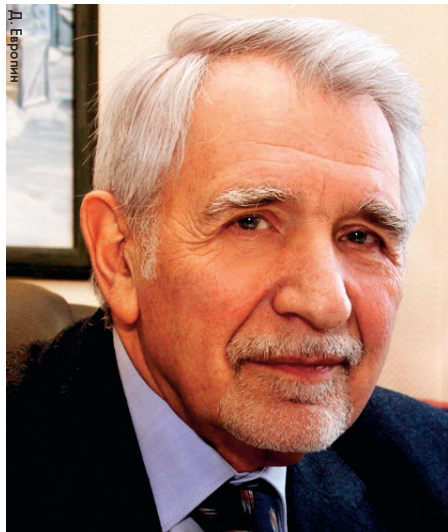


Критические технологии нано на 2010–2014 годы



Сегодня никого не удивляет, что одним из приоритетов научно-технического развития в большинстве стран мира названы нанотехнологии. В РФ на период 2005–2009 гг. точное название этого направления было «Индустрия наносистем и материалов». В принятой формулировке направление включало не только создание наносистем и наноматериалов, но и материалов, не содержащих наноконпоненты. Включение материалов как одной из составляющих данного приоритета отражало на тот период представление большинства экспертов. Считая важным развитие материаловедения в целом, эксперты не были готовы выбрать в качестве приоритетного направления только наносоставляющую материаловедения. В качестве критических технологий в это приоритетное направление были включены нанотехнологии и наноматериалы, технология создания и обработки полимеров и эластомеров, технологии создания и обработки кристаллических материалов, технологии создания и обработки композиционных и керамических материалов, технология создания мембран и каталитических систем, технология создания биосовместимых материалов и технология мехатроники и создания микросистемной техники. Сегодня, оценивая этот список, мы видим, что эксперты в данном приоритетном направлении отводили главное место «классическим» материалам, уточняя тип материалов по химическому и фазовому составу или их функциональному назначению. Этот перечень создал определенные трудности рабочей группе при выборе конкретных исследований. Поэтому предполагалось, что при корректировке состава критических технологий в данном приоритетном направлении это обстоятельство будет учтено.

В настоящее время заканчивается работа по корректировке состава приоритетных направлений РФ на ближайшие четыре года и определению перечня критических технологий, которые будут входить в эти направления.

Предполагается (указ Президента, утверждающий список приоритетных направлений и критических технологий еще не подписан), что в части нано приоритетное направление будет носить название «Индустрия наносистем» и включать следующие критические технологии: технологии создания и обработки конструкционных наноматериалов, технологии создания и обработки функциональных наноматериалов, технологии создания наноустройств, технологии диагностики наноматериалов и наноустройств, компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий и нано-, био-, инфокогнитивные технологии (НБИК-технологии).

По моему мнению, данный перечень критических технологий достаточно полно определяет перечень ключевых технологий, реализация которых может обеспечить РФ лидирующие позиции в мировой наноиндустрии.

Главный редактор, академик РАН М.В. АЛФИМОВ ■

РОССИЙСКИЕ НАНО ТЕХНОЛОГИИ

ноябрь-декабрь 2009

ТОМ 4, № 11-12

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
ПИ №ФС77-26130 выдано Федеральной службой по надзору
за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций
и охране культурного наследия 03 ноября 2006 г.

Учредители:

Федеральное агентство по науке
и инновациям РФ, ООО «Парк-медиа»

Редакционный совет:

Председатель: М.В. Ковальчук
Главный редактор: М.В. Алфимов

Ж.И. Алфёров, А.Л. Асеев,
Е.Н. Каблов, М.П. Кирпичников,
С.Н. Мазуренко, К.Г. Скрябин

Редакционная коллегия:

Ответственный секретарь: М.Я. Мельников
Издатель: А.И. Гордеев

М.И. Алымов, В.М. Говорун, А.А. Горбачевич, С.П. Громов,
А.М. Желтиков, Р.М. Кадушников, А.Н. Озерин,
А.Н. Петров, В.Ф. Разумов, И.П. Суздаев, С.П. Тимошенко

Руководитель проекта:

Т.Б. Пичугина

Корреспондент: Д.А. Чулкин

Редакторы: М.Н. Морозова, С.А. Озерин

Подготовка иллюстраций, макет и верстка: К.К. Опарин

В оформлении обложки использован рисунок
Ивана Ивкова «Гигавольт». Рисунок предоставлен
кафедрой электроснабжения промышленных
предприятий МЭИ (ТУ), www.mpei.ru

Дизайн журнала: С.Ф. Гаркуша

Корректур: М.В. Чуланова

Фотоподбор: И.А. Соловей, М.Н. Морозова

Распространение: А.К. Степанов

Адрес редакции: 119991, Москва, Ленинские горы, Научный парк МГУ,
владение 1, строение 75Г. Телефон/факс: (495) 930-87-07.

Подписка: (495) 930-88-06.

E-mail: podpiska@nanorf.ru, www.nanoru.ru

ISSN 1992-7223

При перепечатке материалов ссылка на журнал «Российские нанотехнологии»
обязательна. Любое воспроизведение опубликованных материалов без пись-
менного согласия редакции не допускается. Редакция не несет ответственность
за достоверность информации, опубликованной в рекламных материалах.

© РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ, 2009

Номер подписан в печать 10 декабря 2009 г.

Тираж 1000 экз. Цена свободная.

Отпечатано в типографии «МЕДИА-ГРАНД»

СОДЕРЖАНИЕ

Дайджест	6
Какие материалы нужны энергетике	8
Точка роста	11
«Специалисты в области нано должны стоять очень дорого»	13
Водородная энергетика обречена на успех?	14
Нанотехнологии на рынке энергетики в 2015 году	20
Новый свет	23
Физик экстремальных состояний	25
Большие надежды планеты на спасателей-«нанокрох»	27
Будущее угольной энергетики	29

НАНО исследования и разработки

З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, С.А. Яшник, Н.В. Шикина Катализаторы для эффективного сжигания топлива	32
В.М. Бузник Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена	35
Н.С. Пшелко, А.Г. Сырков, Т.Г. Вахренёва, И.В. Пантюшин, Д.А. Сырков Электрофизические и химико-физические микро- и нанотехнологии усиления адгезии компонентов в системе металл-диэлектрик	42

В МИРЕ НАНО

Э.В. Штыкова Малоугловое рассеяние: возможности и перспективы	48
Маяк современной науки	51
Количественные оценки развития нанотехнологии	52

Наноматериалы конструкционного назначения

М.И. Лернер, Н.В. Сваровская,
С.Г. Псахье, О.В. Бакина
Технология получения, характеристики
и некоторые области применения взрывчатых
нанопорошков металлов56

Ю.Р. Колобов
Технологии формирования структуры и свойств
титановых сплавов для медицинских имплантатов
с биоактивными покрытиями69

Нанобиология

И.Л. Тутыхина, М.М. Шмаров, Д.Ю. Логунов,
Б.С. Народицкий, А.Л. Гинцбург
Конструирование и перспективы использования
в медицине рекомбинантных
аденовирусных наноструктур82

НАНО статьи**Наноструктуры, включая нанотрубки**

Д.Ю. Николенко, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов
Неизотермический высокотемпературный
коллоидный синтез наночастиц CdSe92

В.В. Максименко, Л.Ю. Куприянов, В.А. Загайнов
Эффективная диэлектрическая проницаемость
фрактального кластера96

А.В. Рогов, С.С. Фанченко, Н.Е. Белова
Формирование коллоидного раствора металлических
наночастиц при магнетронном напылении
на поверхность жидкости101

А.В. Вахрушев, М.В. Суетин
Углеродные наноконтейнеры для хранения газов.104

Р.Б. Ромашкина, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга,
Н.В. Зык
Получение наночастиц золота, модифицированных
бис[13-(пиридин-4-ил)тридецил]дисульфидом и изучение
их взаимодействия с ионами Cu(II) и Co(II)110

О.В. Кононенко, А.Н. Редькин, Г.Н. Панин,
А.Н. Баранов, А.А. Фирсов, В.И. Левашов,
В.Н. Матвеев, Е.Е. Вдовин
Исследование оптических, электрических и магнитных
свойств композитных наноматериалов на основе
широкозонных оксидных полупроводников.114

Р.Ф. Минибаев, А.А. Багатурьянц, Д.И. Бажанов
Исследование структуры и электронных свойств
двухкомпонентных систем CdS/CdSe/CdS и CdS/CdTe/CdS
типа квантовых ям на основе первопринципных
расчетов в модели кристаллических пластин118

С.М. Алдошин, Н.А. Санина, Ф.Б. Мушенок,
М.В. Кирман, А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов
Упорядоченные нанопроволоки фотохромных
соединений на основе спиропирана и комплексов
переходных металлов124

Наноматериалы функционального назначения

А.Ю. Васильков, Л.Н. Никитин, А.В. Наумкин,
И.О. Волков, М.И. Бузин, С.С. Абрамчук,
Ю.Н. Бубнов, Е.М. Толстопятов, П.Н. Гракович,
Ю.М. Плескачевский
Золото- и серебросодержащий волокнисто-пористый
политетрафторэтилен, полученный с использованием
лазерного излучения, сверхкритического диоксида
углерода и металло-парового синтеза128

А.Ю. Меньшикова, Т.Б. Бойцова, Т.Г. Евсева,
Н.Н. Шевченко, Б.М. Шабельс, Е.И. Исаева,
В.В. Горбунова
Модификация поверхности полимерных
микросфер наночастицами золота133

Наноматериалы конструкционного назначения

А.В. Загнитько, Д.Ю. Чувиллин
Унос наноаэрозолей при барботаже солевого
расплава фторидов бериллия и лития
для получения реакторных радиоизотопов139

Метрология, стандартизация и контроль нанотехнологий

Э.Л. Дзидзигури
Размерные характеристики нанопорошков143

Нанобиология

А.П. Зарубина, Е.П. Лукашев, Л.И. Деев,
И.М. Пархоменко, А.Б. Рубин
Биотестирование биологических эффектов
одностенных углеродных нанотрубок с использованием
тест-системы люминесцентных бактерий152

Е.В. Дубровин, Т.Н. Муругова, К.А. Мотовилов,
Л.С. Ягужинский, И.В. Яминский
Применение технологии атомно-силовой микроскопии
для структурного анализа внутренней мембраны
митохондрий156

Правила для авторов159

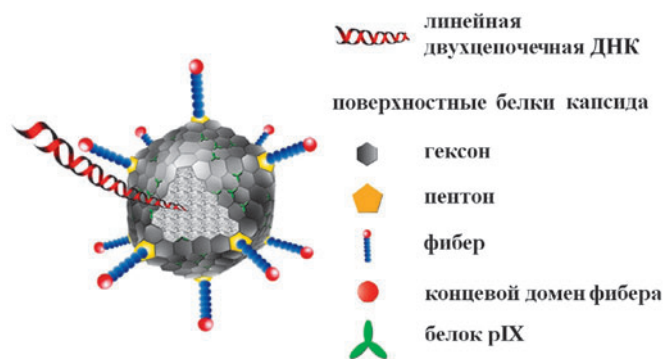
Технологии производства, хранения и транспортировки водорода давно пребывают в ожидании прорыва, который позволит использовать топливные элементы массово — в автомобилях, бытовых приборах. Пока же говорить о какой-либо конкуренции со стороны водородной энергетики не приходится. Может быть, нанотехнологии решат ее проблемы и обеспечат долгожданный прогресс? У российских экспертов на этот счет нет единого мнения.



◀ 14

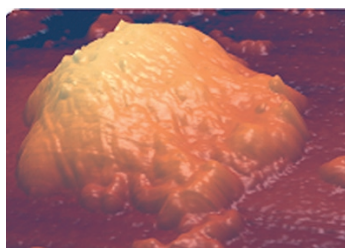
В Японии водородный автомобиль — привычное средство передвижения

В обзоре И.Л. Тугыхиной и др. рассмотрены возможности применения рекомбинантных аденовирусных наночастиц (РАВН) в медицине. РАВН — это своего рода контейнер, состоящий из белков оболочки аденовируса, который служит для переноса в клетку заключенной в него генетической информации. В обзоре рассказано, как, модифицировав их, можно создать наночастицы как для адресной доставки лекарственных средств в клетки организма, так и для неинвазивной диагностики различных заболеваний.



Строение вириона аденовируса

▲ 82



Трехмерное АСМ-изображение одиночного митопласта

Метод исследования поверхности митохондрий с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) рассмотрен в работе Е.В. Дубровина. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования АСМ для исследования мембранных ферментативных суперкомплексов.

▲ 156

Последний автор



А.В. Вахрушев

Одна из ключевых проблем, мешающих человечеству перейти на водородную энергию — вопрос хранения водорода. В статье «Углеродные наноконтейнеры для хранения газов» доктор физико-математических наук, профессор Александр Васильевич Вахрушев и его коллеги из Института прикладной механики УрО РАН рассматривают перспективность нанотрубок как контейнеров для хранения водорода. Для анализа поставленной задачи ученые воспользовались методом компьютерного моделирования.

Как функционирует контейнер из нанотрубки?

Водород хранится в закрытой фуллереном нанотрубке как на внутренней поверхности, так и в объеме наноконтейнера, а его плотность в определенных термодинамических условиях достигает половины плотности жидкого водорода. Для того чтобы извлечь водород, необходимо повысить температуру, водород расширится и вытолкнет фуллерен из нанотрубки. В результате входное отверстие окажется свободно, и молекулы водорода смогут спокойно покинуть нанотрубку. В роли запирающей частицы могут выступать нанотрубки малых размеров, углеродные луковичи и другие объекты, обладающие необходимыми свойствами для запирания газа. Другой вариант — управление запирающей наночастицей при помощи электрического поля.

Но ведь для такого способа нужно, чтобы все нанотрубки были одинаково ориентированы? Как этого достичь?

Современные технологии производства нанотрубок позволяют выращивать нанотрубки строго ориентированными в одном направлении и на определенном расстоянии друг от друга. Технологическая проблема заключается не в том, чтобы вырастить в одном направлении, а в том, как сделать во всех нанотрубках отверстия в нужном месте.

Почему Вы проверяете свои идеи с помощью компьютерного моделирования, а не в экспериментах?

Моделирование необходимо для понимания происходящих процессов. Здесь самое главное — правильно сформулировать математическую модель, адекватно описывающую исследуемые процессы. В нашей практике уже есть примеры, когда метод «смоделировали-применили» сработал. Например, получение наночастиц в энергетических импульсных установках, разработка наноаэрозольных технологий питания растений из газовой фазы, формирование конденсаторов объемного заряда на основе микро- и наночастиц. Моделирование показывает, можно ли в принципе создать технологию, позволяет предсказывать, как протекают процессы, и рассчитывать их параметры. Это помогает нам ставить эксперименты более точно, только в тех условиях, которые перспективны. Сейчас мы экспериментируем с процессами зарядки-разрядки наноконтейнеров.

Через сколько лет наноконтейнеры станут обычным явлением?

Несколько лет назад, когда мы только начали получать первые результаты, на зарубежных конференциях экспериментаторы говорили, что получить наноконтейнеры невозможно. В этом году они признали, что можно создать единичные экземпляры, только для экспериментов. Сейчас их делают из наноструктурированного углерода, который облучают пучками энергетических частиц — электронами, гамма-лучами, протонами и ионами. В результате изменяется структура, морфология, а также электронные, механические и химические свойства углеродных материалов. Параметрами этого изменения можно управлять и получать наноконтейнеры с определенными свойствами. Вероятно, что через несколько лет будет возможен массовый синтез нанокапсул.

Нанопокрывтие

Защита от наледи на дорогах, линиях ЛЭП и обшивке самолетов может быть всего в несколько нанометров толщины. Такое покрытие, препятствующее образованию льда, получено в лаборатории профессора химии и нефтяных технологий Гао Ди Суонсонского технологического колледжа при Питтсбургском университете.



Nick Wheeler

Это исследование – первое применение на практике свойств сверхгидрофобного покрытия – нового класса водоотталкивающих веществ. Покрытие состоит из тончайших пленок и имеет микроскопические бороздки, уменьшающие площадь соприкосновения поверхности с молекулами воды. Гао и его группа обнаружили, что сверхгидрофобные покрытия можно составить таким образом, чтобы они предотвращали обледенение. Были созданы серии покрытия из кремнийорганической смолы с наночастицами кремния размером от 20 нм до 20 мкм. Они наносились на алюминиевые пластинки; затем эти конструкции обливались водой минус 20 градусов по Цельсию, имитирующей дождь с гололедом. Оказалось, что лишь покрытия с частицами менее 50 нм полностью предотвращали обледенение. Столь малые размеры частиц означают и минимальный контакт с водой – вода соприкасается лишь с воздушной прослойкой между частицами и соскальзывает с поверхности, не замерзая. Исследователи сделали вывод, что любой тип покрытий с частицами того или иного размера будет отталкивать лед еще лучше, чем воду. ■

Кремний из плазмы

Специалисты из нижегородского Института прикладной химии РАН разработали новый метод получения тонких пленок нанокристаллического кремния. Этот материал считается весьма перспективным, например, для производства солнечных батарей нового поколения – более дешевых в производстве и с более высоким КПД.

Суть метода – в осаждении пленки кремния из плазмы на подложку из сапфира.

В плазме тетрафторид кремния взаимодействует с водородом и разлагается на составляющие, образуя кремний, который и оседает на подложку. Изменяя соотношение компонентов в исходной газовой смеси, температуру плазмы и подложки, можно регулировать параметры формирующейся пленки. Обычно кремний получают, разлагая пожароопасный газ силан, молекула которого состоит из одного атома кремния и четырех водородов. Его замена на тетрафторид кремния делает технологию более безопасной.

В ходе экспериментов удалось определить технологические режимы осаждения, когда получается пленка со средним размером кристаллов 10 нм. На наноуровне действуют квантовые законы, так что электрофизические свойства вещества резко меняются. Ученые рассчитывают этим воспользоваться, чтобы создать лучшие материалы для солнечных батарей. ■

Доставка лекарств

Наночастицы различных материалов служат эффективным средством доставки лекарств к нужным клеткам. Но как их ввести в организм? Сотрудники Дорожной клинической больницы на станции Красноярск, Института биофизики СО РАН, Сибирского федерального университета и Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН разработали метод внедрения магнитных наночастиц в кость и хрящ с помощью магнитного поля. Магнитные частицы они получили в результате культивирования бактерий клебсиелл, выделенных из озерного сапропеля. Эти бактерии синтезируют наночастицы минерала ферригидрита. Частицы имеют размер 2–7 нм и обладают свойствами антиферромагнетиков, т.е. приобретают небольшую намагниченность во внешнем магнитном поле. В отсутствие магнитного поля наночастицы не могут пройти в толщу хряща или кости, а располагаются по краю ткани. Если в течение 20 мин раствор поместить в магнитное поле, нановещества проникнут в толщу тканей и равномерно распределятся по всему объему. В третьей серии опытов исследователи вдвое увеличили время воздействия, но это не повлияло на содержание железа в тканях. Очевидно, для местного введения наночастиц 20 мин вполне достаточно. Исследователи учатся управлять распределением железосодержащих наночастиц с помощью магнитного поля, эксперименты продолжаются. ■

Европарламент

Европарламент принял резолюцию, которая призывает производителей установить специальную метку «nano» на все потребительские товары, включающие в себя нано-

ПРЕМИИ

Демидовскую премию за 2009 год вручили декану Факультета наук о материалах МГУ, академику Юрию Третьякову за выдающийся вклад в развитие современного материаловедения. **strf.ru**

Лауреатом Российской молодежной премии в области нанотехнологий стал Евгений Севастьянов, сотрудник НОЦ «Физика и электроника сложных полупроводниковых систем» Томского государственного университета. Он разработал пожарный газовый извещатель ИП 435-1, работающий на микроэлектронном полупроводниковом сенсоре. **tsu.ru**

ДЕНЬГИ

Сегодня в России реализуется крупнейшая в мире государственная инвестиционная программа в сфере нанотехнологий – до 2015 года на эти цели будет выделено 318 млрд рублей, заявил Президент РФ Дмитрий Медведев на Втором Международном форуме по нанотехнологиям. По словам президента, 900 млрд рублей – такого уровня должен достичь к 2015 году объем продаж продукции российской наноиндустрии. **rusnano.com**

ИНФРАСТРУКТУРА

В технопарке новосибирского Академгородка, на площадке по ул. Инженерная, построят здание Центра наноструктурированных материалов площадью 3 тыс. кв. м, который будет работать как центр коллективного пользования. Центр планируют открыть в третьем квартале 2010 года. **ria-sibir.ru**

В Башкирии создан первый в стране технопарк по промышленному производству наноструктурных материалов. Об этом сообщил на международном Конгрессе нанотехнологий в Уфе вице-премьер правительства республики Юрий Пустовгаров. По его словам, в технопарке обеспечена индустриализация производства наноструктурных материалов с объемом до двух тонн в год. **itar-tass.ru**

материалы. Парламент сделал также запрос в Еврокомиссию (Правительство Евросоюза) о пересмотре в течение двух лет соответствующего законодательства с целью обеспечения безопасности производства и потребления, а также экологической чистоты различных продуктов нанотехнологий в течение всего их жизненного цикла.



Другие вопросы, затронутые в резолюции, включают в себя необходимость создания всеобъемлющей системы определений, стандартов и методик тестирования наноматериалов.

Еврокомиссии необходимо до июня 2011 года создать регистр различных типов и методов использования наноматериалов, представленных на европейском рынке. Требуется также существенно увеличить финансирование научного исследования рисков для окружающей среды, здоровья и безопасности человеческой жизни, связанных с использованием наноматериалов.

Резолюция принята 391 голосом «за», тремя «против» при четырех воздержавшихся. ■

Нанокатализаторы

Химики из Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и Тверского государственного технического университета разработали методы формирования моно-(Pt, Ru, Pd), би-(Pt-Pd, Pt-Ru, Pd-Ru) и триметаллических (Pt-Pd-Ru) наночастиц в порах сверхсшитого полистирола. Это позволяет получить активные, стабильные и селективные нанокатализаторы для ряда важнейших процессов, использующихся в синтезе витаминов, пищевых добавок и лекарственных веществ. Исследованные наноразмерные катализаторы не только вызывают научный интерес, но и несомненно практически перспективны, так как у них невысокие требования к чистоте используемого сырья и реактивов, простота аппаратного оформления и технологии проведения процесса, высокие выходы целевого продукта, экологическая безопасность и высокая стабильность, т.е. достоинства, необходимые для промышленного использования.

Солнечные элементы

Жгучее солнце экватора разительно отличается от более слабых лучей, которые достаются северным и южным широтам. Основное различие между ними – это угол, под которым лучи падают на землю. На экваторе и близ него это почти прямой угол – солнце находится над головой, при сильном удалении на юг или север оно так высоко не всходит и обретается где-то ближе к горизонту.

Разработчики компании Quantasol создали конструкцию арсенид-галлиевых солнечных элементов с одним гетеропереходом, которую можно настроить на солнечный свет конкретной широты. Это достигается тем, что на основные солнечные пластинки из GaAs нанесен нанометровый слой смешанного арсенида галлия и индия. Такие слои называются квантовыми колодцами. Как и GaAs, этот слой может поглощать солнечные лучи и преобразовывать их в электричество, но лишь в недоступных для основного материала частях солнечного спектра. Квантовые колодцы можно настроить таким образом, что они будут поглощать в той части спектра, которая наиболее характерна для той или иной местности. После настройки квантовых колодцев галлий-арсенидные солнечные элементы поглощают больше солнечной энергии, чем устройства предыдущего поколения. Максимальный КПД, достигнутый на новом элементе, – 28,3%. ■

Дефекты нанотрубок

Большинству владельцев сотовых телефонов и прочих мобильных устройств хотелось бы заряжать их батареи побыстрее и пореже. На основе открытия, совершенного профессором Прабхакаром Бандару и аспирантом Марком Хефером из Калифорнийского университета Сан-Диего, в ближайшем будущем можно будет создавать для мобильных устройств конденсаторы большой емкости на основе углеродных нанотрубок. Ученые выяснили, что искусственно созданные дефекты в нанотрубках способны помочь в разработке конденсаторов большой емкости. Такие дефекты представляют собой дополнительные области запасаения электрического заряда. Исследователи создали методы, позволяющие регулировать количество дефектов и соответствующий заряд, обстреливая нанотрубки атомами аргона или водорода. Ученые полагают, что удельная энергоемкость и плотность выделения энергии для аккумуляторов, созданных на основе их исследования, может существенно превзойти характеристики существующих аккумуляторов, к тому же страдающих от таких недостатков, как низкая надежность и высокая цена. ■

ЗАО «Нанокаскад» учреждена компанией «Трепкор технолоджи» для работы в технико-внедренческой особой экономической зоне «Дубна». Эта компания построила первый в России промышленный ускоритель и создала производство плазмодиффузионных аппаратов для плазмафереза – научно-производственный комплекс «Альфа», за что в 2009 году получила премию Правительства РФ в области науки и техники. **dubna.rosoez.ru**

Круглый стол на тему: «Рубрикаторы по нанотехнологиям» прошел 1 декабря в МГУ при участии компании «Парк-медиа». Разработчики представили три рубрикатора. Один принадлежит «Информике». «Роснано» использует собственный рубрикатор, основанный на патентном классификаторе США. Еще один делает РФФИ для классификации заявок. **nanorf.ru**

Учрежден интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве». Его главный редактор – член-корреспондент РАН, профессор Б.В. Гусев. В архиве находятся 3 номера журнала **nanobuild.ru**

ОБРАЗОВАНИЕ

Летом 2009 года Белгородский государственный университет открыл базовую кафедру наноматериалов в Научном центре РАН в Черногловке во главе с профессором Юрием Колобовым. Зимой 2010 года на кафедре начнут заниматься первые студенты-пятикурсники БелГУ. **strf.ru**

Открыта регистрация на IV Интернет-олимпиаду по нанотехнологиям, а также в Клуб участников олимпиад. **nanometer.ru**

НАУКА

Страны – участницы проекта европейского рентгеновского лазера на свободных электронах XFEL подписали договор купли-продажи долей в компании, управляющей строительством и эксплуатацией установки. «Роснано» внесла 250 млн евро от имени Российской Федерации. **rian.ru**

Какие материалы нужны энергетике

В середине ноября 2009 г. специалисты ОАО «ВНИИНМ» завершили разработку дорожной карты по направлению «функциональные материалы для энергетики» с горизонтом планирования до 2025 г. Мы публикуем выдержки из пояснительной записки к этому документу.

