko). V. 1, part 2. (Kyiv, 2001). [Химия поверхности кремнезема. (Под ред. А.А. Чуйко). Т. 1, ч. 2. К.: УкрИНТЭИ, 2001.]
12. Blitz J.P., Gun'ko V.M. (eds.). *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*. (Dordrecht: Springer, 2006). <https://doi.org/10.1007/1-4020-4741-X>
13. Iler R.K. *The Chemistry of Silica*. (Chichester: Wiley, 1979).
14. Legrand A.P. (ed.). *The Surface Properties of Silicas*. (New York: Wiley, 1998).

15. Gun'ko V.M., Turov V.V., Gorbik P.P. *Water at the phase interface*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2009). [Гулько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. *Вода на межфазной границе*. К.: Наук. думка, 2009.]
16. Shpak A.P., Gorbyk P.P. (eds.). *Nanomaterials and Supramolecular Structures*. (Dordrecht: Springer, 2010). <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2309-4>
17. Turov V.V., Gun'ko V.M. *Clustered water and ways of its using*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2011). [Туров В.В., Гулько В.М. *Кластеризованная вода и пути ее использования*. К.: Наук. думка, 2011.]
18. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena*. (Boca Raton: CRC Press, 2013). <https://doi.org/10.1201/b14202>
19. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. **91**(1): 1. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00026-3](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00026-3)
20. Gun'ko V.M., Klyueva A.V., Levchuk Yu.N., Leboda R. Photon correlation spectroscopy investigations of proteins. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. **105**: 201. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00091-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00091-5)
21. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chukiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. **118**: 125. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>
22. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Andriyko L.S., Turov V.V., Nychiporuk Y.M., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Gabchak A.L., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Yurchenko G.R., Mishchuk O.A., Gorbik P.P., Pissis P., Blitz J.P. TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. **131**(1-2): 1. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.001>
23. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Goncharuk O.V., Pakhlov E.M., Skubiszewska-Zieba J., Blitz J.P. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. **235**: 108. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.003>
24. Gun'ko V.M. Composite materials: textural characteristics. *Appl. Surf. Sci.* 2014. **307**: 444. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.055>
25. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Matkovsky A.K., Oranska O.I., Palyanytsya B.B., Remez O.S., Nychiporuk Y.M., Ptushinskii Y.G., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. Cryogelation of individual and complex nanooxides under different conditions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. **456**: 261. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.045>
26. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Matkovsky A.K., Remez O.S., Charmas B., Skubiszewska-Zieba J. Low-temperature high-pressure cryogelation of nanooxides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. **74**(1): 45. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3575-2>
27. Kothalawala N., Blitz J.P., Gun'ko V.M., Jaroniec M., Grabicka B., Semeniuc R.F. Post-synthesis surface modified silicas as adsorbents for heavy metal ion contaminants Cd(II), Cu(II), Cr(III), and Sr(II) in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. **392**: 57. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.037>
28. Blitz J.P., Gun'ko V.M., Samala R., Lawrence B.A. Mixed bifunctional surface-modified silicas using tethered aminofunctional silane catalysts. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. **462**: 1. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.08.010>
29. Blitz J.P., Gun'ko V.M. Kinetics and mechanism of chemical reactions at silica surfaces, In: Somasundaran P. (ed.). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. (Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press, 2015). P. 3491-3501.
30. Nazarkovsky M.A., Bogatyrov V.M., Czech B., Galaburda M.V., Wojcik G., Kolomys O.F., Strelchuk V.V., Malyshcheva M.L., Oranska O.I., Gun'ko V.M. Synthesis and properties of zinc oxide photocatalyst by high-temperature processing of resorcinol-formaldehyde/zinc acetate mixture. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2017. **334**: 36. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.040>
31. Gun'ko V.M., Vlasova N.N., Golovkova L.P., Stukalina N.G., Gerashchenko I.I., Zarko V.I., Tischenko V.A., Goncharuk E.V., Chuiko A.A. Interaction of proteins and substituted aromatic drugs with highly disperse oxides in aqueous suspensions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2000. **167**(3): 229. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00220-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00220-4)
32. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Mironyuk I.F., Goncharuk E.V., Guzenko N.V., Borysenko M.V., Gorbik P.P., Mishchuk O.A., Janusz W., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Grzegorzczak W., Matysek M., Chibowski S. Surface electric and titration behaviour of fumed oxides. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. **240**: 9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.03.014>
33. Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Egorova L.M., Guzenko N.V., Pakhlov E.M., Ryzhov V.A., Zarko V.I. Well-defined oxide core—polymer shell nanoparticles: interfacial interactions, peculiar dynamics and transitions in polymer nanolayers. *Langmuir* 2010. **26**(13): 10968. <https://doi.org/10.1021/la101038z>