Дорожная карта – это прогноз, который определяет, как будут развиваться технологии или внедряться продукты какой-либо отрасли на определенном временном отрезке. Как правило, такой прогноз вырабатывают на ближайшие 10–15 лет. Согласно Федеральной целевой программе «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы» за ВНИИНМ – Высотехнологическим научно-исследовательским институтом неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара – утвердили статус головной организации Национальной нанотехнологической сети по направлению функциональные наноматериалы для энергетики. В связи с этим этой организации поручили разработать дорожную карту данного отраслевого сегмента до 2025 г. Эксперты института проанализировали все известные в мире наноматериалы с точки зрения их применимости для энергетики. Они также изучили спрос на эту группу материалов, существующий со стороны российской энергетики. В результате они создали прогноз в виде дорожной карты, в которой показали, когда в ближайшие 15 лет на нашем энергетическом рынке появятся те или иные наноматериалы.

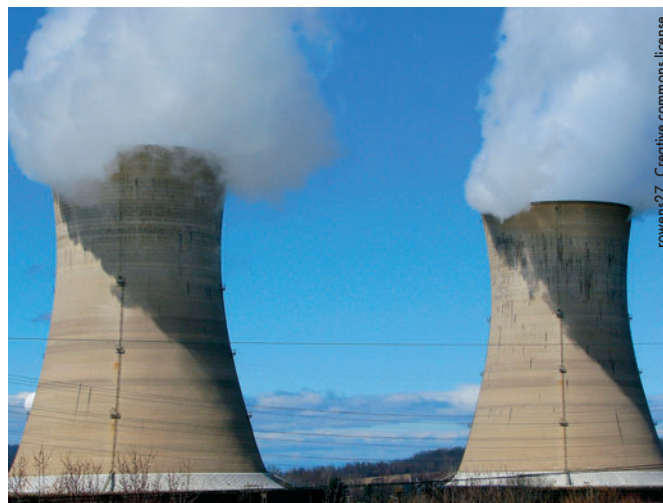
ТИПЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Ядерная энергетика обеспечивает более одной шестой части всемирного потребления электричества. Современные атомные электростанции (АЭС) демонстрируют высочайшую надежность и эффективность. Тепловая мощность современных ядерных энергетических реакторов достигает 5 ГВт. По спектру нейтронов ядерные реакторы делятся на:

- Реактор на тепловых нейтронах («тепловой реактор»)
- Реактор на быстрых нейтронах («быстрый реактор»)
- Реактор на промежуточных нейтронах
- Реактор со смешанным спектром

В традиционных, распространенных в настоящее время тепловых реакторах реализуется однократный топливный цикл, уран сжигается в реакторе единожды, после чего радиоактивные отходы направляются в глубокие подземные могильники. В более длинном замкнутом цикле можно повторно использовать все трансураниевые элементы, например в быстрых реакторах. В результате устраняются почти все долгоживущие компоненты, и проблема радиоактивных отходов практически снимается. Однако для реализации и широкого внедрения в энергетику быстрых реакторов необходимо завершение целого ряда исследований по созданию конструкционных и функциональных материалов. В данной области прогресс возможен главным образом при использовании наноструктурированных материалов.

В настоящее время стоимость электричества, вырабатываемого на АЭС, несколько дороже электричества, вырабатываемого на новых газовых или угольных электростанциях, и достигает 6.5 центов/кВт·ч. При увеличении



числа новых АЭС реально ожидать снижения стоимости до 6.0 центов/кВт·ч. Атомная энергия уже станет экономически выгодной, если за выбросы углерода придется платить. Так, при налоге в 200 долл. США за 1 тонну углерода цена «угольного» электричества достигнет 9 центов/кВт·ч.

К ядерной энергетике будущего относится и термоядерная энергетика, в которой реализуется не энергия деления ядер, а энергия их слияния. В качестве топлива для реакторов синтеза используют изотопы водорода – дейтерий и тритий. В настоящее время строят крупнейший экспериментальный термоядерный реактор типа токамак, со сверхпроводящей магнитной системой. Создание промышленных реакторов термоядерного синтеза планируют начать в 2020–2030-х годах, когда будут получены первые положительные результаты этого проекта.

Другая область энергетики, где требуются новые материалы, – возобновляемые источники энергии, или ВИЭ. К ним относят: гидро-, солнечную, ветровую, геотермальную, гидравлическую энергию, энергию морских течений, волн, приливов, температурного градиента морской воды, разности температур между воздушной массой и океаном, тепла Земли, биомассу животного, растительного и бытового происхождения. В данном случае запасы топлива можно считать практически неисчерпаемыми.

Анализируя энергетику на основе ВИЭ, следует особо отметить быстрое развитие солнечной энергетики. В настоящее время вклад в мировую энергетику солнечных батарей мал, тем не менее он демонстрирует чрезвычайно высокий устойчивый рост.

Уже в 2010 г. мощность установок на фотоэлементах достигнет 3.2–3.9 ГВт, а выручка производителей составит 18.6–23.1 млрд долл./год. Когда установленные мощности фотоэлементов в мире удваиваются, цена электричества, производимого солнечной энергетикой, падает на 20–30 %. В настоящее время минимальные цены на фотоэлементы (на начало 2007 г.) составляли: монокристаллические кремниевые – 4.30 долл./Вт установленной мощности. Поликристаллические кремниевые – 4.31 долл./Вт установленной мощности. Тонкопленочные – 3.0 долл./Вт установленной мощности. Стоимость кристаллических фотоэлементов на 40–50 % состоит из стоимости кремния.

В последнее время с развитием наноматериалов появляется возможность резкого повышения КПД солнечных батарей, а также решения ряда практических вопросов их применения – использования концентраторов падающего на поверхность фотоэлементов излучения, исключения загрязнений поверхности путем нанесения специальных наноструктурных

ТАБЛИЦА | Дорожная карта «Функциональные наноматериалы для энергетики»

Направление	Мегапроект	Проект	Процесс	Сроки
Генерация электроэнергии	Ядерная энергетика	Тепловые реакторы	Топливо для тепловых реакторов, модифицированное нанодобавками	2009–2018
			Наноструктурные Zr-сплавы с повышенной коррозионной стойкостью	2010–2018
			Наноструктурные Hf-сплавы с повышенным комплексом свойств	2010–2022
			Сенсоры и элементы систем управления и безопасности	2009–2024
		Быстрые реакторы	Топливо для быстрых реакторов, модифицированное нанодобавками	2010–2025
			Конструкционные материалы для быстрых реакторов, ДУО стали	2009–2025
			Коррозионностойкие в расплавах металлов материалы	2011–2025
			Сенсоры и системы управления и безопасности	2010–2025
		Термоядерные реакторы	НТСР сверхпроводники для работы в полях 15–16 Тл	2011–2020
			ВТСР сверхпроводники для тоководов	2010–2024
			Радиационностойкие и жаропрочные V-Ti-Cr-сплавы	2009–2025
			Высокопористые Be-материалы	2009–2022
	Возобновляемые источники энергии ВИЭ	Солнечная энергетика	Нанотрубки и др. элементы для фоточувствительного слоя	2009–2024
			Многослойные материалы для конденсоров панелей	2010–2022
			Грязезащитные нанопокрывтия солнечных батарей	2011–2018
		Ветроэнергетика	Композитные графитные материалы для лопастей турбин	2012–2019
			Магнитные высокоэнергетические нанопласты для генераторов	2009–2015
		Прочие ВИЭ (гидро-, водородная, био- и др.)	Оксидные электролиты	2011–2023
			Наноструктурные коррозионностойкие материалы электродов	2011–2024
			Нанопористые мембранные материалы, фильтры	2010–2025
Углеродная энергетика	Газовая	Покрывтия на газовых турбинах	2009–2019	
	Угольная	Интерметаллидные и керамические высокотемпературные материалы	2010–2020	
Передача электроэнергии	ЛЭП сверхпроводящие	ВТСР-кабели	ВТСР 2-го поколения на основе YBCO	2009–2025
			ВТСР вводы и выводы энергии	2009–2022
		ВТСР-накопители	Индуктивные накопители СПИН	2010–2016
			Маховиковые ВТСР накопители на магнитных подшипниках	2010–2017
	ЛЭП повышенной надежности	Провода на основе Cu	Композиционные наноструктурные Cu-Nb (Fe, фуллерены, наноксиды)	2009–2025
			Наноструктурные квази-кристаллические и др. покрывтия	2012–2018
	Коммутирующие согласующие и регулирующие устройства	Провода на основе Al	Композиционные наноструктурные Al-Fe (фуллерены, наноксиды)	2011–2025
			Трансформаторы	ВТСР трансформаторы на основе YBCO и MgB ₂
		Токоограничители	ВТСР токоограничители на основе YBCO	2010–2018
		Силовая электроника	Композитная керамика, многослойные покрывтия	2011–2025
Потребление электроэнергии	Энерго-сберегающее освещение	Светодиоды	Материалы светочувствительного слоя	2009–2025
			Материалы проводящих и защитных покрывтий	2010–2017
		Элементная база электроники	Конденсаторные порошки Nb, Ta	2009–2018
			Микромагниты	2009–2024
	Энерго-сберегающие механизмы	СП двигатели, генераторы	ВТСР обмоточные материалы роторов и статоров	2012–2025
			ВТСР постоянные магниты	2012–2024

гидрофобных грязезащитных покрытий. Особой перспективностью отличаются наноструктурные материалы с заданной молекулярной структурой (например, титановые нанотрубки), позволяющие увеличить светопоглощающую способность в 10 раз. В настоящее время стоимость энергии, вырабатываемой лучшими установками, составляет 5–6 центов/кВт·ч.

Ветровая энергетика развивается не менее активно, чем солнечная. Так, в конце 2008 г. общая установленная мощность всех ветрогенераторов составила 120 ГВт, увеличившись вшестеро с 2000 г. Технический потенциал ветровой энергии в России оценивается свыше 50 000 млрд кВт·ч/год. Экономический потенциал составляет примерно 260 млрд кВт·ч/год, т.е. около 30 % производства электроэнергии всеми электростанциями России.

Мощность высотных потоков ветра (на высотах 7–14 км) примерно в 10–15 раз выше, чем у приземных. Эти потоки обладают постоянством, почти не меняясь в течение года. Возможно использование потоков, расположенных даже над густонаселенными территориями (например, городами), без ущерба для хозяйственной деятельности. При этом необходимо эффективно передавать электроэнергию по кабелям, обладающим высокой удельной прочностью при сохранении высокой электропроводности, что может быть решено разработкой наноструктурных проводниковых материалов.

Себестоимость электричества, производимого ветрогенераторами, зависит от скорости ветра и колеблется от 4,8 цента/кВт·ч при скорости ветра 7,16 м/с до 2,6 цента/кВт·ч при скорости ветра 9,2 м/с (для США, 2004 г.). При удвоении установленных мощностей ветрогенерации себестоимость производимого электричества падает на 15 %. В начале 80-х годов стоимость ветряного электричества в США составляла 38 центов/кВт·ч. Уже в марте 2006 г. Earth Policy Institute сообщил о том, что в двух районах США стоимость ветряной электроэнергии стала ниже стоимости традиционной энергии. Компании Austin Energy из Техаса и Xcel Energy из Колорадо первыми начали продавать электроэнергию, производимую из ветра, дешевле, чем электроэнергию, производимую из традиционных источников.

Водородная энергетика также обладает высоким потенциалом. Ее преимущество — двигатели нового типа, загрязняющие окружающую среду меньше, чем двигатели внутреннего сгорания в автомобилестроении. Основным элементом топливной батареи, на которой основан водородный двигатель, — это мембрана, отделяющая водород от кислорода. На одной ее стороне в присутствии катализатора происходит разделение атомов водорода на электроны и протоны, которые проходят через мембрану и соединяются с атомами кислорода.

Другая ключевая деталь топливных элементов — это катализатор, включая высокотемпературный катализатор для термодинамических процессов. Несмотря на многолетние исследования, до сих пор не разработаны все детали термодинамических подходов к созданию экономичных топливных элементов, позволяющих реализовать термодинамический электролиз воды. Также до сих пор остаются нерешенными проблемы хранения водорода — в виде криогенной жидкости, гидридов металлов, в адсорбированном состоянии. Здесь необходим широкий спектр материаловедческих работ, чтобы создать наноструктурированные материалы с требуемыми свойствами.

Перспективны исследования полностью твердофазных оксидных топливных элементов на основе стабилизированной иттрием керамики ZrO_2 . Исследования здесь ведутся в направлении разработок более тонких, плотных и однородных электролитных микроструктур. Здесь делают ставку на технологии порошковой металлургии — высокоэнергетический механохимический синтез в сочетании с плазмоискровым спеканием.

ПЕРЕДАЧА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ И СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭНЕРГОСИСТЕМ

Общая проблема для рассмотренных типов генерирующих энергоустановок, независимо от их масштаба, — это передача вырабатываемой энергии потребителю. Вопросы передачи электроэнергии и создания энергосети становятся все более актуальными в связи с вводом в строй принципиально различных генерирующих устройств. В настоящее время до 25 % вырабатываемой электроэнергии тратится на пути от генерирующих энергоустройств к потребителю. Это связано с тепловыми потерями при протекании по линиям электропередач (ЛЭП) вследствие омического нагрева. Потери обусловлены необходимостью согласования напряжения при генерировании электроэнергии, ее передаче по высоковольтным линиям и при понижении напряжения при доводке электроэнергии до конечного потребителя. На этой стадии используют большое количество трансформаторов, переключателей, устройств сильноточной коммутационной электроники, предохранительных устройств различного типа. Каждое из этих устройств вызывает непроизводительные потери электроэнергии. Кроме того, данная система передачи и распределения электроэнергии с подключением большого количества потребителей обладает трудно устранимыми недостатками, приводящими к случайным колебаниям качества электроэнергии и относительно высокой степени возможности появления аварийных ситуаций.

Инновационных решений требуют разработка материалов, имеющих более высокую электропроводность и высокую прочность, а также разработка новых технологий аккумуляирования электроэнергии, ее коммутации и преобразования. В данном направлении безальтернативным представляется использование сверхпроводящих линий электропередач на основе наноструктурированных высокотемпературных сверхпроводников 2-го поколения, разработка и создание промышленного класса сверхпроводящих индукционных и маховиковых накопителей электроэнергии, разработка и внедрение сверхпроводящих токоограничителей. Для традиционных ЛЭП необходимо использовать наноструктурированные высокопрочные высокоэлектропроводные композиционные материалы на основе меди и алюминия.

Повышение энергоэффективности потребления электроэнергии связано с разработками новых устройств и материалов, среди которых в первую очередь можно отметить разработку высокоэффективных диодных осветительных устройств, основанных на применении наноструктурных материалов. Новые осветительные приборы должны найти применение в жилищном-коммунально-хозяйстве и в промышленности.

Разработанная дорожная карта развития «Функциональные наноматериалы для энергетике» (см. таблицу) подразумевает существование трех основных глобальных процессов (мегапроектов):

- 1) разработка наноматериалов для генерации электроэнергии
- 2) разработка наноматериалов для передачи электроэнергии
- 3) разработка наноматериалов для потребления электроэнергии

Данные мегапроекты целесообразно разбить на проекты в зависимости от типов и направлений ключевых технологий, использующих те или иные наноструктурные материалы. Внутри проектов реализуются подпроекты и процессы разработки материалов, процессы проведения НИОКР, разработки опытно-промышленных технологий, организации промышленных производств, широкого внедрения в энергетике. ■

Материал предоставлен д.т.н. В.И. Панцырным, ОАО ВНИИИМ

Подготовил Дмитрий Чулкин

Точка роста

На протяжении XX в. потребление энергии в мире увеличилось почти в 15 раз [1]. В качестве первичных источников до сих пор почти на 80 % используются углеводороды, что привело к тому, что за последние 50 лет выбросы углекислого газа в атмосферу возросли в 4.5 раза. Это тот самый углекислый газ, который, как уверяют многие ученые, вызывает парниковый эффект. Кроме того, сжигаются невозобновляемые энергоносители, запасы которых ограничены. Возникает дилемма: без энергии нельзя сохранить нашу цивилизацию, однако высокие темпы роста ее потребления при существующих методах производства приводят к разрушению окружающей среды. Естественно, что одна из основных задач современной энергетики – поиски путей преодоления экологических проблем.

В ближайшие десятилетия главная надежда здесь – на использование топливных элементов. Топливный элемент состоит из ионного проводника (электролита) и двух электродов, находящихся в контакте с электролитом (рис. 1). Топливо и окислитель непрерывно подводятся к электродам – аноду и катоду, а инертные компоненты и остатки окислителя, а также продукты окисления непрерывно отводятся от них. При работе топливного элемента электролит и электроды не расходуются и не претерпевают каких-либо изменений, а химическая энергия топлива непосредственно превращается в электроэнергию. В простейшем топливном элементе, где используются чистый водород и кислород, на аноде происходит разложение водорода и его ионизация. Из молекулы водорода образуются два иона водорода и два электрона. На катоде водород соединяется с кислородом,



Исследователь Дэвид Картер из Аргоннской национальной лаборатории, США, готовит твердооксидный топливный элемент для тестирования при высоких температурах

и возникает вода. Фактически в этом и состоит главный экологический выигрыш: в атмосферу выбрасывается водяной пар вместо огромного количества углекислого газа, образующегося при работе традиционных тепловых электростанций.

Сейчас в мире активно разрабатываются твердополимерные топливные элементы на водороде. Считается, что они будут применяться в основном на автотранспорте. Пока их стоимость довольно высокая: 1 кВт установленной мощности в лучших образцах обходится в 3–5 тыс. долл. Нужно снизить стоимость 1 кВт до 100 долл., чтобы сделать эти топливные элементы конкурентоспособными на транспорте. Что касается автономной энергетики, то для нее предназначаются в первую очередь твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Вырабатываемый ими 1 кВт установленной мощности стоит сейчас 3 тыс. долл., приемлемая для водородной энергетики стоимость – 1 тыс. долл. – может быть достигнута через несколько лет. В Японии создана энергетическая установка на основе топливного элемента «FP-100» производства Fuji Electric с электролитом на основе ортофосфорной кислоты мощностью 100 кВт, в Германии – установка мощностью 250 кВт на топливных элементах с расплавами карбонатов, функционирующая как небольшая автономная электростанция.

Разработку ТОТЭ в настоящее время нельзя представить без использования наноконструкций и нанотехнологий. В частности, эти топливные элементы до сих пор рассматривались как перспективное решение для больших электростанций. Было доказано, что использование тепла электрохимической реакции для дополнительной выработки электроэнергии при помощи газовой или паровой турбины может довести КПД теплоэлектростанций до 80 %. Однако высокая температура реакции, являющаяся преимуществом применения ТОТЭ в большой энергетике, усложняет и делает слишком дорогим их широкое распространение в других областях. Поэтому такой энтузиазм вызвала работа группы ученых Мадридского Университета, которой удалось доказать, что ионная проводимость электролита при низких температурах может быть существенно улучшена, если на слой обычного электролита (оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия) будет нанесен слой титаната стронция (SrTiO_3) толщиной 10 нм. Это связано с тем, что благодаря

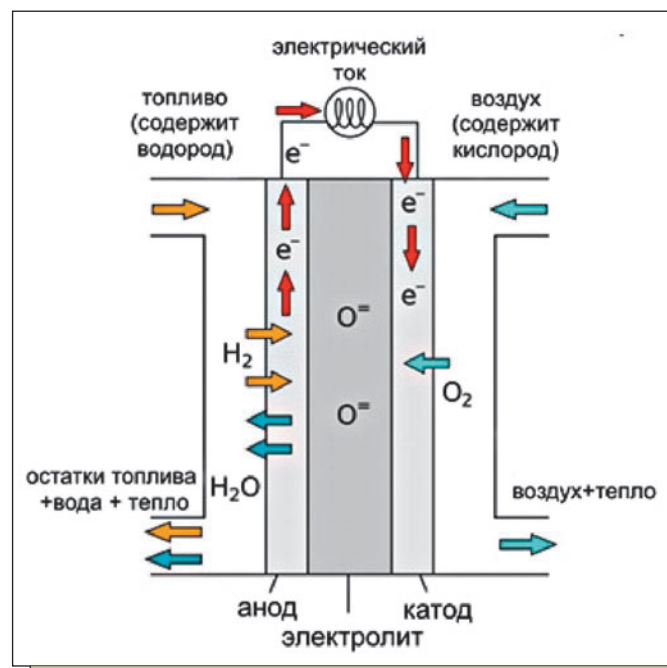


РИСУНОК 1 | Устройство топливного элемента

отличию строения кристаллических решеток оксида циркония и титаната стронция в области контакта этих материалов образуется большое число «кислородных вакансий», по которым ионы кислорода движутся сквозь электролит.

Развитию индустрии топливных элементов в нашей стране было посвящено совместное заседание Президиума РАН и Правления ОАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель»», состоявшееся в декабре 2003 г. [2]. На этом заседании академик РАН Г.А. Месяц отметил: «Мы сильно отстали от Запада в области традиционных технологий. Но традиционные технологии, несмотря на огромные вложения, до сих пор не позволили Западу и Японии создать топливные элементы коммерческого уровня. Нам надо обгонять Запад, не догоняя. Для этого, мне кажется, у нас есть хороший задел в области нанотехнологий, направленного синтеза материалов, тонкопленочных, лучевых технологий. Необходимо объединить достаточно мощный потенциал Российской академии наук, отраслевых институтов, Минатома РФ, чтобы быстро продвигаться вперед».

Похоже, это движение началось. В Институте электрофизики Уральского отделения РАН были разработаны технологии получения уникальных слабоагрегированных нанопорошков твердого электролита YSZ на основе лазерной абляции, а также оксидов никеля и меди для анодов и катодов, полученных методом электровзрыва проволоки. Используя компоненты ТОТЭ в наноразмерном состоянии, удалось понизить технологические энергозатраты, снижая температуру синтеза, а также улучшить основные потребительские свойства ТОТЭ – компактность и экономичность. Анодные и катодные

материалы с добавлением нанопорошков оксидов уменьшают сопротивление электродов, синтезированных при пониженных температурах, а также существенно снижают электродные поляризационные потери. Наноструктурированный твердый электролит с уменьшенными размерами кристаллитов обладает повышенной проницаемостью для ионов кислорода [3]. И совсем не случайно, что новые материалы для электролита на основе диоксида циркония, способного работать в ТОТЭ при комнатных температурах, тоже наноструктурированы. Кроме Института электрофизики, подобные исследования проводятся в РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е.И. Забабахина (г. Снежинск) и ряде других учреждений.

В нашей стране эти усилия особенно оправданны. Трудно не согласиться с мыслью, высказанной генеральным директором «Норникеля» М.Д. Прохоровым на уже упоминавшемся заседании: «Если через 15 лет в результате внедрения водородной экономики потребление нефти и газа резко сократится, нас ждет депрессионная модель развития. Так что альтернативы переходу на водородную экономику у нас просто нет».

к.ф.-м.н. Александр Данилов

ЛИТЕРАТУРА:

1. О.И. Минаев. Динамика и структура энергетики, энергобезопасность и энергосбережение. № 2 (2008).
2. Г.А. Месяц, М.Д. Прохоров. Водородная энергетика и топливные элементы. Вестник РАН. Т. 74. № 7 (2004).
3. <http://www.technologyreview.com/energy/21163/>.

ИННОВАЦИОННАЯ РОССИЯ

дискуссионный клуб

Мы формируем диалог между студентами, учеными, преподавателями, бизнесменами, менеджерами, инноваторами, инвесторами, дизайнерами, искусствоведами, архитекторами, фотографами – всеми социально-активными людьми.

Мы приглашаем на наши мероприятия всех, кому есть что сказать, кто хочет поделиться своими идеями

Узнай больше
на WWW.STRF.RU

Тел.: +7 (495) 930-87-07, 930 8850
E-mail: seminar@strf.ru

«Специалисты в области нано должны стоить очень дорого»

Специальность «наноматериалы» появилась в Московском энергетическом институте в 2004 г. Ее закрепили за кафедрой низких температур Института тепловой и атомной энергетики при МЭИ. В будущем году состоится первый выпуск специалистов-нанотехнологов. О том, где будут работать выпускники, корреспонденту РН рассказал заведующий кафедрой д.т.н., профессор А.С. Дмитриев.

Александр Сергеевич, какие предметы изучают студенты, выбравшие специальность «наноматериалы»?

С 2003 года в России действует экспериментальная программа по нанотехнологиям и наноматериалам. По ней мы сейчас и учим студентов нашего института. В программе есть блок базовых дисциплин, которые изучают все студенты нашей кафедры, примерно до третьего курса, а также блок специализированных дисциплин. В базовый блок входят курсы по физике, химии наноматериалов; квантовой оптике, электронике, механике; методам и приборам для исследования наноматериалов; гидродинамике и процессам на поверхности.

Специализированные дисциплины — это компьютерное и численное моделирование наноструктур, физические основы нанотехнологий, тепловые процессы в наноструктурах и курс, который называется экономические и технологические перспективы нанотехнологий. Эти курсы читают специалисты РАН.

Одновременно со специальностью «наноматериалы» в МЭИ открыли Наноцентр. Какие возможности он дает студентам?

Наноцентр — это наша гордость. Он оснащен по последнему слову техники. В нем есть пять атомно-силовых микроскопов NanoEducator, машина Ntegra для туннельной микроскопии с блоком электрохимических и тепловых ячеек, а также оптоэлектронный микроскоп Phenom. Эти приборы позволяют студентам знакомиться с методами изучения поверхности и наноразмерных структур. Кроме того, есть установка, где ребята готовят образцы из разных материалов — диэлектрические, металлические, покрытые тонкими и сверхтонкими пленками. Сейчас мы отлаживаем ПЭМ — новейший швейцарский электронный микроскоп с рентгеновской головкой. У нас находится единственная пока в Европе установка для исследований при помощи поверхностной фотоэлектронной микроскопии. Эта технология — альтернативная рентгеновской спектроскопии, которая слишком сложна для студентов.

Где ваши студенты проходят практику?

Студенты практикуются на нашей кафедре низких температур, в Наноцентре, в РНИИ КП, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии РАН. Группа наших студентов также прохо-

дит практику в Российском государственном медицинском университете.

Куда пойдут работать ваши выпускники? Где их ждут? Каков рынок труда для таких специалистов?

Хорошие вопросы. Обращу внимание на два условия, определяющих ситуацию на рынке труда для наших специалистов. Во-первых, я считаю, что в России пока нет собственно нанотехнологий, есть наноисследования. Кроме того, наша индустрия совершенно не готова внедрять нанотехнологические разработки. За исключением нескольких показательных вещей, которые регулярно демонстрируют на различных выставках, — здесь мы большие мастера!

Во-вторых, стране нужны специалисты для разработки проектов в области нанотехнологий. К этой работе инженеры МЭИ, да и других вузов, не готовы вообще, поэтому наша кафедра обязательно будет половину студентов обучать технологическому менеджменту в области наноиндустрии. Эти специалисты придут на работу в «Роснано», Роснауку и крупные коммерческие компании. В США спрос на выпускников, специализирующихся в области нано, возрос за последние 5 лет примерно в 10 раз. Возможно, у нас такого прогресса не будет, но в 3–5 раз спрос возрастет в ближайшие годы. Сейчас многим нашим компаниям и крупным корпорациям, которые хотели бы заниматься нанотехнологиями, не хватает специалистов. Такие сотрудники должны стоить очень дорого, иначе на их места придут полуобразованные и непрофессиональные люди, и наша наноиндустрия не станет развиваться, как это происходит уже который год. Например, выпускники Венского или Мюнхенского университетов, специализирующиеся в области нанотехнологий, получают от 40 тысяч евро в год. Я считаю, что зарплата специалистов в России должна быть соизмерима с этой суммой. У нашего нанотехнологического образования есть, однако, два недостатка, которые мешают оценивать нынешних выпускников так высоко.

Первый недостаток происходит из-за слабой подготовки по метрологии. Мы только начинаем осваивать наши способности работать руками, делать серьезные эксперименты. Я надеюсь, что после трех лет освоения базовых курсов и практики на современном учебном оборудовании наши студенты достигнут уровня, достаточного для того, чтобы стажироваться в Европе, США и Юго-Восточной Азии. Чтобы приобрести экспериментальный опыт, необходим студенческий обмен с иностранными вузами, работа в международных проектах.

Второй недостаток связан с тем, что молодых российских специалистов по нанотехнологиям за рубежом знают мало. Публикаций наших будущих выпускников в западных научных журналах совершенно недостаточно, чтобы приобрести известность. Число публикаций по нано, принадлежащих ученым из Китая, за пять лет возросло в 40 раз. Я не говорю, что мы должны их догнать, — это невозможно, нас все-таки гораздо меньше, — но нам надо публиковаться за рубежом вдвое чаще, чем сейчас.

После того как мы преодолеем эти два недостатка, можно будет говорить о повышении стоимости наших специалистов на рынке труда. По моим подсчетам, энергетике через пять лет потребуется примерно в 10 раз больше специалистов, которые специализируются в области наноэнергетики и наноматериалов, чем требуется сейчас.



Профессор МЭИ Александр Дмитриев учит студентов технологическому менеджменту в области наноиндустрии

Беседовала Алиса Миронова

Водородная энергетика обречена на успех?

Технологии производства, хранения и транспортировки водорода давно пребывают в ожидании прорыва, который позволит использовать топливные элементы массово – в автомобилях, бытовых приборах. Пока же говорить о какой-либо конкуренции со стороны водородной энергетике не приходится. Может быть, нанотехнологии решат ее проблемы и обеспечат долгожданный прогресс? У российских экспертов на этот счет нет единого мнения.

Водородные технологии испытали несколько прогрессивных преобразований. Этап исследования физико-химических свойств водорода, начиная с XVIII в., сопровождался первыми попытками использовать его в технических устройствах – в воздушных шарах и дирижаблях, в двигателях внутреннего сгорания. Впервые электрическую энергию при соединении водорода и кислорода получили в середине XIX в. (1843 г. William Robert Grove). Россия и затем СССР играли значительную роль в разработке и внедрении водородных технологий. Первый двигатель на водороде заработал на автомобиле в блокадном Ленинграде. Младший техник-лейтенант Борис Шелищ («Водородный лейтенант») переоборудовал несколько сотен автомобилей для работы на водороде из аэростатов заграждения. С освоением космоса водородные технологии начали стремительно развиваться. В СССР и США разрабатывают все более мощные топливные элементы, первые водородные ракетно-космические комплексы – ракетноноситель тяжелого класса «Сатурн-5» и ракетноноситель супертяжелого класса «Энергия». Совершает первый полет на жидком водороде экспериментальный самолет-лаборатория ТУ-155, запускают производство отдельных автомобилей на водороде и мелкосерийного автотранспорта, водородных заправок. Водород используют не только в разных отраслях в легкой и тяжелой промышленности, но и в качестве топлива в подводном и надводном флоте. В мире создают бытовые устройства на топливных элементах и крупные стационарные энергетические установки для промышленного применения, разрабатывают «водородный» локомотив.

В середине 1970-х годов, на фоне мирового энергетического кризиса и в условиях ухудшающейся экологии, водородные технологии приобретают особую привлекательность. Заманчивая идея заменить все виды ископаемого органического топлива в разных отраслях промышленности на «чистый» водород кажется осуществимой. В 1974 г. мировое сообщество создает Международную ассоциацию по водородной энергетике (МАВЭ), куда входит и СССР, проводятся школы-семинары, международные конференции и конгрессы по водородной энергетике. Работы по водородной энергетике в нашей стране координировали Комиссия АН СССР по водородной энергетике и Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова под руководством академика Валерия Алексеевича Легасова. Они решали следующие основные задачи: снизить токсичность выбросов и повысить эффективность использования первичных ресурсов энергии. На этом этапе начали изобретать автомобили, способные работать на водороде и на бензоводородных смесях, а также установки для автомобилей с нулевым выбросом на базе водородо-воздушных топливных элементов.



Первая в мире водородная автозаправочная станция в столице Исландии Рейкьявике

В 2003 г. под влиянием решений, принятых саммитами «Группы восьми», 15 государств, включая Россию, учредили Международное партнерство по водородной экономике (МПВЭ). Партнерство содействует разработкам и внедрению водородных технологий и топливных элементов, интересы нашей страны в нем представляет Роснаука.

Исследования в области водородной энергетике ведут десятки стран мира, разрабатывают перспективы развития на долгие годы вперед, а некоторые – США, Япония, Германия, Россия – принимают национальные программы и решают крупные задачи. Все чаще используется понятие «водородная экономика», и в целом в 1980-е годы оформилась концепция водородной энергетике, которая должна решить следующие задачи:

- производство водорода из воды с использованием невозобновляемых источников энергии (уголь, атомная энергия, термоядерная энергия) и возобновляемых источников энергии (солнце, ветер, энергия морских приливов, биомасса);
- транспортировка водорода;
- хранение водорода;
- создание эффективных топливных ячеек и использование водорода в промышленности, на транспорте и в быту;
- обеспечение безопасности водородной энергетике.

В начале 1990-х годов, в непростое для нашей страны время, многие разработки в области водородных технологий «заморозили». Но с началом нового века водородная энергетика вновь стала популярной в России. В 2001 г. приняли Федеральную целевую научно-техническую программу «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы». В ее рамках над водородными технологиями работали более ста государственных и частных научных центров и других организаций. В частности, испытали совместную разработку инженеров АвтоВАЗа и РКК «Энергия», получившую название «Антэл» – это автомобиль «Нива» с двигателем на водородных топливных элементах. Этими разработками заинтересовался крупный бизнес: в 2003 г. ОАО ГМК «Норильский Никель» подписал с Российской академией наук соглашение о совместных исследованиях в области водородной энергетике. И в 2005 г. они основали инновационную компанию «Новые энергетические проекты» (НИК «НЭП»). В 2006 г.

НТЦ «ТАТА» и Институт водородной экономики (г. Саров) провели Первый Всемирный конгресс «Альтернативная энергетика и экология» (WSAEE-2006) в рамках мероприятий, проводимых странами «Большой Восьмерки». В 2008 г. в Москве состоялся II Международный форум «Водородные технологии для развивающегося мира». Студенты МИРЭА (Московский институт радио) создали Водородный клуб, выпускают журнал, посвященный водородным технологиям и активно участвуют в научных исследованиях.

С водородной энергетикой связывают большие надежды во всем мире, но последний мировой кризис поубавил интерес к ней не только со стороны бизнеса, но и государственно-го сектора. Резко сократили финансирование многих проектов, в том числе в нашей стране. Научно-техническая политика России в области водородных технологий и топливных элементов опирается, в первую очередь, на федеральные целевые программы («Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» и «Национальная технологическая база на 2007–2011 годы»), частно-государственное и международное сотрудничество. Кроме того, государство финансирует эти направления через программы фундаментальных исследований РАН и РФФИ.

«В 2009 г. финансирование проектов сократилось на 32,8 % по сравнению с прошлым годом, хотя до этого росло примерно такими же темпами. Сегодня мы поддерживаем только уже заключенные контракты, а не новые проекты. Надеюсь, что ситуация изменится», — рассказывает Борис Федорович Реутов, заместитель начальника управления развития поисковых исследований и новых технологий Федерального агентства по науке и инновациям. Несмотря на пересмотр и частичное закрытие программ по водородной энергетике в США, ее бюджетное финансирование на 2010 г. не уменьшится. Основная особенность следующего этапа научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) по водородной энергетике в США в том, что средства будут выделены в основном на создание стационарных водородных энергетических установок на основе различных топливных элементов и установок с водородными турбинами мегаваттного класса мощностей.

Тем не менее водородные технологии остаются на повестке дня. Во многих областях промышленности — пищевой и фармацевтической, в специальном материаловедении, нефте- и газопереработке, в атомной и альтернативной отраслях энергетике используются топливные элементы и водородные технологии.

«Конечно, в США, Германии, Японии и Китае уже ездят водородные автомобили, есть несколько так называемых экспериментальных трасс, где установлены водородные заправки. У нас этого нет, но я в этом не вижу особой беды, потому что Россия нуждается в модернизации. Сегодня не готово общественное мнение, не готовы наши технологии и оборудование, не готов наш крупный бизнес к тому, чтобы воспринять водородные технологии. Тем не менее в научно-технологической практике мы традиционно на самом передовом уровне, и это не только мое мнение. Нужна постоянная планомерная работа по развитию водородной энергетики, нужны так называемые дорожные карты. Никто в мире не обещал коммерческого внедрения проектов в этой области раньше 2015–2020 года, — говорит Реутов. — Сегодня мы очень надеемся, что люди, занимающиеся наноконструированием или наноинженерией, подготовят прорыв в развитии водородных технологий и топливных элементов, помогут решить проблемы их стоимости и ресурса. Я рассматриваю нанотехнологии как один из важных инструментов, который сегодня подоспел для решения традиционных задач. И тогда водородные технологии будут обречены на успех».

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

Использование нанотехнологий могло бы помочь в решении конкретных задач водородной энергетике, связанных с получением водорода, хранением, транспортировкой и сжиганием в топливных элементах. «А уж использовать электроэнергию, которая будет получена при окислении водорода или получается сейчас при сжигании природного газа, угля и других органических топлив, мы умеем. Человечество замечательно научилось потреблять. К сожалению, ни одна из настоящих задач, которые надо решить ученым, работающим в области водородной энергетике, не решена. В условиях лаборатории это сделали более полутора столетий назад, когда создали первый топливный элемент. За прошедшие годы мы, конечно, продвинулись вперед, но...», — считает Борис Михайлович Булычев, профессор кафедры химических технологий и новых материалов химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Водород — не первичный источник энергии, а только переносчик. Поэтому, используя стандартные методы его получения, мы не можем рассчитывать на более дешевую энергию, чем получаем ее при использовании из первичных источников — угля и нефти, солнца и воды... Ученые еще не придумали способы его производства, которые дали бы нам в руки

Достижения отечественных ученых в области водородной энергетике за последние годы (по материалам Станислава Петровича Малышенко, заведующего лабораторией водородных энергетических технологий Объединенного института высоких температур РАН)

— Усилия ученых привели к созданию опытных образцов топливных элементов с твердополимерным электролитом на базе отечественных мембран мощностью до 10 кВт.

— Для автомобилей разрабатываются топливные элементы мощностью до 200 кВт.

— Организовано опытное производство отечественных мембран на основе твердополимерного электролита, созданы компактные электролизеры с твердым полимерным электролитом на повышенные давления с энергопотреблением 3,9–4,2 кВт/ч/нм³ водорода производительностью до 10 нм³/ч, компактные микроволновые

конвертеры природных топлив в синтез-газ производительностью до 20 нм³/ч, новая технология модификации полимерных мембран для выделения водорода из газовых смесей, обеспечивающая увеличение их селективности на несколько порядков, эффективные каталитические дожигатели водорода производительностью до 100 нм³/ч по водородсодержащему газу (РНЦ «Курчатовский институт» в кооперации с НПО «Пластполимер», ГУП «Компания МЭТИС» и др.).

— Созданы и испытаны экспериментальные и опытно-промышленные устройства для использования водородных технологий в автономной и стационарной энергетике — водородо-кислородные парогенераторы мощностью до 25 МВт (ИВТАН, Центр Келдыша), энергоустановка на базе водородо-воздушного щелочного ТЭ мощностью около 6 кВт (ФГУП «НПП «Квант», Independent Power Technology).

— Разработаны новые интерметаллические соединения с емкостью по водороду до 2 весовых процентов и выше и организовано их опытное производство (Московский завод полиметаллов «Полимс», МГУ, ИХФ РАН и др.), новые типы блочных катализаторов на теплопроводных носителях для бортовых конверторов углеводородных топлив и стационарных компактных конверторов (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН).

— Выполнены разработки усовершенствованного криогенного оборудования, обеспечивающего снижение энергозатрат при производстве жидкого водорода и потерь при его транспортировке, распределении и хранении (ОАО «Криогенмаш» и кооперация), усовершенствованных ДВС для работы на водороде и водородсодержащих топливах (НАМИ).

— В последнее время к разработкам отечественного водородного автомобиля подключились «АвтоВАЗ» и РКК «Энергия».

сейчас или в ближайшее время этот энергоноситель, сравнимый по стоимости с природными источниками энергии.

Классический, но очень дорогой способ получения водорода известен давно — это электролиз воды, но цена полученного водорода делает его широкомасштабное применение экономически не оправданным. В свою очередь, электролизные газы часто требуют очистки, например, с помощью мембран, которые должны быть устойчивы к воздействию агрессивных газов. В этом случае можно использовать, например, нанокompозитные мембраны (такие образцы изготавливают в НТЦ «ТАТА», г. Саров).

Самый дешевый водород получают сегодня при той или иной переработке метана, например паровой конверсии, или природного газа. При этом говорить о «чистых» технологиях получения водорода не приходится. При получении и очистке водородсодержащих смесей важную роль играет подбор высокоактивного катализатора, с помощью которого химическая реакция проходит наиболее эффективно и в оптимальных условиях и позволяет получать водородсодержащие смеси из природного, синтетического и возобновляемого сырья. В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (В.А. Собынин, В.А. Кириллов) разработаны технологии получения универсальных наноструктурированных катализаторов разного состава, основанные на разложении в атмосфере

водорода двойных комплексов, содержащих два разных металла. Так, например, способы синтеза медно-цериевых катализаторов оказываются востребованными при создании систем паровой конверсии метанола и диметилового эфира (ДМЭ).

С помощью биотехнологий водород можно получать из биомассы или древесины, даже из мусора, но себестоимость такого процесса на сегодняшний день слишком велика, хотя это направление исследований в области синтеза водорода следует признать одним из самых перспективных. Наиболее «чистые», но также пока экономически невыгодные способы его получения — из возобновляемых источников энергии. Именно здесь применение нанотехнологий может быть наиболее эффективным. «Чтобы использовать энергию Солнца для производства водорода, нам надо разработать катализаторы для фотокаталитического разложения воды. Лучшие фотокатализаторы сегодня состоят из нанодисперсного диоксида титана. Но лучший — не значит пригодный для промышленного производства водорода. Фактически он всего лишь демонстрирует возможность осуществления фотокаталитического разложения воды. Повысить производительность таких катализаторов можно, увеличивая их поверхность, вводя в их структуру нужные дефекты, совершенствуя аппаратуру. Но можно выбрать другой путь, кон-

ТАБЛИЦА 1 | Топливные элементы

ТЭ на фосфорной кислоте (PAFC)	Топливные элементы с фосфорно-кислым электролитом используются как автономные источники тепло- и электроснабжения средней мощности (около 200 кВт). Диапазон рабочих температур — 150–200 °С. В качестве электролита используется раствор фосфорной кислоты. В реформере топливного элемента PAFC помещаются бумажные электроды, покрытые углеродом, в котором рассеян платиновый катализатор. Электрический КПД составляет 37–42 %, а общий, с учетом тепловой энергии, — около 80 %. В качестве источников автономного тепло- и электроснабжения они находят применение в основном на крупных объектах: в общественных и жилых зданиях, гостиницах, торговых центрах, больницах, университетах, в аэропортах.
ТЭ на протонообменной мембране (PEMFC)	Номинальная мощность PEMFC 1–100 кВт. Благодаря относительно низким рабочим температурам (60–160 °С) они могут питать мобильные телефоны, ноутбуки, применяться в производстве автомобилей и бытовом сегменте отопительной техники, менее эффективно — для тепло- и электроснабжения крупных зданий, где требуются большие мощности тепловой энергии. Твердотельный полимерный электролит — протонообменная мембрана PEM обрабатывает водород. Через нее могут перемещаться положительно заряженные протоны, но не проходят отрицательные электроны — между катодом и анодом возникает разность потенциалов. Топливные элементы с твердополимерным электролитом имеют высокую удельную мощность, быстро включаются и меняют выходную мощность. Недостаток — высокие требования к фильтрации топлива — плохо очищенный бензин может вывести из строя мембрану.
Щелочной ТЭ (AFC)	Электролит состоит из жидкого КОН, который циркулирует в пространстве между электродами. В 60-х годах XX в. их разрабатывали в США и СССР для военных и космических целей. Сейчас они почти нигде не рассматриваются как потенциальные коммерческие образцы, кроме отдельных российских НИИ.
ТЭ на расплаве карбоната (MCFC)	Работают при температурах 600–700 °С, поэтому топливо можно использовать в самой ячейке без применения реформера. Электролит состоит из расплавленных солей карбоната калия и карбоната лития, нагретых примерно до 650 °С. На аноде водород взаимодействует с ионами CO ₃ ²⁻ , образуя воду и диоксид углерода, высвобождая электроны, которые направляются во внешнюю цепь. На катоде кислород взаимодействует с диоксидом углерода и электронами из внешней цепи, вновь образуя ионы CO ₃ ²⁻ . Топливные элементы на основе расплавленного карбоната имеют высокий КПД — 60 % по электричеству и до 85 % по общей выработке энергии (тепловой и электрической). Ресурс электрохимических генераторов на основе расплавных MCFC определяет длительная стабильность в рабочих условиях пористой структуры и материала электролитной матрицы. Повысить ресурс можно, применяя монодисперсные нанопорошковые материалы на основе моноалюмината лития, стабилизированного микроколичествами различных допантов.
ТЭ на твердых оксидах (SOFC)	В качестве электролита используется твердый керамический материал — стабилизированная иттрием окись циркония, которая проводит атомы кислорода от катода к аноду при высокой температуре — выше 1000 °С. Это позволяет им использовать относительно загрязненные виды топлива, например, получаемые при газификации угля. Энергетический КПД — около 60 %. Относительно простая конструкция (твердый электролит и разные виды топлива) в сочетании с существенным количеством времени, необходимым для достижения рабочей температуры и возможности реагировать на изменения в потребности в электричестве, делает их подходящими для крупных стационарных электрогенераторных установок и электростанций.

ОАО «Норильский никель»

струируя наноустройства на принципах супрамолекулярной химии с участием фуллеренов, углеродных нанотрубок, графенов, карбинов, комплексов различных металлов, органических сопряженных структур и др.

«Таким образом, имея богатейшие и разнообразнейшие возможности для развития фундаментальных исследований в области синтеза водорода, в том числе и с применением нанотехнологий, мы вынуждены констатировать, что проблема промышленного производства дешевого водорода, т.е., водорода, сравнимого по стоимости с первичными источниками энергии, остается нерешенной», — утверждает Булычев.

ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА

Перспективные материалы для хранения водорода должны быть недорогими, экологически безопасными и содержать не менее 6.5 массовых процента водорода. Водород — взрывоопасное вещество, поэтому необходимо обеспечить его безопасное хранение и транспортировку при экономической целесообразности. Тем более когда речь идет об аккумуляторах водорода на борту автомобиля и других транспортных средств, а также в изделиях микроэлектроники.

Известно большое количество способов хранения водорода — в газовом, жидком и сорбированном состоянии в водородоаккумулирующих матрицах, в связанном виде в металлах и гидридах, в жидких клатратах и других экзотических состояниях. К сожалению, ни один из них не удовлетворяет *всем* предъявляемым технико-эксплуатационным требованиям.

Для хранения водорода в виде газа используют газовые баллоны под высоким давлением. Среди недостатков этой технологии — большой риск взрыва, утечки водорода и невысокая доля по массе перевозимого водорода, даже при использовании многослойных баллонов, которые выдерживают давление до тысячи атмосфер и при пересчете на массу могут содержать 3–4 процента водорода. Для перевозки большого количества водорода используют криогенные резервуары, в которых требуется поддерживать низкие температуры. В НТЦ «ГАТА», например, для теплоизоляции криогенных баков используют полиэтилентерефталат (ПЭТФ) с двухсторонним покрытием из наноструктурированного алюминия. Если слои экранно-вакуумной теплоизоляции в таких баках покрывать наноструктурированным аллюминием, то пленки не только задерживают излучение, но и сорбируют водород. Для обнаружения утечек водорода разработаны газовые водородные сенсоры с наноструктурированными слоями.

Подобные разработки можно успешно использовать в стационарных хранилищах водорода. Для применения в мобильных энергоблоках, например для питания автомобильных двигателей, требуется небольшая масса системы хранения, т.е. высокий массовый процент водорода и небольшой объем контейнера, т.е. большая объемная плотность водорода. «Поэтому газобаллонные и криогенные системы хранения, какими бы они ни были замечательными, не перспективны и не безопасны, более интересно хранение водорода в связанном виде — в адсорбированном или химически связанном состоянии», — подчеркивает Булычев.

Например, в форме гидридов металлов и интерметаллических соединений. В контейнерах или баках, содержащих такие материалы, водород находится в химически связанном состоянии, а выделяется (стадия десорбции) или поглощается (стадия адсорбции) при изменении температуры и/или давления. Теоретически в качестве наполнителей, запаасающих водород, могут служить разные металлы. Но пока металлгидриды, даже микро- и нанодисперсные, могут поглотить не более 2 массовых процента водорода, а десорбировать всего



Steve Thoroughgood, Creative commons license

В Японии водородный автомобиль — привычное средство передвижения

1.5–1.6 массовых процента. Легко представить, что при плотности металлгидрида около 6 граммов на кубический сантиметр, для пробега водородного автомобиля на расстояние 400–500 км надо вести с собой более полтонны сорбента плюс вес бака. Для того чтобы перевезти этот груз, понадобится истратить 30–40 % запасенного водорода.