34. Gun'ko V.M., Pissis P., Spanoudaki A., Zarko V.I., Nychiporuk Y.M., Andriyko L.S., Goncharuk E.V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G. Relaxation phenomena in poly(vinyl alcohol)/fumed silica affected by interfacial water. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. **312**(2): 201. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.065>
35. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Turova A.A. Regularities in the behaviour of water confined in adsorbents and bioobjects studied by ^1H NMR spectroscopy and TSDC methods at low temperatures. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2009. **336**: 147. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.043>
36. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Tsapko M.D. Interactions of human serum albumin with doxorubicin in different media. *Chem. Phys.* 2017. **483-484**: 26. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.11.007>
37. Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., Goncharuk O.V., Andriyko L.S., Marynin A.I., Ukrainets A.I., Charmas B., Skubiszewska-Zieba J., Blitz J.P. Influence of hydrophobization of fumed oxides on interactions with polar and nonpolar adsorbates. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **423**: 855. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.207>
38. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Goncharuk O.V., Matkovsky A.K., Prykhod'ko G.P., Nychiporuk Yu.M., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Balakin D.Yu., Charmas B., Andriyko L.S., Skubiszewska-Zieba J., Marynin A.I., Ukrainets A.I., Kartel M.T. Multi-layer graphene oxide alone and in a composite with nanosilica: preparation and interactions with polar and nonpolar adsorbates. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **387**: 736. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.196>
39. Gun'ko V.M., Leboda R. Carbon-silica adsorbents. In: Somasundaran P. (ed.). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. (Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press, 2015). P. 842-855.
40. Gun'ko V.M., Bogatyrov V.M., Oranska O.I., Galaburda M.V., Polshin E.V., Urubkov I.V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Charmas B. Effect of nanosilica on characteristics of carbonizates of phenol-formaldehyde resin - $\text{Fe}(\text{acac})_3$. *Appl. Surf. Sci.* 2013. **264**: 707. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.101>

V.M. Gun'ko

Chuiko Institute of Surface Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

MODIFIED NANOOXIDES AND RELATED COMPOSITES FOR VARIOUS APPLICATIONS

According to the materials of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine,
November 8, 2017

In the presentation, results of investigations of the characteristics and properties of initial and modified nanooxides and related composites, which can be used as adsorbents for industrial and medicinal usages, polymer fillers, catalysts, pigments, thickening agents, drug carriers, etc., are analyzed. Numerous experimental and theoretical methods were applied to nanooxides alone or with low- and high-molecular weight adsorbates and co-adsorbates in different dispersion media, gaseous, polar and nonpolar liquids, polymers over broad temperature ranges. To analyze the experimental data, original complex of computer programs was developed by the author of this presentation, including such methods as self-consistent regularization, maximal entropy method, functional minimization, etc. Some original techniques were developed to study the confined space effects, temperature, pressure, co-adsorption that it is important to evaluate the efficiency of the materials applications. Some versions of integral cryoporometry (based on TSDC, NMR, DSC) and thermoporometry (based on thermogravimetry) were developed to analyze the structural characteristics of various materials in different dispersion media.

Keywords: nanooxides, surface modification, nanocomposites, interfacial phenomena.