Большой интерес вызывают поглощающие водород материалы с высокими удельными поверхностями — углеродные наноструктуры (нанотрубки, нановолокна, сейчас графены), металлоорганические каркасы (MOF's). Однако если к первым интерес исследователей как к сорбентам водорода практически угас, то вторые сейчас лидируют по количеству публикаций, докладов и грантов. Металлоорганические каркасы адсорбируют значительное количество водорода, но, к сожалению, только при температуре жидкого азота. Максимальная сорбция водорода в таких соединениях уже достигает 12.5 массовых процента. Это направление окажется перспективным, если от физической сорбции перейти к хемосорбции.

Конструирование таких поглотителей водорода — это чисто нанотехнологическая задача. Потому что химики на молекулярном уровне строят каркасы, вводят в состав координационного соединения нужные металлы, которые бы активировали и адсорбировали не только водород, но и другие газы, например метан, ацетилен, двуокись углерода. В России этим активно занимаются в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в Новосибирске (ИНХ РАН), где изготавливают высокопористые структуры методами нанотехнологий. «А мы на кафедре химических технологий и новых материалов химического факультета МГУ испытываем и проверяем их на сорбционную емкость водорода. Это отдельная и отнюдь непростая задача. С непрофессиональным ее решением связаны многочисленные «выдающиеся открытия», особенно при исследовании сорбции углеродных материалов. Пока нам удалось добиться максимальных значений сорбции водорода около 6.5 процента в получаемых в ИНХ РАН материалах, но при температуре жидкого азота. При комнатной температуре цифра снижается до 1.8 массовых процента», — рассказывает Борис Булычев. Каталитические нанокompозитные материалы и устройства для хранения водорода также создают в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) в Москве, в лаборатории Леонида Модестовича Кустова. Образцы из его лаборатории проверяют в Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка) в лаборатории водород-аккумулирующих материалов. Это делает Борис Петрович Тарасов и его коллеги. Вероятно, на сегодняшний день, если судить по коли-

честву докладов на международных конференциях на тему MOF's, это самое перспективное направление исследований по материалам для хранения водорода.

Этого не скажешь о ситуации с борогидридами и алюмогидридами щелочных и щелочноземельных металлов, которые еще недавно были лидерами в гонке за первенство среди водородосодержащих материалов. Некоторые из них могут быть использованы только однократно, другие не отвечают требованиям безопасности. «Представьте, что вы в багажнике автомобиля перевозите 40 кг высокодисперсного алюмогидрида натрия, да еще допированного для большей активности переходным металлом. Малейшая трещина в баке — и вы окажетесь в мире ином, это точно. Ведь мы имеем дело с невероятно активным веществом, которое реагирует с водой со взрывом и воспламенением, и загасить его уже ничем нельзя. Хотя для специальных приложений, которых тоже достаточно много, такие материалы могут представлять интерес», — говорит Булычев. Вероятно, наиболее подходящим веществом для хранения и выделения водорода был бы модифицированный гидрид алюминия, который содержит до 10 массовых процента водорода, относительно безопасен и разлагается в приемлемом интервале температур. Но это вещество труднодоступно и слишком дорого. Чтобы провести прямой синтез гидрида алюминия, придется использовать технику высоких давлений, нанотехнологии, нанодобавки и другие хитрости. В этом отношении гидрид магния хотя и более доступен, но содержит меньше водорода и требует слишком сильного нагревания для проведения процесса термоллиза.

Следует упомянуть также о работах, которые проводятся в ИОХ РАН по отработке циклического процесса гидрирования-дегидрирования «циклогексан» бензол» с участием нанокатализаторов платиновой группы и работах по использованию латентных источников водорода — алюминия и магния, которые ведутся в Объединенном институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН) и на химическом факультете МГУ. Суть последних работ связана с механохимической активацией металлов в присутствии специальных добавок, которая приводит алюминий или магний в нанодисперсное состояние, делающее их легко окисляемыми водой или растворами солей. На таких источниках водорода в ОИВТ РАН уже созданы топливные элементы мощностью до 100 Ватт, которые могут быть использованы для зарядки переносных электронных устройств.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Ключевая задача водородной энергетики — усовершенствование топливных элементов. С их помощью можно разработать децентрализованную энергетику, в том числе на основе возобновляемых источников энергии, обеспечить аварийные и резервные поставки энергии, создать экологически чистый транспорт и эффективные источники питания для портативной электроники.

Основные преимущества использования топливных элементов — это высокий КПД работы (40–70 %), экологическая чистота, бесшумность, многообразие используемых видов топлива, широкий интервал мощности и модульная конструкция — из киловаттных топливных элементов можно собирать установки большей мощности. Для космических программ в США создали в 1960-е годы топливные элементы до 1 кВт, в 70–80-е годы — 10-киловаттные. В России в НПО «Энергия» для «Бурана» разработали щелочные топливные элементы, которые производили в Новоуральске на электрохимическом комбинате. Тогда же в Японии заработала энергетическая установка на топливных элементах мощностью порядка 100 кВт, в Германии — автономная электростанция

на 250 кВт; последние два десятилетия ученые работают над топливными элементами мощностью от 1 кВт до 1 МВт для стационарной автономной энергетики.

Простой топливный элемент — это гальваническая ячейка, в которой электроэнергия вырабатывается за счет окислительно-восстановительных превращений реагентов, поступающих извне. В нем химическая энергия топлива, например водорода, превращается не в тепловую и механическую, как в привычных устройствах энергетики, а непосредственно в электроэнергию. В отличие от аккумулятора и батареек, топливный элемент не истощается и не требует перезарядки, а работает, пока поступает топливо.

К сожалению, до сих пор не удалось получить недорогой топливный элемент с большим ресурсом работы. Это еще одно из главных препятствий для серийного выпуска автомобилей с топливными элементами на борту — они будут слишком дорогими. Стоимость стационарных топливных элементов надо снизить многократно, а для использования на транспорте — на порядки. Несмотря на богатую историю научных исследований в этой области, построить топливный элемент, который бы работал многие тысячи часов, как декларирует Министерство энергетики США, пока не удалось.

Топливный элемент состоит из ионного проводника (электролита) и двух электронных проводников (электродов), находящихся в контакте с электролитом. Топливо и окислитель непрерывно подводятся к электродам — аноду и катоду, продукты (инертные компоненты и остатки окислителя, а также продукты окисления) непрерывно отводятся от них. По типу электролита они классифицируются на щелочные (ЩТЭ), твердополимерные (ТПТЭ), фосфорнокислые (ФКТЭ), расплавкарбонатные (РКТЭ) и твердооксидные (ТОТЭ); по рабочей температуре — на низко-, средне- и высокотемпературные (табл. 1).

В топливных элементах используют платиновые катализаторы, которые во многом и определяют их стоимость. Ученые пытаются заменить их более дешевыми катализаторами или наноструктурировать их, чтобы повысить каталитический эффект и уменьшить количество дорогой платины.

«Чем меньше частицы платины, тем эффективнее работает катализатор. Мы умеем получать такие частицы размером 20–30 нанометров. Для того чтобы закрепить их на поверхности углеродного материала, требуется наноструктурированная основа с большой удельной поверхностью. Наиболее подходящими сегодня считают углеграфитовые материалы — нанотрубки, нановолокна, нановойлоки», — говорит Булычев. На них надо нанести наночастицы платины таким образом, чтобы они не смывались и не сбивались в крупные островки, что снижает активность катализатора. Исследованиями процессов замены платинового катализатора на его сплавы, разработкой новых типов углеродных материалов и процессов нанесения на них катализатора занимаются в Институте проблем химической физики РАН, Институте физической химии РАН (Черноголовка), на химическом факультете МГУ, в Институте катализа СО РАН (где исследованиями процессов катализа благородными металлами на углях занимаются уже давно и вполне успешно).

«Для того чтобы обеспечить вольтамперные характеристики топливного элемента, надо много платины, которая диктует ему цену. Можно сплавлять платину с другими элементами, например кобальтом или рутением, но пока практической альтернативы платине нет, и характеристики современных топливных элементов не годятся для промышленного внедрения образцов, — рассказывает профессор Валерий Иванович Бухтияров, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией исследования поверхности Института катали-

за им. Г.К. Борескова. — Группа Анатолия Владимировича Романенко из нашего института разработала поэтапный метод нанесения, начиная с формирования зародышей на поверхности носителя, а затем электрохимического нанесения платины на эти центры. Нам удастся в три раза уменьшить количество используемого катализатора и с помощью стабилизации наноразмеров добиться большей активности катализаторов. А это означает, что в топливный элемент автомобиля вы можете загрузить в три раза меньше платины».

Основной кандидат на использование в автомобиле — топливный элемент на протонообменной мембране. Активные химические процессы в топливном элементе ограничивают ресурс таких мембран. «Наша лаборатория занимается разработкой и модификацией полимерных мембран как органическими, так и неорганическими наполнителями, чтобы они могли работать при высокой температуре — выше ста градусов Цельсия, что уменьшает проблему примесей СО», — объясняет Бухтияров.

Так, для повышения параметров мембран из нафiona в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург) успешно используются золь-гель технологии. В лаборатории Юрия Анатольевича Добровольского в Институте физической химии РАН с использованием нанотехнологий разрабатывают протонообменные мембраны, пористые слои, каталитические системы и биполярные пластины для соединения всей системы топливного элемента. Ученые проверяют ресурс топливного элемента и разрабатывают сенсоры по утечке водорода.

БЛИЖАЙШИЕ ПЛАНЫ

Любая альтернативная энергетика нуждается в дотациях и значительных государственных инвестициях, ее развитие

невозможно без активного участия бизнеса. Это справедливо и для водородной энергетики, где используются дорогостоящие металлы платиновой группы и сложные технологии, а стоимость единицы энергии в настоящее время на порядки превышает стоимость энергии, получаемой традиционными способами. Она будет активно развиваться, когда цены на энергоносители взлетят до невиданных высот или возможности нанотехнологий значительно упростят процессы получения и хранения водорода.

Для уменьшения расхода благородных металлов и увеличения ресурса изделий на их основе необходимо разработать:

- высокоэффективные нанокатализаторы, электролизеры и топливные элементы (применение которых увеличит производительность и снизит расход металлов платиновой группы, повысит ресурс энергетических установок),
- наноструктурированные твердые электролиты, мембраны и мембранно-каталитические элементы (для повышения КПД установок и обеспечения безопасности),
- нанопорошки-сорбенты для хранения водорода,
- нанопленки, наноструктуры и нанопокрyтия (для увеличения срока службы и снижения стоимости энергетических установок).

К сожалению, пока ярких результатов в этих областях нет, хотя во всем мире работы ведутся очень активно. Может быть, принципы нанотехнологий помогут устранить «узкие места» в проблемах водородной энергетики? Время покажет, сможет ли водородная энергетика составить конкуренцию традиционной большой энергетике и когда это произойдет, но, несомненно, дальнейшие нанотехнологические разработки в этой области принесут пользу энергетике в целом и отечественной экономике.

К. ф.-м. н. Ольга Баклицкая-Каменева

Юбилей

Юбилей Лаборатории ультрадисперсных материалов в НИЯУ МИФИ

26 ноября в Национальном исследовательском ядерном университете МИФИ (НИЯУ МИФИ) состоялось знаменательное событие: отраслевая лаборатория Росатома при МИФИ «Ультрадисперсные (нано) материалы» отметила двойной юбилей — 30-летие со дня своего основания и 70-летие заведующего лабораторией Вадима Федоровича Петрунина.

В праздничном мероприятии приняли участие представители ГК «Росатом», Российского научного центра «Курчатовский институт», Нанотехнологического общества России. В своем докладе «30-летний путь отраслевой лаборатории Росатома «Ультрадисперсные (нано) материалы» заведующий лабораторией, академик РАН и АМТН, доктор физико-математических наук В.Ф. Петрунин рассказал об истории создания лаборатории, ее успехах в сфере нанотехнологий и текущих проектах.

Лабораторию по ультрадисперсным материалам создали в декабре 1979 года совместным приказом Министерства среднего машиностроения СССР и Министерства высшего и среднего специального образования СССР. По словам В.Ф. Петрунина, историю лаборатории можно разделить на два этапа. На первом этапе, с 1979 по 1992 год, когда инфор-

мации о влиянии размера на структуру и свойства вещества еще не было, сотрудники лаборатории вели пионерские фундаментальные исследования в этом направлении, на втором этапе, с 1992 по 2009 год, приоритетными стали прикладные работы — разработанное ранее необходимо было внедрять, да и финансировать фундаментальные исследования стало сложнее в новых для страны экономических условиях.

Используя нанопорошки, специалисты лаборатории разработали материалы топливных таблеток и нейтронопоглощающие материалы для АЭС, радиационно-защитные материалы для хранения и транспортировки отработавшего ядерного топлива, магнитные краски для защиты от подделки ценных бумаг и изделий, присадки к моторным маслам, позволяющие продлить ресурс работы двигателя, тонкие радиопоглощающие покрытия для защиты пользователей мобильных телефонов и бытовой техники, а также покрытия, маскирующие и снижающие заметность специзделий. Много сделано и делается сейчас для военно-промышленного комплекса государства. «Мы получаем два вида нанопорошков. В открытом докладе я могу говорить только про один из них» — заявил В.Ф. Петрунин. За 30 лет сотрудники опубликовали более 300 научных статей и докладов на российских и международных конференциях, получили 25 авторских свидетельств и патентов на изобретения, защитили 2 докторские и 8 кандидатских диссертаций, более 30 дипломов. В последние годы лаборатория принимает активное участие в федеральных целевых программах в области нанотехнологий, международном сотрудничестве и реализации специальных образовательных программ по наноматериалам и нанотехнологиям.

Денис Левинский



Нанотехнологии на рынке энергетики в 2015 году

Нанотехнологии способны обеспечить ряд возможностей для использования возобновляемых источников энергии и внести существенный вклад в производство и сбережение энергии. Повышение эффективности использования ресурсов планеты и их сбережение посредством нанотехнологий включают в себя:

- Использование возобновляемых источников (солнечные батареи, термоэлектрические приборы, топливные элементы).
- Хранение энергии (перезаряжаемые батареи и суперконденсаторы, водородные баки).
- Уменьшение потребления материалов (например, создание более легких и/или прочных конструкционных материалов или увеличение их активности).
- Использование альтернативных (более распространенных) материалов (например, замена редкоземельных элементов на наноструктурированные оксиды металлов при катализе).

Наиболее развитыми нанотехнологическими проектами в сфере энергетики являются: хранение, преобразование, улучшения в производстве (уменьшение потребления материалов, а также длительности процессов), энергосбережение (например, за счет разработки новых методов термоизоляции), использование возобновляемых источников энергии. Среди различных подходов, используемых для решения этих проблем, стоит упомянуть новые материалы, используемые в аккумуляторах, топливных элементах и солнечных батареях, в качестве катализаторов, а также прочные легкие конструкционные элементы (табл. 1).

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И КОММЕРЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ К 2015 ГОДУ

Мировой рынок продуктов нанотехнологий в энергетике составлял в 2007 г. порядка 200 млн долл. США. Фотовольтаики с нанопокртиями, а также аэрогели уже вышли на стадию коммерциализации, однако в ближайшие несколько лет вряд ли внесут существенный вклад в рынок материалов из-за ряда технических проблем, нерешенной задачи апскейлинга и высокой себестоимости. Увеличение стоимости энергии, выработка традиционных источников

энергии и законодательство требуют, чтобы и циклы жизни продуктов, и процессы их производства не оказывали заметного влияния на окружающую среду. Таким образом, можно говорить о наличии фундаментальной задачи использования более экологичных наноструктурированных и «умных» материалов. В табл. 2 показаны стадии развития и внедрения продуктов нанотехнологий в сфере энергетики.

Согласно прогнозам, к 2015 г. материалы и процессы на основе нанотехнологий будут оцениваться в 4,92 млрд долларов США (рис. 1). Проникновение нанотехнологий в сферу энергетики достигнет к этому времени уровня 36.3 %.

На рис. 2 показано распределение доходов от введения нанотехнологий по секторам сферы энергетики. Наибольшая доля приходится на накопление энергии и преобразование энергии солнечного излучения.

Ожидается, что к 2015 г. 36.3 % продуктов, связанных с энергетикой, будут содержать в себе в той или иной форме результаты применения нанотехнологий. Изготовленная с применением нанотехнологий продукция, например топливные элементы и аккумуляторы, станет играть существенную роль на рынке уже в 2010 году. Вероятнее всего, с 2010 г., когда рынок нанотехнологий в энергетическом сек-

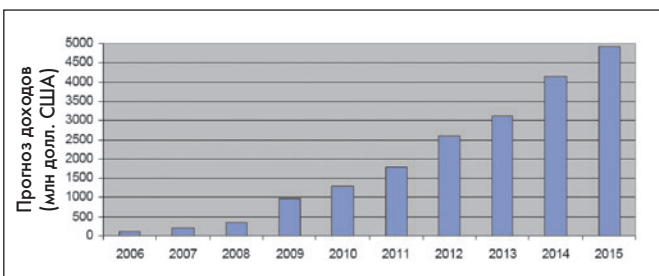


РИСУНОК 1 | Ожидаемые доходы от введения нанотехнологий на рынок в сфере энергетики. Консервативная оценка, млн долл. США

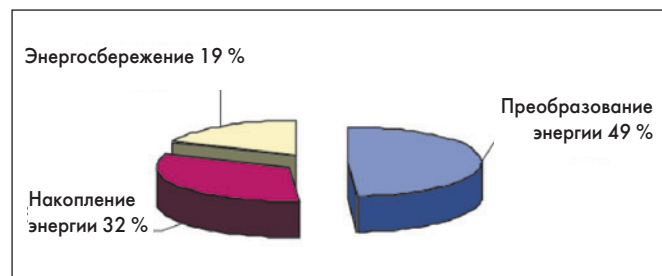


РИСУНОК 2 | Мировой рынок нанотехнологий в сфере энергетики в 2015 г. Ожидаемое распределение доходов по секторам отрасли

ТАБЛИЦА 1 | Применение нанотехнологий в сфере энергетики

Область рынка	Сегмент области рынка	Нанопродукты	Компания
Преобразование энергии	Солнечная термальная энергия	Нанопористые аэрогели в качестве покрытия коллекторов солнечной энергии	Aspen Aerogels Cabot
	Солнечные батареи	- Солнечные батареи на основе органических красителей - Фотовольтаические элементы на основе квантовых точек, соединенных между собой углеродными нанотрубками - Гибкие солнечные батареи на основе нанокomпозиционных материалов, состоящих из неорганических наностержней, внедренных в пленку органического полупроводника	Nanosys
	Топливные элементы	Катализаторы, состоящие из металлических частиц размером 1–5 нм в углеродной матрице	Pacific Fuel Cell Corp NEC Altair Nextechmaterials
	Термоэлектричество	Термоэлектрические материалы, организованные в суперрешетки, конвертирующие тепло	VOXTEL
Накопление энергии	Перезаряжаемые батареи	Нанокристаллические материалы и нанотрубки, существенно увеличивающие плотность энергии, время жизни и скорость зарядки – перезарядки. Нанотрубки заменяют также обычные графитовые и литий-графитовые электроды	Altair Nanogram
	Хранение водорода	Повторяемая адсорбция – десорбция водорода наноструктурированными материалами на основе графита	Sony General Motors Carbon Nanotechnologies Inc.
	Суперконденсаторы	Пористые углеродные электроды в качестве «пластин» конденсатора. Сверхмалые нанопоры обеспечивают высокую удельную поверхность порядка 1000 м ² /г	Cap-XX Skeleton Nanolab
Энерго-сбережение	Термоизоляция	- Нанопористые аэрогели - Электрохромные покрытия, состоящие из тонкого слоя оксида индия и олова (Indium – Tin – Oxide, ITO) в качестве электродов, используемые для уменьшения теплопотерь	Chromogenics
	Более эффективное освещение	Нанофосфор, испускающий яркий «дневной» свет после облучения ультрафиолетовым излучением	Kopin Nanoscale Imaging Corp.
	Двигатели внутреннего сгорания	Увеличение КПД двигателя с помощью нанопористых катализаторов или наночастиц, улучшающих конверсию	Hydrocarbon Technologies Inc.

торе составит 1.3 млрд долл., следует ожидать значительного роста доходов в дальнейшем.

На рис. 3 представлен прогнозируемый спрос на наноматериалы в сфере энергетики в 2015 г.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И БАТАРЕИ

Наноструктурированные материалы, в т.ч. катализаторы на основе наночастиц, играют важную роль в развитии технологии производства топливных элементов. В топливных элементах обычно используются катализаторы, состоящие из металлических наночастиц размером 1–5 нм в углеродной матрице. Наиболее перспективные элементы – наномарганец, наноаланат марганца и нанотитан¹.

¹ www.nanoroad.net/download/swot_e.pdf

Существенный недостаток твердооксидных топливных элементов (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) – высокая рабочая температура. Для современных твердооксидных элементов она составляет около 1000 °С. Сплавы, которые можно использовать при таких условиях, стоят весьма дорого. Высокая температура необходима прежде всего потому, что при более низких температурах проводимость обычных материалов и скорость катодных реакций невелики. Оказалось, что наноструктурированные материалы, предназначенные для использования в топливных элементах, имеют хорошую проводимость как ионов, так и электронов и при существенно более низких температурах².

² Kosacki, I., Rouleau, C.M., Becher P.F., Bentley J., & Lowndes D.H. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films.

ТАБЛИЦА 2 | Стадии развития и внедрения продуктов нанотехнологий в сфере энергетики

Доступны на рынке	Ожидают коммерциализации	В стадии развития	Существуют в виде концепции
<ul style="list-style-type: none"> - Солнечные батареи с нанокристаллическим покрытием - Нанопористые аэрогели - Наночастицы-присадки для повышения КПД топлива 	<ul style="list-style-type: none"> - Нанокатализаторы для топливных элементов 	<ul style="list-style-type: none"> - Термоэлектрические материалы для преобразования тепла - Топливные элементы и аккумуляторы на основе углеродных нанотрубок - Водородные баки на основе углеродных нанотрубок 	<ul style="list-style-type: none"> - Наноматериалы в преобразовании энергии ветра

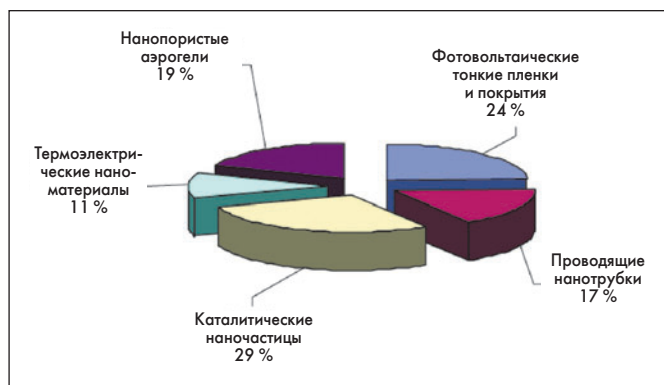


РИСУНОК 3 | Мировой рынок нанотехнологий в сфере энергетики в 2015 г. Ожидаемое распределение использования наноматериалов

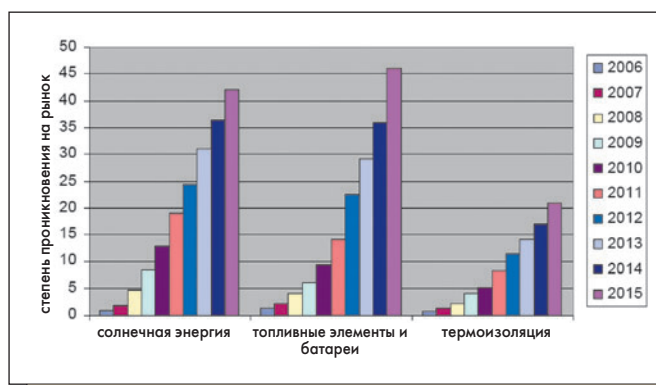


РИСУНОК 4 | Оптимистический прогноз проникновения на рынок солнечных батарей, топливных элементов и термоизоляции

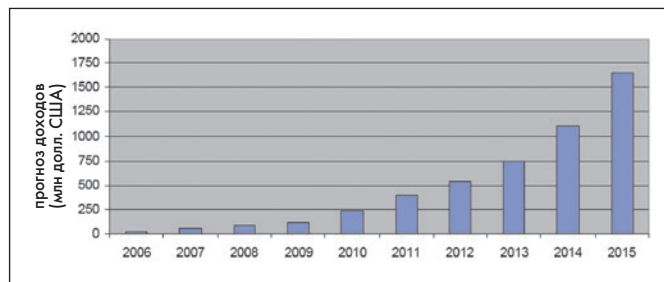


РИСУНОК 5 | Ожидаемые доходы от вывода на рынок топливных элементов и батарей. Консервативная оценка, млн долл. США

В топливных элементах на основе полимер-электролитной мембраны (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) используется платина¹. Она дорога, а также чувствительна к уровню окиси углерода. Таким образом, существует возможность введения нанотехнологий, заменяющих определенные материалы новыми, более эффективными по соотношению цена-качество соединениями. Даже в твердооксидных элементах в качестве материала анода используется никель, который портится при контакте с серой в системе. Нанотехнологии способны заменить никель на нечувствительный к сере материал. Компания «3М» объявила об увеличении времени жизни катализаторов в полимер-электролитных мембранах, произведенных с использованием наноструктурированных тонких пленок.

На рис. 4 показан оптимистический прогноз проникновения на рынок солнечных батарей, топливных элементов и термоизоляции.

Solid State Ionics, 2005. 176:1319–1326.

¹ Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells—also called Proton Exchange Membrane fuel cells—are the type typically used in automobiles. A PEM fuel cell uses hydrogen fuel and oxygen from the air to produce electricity.

Уникальные свойства наноматериалов используются и для решения других задач по улучшению работы батарей и аккумуляторов. Например, углеродные нанотрубки позволяют запасать большее количество энергии по сравнению с традиционными графитными электродами. Так, электроды на основе монослойных углеродных нанотрубок увеличивают производительность как аккумуляторов, так и топливных элементов^{2,3,4}.

Одна из возможностей повышения производительности аккумуляторов с помощью нанотехнологий — использование уникальных физических свойств материала, появляющихся при условии его наноструктурирования. Например, Сю и его соавторы продемонстрировали различное поведение материалов электродов в наномасштабе, показав, что обнаруженные явления могут расширить их выбор для аккумуляторов и топливных элементов, включая более дешевые и экологически чистые материалы⁵. Компания Toshiba использует наночастицы для уменьшения редукции жидкого органического электролита при перезарядке литий-ионных батарей⁶.

На рис. 5 представлены ожидаемые доходы от вывода на рынок топливных элементов и батарей.

Nanoposts.com

² Terrones M. *Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes*. Annu. Rev. Mater. Res., 2003. 33:419–501.

³ Girishkumar G., Retiker M., Underhile R., Binz D., Vinodgopal K., McGinn P., Kamat P. Single-wall carbon nanotube-based proton exchange membrane assembly for hydrogen fuel cells. *Langmuir*, 2005. 21: 8487–8494.

⁴ Lin Q., Harb J.N. Implementation of a Thick-Film Composite Li-Ion Microcathode using Carbon Nanotubes as the Conductive Filler. *J. Electrochem.* 2004. Soc. Vol. 151/A1115.

⁵ Xu J.J., Jain G., Balasubramanian M., Yang J. Qualitatively Different Behavior of Electrode Materials at the Nanoscale—Implications for 3D Battery Nanoarchitectures, Abstract No. 1243, 208th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, 2005. CA, October 16–21.

⁶ <http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2007/01/index.htm>

НОВЫЙ СВЕТ

James Dean, Creative commons license

Закон «Об энергосбережении и повышении энергетической эффективности» Госдума приняла 11 ноября 2009 г. Один из его пунктов предусматривает замену ламп накаливания энергосберегающими лампами. В перспективе это означает переход на светодиодные лампы. Готовность производителей предоставить на рынок этот источник освещения прокомментировали представители компаний, выпускающих неорганические и органические светодиоды: Николай Бакин, руководитель направления «материаловедение и полупроводниковая светотехника» ОАО «НИИ полупроводниковых приборов» (Томск), Анна Туманова, начальник отдела организационного развития ЗАО «Светлана-Оптоэлектроника» (Санкт-Петербург) и Николай Усов, главный конструктор ОАО ЦНИИ «Циклон» (Москва).

Развит ли в России рынок светодиодов?

Анна Туманова: Ведущие мировые державы инвестируют миллиарды долларов в создание рынка сбыта светодиодной продукции. Таким образом, стимулируя внутреннее потребление, правительства этих стран активизируют как рост инвестиций в компании-производители, так и снижение себестоимости светодиодной продукции в результате роста производства. В России такую работу ведут по инициативе отдельных ведомств и организаций. Сейчас на рынке полупроводникового освещения почти нет конкуренции среди отечественных компаний, имеющих собственное производство светодиодов высокой яркости. Серийное производство собственных кристаллов для светодиодов в России в промышленных объемах пока не обеспечено, и российские производители, за исключением ЗАО «Светлана-Оптоэлектроника», выпускают продукцию на основе зарубежных светоизлучающих кристаллов. Чаще всего кристаллы на российский рынок поставляют из Тайваня.

Лучшая продукция зарубежных производителей незначительно опережает проектный светодиод производства ЗАО «Светлана-Оптоэлектроника» по максимальной величине светового потока и уровням световой отдачи — эффективности, однако отличается высокой стоимостью изделий. По сравнению с зарубежными аналогами, проектный светодиод стоит в полтора раза дешевле.

Николай Бакин: Нашему потребителю еще не знаком такой товар, как источник света на полупроводниковых элементах, и пока он относится к нему с недоверием. Рынок светодиодов в России только начинает развиваться. О высокой динамике его роста можно судить по количеству вновь открываемых компаний, которые предлагают полупроводниковые светотехнические изделия. Большинство компаний изготавливают свою продукцию из зарубежных комплектующих. Лишь две компании в России обладают большим опытом и полным циклом производства, от изготовления материала до светоизлучающих модулей и светильников на их основе, — это

компании «Светлана-Оптоэлектроника» и ОАО «НИИ полупроводниковых приборов». Компании стараются наладить сотрудничество для успешного развития полупроводниковой светотехнической отрасли в России и противостояния зарубежным конкурентам, среди которых такие фирмы, как Cree, Nichia, Sharp, Lumileds.

Николай Усов: В последние несколько лет ряд крупнейших корпораций светотехнической промышленности, таких как General Electric, Philips, Osram, пытаются создать источники освещения на основе органических светодиодов – OLED. По сравнению с традиционными полупроводниковыми органические светодиоды имеют ряд преимуществ: из них можно делать однородно светящиеся поверхности большой площади и любой формы, к тому же на гибких носителях, их можно делать дешево с помощью принтерной печати, в том числе «с катушки на катушку». В России и за рубежом массово органические светодиоды еще никто не выпускает, их только разрабатывают. Первые рыночные продукты ожидают в 2010 г. (см. рис. 1).

Использует ли ваша компания оригинальные разработки для создания светодиодов? Кто их авторы?

Анна Туманова: В области светотехники наша компания располагает 21 патентом. Их авторы – сотрудники компании: Г.В. Иткинсон, Е.Д. Васильева, А.Л. Закгейм, А.А. Богданов, Д.Л. Закгейм, Б.В. Черновец, Ф.Ф. Греков, Ю.А. Рубашкин, А.Е. Линьков, К.Ю. Калинин, С.А. Гуревич, Д.А. Бауман. Конструкция светодиода, выпускаемого нашей компанией, схематично изображена на рис. 2.

Николай Бакин: В светотехнической продукции ОАО «НИИ ПП» используются оригинальные разработки, защищенные патентами. Авторы патентов – сотрудники нашего предприятия.

Вы закупаете детали за рубежом?

Анна Туманова: В России сейчас есть почти все сырье, потребляемое светодиодной промышленностью. И есть потенциал компенсировать недостающее сырье в случае наличия спроса. Сейчас мы покупаем в Великобритании металлоорганические соединения, но при повышении спроса можно перейти полностью на отечественное сырье.

Николай Бакин: Из-за отсутствия технологического оборудования мы вынуждены закупать за рубежом эпитаксиальные структуры и чипы для выпуска изделий светотехники. При наличии инвестиций предприятие готово организовать полный цикл производства изделий светотехники, начиная с выращивания эпитаксиальных структур, изготовления чипа или матрицы, светового модуля и различного рода светотехнических изделий, включая источники питания – драйверы.



РИСУНОК 2 | Схема светодиода, выпускаемого ЗАО «Светлана-Оптоэлектроника»

Высока ли себестоимость светодиодов, и из чего она складывается?

Анна Туманова: Себестоимость светодиода в настоящее время составляет 66 руб. На материалы приходится 70 % этой суммы.

Николай Бакин: Себестоимость светодиодов и модулей высокая, она составляет 1 руб./лм. Нетрудно подсчитать, во сколько обойдется полупроводниковая лампа, эквивалентная лампе накаливания мощностью 60 Вт (световой поток 500–600 лм). Наибольший вклад в себестоимость вносит стоимость полупроводниковой эпитаксиальной структуры.

Где используют вашу продукцию?

Анна Туманова: В 2008 г. ЗАО «Светлана-Оптоэлектроника» оборудовало светодиодными светильниками несколько объектов ОАО «РЖД»: мы установили системы освещения платформ, междупутий и мотор-вагонных депо. Светодиодные светильники со световым потоком 3000–4000 лм решили проблему уличного освещения – компания оборудовала светодиодными светильниками железнодорожные станции Сортировочная, Кириши, Металлострой, Кандалакша и платформу Елизаветино. Сейчас мы работаем над освещением территории и помещений ТЧ-10 в Москве, предназначенной для обслуживания поездов «Сапсан». Планируем установить там примерно 700 светильников типа ТИС-40-БП и 20 светильников типа ТИС-Р2. Кроме того, мы разрабатываем светильники для установки на мачтах ВОУ-30 взамен металлогалогенных ламп.

Николай Бакин: В настоящее время 100 тыс. наших полупроводниковых сигнальных ламп эксплуатируют на реках России, 20 тыс. ламп используют в качестве сигнальных ламп, установленных на высотных сооружениях, мы поставляем лампы для замены ламп накаливания типа СМ, СМН и др. Ежегодный темп прироста по реализации светодиодной продукции по предприятию составляет 250 %.

Что мешает уже сейчас заменить традиционные источники освещения светодиодными?

Анна Туманова: В настоящее время эффективность светодиодов в 7 раз превосходит эффективность ламп накаливания. Так что теоретически можно было бы все ламповые светильники заменить светодиодными. Но для этого должна быть создана отрасль полупроводниковой светотехники, в которую надо вложить несколько десятков миллиардов рублей.

Николай Бакин: Широкому внедрению мешает высокая стоимость изделий. Однако, учитывая высокое энергосбережение, длительный срок работы, экологическую безопасность, альтернативы полупроводниковым источникам света нет.

Подготовила Мария Морозова, РН

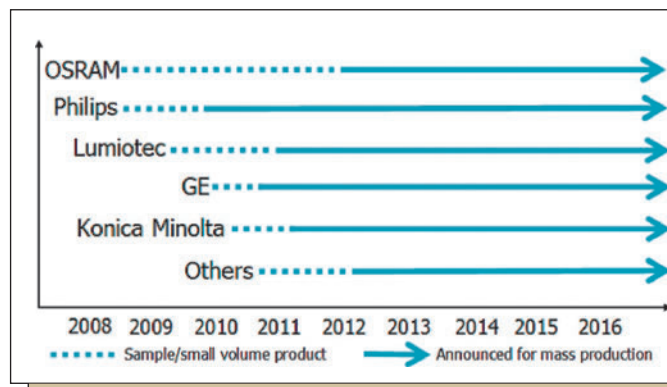


РИСУНОК 1 | Планы ведущих зарубежных фирм по коммерческому выпуску OLED светильников. Display Search

Физик экстремальных состояний

Владимир Евгеньевич Фортвов – академик-секретарь Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления Российской академии наук (РАН), член Президиума РАН, член наблюдательного совета и заведующий кафедрой Московского физико-технического института (МФТИ), профессор, доктор физико-математических наук, директор Объединенного института высоких температур (ОИВТ) РАН. Два года назад он стал членом Научно-технического совета вновь созданной государственной корпорации «Роснано», большого российского проекта в области высоких технологий.

Как продвигается работа над созданием nanoиндустрии, каковы перспективы «хай-тека» в России. Об этом и многом другом мы беседовали с выдающимся ученым, специалистом в области физики высоких плотностей энергии и неидеальной плазмы, сидя в его уютном небольшом кабинете на 16-м этаже небоскреба РАН на берегу Москвы-реки. В правой части окна красовался фасад Главного корпуса МГУ на Воробьевых горах. Слева – строящаяся громада Москва-Сити. Может быть, поэтому соединение бизнеса и науки стало естественной темой нашего разговора.

– Владимир Евгеньевич, даже будучи в начале 90-х министром науки, вы находили время для талантливой молодежи. После заседаний Правительства шли на встречу с аспирантами, решали проблемы фундаментальной науки. Какие задачи физики экстремальных состояний сегодня у Вас на повестке дня?

– Прежде всего – работа с использованием сверхкоротких (фемтосекундных) лазерных импульсов. Они обладают очень короткой временной длительностью. Но позволяют получать рекордно высокие мощности. Воздействие таких лазеров на вещество происходит в наномасштабах. Возникает очень интересная новая физика, потому что такие лазеры греют электроны, но не греют ионы. Из-за краткости воздействия удается получать очень интересный механический эффект, например, делать нанорельефы – получать отверстия с очень резкими краями. Есть перспективные применения этого явления и в медицине – с помощью таких лазеров можно воздействовать на нервные волокна, «сваривать» их. Кроме того, прочность вещества в наноразмерах в 100 раз выше той, которая встречается в повседневной жизни.

– Корпорация «Роснано» в сентябре 2009 года отметила свой двухлетний юбилей. За это время было отобрано и профинансировано 39 проектов. Это много или мало, с Вашей точки зрения? Каковы критерии отбора проектов и процедура их согласования?

– Насчет числа проектов, принятых к исполнению. Я бы не говорил, что их мало. Ведь речь идет о масштабных проектах, и ошибиться здесь нельзя! Представьте себе бизнес-планы в миллиарды рублей. Поэтому цена ошибки очень велика. Чтобы избежать потерь, в «Роснано» построили самую современную в России систему оценки бизнес-проектов в сфере высоких технологий. Она ни в чем не уступает западным моделям. Я могу судить об этом, так как являюсь членом нескольких научно-технических советов за границей и сравниваю ситуацию. Аппарат «Роснано», созданный Председателем корпорации Анатолием Чубайсом, очень квалифицированный. Эти люди досконально знают предмет, тщательно исследуют проекты. После этого отобранные идеи попадают к нам, на научно-технический совет «Роснано». В научно-техническом совете собраны первоклассные ученые, которые оценивают не только содержательную сторону работы, но и ее коммерческую перспективу.

«Роснано» как раз создано для коммерциализации технологий. В первую очередь интересны работы, которые могут быть реализованы на рынке. Мы ведем жаркие дискуссии. Часто они выходят за рамки канонического академического обсуждения после совета. Дальше проекты идут на экономическую экспертизу, которая в первую очередь обращает внимание на конкурентоспособность предложенной идеи, на прибыль,



И.А. Соловей

Академик Фортвов рассказывает о перспективных проектах в области энергетики

которую она может дать, на перспективы внедрения технологии у нас в стране и за рубежом. После этого наблюдательный совет ставит точку: решает выделить финансирование или отказывает в этом.

Как видите, цепочка получается сложная. Но так принято во всем мире. Например, в США до 20 % стоимости проекта составляет экспертиза. Ведь ошибка на стадии принятия решений в области «хай-тека» способна перечеркнуть все достоинства проекта. Поэтому могу с уверенностью сказать, проекты «Роснано», которые уже приняты, которые еще на подходе, готовятся очень тщательно.

Я не большой любитель бюрократии, но в этом случае процедура принятия решений оправдана. Ведь речь идет о бизнесе в сфере высоких технологий, о жесткой конкуренции на мировом рынке. Поэтому тщательной экспертизы не избежать.

– Вы рассказываете о жарких дискуссиях в ходе Научно-технического совета. А кто чаще всего Вам оппонирует?

– Мы работаем два года. У нас не выработалось кланов. Темы, которые оценивают мои коллеги и я, – самые разные. Но аргументы и соображения ученых внимательно слушаются и принимаются к рассмотрению сотрудниками корпорации от нижнего уровня до самых верхов. Анатолий Чубайс открыт, доступен для разных точек зрения, потому что понимает, что бизнес в области высоких технологий не постро-

ишь без ученых. «Роснано» — это организация, успех которой гарантирован правильной наукой. Если в научной части что-то не так, то убытки корпорации будут очень большими.

— **Одно из магистральных направлений в деятельности «Роснано» — технологии в области энергетики. Какие перспективы у нашей страны в этой области?**

— Перспективы нанотехнологий в энергетике очень большие. Существует несколько направлений их использования. Во-первых, это солнечные батареи. Для России это перспективный путь. Потому что соответствующее оборудование можно ставить даже в Сибири, где достаточно много солнечных дней. Несколько проектов по солнечной энергетике в «Роснано» уже прошли экспертизу и получили финансовую поддержку.

Очень важно сейчас обратить внимание на направление, которое выходит во всем мире на первый план. Это полупроводниковые преобразователи. Сегодня идет речь о создании «умных» линий электропередач, которые основаны на широком применении информационных технологий, то есть с масштабным внедрением датчиков, ЭВМ, разного рода диагностики. Это магистральное направление, для которого требуются силовые полупроводниковые элементы, которые бы выдерживали большие токи. Это тоже нанотехнологии.

Также важно создать прочные провода для линий электропередач и сверхпроводящие кабели второго поколения. Это очень ответственные вопросы, на которые внимательно смотрит «Роснано».

Сегодня как раз осуществляется переход корпорации от сбора информации о энергетических нанопроектах к формированию технической и инвестиционной политики в этой сфере. Одним из перспективных направлений выбрана сверхпроводимость. Формируется позиция по этой проблеме. Если удастся убедить руководство корпорации, что пришло время запустить подобные проекты, то в России заработают заводы по промышленному производству такого рода продукции.

— **Какая задача, с Вашей точки зрения, самая актуальная для «Роснано» на этом этапе деятельности?**

— Создание благоприятного инвестиционного климата у нас в стране. Это шире, чем создание индустрии нанотехнологий. Сегодня мы наблюдаем печальную картину, когда почти любое направление: авиация, транспорт, космос и т.п. сталкивается с неприятием экономикой новых решений. У нас в стране цифра инвестиционной составляющей выпускаемой продукции — 0.6–0.8 %. В то время как в США — 70–80 %! Мы здесь крупно проигрываем. Про это правильно говорит наш Президент. Важно еще понимать, а почему так происходит?

«Роснано» взяло на себя благородную и необходимую функцию — навести порядок в нашем законодательстве в области высоких технологий, привести его в соответствие международным нормам. Чтобы понять, что мешает нашим ученым реализовать инновационные идеи на Родине. Ведь очень обидно, что, не найдя понимания в России, они едут с теми же проектами, например, в США или Израиль и там

находят поддержку и понимание. Приносят прибыль себе и компании, которые реализуют их идеи. У нас инноваторы упираются в глухую стену равнодушия и бюрократии.

В «Роснано» есть понимание, что эту ситуацию в России нужно менять. Поэтому создана инициативная группа во главе с Удальцовым, которая занимается анализом сложившейся в нашей стране ситуации и дает рекомендации, как ее исправить. Здесь важно верно сформулировать свои предложения и найти свой путь.

— **В США программа построения наноиндустрии в государственном масштабе была принята на 7 лет раньше, чем в России. Удалось ли американцам построить отрасль, если «да», то в чем это выражается конкретно?**

— Американская программа по нанотехнологиям состояла в том, чтобы дать начальный импульс ученым и бизнесу. Простимулировать это направление. Первоначальный период толчка они прошли. Сегодня государство создало инфраструктуру нанотехнологий. В любом университете США вы найдете хорошо оборудованный наноцентр. Например, я совсем недавно с интересом наблюдал атомные структуры в микроскоп с наноразрешением в одном из научных центров. Стоимость такого прибора — шесть миллионов долларов!

Сегодня в США надеются, что экономика сама подхватит нанотехнологии. Государство передает инициативу в руки исполнителей. Также поступит, как я понимаю, и «Роснано». Корпорация помогает людям зарабатывать деньги в сфере высоких технологий. Формирует рынок инноваций. А затем собирается уйти с него. Чтобы после этого отрасль «хай-тека» не погибла, важно изменить существующее законодательство. Если это получится, значит, «Роснано» работало не зря.

— **Еще одно перспективное направление нанотехнологий — авиация.**

— В наблюдательном совете «Роснано» работает член-корреспондент РАН, директор корпорации «Сухой» Михаил Асланович Погосян. Это молодой, талантливый руководитель. Недавно в «Роснано» прошел проект по композитным материалам. Они повышают прочность и долговечность наших летательных аппаратов. Не так давно в корпорации запущен интересный проект по лопаткам для турбин авиационных двигателей.

— **Чтобы поставить новые технологии на промышленную основу — модернизировать экономику страны, прежде всего, важно изменить сознание и самоощущение российских ученых. Какие проблемы в этой области, с Вашей точки зрения, стоят наиболее остро сегодня?**

— Наше научное сообщество не привыкло бороться и отстаивать свои права. Не готово к диалогу с обществом. Ведь ученому важно объяснять согражданам значение науки, по каким законам она живет, как управляется, что в ней хорошо, что плохо. Люди моего поколения привыкли к тому, что идеология всегда спускалась сверху. Сегодня ситуация другая — идеология формируется снизу. Поэтому ученому важно уметь работать со средствами массовой информации, с общественным мнением.

Беседовала Ирина Тимофеева, РН

ОКАЗАЛСЯ В ЦЕНТРЕ СОБЫТИЙ? НАПИШИ СТАТЬЮ

Друзья, мы очень хотим побывать на всех «наноконференциях», куда вы нас приглашаете, но, к сожалению, не можем из-за нехватки времени и рабочих рук. Поэтому мы предлагаем рассказывать о мероприятиях вам самим. Если ваше сообщение получится содержательным и интересным, мы опубликуем его в журнале «Российские нанотехнологии». В такой статье нам бы хотелось видеть:

— вступление, где необходимо сообщить, где, когда и какая конференция (симпозиум, форум, школа и т.д.) прошла. Кратко описать тематику и актуальность;

— краткие описания докладов — не всех, а только тех, которые вызвали наибольший интерес. По каждому из них указать основные достижения, новизну исследования по сравнению с имеющимися результатами. Можно привести точку зрения противника данной теории/метода (эксперта, сомневающегося в результатах);

— дальнейшие перспективы исследования данного вещества (объекта, изделия и т.д.), над чем авторский коллектив будет работать, чего хочет достигнуть.

**Ждем ваши сообщения,
Редакция журнала**



Большие надежды планеты на спасателей-«нанокрох»

Alpha du centoure

Производство все большего количества товаров, содержащих продукты нанотехнологий (наночастицы, углеродные нанотрубки, нанопористые материалы и т.д.), означает необходимость отработки процессов их утилизации. В противном случае накопление таких продуктов в почве, атмосфере, гидросфере планеты может привести к непредсказуемым последствиям, а их достоинства (например, высокая реакционная способность, обусловленная высокой удельной площадью поверхности) могут стать грозным оружием, развернувшимся против человечества. «Нанокрохи» обладают очень высокой проникающей способностью независимо от того, из какого вещества они сделаны, поэтому в организм человека и прочих живых существ могут попасть молекулы тяжелых металлов или других токсичных веществ. Как показывают многие современные исследования, наночастицы способны не только проникать в ткани живых организмов, но и накапливаться в них.

Однако нанотехнологии «грозят» человечеству не только неприятностями – у медали существует и другая сторона. Современные разработки в области нанотехнологий уже сегодня способны внести значительный вклад в улучшение экологической обстановки на нашей планете или хотя бы снизить степень ее неблагоприятного воздействия на человека. Ниже приведены несколько важных примеров.

НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Хотя фильтрующие и очистные станции, призванные обеспечивать человека питьевой водой, установлены и устанавливаются в различных уголках земного шара, их успех весьма ограничен – используемые активные материалы весьма неэффективны. Наноматериалы, обладающие высокой удельной площадью поверхности, обладают гораздо большей активностью.

Например, современные наномембраны способны очищать воду от мельчайших примесных частиц (в том числе от взвесей железа) размером более 0.1 мкм, доводя ее до прозрачности двойного дистиллята. Кроме того, они обеспечивают безреагентное (бесхлорное) обеззараживание воды от широкого класса болезнетворных микроорганизмов, в том числе кишечной палочки *E.coli*. Ученые из Физико-энергетического института (ФЭИ) им. А.И. Лейпунского разработали методику производства наномембран методом плазмохимического синтеза на поверхности пористых подложек. В ее основе заложен принцип самосборки наноразмерных структур в потоке частиц плазмы. В зависимости от состава эрозионной плазмы, режимов осаждения ее на подложку технология позволяет получать наноструктурные мембраны с заранее заданными структурными и, соответственно, фильтрационными свойствами. Структура поверхности мембраны содержит миллиарды наношеллей, которые задерживают мельчай-

шие взвешенные частицы. При чрезвычайно малой толщине наноструктурированной мембраны ей не страшны давление, вибрация, она устойчива к истиранию абразивными материалами – рабочие свойства изделия не ухудшатся. На сегодняшний день плазматрон института может за одни сутки обеспечить производство около 400 штук мембранных фильтроэлементов, которые при использовании потребителем способны очистить не менее 40 м³ жидкости за час – объем железнодождевой цистерны.

Нанопористые материалы и мембраны обладают чрезвычайно широким спектром применения: очистка питьевой воды в общественных учреждениях и ЖКХ, переработка канализационных стоков, фильтрация топлив и машинных масел и т.д.

Различные материалы (наночастицы оксидов, диоксида титана, тонкие покрытия и мезопористые волокна) могут обеспечить быстрое уничтожение бактерий и их спор благодаря процессу фотовольтаического окисления. Наночастицы серебра и диоксида титана наиболее успешно очищают воду от органических загрязнителей.

НАНОФЛЮИДИНЫ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

Хорошо известна концепция, согласно которой, добавляя в жидкость твердые частички, можно улучшить ее тепло-

проводность. Начало исследований в этой области можно отследить вплоть до работ Максвелла в XIX веке, однако практическое применение такого подхода было ограничено невозможностью создания частиц подходящего размера. При использовании слишком крупных частиц наблюдается множество побочных проблем: их осаждение из раствора, засорение каналов, износ влажных частей насосов. В последнее время наблюдается повышенный интерес к разработке методов синтеза проводящих частиц размером 20–40 нм, способных улучшить как теплопроводность, так и течение жидкости. Использование нанофлюидиков на основе наночастиц может привести к созданию меньших по размеру, более легких двигателей, насосов, радиаторов и других деталей. Соответственно, более легкие автомобильные и авиационные двигатели будут характеризоваться меньшим расходом топлива и более высокими экологическими показателями.

В настоящее время лидерами в производстве нанофлюидиков являются американские и английские компании, но и российские ученые ведут связанные с этой темой исследования. Например, исследователи из Московского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева разработали и запатентовали технологию производства углеродных нанотрубок в процессе каталитического пиролиза. Они построили лабораторный реактор производительностью 15 г/ч. При помощи ультразвука и добавок различных сурфактантов ученые изготавливают стабильные дисперсии углеродных нанотрубок в воде и органических растворителях. Такие дисперсии можно использовать как теплопроводящие нанофлюидики или сырье для создания макроскопических листов «нанобумаги» из углеродных нановолокон.

Очень интересна также работа исследователей из Корнелльского университета. Ученые разработали наночастицы, обладающие жидкостным поведением и способностью к течению даже в отсутствие растворителя. К настоящему времени они получили безрастворные нанофлюидики на основе оксидов кремния, титана, железа. Важнейший элемент работы – возможность систематически варьировать размеры и форму наночастиц, а также природу взаимодействия между ними, модифицируя поверхность наночастиц. Комбинация текучести в отсутствие растворителя и чрезвычайно низкого давления собственных паров предлагает новые уникальные возможности. Полученные нанофлюидики весьма экологичны, они позволяют избежать всех опасностей, связанных с использованием летучих растворителей в обычных коллоидных суспензиях. Кроме того, они могут служить в качестве теплопереносящих жидкостей, смазок или топлива.

КАТАЛИЗАТОРЫ СГОРАНИЯ ТОПЛИВА

Катализаторы и продукты, произведенные с их участием, окружают нас на каждом шагу. Они представляют собой соединения, ускоряющие ту или иную химическую реакцию, но непосредственно в результате этой реакции не изменяющиеся. Практически любые продукты современной химической промышленности, будь то синтетические волокна, пластмассы, эластомеры, пестициды или лекарственные препараты, изготавливаются в каталитических процессах. Кроме того, существует и развивается целая отрасль экологического катализа, наиболее очевидный пример которого – каталитический конвертер автомобиля, очищающий выхлопные газы двигателя.

Основная задача при использовании любого катализатора – обеспечение как можно большей площади контакта каталитических частиц с реагентами. Наночастицы различных металлов или их оксидов, благодаря огромной удельной

площади поверхности, могут стать прекрасными катализаторами. Катализ сгорания топлива наночастицами увеличивает скорость горения и, соответственно, максимизирует высвобождение энергии, в то же время уменьшая количество выхлопных газов, особенно оксидов азота.

Одна американская компания разработала присадку к дизельному топливу F2-21, которая при добавке в бак формирует трехмерную матрицу, состоящую из каталитических нанокластеров. При попадании в камеру сгорания нанокластеры быстро нагреваются и в буквальном смысле слова взрываются, что обеспечивает два важных преимущества. Во-первых, крупные капли топлива разбиваются на более мелкие и быстрее испаряются, а во-вторых, увеличение турбулентности приводит к лучшему локальному смешиванию паров топлива с воздухом. Кроме того, при взрыве нанокластеров рядом с поверхностью камеры сгорания последняя очищается от нагара. Чистая камера сгорания работает при более низкой температуре, меньше загрязняет атмосферу вредными выхлопами, включая оксиды азота, а также позволяет использовать топливо со значительно меньшим октановым числом.

Другое важное применение катализаторов в транспортных средствах – дожиг топлива. Например, созданный в Британии катализатор на основе палладия и цинка позволяет восстанавливать опасные для здоровья человека оксиды азота до молекулярного азота и кислорода.

АЭРОГЕЛИ

В условиях превалирования «грязных» способов производства энергии единственный выход предотвратить экологический ущерб – потреблять и, соответственно, производить меньше энергии. Термоизоляция – очевидное решение задачи экономии энергии, решаемое посредством аэрогелей – пористых материалов, представляющих результат реакции золь-гель поликонденсации. Химический состав аэрогеля, его наноструктуру и физические свойства можно контролировать. С помощью различных добавок можно существенно изменить и улучшить свойства чистого аэрогеля или придать ему дополнительные возможности в зависимости от приложения, в котором предполагается его использование.

В заключение отметим, что перечисленные выше примеры отнюдь не исчерпывают потенциал использования нанотехнологий с целью энергосбережения и улучшения экологической обстановки на планете. В самом ближайшем будущем на рынок выйдут органо-полимерные фотовольтаические элементы и гибкие, легкие пленочные солнечные батареи на их основе, а также оптоволоконные сенсоры на основе нанотел, которые можно использовать для обнаружения и контроля уровня химических веществ и биологических объектов в окружающей среде. «Умные» наноструктурированные материалы – предмет большого интереса с точки зрения задачи захвата и дезактивации распыленных в воздухе биологических агентов, а также усовершенствования стандартных систем вентиляции. Нанотехнологии могут способствовать созданию относительно недорогих, быстрых и эффективных методов очистки зон загрязнения. Способность контроля и направленного дизайна наноматериалов дает возможность увеличения их селективности, емкости и сродства к загрязнителям, как результата повышенной реакционной способности, площади поверхности, приповерхностного транспорта и/или их изолирующих свойств. Одним словом, нанотехнологии требуют пристального внимания с точки зрения безопасности, однако их правильное использование может дать новый шанс человечеству на более «зеленое» будущее. ■

Максим Щербина

Будущее угольной энергетики

Белгородский государственный университет хочет занять рынок нового энергетического оборудования для угольных тепловых электростанций. С этой целью БелГУ при поддержке компаний из Москвы и Таганрога направил в ГК «Роснано» проект по организации производства энергоблоков из наноструктурированных сталей нового поколения. Заявка уже прошла экспертный совет и скоро будет рассмотрена научно-техническим советом госкорпорации.

Раскаленный пар разрушающе воздействует на стальные детали в энергоблоках угольных электростанций. Чтобы обеспечить приемлемый срок эксплуатации сталей – $2 \cdot 10^5$ ч, энергетики вынуждены уменьшать рабочую температуру энергоблока. Из-за этого снижается его КПД и растёт расход топлива. Чтобы улучшить параметры энергоблоков, специалисты в Японии, Европе и США последние 25 лет занимаются разработкой наноструктурированных сталей и технологий изготовления из них энергетического оборудования.

Что делает наноструктурированные стали лучше обычных? В сталях мартенситного класса за счет специального легирования образуются нанокарбиды. Эти нанокарбиды равномерно распределяются по объему стали и препятствуют ее деформации при высоких температурах. Кроме того, они обеспечивают стойкость наноструктурного состояния сталей против ползучести. Энергоблоки из новых сталей выдерживают более высокую температуру и давление пара. Вследствие этого увеличивается КПД энергоблока

с 37 до 44–46 %, уменьшается расхода топлива на 1 кВт·ч на 30 %, и снижаются выбросы углекислого газа в атмосферу. Однако в российской угольной энергетике наноструктурированные стали еще не нашли применения. Исправить эту ситуацию взялся Белгородский государственный университет, заручившись поддержкой нескольких организаций из других городов.

Мировое энергетическое машиностроение уже практически целиком перешло на производство угольных энергоблоков из наноструктурированных сталей. Если Россия не освоит производство энергооборудования из этих материалов, то она вынуждена будет уступить внутренний рынок нового энергетического оборудования для угольных тепловых электростанций компаниям из Европы и стран ЮВА.

Белгородский государственный университет направил в ГК «Роснано» свой проект (рис. 1) по созданию промышленного производства энергоблоков из наноструктурированных сталей для угольной энергетики. Заявка на софинансирование проекта прошла предварительную экспертизу и скоро ее рас-

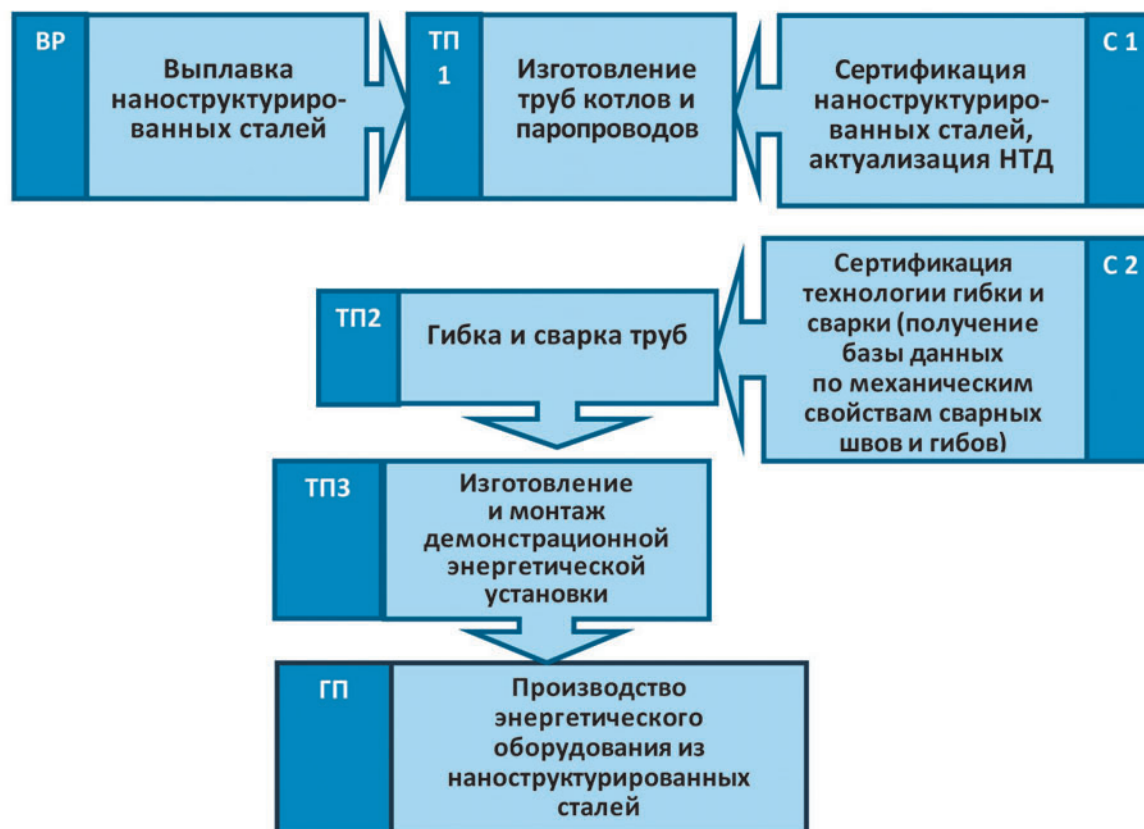


РИСУНОК 1 | Промышленное производство энергоблоков из наноструктурированных сталей для угольной энергетики, проект БелГУ. ВР – вспомогательные работы; ТП – основной технологический процесс; С – сертификация материалов; ГП – готовый продукт

смотрит научно-технический совет госкорпорации. В проекте участвуют организации из нескольких городов, каждая из которых будет отвечать за отдельную часть проекта:

- ОАО «ЭМальянс», Таганрог – разработка и строительство опытно-промышленного энергоблока (рис. 2);
- ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», Москва – разработка технологии, материалов. Аттестация материалов, подготовка нормативных документов;
- Белгородский государственный университет – разработка материалов и технологий, выполнение НИР.

По мнению участника проекта профессора Рустама Кайбышева из БелГУ, успех проекта определяется, главным образом, квалификацией сотрудников, в нем участвующих, и качеством оборудования. Так, команда БелГУ, которая ведет НИР, разработку ряда новых энергетических материалов и технологий их обработки, владеет, пожалуй, лучшим комплектом исследовательского и технологического оборудования в РФ в области материаловедения.

Все ведущие сотрудники БелГУ, участвующие в проекте, имеют опыт работы в Японии и Германии, а двое сотрудников (Кайбышев Р.О. и Беляков А.Н.) работали в «стальной» группе Национального института материаловедения (NIMS, Tsukuba, Japan), которая разработала лучшие на сегодняш-



РИСУНОК 2 | Заготовки трубного проката и лопаток паровой турбины котла на сверхкритические параметры пара из новой жаропрочной наноструктурированной стали 10X11K4VMФБР для Томь-Усинской ГРЭС, полученные на опытном заводе ЦНИИТМАШ

ний день стали для энергетического машиностроения. Став сотрудниками БелГУ, они до сих пор сотрудничают с NIMS, и, как считает профессор Кайбышев, это также обеспечивает высокий уровень работы.

*Материал подготовили Олег Шевцов, БелГУ,
Дмитрий Чулкин, РН*

Информ**Наука**

агентство научной информации

10 лет
на рынке
научно-
технической
информации

специальное ПРЕДЛОЖЕНИЕ

для исследовательских организаций-партнёров:

- помощь профессиональных журналистов, фотографов, операторов в подготовке пресс-релизов, фото- и видеоматериалов;
- перевод подготовленных материалов на английский язык;
- распространение информации по центральным СМИ.



Размер имеет значение

ФИЛЬМ О НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

В фильме известные российские физики на примере полимеров увлекательно рассказывают, чем занимается нанонаука. Ведь обычные полимеры несовершенны – к примеру, вызывают массу экологических проблем. Но стоит немного их подправить, скажем, изменив поверхностный слой атомов или проделав в пленке нанопоры, как мы получим совершенно новый материал, более удобный и безопасный в использовании.

член-корр. А.Н. Озерин,
директор ИСПМ им. Н.С.Ениколопова РАН

**«КТО ВЛАДЕЕТ МОДИФИКАТОРАМИ,
ТОТ ВЛАДЕЕТ РЫНКОМ»**



академик А.Р. Хохлов,
проректор МГУ имени М.В.Ломоносова

**«НАНОТЕХНОЛОГИИ – МАГИСТРАЛЬНЫЙ
ПУТЬ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННЫХ
ФИЗИКИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ»**



И.П. Биленкина,
заместитель руководителя Федерального
агентства по науке и инновациям

**«ТРИ ФАКТОРА – КАДРЫ,
МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
СОСТАВЛЯЮЩАЯ И ДЕНЬГИ –
СДЕЛАЮТ ТАК, ЧТОБЫ В НАШЕЙ
СТРАНЕ СЫРЬЕВОЙ СЕКТОР
НЕ СТАЛ ДОМИНИРУЮЩИМ»**



По вопросам содержания и распространения
обращайтесь в компанию «Парк-медиа»

Адрес: Москва, ул. Ленинские горы,
Научный парк МГУ, влад.1, стр. 75 Г.
Телефон: +7 (495) 930 8850
www.strf.ru

Фильм «Размер имеет значение» создан
при поддержке Министерства образования и науки
и Федерального агентства по науке и инновациям.

Катализаторы для эффективного сжигания топлива

З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, С.А. Яшник, Н.В. Шикина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 5
E-mail: zri@catalysis.ru

Свойства катализаторов для сжигания топлив в наибольшей степени определяются наноструктурными особенностями носителей и наноразмерностью частиц активного компонента.

Каталитическое сжигание принципиально отличается от факельного сжигания, протекает без образования пламени на поверхности твердых катализаторов при сравнительно невысоких температурах (500–900 °С) и имеет следующие преимущества: нет токсичных выбросов углеводородов, СО, NO_x; высокая эффективность сжигания; низкая температура, позволяющая использовать нежаростойкие материалы [1, 2].

Существует множество устройств каталитического сжигания: реакторы с псевдоожиженным слоем гранулированных катализаторов; реакторы с неподвижным слоем гранулированных, сотовых, ячеистых и волокнистых катализаторов [1–4]. Основой всех этих катализаторов являются пористые оксидные носители, на которые наносятся активные компоненты, содержащие благородные металлы, главным образом платину и палладий. Каталитические реакции протекают при взаимодействии молекул газообразных веществ на поверхности активного компонента катализатора, т.е. необходимо создать максимальную реакционную способность поверхности

активного компонента в единице веса, что достигается в первую очередь увеличением удельной поверхности (м²/г) оксидного носителя и уменьшением размера единичных частиц активного компонента.

В качестве носителей катализаторов широко применяются многочисленные кристаллические модификации оксида алюминия, которые определяют конечные свойства: микропористость, распределение пор по размерам и удельную поверхность.

По классификации IUPAC поры с эффективным размером $H < 2$ нм называют микропорами, в диапазоне $2 \text{ нм} \leq H \leq 50$ нм – мезопорами и при $H > 50$ – макропорами.

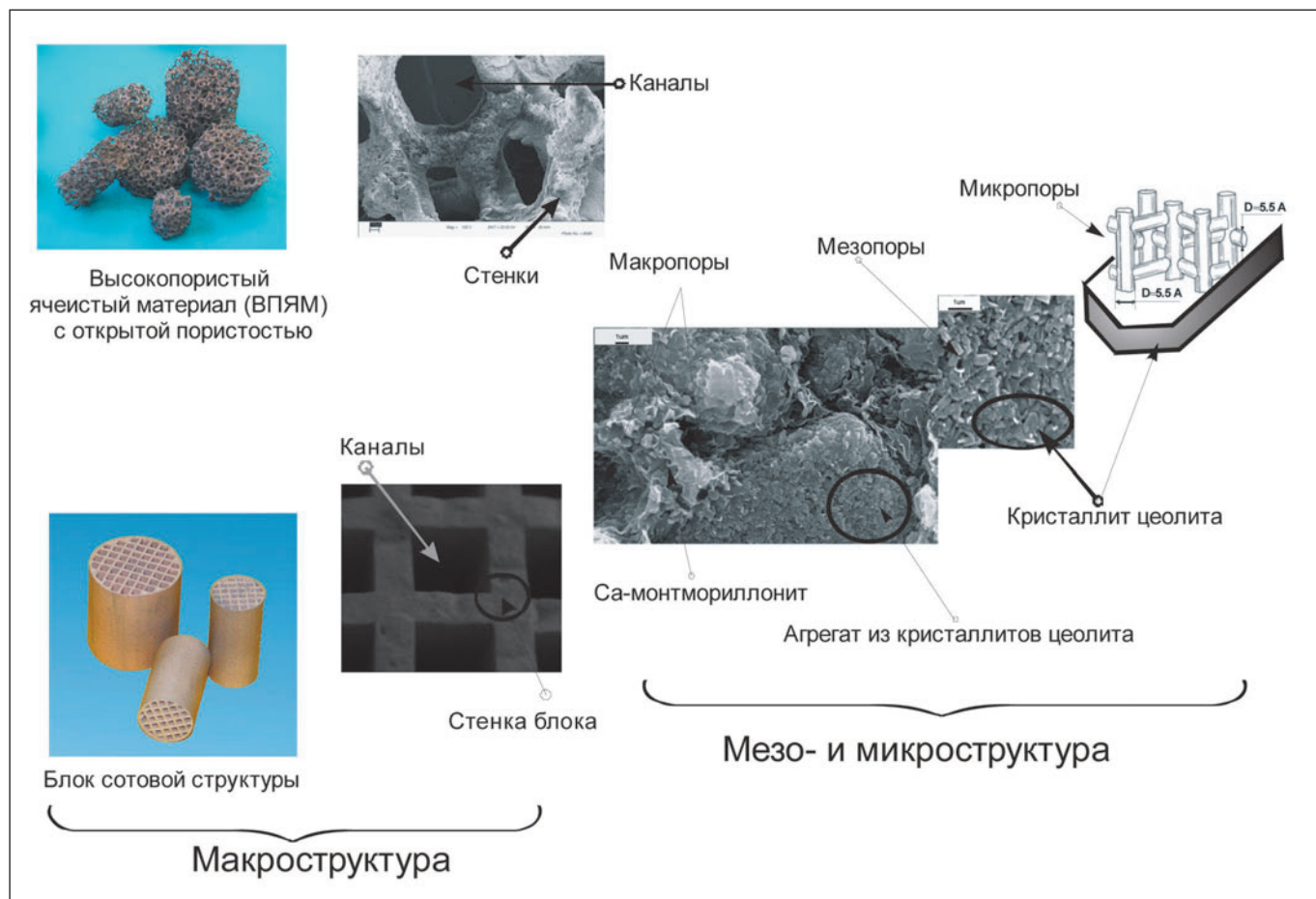


РИСУНОК 1 | Иерархия текстуры катализатора, приготовленного на ВПЯМ и сотовых блоках. Показана организация макро-, мезо- и микропористой структуры носителя, размер и морфология частиц Pt, локализованных на поверхности кристаллитов цеолита и в каналах цеолита

В практике обычно используют гранулированные носители в виде экструдатов и шариков, целиком приготовленные из данного оксидного материала, например, оксида алюминия для катализаторов сжигания топлив в неподвижном насыпном слое или в псевдоожиженном слое катализатора.

Важным направлением является приготовление структурированных носителей с так называемой «двойной пористостью». Для этого на внешнюю поверхность и в поры керамического материала (сотового блока или высокопроницаемого ячеистого материала – ВПЯМ) с диаметрами пор от 500 нм до нескольких микрон наносят или выращивают оксиды с развитой удельной поверхностью и с мезо- или микропористой структурой [5] (рис. 1). Оксиды алюминия можно нанести простыми методами в виде суспензии или золь-гель методами, а примерами выращиваемых мезопористых структур являются наноструктурированные оксиды алюминия, титана, кремния и других со структурой типа МСМ-41 с каналами размером 40–60 нм. На рис. 1 в качестве примера показана схема метода выращивания микропористых структур цеолитов, характеризующихся упорядоченной

системой каналов с размером до 1 нм. Нанесение слоя мезо- и микропористого материала в количестве 5–25 % на макропористый носитель позволяет развить удельную поверхность носителя до 25–100 м²/г. Подобное сочетание макро-/мезо/микропористых структур в одном объекте позволяет создавать уникальные каталитические системы, в которых состояние нанесенного нанопористого слоя стабилизируется текстурой, т.е. макро- и мезопористой структурой исходного носителя.

Далее на керамический материал с «двойной пористостью» наносится каталитически активный компонент, обеспечивающий эффективное окисление органических соединений топлива до CO₂ и H₂O. Для большинства каталитических реакций активный компонент должен быть диспергирован на поверхности оксидного носителя в виде нанометровых частиц для увеличения удельной поверхности самого активного компонента, однако для некоторых реакций существует структурная чувствительность, т.е. скорость реакции зависит от размера частиц в области среднего размера 2–5 нм.

В катализаторах, разработанных в Институте катализа СО РАН для сжигания топлив, используются как благо-

родные металлы, так и оксиды переходных металлов.

Благородные металлы наиболее активны в реакциях окисления топлив [6], однако их использование ограничено высокой стоимостью и склонностью к дезактивации при высоких температурах. Использование как платиновых, так и палладиевых катализаторов ограничивается температурой 700–800 °С в силу высокой летучести оксидных соединений платины и фазового перехода PdO в малоактивный металлический палладий.

Оксиды переходных металлов (Cu, Cr, Mn, Co и др.) являются более экономичной альтернативой благородным металлам в качестве катализаторов сжигания топлив. Однако простые оксиды переходных металлов также подвержены спеканию при высоких температурах и взаимодействию с материалом носителя с образованием новых малоактивных фаз. Поэтому часто используют высокотемпературные фазы, такие как гексаалюминаты, получаемые в результате высокотемпературного взаимодействия оксидов марганца и оксида алюминия, модифицированного добавками La₂O₃, CeO₂ и MgO, обеспечивающие высокую стабильность, например, марганец-алюмооксидных катализаторов вплоть до 1000–1100 °С.



Кассета с nanoоксидным катализатором

РИСУНОК 2 | Каталитические воздухонагреватели (КВН) седьмой сезон в эксплуатации в десяти теплицах. Экономия энергии 50–60 % (ЗАО «ПРИБОСКОЕ», Новосибирская обл.)

В Институте катализа СО РАН разработан ряд высокоэффективных катализаторов сжигания топлив [4]. Также разработаны и запатентованы методы нанесения оксидных покрытий на керамические и металлические носители в виде сотовых блоков и ВПЯМ, методы стабилизации наночастиц Pt- и Pt-Pd на оксидных носителях.

Активные компоненты в катализаторах сжигания топлив представлены благородными металлами – Pt, Pd, Rh с размером наночастиц 1–5 нм или оксидами переходных металлов – меди, хрома, марганца, кобальта и др. в виде наночастиц размером порядка 25–50 нм и меньше, причем, как правило, чем меньше размер частиц, тем выше активность.

Модифицированный платино-алюмооксидный катализатор, нанесенный на кордиеритовые блоки сотовой структуры, показал высокую эффективность в глубоком окислении СО и углеводородов. Катализатор обеспечивает конверсию на уровне 99.8–99.9 % и 98 %, соответственно, при температуре 400 °С и высокой объемной скорости 67 000 ч⁻¹. Максимальной каталитической активностью обладал катализатор с размером частиц Pt около 1.5–2.0 нм. Уменьшение среднего размера частиц платины до 1 нм приводило к снижению активности и уменьшению термической стабильности катализатора, с другой стороны, увеличение размера частиц Pt до 10–15 нм также вызывало снижение каталитической активности в низкотемпературной области.

Высокотемпературные катализаторы для каталитических камер сгорания газовых турбин [4] содержат активный компонент, представленный наночастицами Pd или Pt-Pd размером 20–25 нм, специальным образом стабилизированными в нанопористой структуре носителя. Катализатор с частицами палладия размером 20–25 нм обеспечивает полноту сжигания топлива на уровне 99.9 % и удаление вредных веществ до уровня мирового стандарта: NO_x – 0–1 ppm, СО – 1–5 ppm, СН – 1–10 ppm. Увеличение размера частиц до 50 нм приводит к снижению активности.

Для обогрева бытовых и производственных помещений в Институте катализа разработана серия каталитических воздухонагревателей, работающих на газообразном углеводородном топливе [1]. В этих аппаратах с тепловой мощностью 2.5–3 кВт используются катализаторы на волокнистом алюмосиликатном носителе (камин Термокат-1), либо оксидные катализаторы на многоканальном керамическом носителе (Термокат-2 и 3). Оригинальной конструкцией с использованием высокоэффективных катализаторов достигается полное сжигание топлива (КПИ – 100 %) и обеспечивается содержание примесей (СО, NO_x, С_xH_y) в дымовых газах ниже санитарных норм.

Разработаны технология и установки двухстадийного каталитического сжигания углеводородных топлив – каталитические воздухонагреватели (КВН) мощностью 90–500 кВт [1]. На первой стадии производится сжигание топлива в пламени горелки в условиях небольшого недостатка кислорода близко к стехиометрии для подавления образования токсичных оксидов азота. На второй стадии продукты сгорания разбавляются воздухом, и горячий газ с температурой 500–650 °С подается на каталитическую кассету из керамических блоков сотовой структуры с нанесенным nanoоксидным катализатором, где происходит дожигание возможных продуктов неполного сгорания и нейтрализация микропримесей оксидов азота до санитарных норм рабочих помещений. После кассеты очищенные продукты сгорания дополнительно разбавляются воздухом, и полученный газ с температурой 100–120 °С используется непосредственно в качестве теплоносителя для отопления помещений.

Каталитические воздухонагреватели имеют следующие преимущества по сравнению с традиционными факельными топочными устройствами:

- высокий коэффициент полезного использования топлива (около 100 %) за счет высокой эффективности сжигания топлива и полной передачи тепловой энергии потребителю;

- полная санитарно-гигиеническая безопасность, обеспечиваемая использованием nanoоксидных катализаторов;
- повышение урожайности сельскохозяйственной продукции при использовании теплогенераторов для отопления теплиц за счет углекислотной подкормки (известный агротехнический прием при выращивании растений в закрытом грунте).

Эти преимущества подтверждены успешной эксплуатацией опытной серии КВН при обогреве теплиц в ЗАО «Приобское», Новосибирская обл. (рис. 2) Применение каталитических воздухонагревателей позволило хозяйству вдвое снизить расход топлива на обогрев теплиц. Nanoоксидные катализаторы в составе воздухонагревателей работают стабильно и не заменялись в течение 6 сезонов эксплуатации.

Потенциальными потребителями разработанных воздухонагревателей являются:

- сельскохозяйственные предприятия (отопление теплиц, коровников, птичников и т.д.);
- строительные организации, которые будут использовать теплогенераторы для локального теплоснабжения строящихся жилых зданий и промышленных сооружений;
- торгово-закупочные фирмы, имеющие отопляемые складские помещения;
- промышленные предприятия, имеющие большие производственные здания;
- компании, ведущие разведку, добычу и транспортировку углеводородного сырья.

Автономные каталитические генераторы могут решить проблему теплоснабжения удаленных объектов, которым не экономично строительство стационарных теплоцентралей и прокладка сетей. Средства, вложенные в альтернативную энергетику, позволят снизить значительную часть себестоимости продукции и услуг, приходящуюся на энергетические расходы. ■

Работа поддержана Программами Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», раздел «Наноматериалы» и № 19 «Химические аспекты энергетики».

ЛИТЕРАТУРА

1. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Катализаторы и процессы каталитического горения. // Химич. пром. 1996. № 3. С. 197–201.
2. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Fluidized bed catalytic combustion. // Catalysis Today. 1999. V. 47. № 1–4. P. 339–346.
3. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. Catalytic Fuel Combustion. A Way of Reducing Emissions of Nitrogen Oxides. // Catal. Rev. Sci. & Eng. 1990. V.32. P. 51–103.
4. Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R. et al. Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant. // Catalysis Today. 2009. V. 147. P. 237.
5. Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Startsev A.N., Boronin A.I., Stadnichenko A.I., Kriventsov V.V., Kasztelan S., Guillaume D., Makkee M., Moulijn J.A.. Deep desulfurization of Diesel Fuels on Bifunctional Monolithic Nanostructured Pt zeolite Catalysts. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 235–250
6. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon P.G., Griffin T.A. Catalytic material for high temperature combustion. // Catal. Rev.-Sci.Eng. 1993. V. 35. P. 319.

УДК 541.64

Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена

В.М. Бузник

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 49**E-mail: bouzник@ngs.ru*

Поступила в редакцию: 24.10.2008

Принята в печать: 01.04.2009

В обзоре делается анализ оригинальных методов получения нано- и микроразмерных материалов на основе политетрафторэтилена. Наряду с рассмотрением технологии получения материалов, обсуждаются особенности их строения и свойства, а также возможные области практического применения.

NOVEL NANO- AND AND MICROSIZED POLYTETRAFLUOROETHYLENE OBJECTS

We review original methods of development of polytetrafluoroethylene objects with nano- and microsize, their structure and physico-chemical properties along with possible application in industry.

ВВЕДЕНИЕ

Фторполимеры, включая базовое соединение – политетрафторэтилен (ПТФЭ), представляют собой полимеры, в которых водород частично или полностью замещен на фтор. Этот класс соединений, не имеющий природных аналогов, представляет антропогенные материалы, и для него характерны необычные, а в ряде случаев уникальные свойства. Политетрафторэтилен проявляет прекрасную химическую стойкость, высокие электроизоляционные свойства, обладает рекордно низким коэффициентом трения, имеет высокую климатическую стойкость и не стареет, для него характерны биосовместимость и нетоксичность. Эти свойства предопределили его применение во многих сферах деятельности: атомная и химическая промышленности, машиностроение, энергетика, все виды транспорта, электротехника, медицина, спорт, быт и другие отрасли.

Как всякий материал, ПТФЭ имеет недостатки, ограничивающие более широкое применение. Лимитирующие факторы можно разделить на четыре группы: технические, технологические, экологические и экономические. Технические проблемы проявляются в хладотекучести материала, в низкой теплопроводности, в низкой износостойкости и плохой адгезии. Технологические факторы состоят в нерастворимости полимера и высокой вязкости расплава, что исключает возможность применения жидкофазных технологий. Экологическая проблема состоит в большом числе отходов при производстве изделий из ПТФЭ

и сложности их вторичной переработки. Экономический фактор проявляется в высокой стоимости материала, он является основным ограничителем. По этой причине материал стараются заменить, и ПТФЭ используется лишь тогда, когда невозможна замена по функциональным соображениям.

Один из путей преодоления ограничений – использование микро- и наноразмерных фторполимерных продуктов и нанотехнологических приемов. Этот подход предполагает минимальное использование дорогостоящего полимера, с другой стороны, он позволяет получить новые продукты, нехарактерные для блочных полимеров. Можно выделить несколько типов фторполимерных микро- и наноразмерных объектов, получаемых различными способами. В первую очередь это порошки. Промышленность выпускает порошки ПТФЭ с размерами частиц более 5 мкм, хотя имеются техническая и коммерческая потребность в получении материалов с меньшим размером частиц. Вторую группу наноматериалов составляют композиты на основе ПТФЭ, при этом можно выделить два случая, в первом в полимер вводятся микро- и наноразмерные наполнители, а во втором на частицы порошка ПТФЭ осаждаются наночастицы веществ иной природы. Третья группа – фторполимерные покрытия, имеющие толщину от единиц до нескольких тысяч нанометров. К последней группе можно отнести растворы, имеющие в своем составе фторуглеродные олигомеры (теломеры) с длиной в несколько нанометров. Разумеется, этот перечень не полный,

в частности, к этому классу можно отнести крейзинговые структуры, получаемые механической обработкой изделий (пленок, жгутов) из ПТФЭ [1]. Разделение на нано- и микроразмерные объекты в случае фторполимеров условное, зачастую первые являются частями, формирующими микрообъекты.

В данной статье анализируется ряд оригинальных способов получения фторполимерных нанообъектов, разработанных отечественными исследователями, работающими в институтах–участниках Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» [2]. Таковыми являются: технология получения ультрадисперсного порошка из газовой фазы продуктов пиролиза ПТФЭ; технология растворения низкомолекулярных фракций ПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода; технология получения и применения теломерных растворов тетрафторэтилена; методы получения композитов на основе ПТФЭ.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

В производстве неорганических ультра- и нанодисперсных порошков широкое распространение получила технология синтеза из газовой фазы [3]. Для ПТФЭ такая технология не применялась по ряду причин. Во-первых, бытовало мнение, что при нагреве фторполимера идет термическое разложение с преимущественным выделением газообразного мономера C_2F_4 (более 90 %), который не склонен к простой полимеризации [4]. Во-вторых, полимеры относятся

ся к «мягким объектам», для которых характерна сильная вариация свойств и строения при незначительном изменении внешних воздействий, а потому требуются значительные усилия для определения оптимальных технологических режимов. В-третьих, для фторполимеров свойственны сложные механизмы как термического разложения исходного продукта, так и образования аэрозолей в газообразной фазе. Однако было показано, что процесс получения ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена (УПТФЭ) из продуктов пиролиза принципиально возможен и, более того, экономически и технологически оправдан [5]. Продукт имеет торговую марку ФОРУМ (ФторОРганический Ультрадисперсный Материал) [6]. Достоинством метода является возможность использования в качестве сырья отходов ПТФЭ, что позволяет решить отмеченные выше экологические проблемы.

При определенных условиях в газообразных продуктах пиролиза ПТФЭ образуется туман, а на стенках реактора появляется белый порошок. Наблюдение тумана отображает рассеяние света на образовавшихся объектах, имеющих размер, соизмеримый с четвертью световой длины волны. Аэрозоли возникают как результат взаимодействия молекулярных фторуглеродных радикалов, индуцированных пиролизом [7]. Возникновение газообразных продуктов связано с температурным режимом пиролиза, а возможность их взаимодействия в газовой среде регулируется давлением и конструкцией реактора [8]. Состав продуктов пиролиза и соотношение составляющих компонент сильно зависят от температурного режима, но, как следует из масс-спектрометрических и ИК-исследований, многокомпонентность газовой среды характерна для любых температурных условий. Исследованиями обнаружена зависимость среднего размера частиц аэрозолей от технологических условий — температуры и времени пиролиза исходного продукта, разности температур пиролиза и нуклеации [7]. Увеличение времени пиролиза исходного продукта приводит не только к росту среднего размера аэрозолей, но и дисперсии функции размерного распределения. Наблюдавшиеся аэрозоли имеют размер нескольких десятков нанометров, а потому есть основание именовать их наноаэрозолями.

Можно предположить следующую картину образования наноаэрозолей. Фторуглеродная среда продуктов пиролиза содержит набор молекулярных

радикалов и молекул, их разнообразие обуславливает возможность многоканального процесса нуклеации наноаэрозолей. Нуклеационные образования происходят вследствие флуктуации плотности газообразных объектов и сопровождаются полимеризационными процессами. Пребывая в среде фторуглеродных молекул, наноаэрозоли будут увеличивать свои размеры за счет конденсации, вырастая до моночастиц микронных размеров. С другой стороны, наноаэрозоли могут «срастаться» (коалесценция), образуя блочные моночастицы. Технологическими приемами можно регулировать размеры наноаэрозолей, а также их строение и размеры моночастиц ультрадисперсного порошка.

Форма частиц полученного порошка близка к сферической [8]. Помимо моночастиц в порошке наблюдаются агрегаты, построенные из них, и более крупные агломераты, образованные из агрегатов и моночастиц. Моночастицы имеют размер диаметром от 100 до 1000 нм, среднее статистическое значение диаметра — 550 нм. Размеры агрегатов 1–5 мкм со значением в максимуме функции распределения 2.500 мкм, а агломераты имеют размеры более 10 мкм. Как показали исследования, агрегаты и агломераты являются непрочными система-

ми, их можно разрушить воздушным потоком или акустической вибрацией в жидкой среде. Что касается моночастиц, то они представляются прочными образованиями.

Сказанное по моночастицам подтверждают данные по атомно-силовой микроскопии (АСМ) — наблюдаются два типа частиц: сплошные, близкие к сфероидам, и блочные, образованные сращиванием наноаэрозолей с размерами менее 100 нм (рис. 1). Кроме того, было обнаружено наличие высоко- и низкомолекулярной фракций ПТФЭ в составе моночастиц. Сами моночастицы имеют высокомолекулярную природу, а скрепляющая блоки масса и покрытия частиц — низкомолекулярную. Толщина низкомолекулярного покрытия имеет размер порядка 10 нм [9].

Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные на образцах марки Фторопласт-4 (Ф-4) и УПТФЭ [10] показали различие в строении кристаллических фракций полимеров. При комнатной температуре ультрадисперсный образец имеет кристаллическую фазу, разупорядоченную вдоль оси гексагональной упаковки фторуглеродных цепочечных молекул, тогда как в образцах промышленного ПТФЭ эта фаза наблюдается лишь при температуре выше +30 °С. Разупорядочение

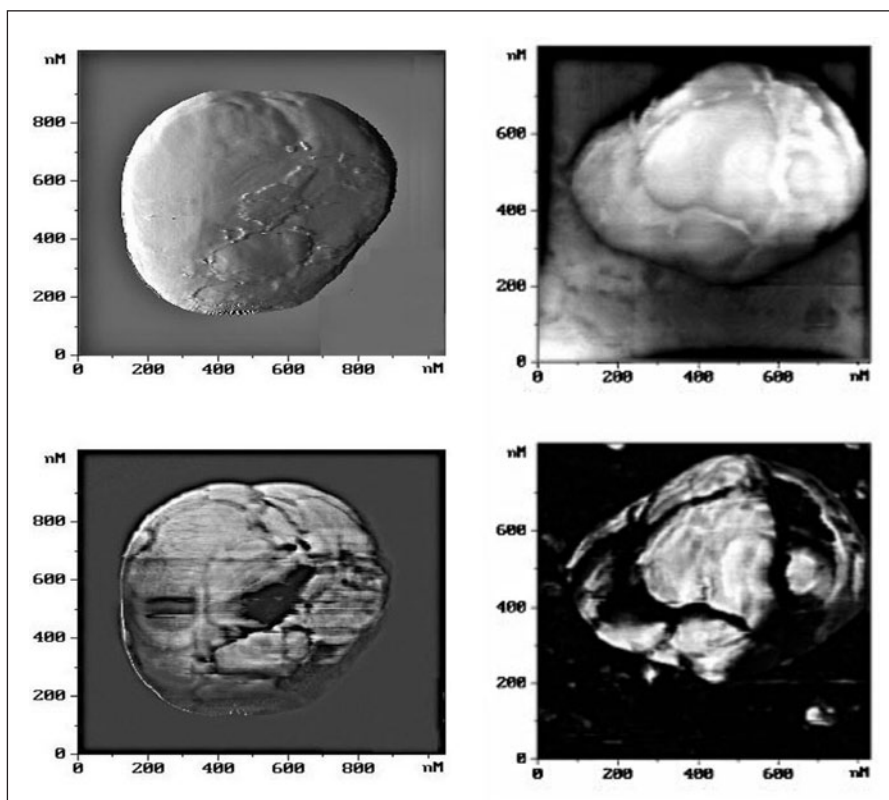


РИСУНОК 1 | Атомно-силовой образ моночастицы УПТФЭ [9]. Блочные моночастицы — слева, сплошные — справа, сверху амплитудное представление изображения, внизу — фазовое, размеры рисунков 1.2×1.2 мкм

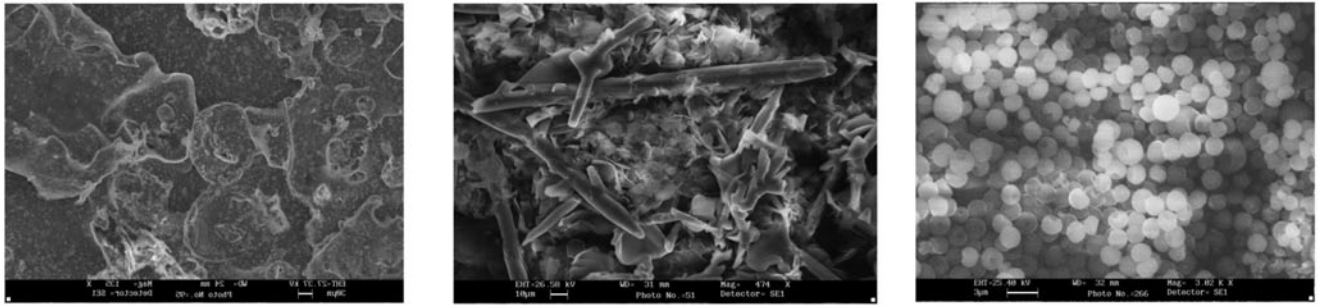


РИСУНОК 2 | Микрофотографии продуктов пиролиза порошка ФОРУМ при различных температурах (слева направо: 70, 150 и 300 °С). Метки соответственно 30, 10, 2 мкм [14]

обусловлено вращением CF_2 -групп вокруг оси макромолекулы, а также сдвигом макромолекул друг относительно друга вдоль гексагональной оси.

Спектроскопические исследования, проведенные методами ИК- и ЯМР ^{19}F [11, 12], показали различие в химическом строении макромолекул промышленного и ультрадисперсного образцов. В спектрах последнего проявляются дополнительные линии, которые могут быть интерпретированы наличием во фторуглеродных цепочках, наряду с CF_2 -фрагментами, боковых трифторметильных групп (CF_3) и конечных олефиновых группировок ($\text{CF}=\text{CF}_2$). При этом было установлено, что данные группировки более характерны для низкомолекулярной фракции и практически не наблюдаются в высокомолекулярной фракции.

Отличие строения ультрадисперсного ПТФЭ приводит к различию свойств, в частности термических. Дериватографические исследования обнаружили, что потеря веса промышленного образца марки Фторопласт-4 происходит в температурном диапазоне 475–585 °С. Термическое поведение ультрадисперсного порошка существенно иное: интервал разложения полимера 60–550 °С; явно проявляются область медленного (60–290 °С) и быстрого терморазложения (290–550 °С) [13]. Такое поведение может быть объяснено наличием фаз с разной термической стойкостью вследствие их разной молекулярной массы.

Масс-спектрометрические данные по газообразным продуктам сильно зависят от условий пиролиза. Пиролиз образца Ф-4 при температуре выше 400 °С дает несколько основных компонент (C_2F_4 , C_3F_6 и C_3F_5), тогда как у продукта ФОРУМ при температуре пиролиза 144 °С обнаружено несколько десятков компонент [13]. Основными по концентрации компонентами являются C_3F_5 (интенсив-

ность пика 100), CF_3 (97.4), что касается мономера C_2F_4 , то его концентрация невелика и соответствует 30. Наблюдаются, хотя и с малой концентрацией, довольно крупные образования, к примеру $\text{C}_{18}\text{F}_{35}$.

Широкий температурный интервал тепловой деструкции ультрадисперсного порошка и возгонка фаз с разной молекулярной массой при разных температурах делают возможным разделение фракций повторной термической обработкой. Продукты пиролиза ультрадисперсного порошка, полученные при температурах 70, 140 и 300 °С, значительно отличаются морфологическим строением [14]. Образцы первой группы представляются пленками с микронными размерами по площади и наноразмерами по толщине. В образцах второй группы наблюдаются многослойные трубки длиной от 10 до 300 мкм и диаметром от 2 до 20 мкм, полученные свертыванием плоских фрагментов, и другие образования. Что касается образцов третьей группы, то они представлены калиброванными шариками размером порядка 1 мкм (рис. 2).

Различие морфологии частиц фракций может быть вызвано тем, что газообразные продукты, полученные при разных температурах, имеют разное соотношение молекулярных компонент, а каждый из них склонен к построению определенных морфологических образований. Различие проявляется и в рентгеновских дифрактограммах порошков [15]. У низкотемпературной фракции отсутствуют кристаллические пики при больших значениях углов, в этой области просматриваются лишь два ярко выраженных диффузных гало. В то же время в области малых углов наблюдается набор рефлексов, что отображает наличие слоистых структур. Рентгенограмма высокотемпературного образца имеет вид, характерный для политетрафторэтилена. Существенное различие наблюдается и в термических свойствах образ-

цов. Потеря массы низкотемпературной фракции начинается при 50 °С и заканчивается в области 150 °С, при этом процесс протекает одностадийно. По данным дифференциального термического анализа, наблюдается аномалия при 83 °С, которая связывается с плавлением полимера. Потеря массы высокотемпературной фракции происходит в интервале 120–300 °С, при этом можно выделить два этапа, граница между которыми наблюдается в области 200 °С [15]. В этой же области наблюдается размытая аномалия кривой ДТА, которую можно связать с плавлением фторполимера.

Исследования методами ЯМР и ИК-спектроскопии подтвердили тот факт, что макромолекулы низкотемпературной фракции имеют в своем составе концевые олефиновые группы и центровые трифторметильные группы [16]. Заметная интенсивность соответствующих сигналов отображает их значительное количество и, соответственно, малые размеры молекулярных цепей. В образцах высокомолекулярных фракций сигналы от этих групп отсутствуют.

Ультрадисперсный ПТФЭ имеет перспективу использования во многих областях. В настоящее время он коммерчески реализуется в качестве антифрикционных и противоизносных добавок к машинным маслам [6]. Существуют и другие способы получения порошков из газовой фазы продуктов, полученных обработкой блочного ПТФЭ, в частности лазерной абляцией [17] и обработкой ПТФЭ перегретым паром [18].

ТЕХНОЛОГИЯ РАСТВОРЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ПТФЭ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Достоинством низкомолекулярной фракции УПТФЭ является ее растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO_2), этот факт позволяет применить к фторполимерам технологию сверхкритических жидкостей [19]. Метод сверхкритических

флюидов, и в первую очередь СК-СО₂, имеет ряд достоинств и потому находит применение во многих процессах и технологиях. Преимущества проявляются в негорючести, нетоксичности и относительной инертности диоксида углерода в химических процессах. Его переход в сверхкритическое состояние происходит при легко достижимых значениях давления (7.38 МПа) и температуры (31.1 °С). СК-СО₂ имеет низкую вязкость (до ~100 раз ниже, чем у жидкостей) и высокий коэффициент диффузии молекул (в ~100 раз выше, чем у жидкостей), поэтому его и применяют в процессах модифицирования различных веществ, в т. ч. полимеров [20].

Метод оказался эффективным при нанесении тонких фторполимерных покрытий. При отработке технологии нанесения тонких полимерных слоев в качестве подложек использовались слюда (мусковит) и высокоориентированный пиролитический графит (пирографит). Межслойным расщеплением этих материалов обеспечивались гладкие поверхности с шероховатостью на нангстромном уровне. Физико-химические свойства подложек этих материалов различаются: слюда полярна и, как следствие, гидрофильна, а графит неполярен и более гидрофобен. Как показали исследования [19], область растворимости УПТФЭ в СК-СО₂ лежит выше 65 °С и 50–70 МПа. Суть метода состоит в том, что навеску УПТФЭ и подложку подвергают совместной экспозиции в реакторе при температурах и давлениях, соответствующих растворению низкомолекулярной фракции полимера. После уравнивания раствора полимера в СК-СО₂ изохорно проводится снижение температуры в реакторе, что вызывает ухудшение растворимости и приводит к осаждению фторуглеродных молекул на поверхности подложки.

На рис. 3 приведены атомно-силовые микроскопические (АСМ) изображения покрытий, полученных по обсуждаемой методике с использованием УПТФЭ [19]. Формируются фторполимерные покрытия толщиной 2–4 нм на подложке из слюды и от 2 до 8 нм на пирографитовой подложке. Физико-химическая природа подложек различная, что существенно влияет на морфологию осажденного покрытия (рис. 3а и 3б). Пленка на поверхности слюды более структурирована, причем наблюдается большее постоянство высоты осажденных структур (2.5–3.0 нм) над уровнем подложки. Столь тонкие покрытия позволяют сохранять профиль поверхности на наноуровне.

Осаждение тонких покрытий фторполи-

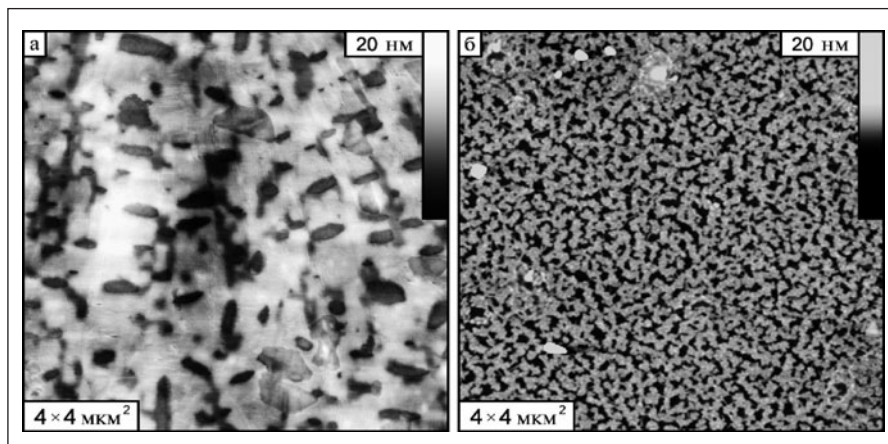


РИСУНОК 3 | АСМ-изображение фторполимерных покрытий на поверхности пиролитического графита (левый снимок) и слюды (правый снимок)

лимеров на поверхность ряда шероховатых подложек позволяет придать поверхностям сверхгидрофобные свойства: увеличить значение контактного угла смачивания водой до 150°, уменьшить значение гистерезиса контактного угла. Для получения сверхгидрофобности необходимы два условия: 1) поверхность должна быть одновременно шероховатой на микро- и наноуровнях; 2) материал поверхности должен быть гидрофобным. Была сделана попытка получения сверхгидрофобных поверхностей нанесением покрытий низкомолекулярной фракции УПТФЭ [21]. В качестве подложек были протестированы различные пористые и шероховатые материалы: полимерные трековые мембраны, микропористые и композитные полимерные структуры, пористые тканые и нетканые материалы, наноструктурированные и кристаллические поверхности. Степень гидрофобности оценивали измерением контактного угла капли воды. Результаты измерений индуцированной степени гидрофобности для поверхности ряда материалов приведены в табл. 1 [21]. Во всех случаях модификация повышает гидрофобность поверхности. И хотя сверхгидрофобные поверхности пока остаются уделом лабораторных исследований, они могут быть полезными при нанесении на стекло, строительные объекты, на транспортные средства.

Рассматриваемый метод позволяет проводить гидрофобизацию внутренних поверхностей пористых материалов, что было реализовано на керамических и металлических губках. Обычная губка прекрасно впитывает воду из-за хорошего смачивания и капиллярных эффектов, но после нанесения фторполимерного слоя образец становится гидрофобным, и вода в него не проникает. Если оба образца поместить в сосуд, то исходный образец тонет,

а обработанный остается на поверхности воды. Такой способ перспективен для получения гидрофобных и химически стойких фильтров, матриц для катализаторов.

Технология СК-СО₂ может быть использована и в процессах формирования микрокапсул – микрочастиц, состоящих из ядра и оболочки, материалы которых различаются по своим физико-химическим свойствам. Метод основан на эффекте стабилизации эмульсии парафина в СК-СО₂ при помощи УПТФЭ [22]. Парафин и УПТФЭ помещались в реактор, где создавались условия, соответствующие растворению, и производилось перемешивание реакционной смеси. После вскрытия реактора обнаруживались сферические частицы, изображенные на рис. 4 [22]. Диаметр частиц зависит от исходного соотношения компонентов смеси и варьируется в интервале от 50 до 300 мкм. На изображениях с большим увеличением различима структура поверхности композитных микрокапсул и видны индивидуальные частицы УПТФЭ, формирующие фторполимерную оболочку. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что в дифрактограммах микрокапсул наряду с пиками, характерными для парафина, просматриваются пики, соответствующие ПТФЭ. При этом наблюдаются как высокомолекулярная фракция, так и низкомолекулярная, имеющая пики при малых значениях углов. Если предположить, что в частях имеет место полное разделение фаз парафина и УПТФЭ, то среднюю толщину полимерного покрытия можно оценить по массовому соотношению компонентов, их плотности и радиусу сформированных композитных частиц. Она равна нескольким микрометрам. Покрытие носит сплошной характер, хотя имеют место некоторые поры

ТАБЛИЦА 1 | Значения контактного угла смачивания подложек водой и площади контакта нанесенной капли и подложки [21]

Подложка	Контактный угол, гр.		Площадь контактной площадки, см ²	
	после нанесения	при 50 %-ном уменьшении объема капли	после нанесения	при 50 %-ном уменьшении объема капли
Бумага, исходная	84	50	0.075	0.075
Бумага с покрытием УПТФЭ	150	141	0.0095	0.0098
Наноструктурированная графитовая подложка, исходная	153	143	0.015	0.015
Наноструктурированная графитовая подложка с покрытием УПТФЭ	158	154	0.009	0.007

(рис. 4). Подобный материал интересен в трибологическом отношении, в частности в качестве лыжных смазок. С другой стороны, технология может быть применима в тех случаях, когда следует материал капсулировать в нейтральную и нетоксичную фторполимерную оболочку.

Факт растворения низкомолекулярной фракции ПТФЭ в сверхкритическом CO₂ дает возможность использовать такую технологию для синтеза новых фторполимерных соединений и материалов.

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕЛОМЕРНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Нерастворимость ПТФЭ существенно ограничивает технологические применения материала, однако разработан метод получения растворов, содержащих в своем составе теломерные (олигомерные) фторуглеродные образования [23]. Суть метода состоит во введении в жидкий растворитель газообразного тетрафторэтилена (ТФЭ) с последующим облучением смеси. В результате радиационно-химических процессов возникают различные фторсодержащие молекулярные образования, включая теломеры с формулой: R₁ – (C₂F₄)_n – R₂, где R₁ и R₂ – H, CH₃, CH₂COCH₃, а n = 5–6. Размер теломеров – порядка 10 нм, и их можно отнести к нанообъектам. Из соотношения интегральных интенсивностей спектральных линий ЯМР ¹⁹F следует [23], что именно теломеры являются основным фторсодержащим продуктом, возникающим в результате радиационно-химических реакций, их доля составляет не менее 90 %.

Если на твердую поверхность нанести раствор, то при испарении растворителя остается белый фторполи-

мерный осадок, его строение и состав, как показали исследования [23], отличаются от ПТФЭ. На рентгенограмме осадка просматриваются два типа фаз с разным топологическим разупорядочением, но наблюдаются и элементы, которые можно отнести к кристаллической фазе. Покрытие состоит из блочных частиц нерегулярной формы с разбросом по размерам от 100 до 1500 нм. Покрытие, судя по микроскопическим исследованиям, не является сплошным, оно носит островковый характер с сильным перекрытием островков. Следует отметить, что ряд свойств покрытия, в частности его повторная растворимость, сильно зависят от длины теломерных цепей (молекулярного веса), так, растворимость уменьшается от 70 до 20 % при увеличении длины теломера от 1 до 5 нм. Прогревание покрытий при температуре 180–200 °С приводит к потере концевых ацетоновых фрагментов теломеров, размягчению фторполимера и его растеканию по поверхности подложки. В результате происходит образование сплошной фторполимерной пленки толщиной 1–5 мкм со свойствами, близкими к свойствам ПТФЭ.

Растворы теломеров ТФЭ могут быть использованы для создания тонких защитных, гидрофобных, антифрикционных покрытий на различных материалах и изделиях. Нанесение покрытия не вызывает трудностей и осуществлено с использованием традиционных способов: кистью, окунанием, пульверизатором. Продукт можно использовать для пропитки тканей, дерева, асбеста, цемента, строительного кирпича и облицовочных материалов, металлических и керамических изделий и других объектов. Покрытия придут изделиям и материалам химиче-

скую стойкость, улучшат водоотталкивание, антифрикционные и противозносные свойства. Малая толщина наносимых слоев позволяет получать покрытия с хорошей теплопроводностью, прозрачностью и выгодными экономическими показателями. Теломерные растворы могут использоваться для нанесения покрытий на изделия и материалы любой формы и габаритов, включая пористые объекты. Наличие жидких теломерных растворов открывает возможность получения композитов на основе фторполимеров с наноразмерными наполнителями. Производимые таким способом теломерные растворы имеют свидетельство на товарный знак ЧЕРФЛОН [24].

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Заманчивой областью применения ПТФЭ является создание композитов на их основе. Исследования показали, что введение в полимер неорганических наполнителей существенно, до трех порядков, улучшает износостойкость материала, устраняя одно из технических ограничений применения полимера [25, 26]. Как правило, основной способ получения композитов – перемешивание порошка ПТФЭ с наполнителями и последующее плавление образованной системы. Поскольку для ПТФЭ характерна высокая вязкость расплава, то добиться таким способом хорошей гомогенности системы и исключить агломерацию дисперсных наполнителей сложно.

По этой причине разработаны другие подходы получения композитов на основе ПТФЭ. Так, был предложен метод механоактивационной обработки смеси ультрадисперсного порошка ПТФЭ и металлического порошка в планетарных мельницах, позволивший получить неорганические материалы, капсулированные фторполимерной оболочкой [27]. Толщина полимерного слоя имеет порядок нескольких микрон, при этом в процессе механоактивационной обработки полимер закрепляется на поверхности частиц наполнителя химической связью, что приводит к существенному улучшению его термостойкости по сравнению с исходным ультрадисперсным порошком [28]. Полученный таким образом композит может быть нанесен на металлическую поверхность методом холодного газодинамического напыления, обеспечивая получение композитного покрытия [27, 29]. Метод может быть реализован при комнатных температурах, что позволяет применять полимер-

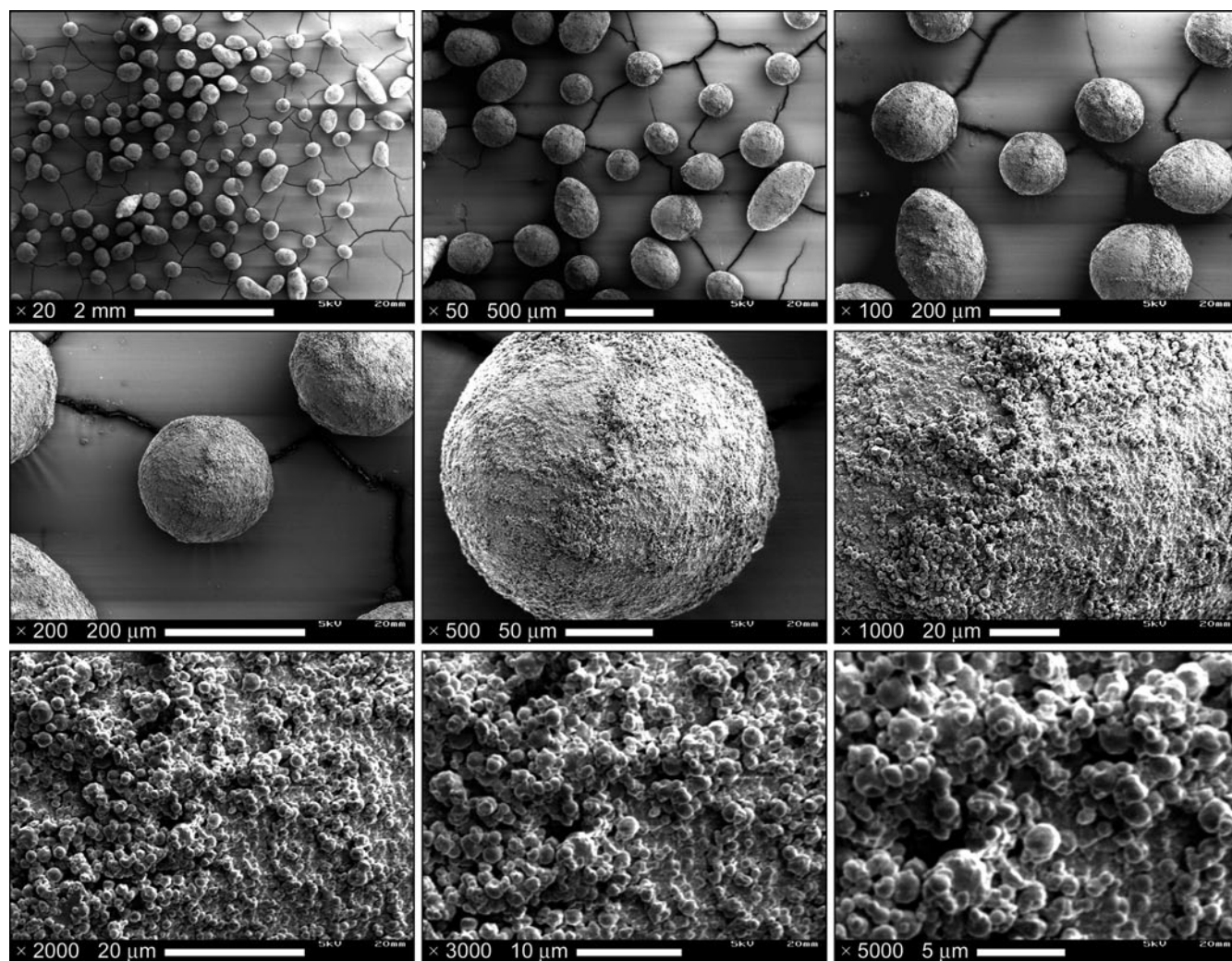


РИСУНОК 4 | Микрофотографии частиц парафина, капсулированных УПТФЭ [22]

композитные материалы. Закрепление капсулированной частицы на поверхности осуществляется при условии сверхзвукового разгона частиц, требуемые скорости обеспечиваются специальной аппаратурой. Было получено композиционное медь-фторопластовое покрытие на поверхности алюминия [29], которое сочетает прочностные, электрофизические, теплопроводные показатели, близкие для металлической меди, и гидрофобные, трибологические характеристики фторполимера. Качество покрытия существенно зависит от технологического режима – скорости воздушного потока, времени обработки, размера и формы частиц. Установлено, что смешение порошка композита с порошком металлической меди в пропорции 1:9 существенно улучшает характеристики покрытия. При таком соотношении доля фторполимера не превышает 1 %, следовательно, его высокая стоимость существенно не повлияет на экономические показате-

ли технологии.

Механоактивационный способ получения композита сильно трансформирует исходные частицы металлического порошка, превращая их в пластины размером 30–60 мкм, покрытые тонким, микронным слоем ПТФЭ. Такие размеры частиц наиболее удобны для закрепления на поверхности мишени, в то же время пластинчатая форма не является оптимальной как с газодинамической точки зрения, так и с точки зрения взаимодействия частицы с поверхностью подложки. Необходимо использовать другие способы, исключая деформацию композитных частиц, например, методы, отмеченные выше: СК-СО₂ и теломерных растворов ТФЭ, а также технологии капсулирования неорганических частиц в пневмоциркуляционных аппаратах [30].

Обсуждаемый метод получения металлофторполимерных материалов и покрытий носит принципиально иной характер по сравнению с известными

подходами, основанными на пропитке пористых металлических сплавов фторполимерными суспензиями. Показана [29] перспективность метода холодного газодинамического напыления при нанесении покрытий на скользящие электрические контакты, в частности токосъемники для электрического транспорта. Помимо металлофторполимерных композитов, были получены и другие системы [28]: несмешиваемые металлы – политетрафторэтилен (W-Cu-УПТФЭ), металлокерамика – политетрафторэтилен (WC-Cu-УПТФЭ), диборид титана – политетрафторэтилен (TiB₂-УПТФЭ). Такие композиты имеют дополнительные преимущества по сравнению с металлофторполимерными материалами, в частности, они имеют более высокую электроэрозионную стойкость, что важно для покрытий электрических контактов.

Технология позволяет наносить покрытия на любые крупногабаритные изделия и конструкции. К ограничени-

ям метода можно отнести лимитированное сочетание типов подложки и наносимого металла. Хотя метод и не позволяет прямым способом получать чисто фторполимерные покрытия, наносимый композитный слой может стать основой (грунтовкой) для закрепления на нем фторопласта, обеспечивая хорошую связку полимера с обрабатываемой поверхностью.

Принципиально иной способ получения композитов на основе политетрафторэтилена реализован в работах [31, 32]. На моночастицы УПТФЭ наносились металлосодержащие вещества, которые восстанавливаются при нагреве до металлов в дисперсной фазе. Такими соединениями могут быть карбонилы, формиаты, ацетаты металлов, к примеру, пентакарбонил железа. Подробная информация о технологии получения композита таким способом изложена в [33]. В результате процедуры на поверхности моночастицы появляются наночастицы металла. Исследования набором физических методов показали, что неорганические наночастицы имеют сложную структуру, а их диаметр не превышает 10 нм. Помимо металлической сердцевины, в частицах наблюдаются окисные, карбидные, фторидные фазы металлов, фторидная фаза образуется в местах контакта наночастиц с фторполимером. Такие композиты являются противоположностью композитам, получен-

ным механоактивационным способом, в последних неорганическое вещество капсулировалось фторполимером.

Продукты, полученные по обсуждаемой технологии, не только интересны с точки зрения получения наноразмерных материалов с магнитными свойствами, но и дают возможность получать фторполимерные материалы с наноразмерными наполнителями.

Выводы

Рассмотренные технологические приемы позволяют получить новые продукты, относимые к наноматериалам (ультрадисперсные порошки, теломерные растворы, покрытия, фторполимерные композиты с наноразмерными наполнителями), которые расширяют возможности практического применения фторполимеров, соответственно увеличивая фторполимерный сегмент рынка.

Газофазный метод получения ультрадисперсных порошков позволяет использовать отходы ПТФЭ в производстве товарного продукта, попутно решает экологические проблемы. Ультрадисперсный порошок ПТФЭ, образуемый эволюцией фторполимерных наноаэрозолей, уже нашел применение в качестве добавок к машинным маслам. Метод позволяет получать необычные формы ПТФЭ – низкомолекулярные, которые проявляют растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода. Эта особенность существенно расширяет технологиче-

ские перспективы применения фторполимеров. В частности, появляется возможность наносить рекордно тонкие фторполимерные покрытия на внешние и внутренние поверхности материалов и изделий. Возникает возможность нанесения сверхгидрофобных покрытий их фторполимеров и синтеза новых композитных материалов и гибридных полимерных материалов.

Получение жидких теломерных растворов тетрафторэтилена, содержащих наноразмерные олигомеры, создает перспективу использования жидкофазных технологий, значительно расширяющих применение фторполимеров во многих отраслях, в первую очередь для получения тонких протекторных, водоотталкивающих, антиадгезионных, антифрикционных и противоизносных покрытий на различные материалы и изделия.

Предложенные оригинальные методы получения композитных материалов на основе фторполимеров дают дополнительные возможности применения фторполимерных материалов.

Автор благодарит М.П. Анисимова, М.О. Галлямова, С.П. Губина, Л.Н. Игнатьева, И.П. Ким, Д.П. Кирюхина, В.Г. Курявого, Л.Н. Никитина, А.Р. Хохлова, А.К. Цветникова за плодотворное сотрудничество в исследовании вопросов, обсуждавшихся в обзоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володарский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. С. 232.
2. www.conf4or.ru
3. Gutsch A., Kramer M., Michael G., Mühlenweg H., Pridohl M., Zimmermann G. KONA Powder and Particle // Gas-phase production of nanoparticles. 2002. № 20. P. 24–35.
4. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 328.
5. Цветников А.К., Бузник В.М., Матвеев Л.А. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция: П. 2100376 РФ, МКБ6 С08J 11/04/6. Товарный знак «ФОРУМ» № 140123.
7. Анисимов М.П., Бакланов А.М., Онищук А.А., Семянников П.П., Бузник В.М. Генерация наноаэрозолей из продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 6. С. 768–771.
8. Бузник В.М., Цветников А.К., Шкинунов Б.Ю., Польшин В.В. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термогазодинамическим способом. Перспективные материалы. 2002. № 2. С. 89–72.
9. Бузник В.М., Курявый В.Г. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 131–138.
10. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovoyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data. // Powder Diffraction 19 (2). June 2004. P. 135–141.
11. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 69–73.
12. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 139–146.
13. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П. и др. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 605–610.
14. Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. Морфологическое строение продуктов пиролиза ультрадисперсного политетрафторэтилена. Перспективные материалы. 2002. № 6. С. 71–74.
15. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Машталар Д.В. Термические свойства продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена. Перспективные материалы. 2007. № 6. С. 56–59.
16. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 139–146.
17. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябенко И.Л., Толстополюев Е.М., Красовский А.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 97–105.
18. Муринов А.В., Дедов С.А., Новикова М.Д., Шабалин Д.А., Блинов И.Б., Шарапов Д.С., Мангутов Р.З. Утилизация отходов политетрафторэтилена пиролизом в присутствии водяного пара. Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты. Тезисы докладов. Кирово-Чепецк. 2008. С. 27.
19. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галеев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 56–65.
20. Саид-Галиев Э.Е., Выгодский Я.С., Никитин Л.Н., Винокур Р.А., Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Высокомолекулярные соединения. 2001. Б-43. № 8. С. 1434–36.
21. Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Образцов А.Н., Бузник В.М., Хохлов А.Р. Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 4. С. 448–462.
22. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Лебедева О.В., Хохлов А.Р., Шаумбург К. Применение ультрадисперсного политетрафторэтилена в качестве стабилизирующего агента для эмульсификации парафина и формирования композитных микрокапсул в среде сверхкритического диоксида углерода // Доклады АН. 2003. Т. 392. № 1. С. 77–80.
23. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 65–71.
24. Свидетельство на товарный знак ЧЕРФЛОН № 351414 29.05.2008.
25. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными полимерами. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН. 2003. С. 224.
26. Долматов В.Ю. Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наночастицами детонационного синтеза. Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7–8. С. 19–37.
27. Бузник В.М., Цветников А.К., Алхимов А.П., Лаврушин В.В., Ломовский О.И., Беляев Е.Ю. // Состав для покрытия и способ его нанесения. П. 2149218 РФ, МКБ5.
28. Ломовский О.И., Политов А.А., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Бузник В.М. Механохимические методы получения композитных материалов металл-керамика-политетрафторэтилен // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. № 12. С. 619–626.
29. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.Н., и др. Металлополимерные нанокompозиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН. (Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 2) 2005. С. 260.
30. Полошко В.А., Бирюков Ю.А., Богданов Л.Н., Ивонин И.В., Обьедков А.Ю., Шифрин Г.С. Некоторые результаты переработки порошков политетрафторэтилена в пневмосублимационных аппаратах. Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты. Тезисы докладов. Кирово-Чепецк, 2008. С. 71.
31. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Пирог И.В., Зубков С.В., Китаев В.В., Сарычев Д.А., Бузник В.М., Цветников А.К., Губин С.П. Новый наноматериал: металлосодержащий политетрафторэтилен // Неорган. матер. 2004. Т. 40. № 1. С. 31–40.
32. Gubin S.P., Dotsenko I.P., Yurkov G.Yu., Baranov D.A., Kataeva N.A., Tsvetnikov A.K., Bouznik V.M. Nanoparticles surface engineering of ultradispersed polytetrafluoroethylene // KONA Powder and Particle. 2005. № 23. С. 98–107.
33. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В. и др. Новый материал: металлосодержащий политетрафторэтилен. Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 1. С. 31–40.

Электрофизические и химико-физические микро- и нанотехнологии усиления адгезии компонентов в системе металл–диэлектрик

Н.С. Пщелко, А.Г. Сырков, Т.Г. Вахренёва, И.В. Пантюшин, Д.А. Сырков

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 199106, Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2
E-mail: syrkovandrey@mail.ru

В современной технике, помимо разработки новых материалов, обладающих заданным комплексом свойств, достаточно актуальной остается проблема надежного соединения разнородных материалов. Соединение материалов, сочетающих различные механические и химико-физические свойства, необходимо практически в любом производстве, в т.ч. в зубном протезировании. В случаях, когда соединяемые вещества малопластичны, нерастворимы друг в друге или имеют высокую температуру плавления, традиционные методы соединения (типа диффузионной, контактной сварки и сварки плавлением) уступают в ряде случаев по эффективности электроадгезионному соединению материалов. Последний метод соединения материалов основан на эффекте Джонсона – Рабека, который заключается в том, что между проводящим, например, металлическим плоским объектом и покрытием из высокоомного (с низкой проводимостью) материала, внешняя сторона которого металлизирована, при приложении электрического напряжения возникает аномально большая адгезионная сила, намного превосходящая силу, рассчитанную по формуле плоского конденсатора. Практика и расчет показывают, что на контакте соединяемых тел можно получать давления, обусловленные действием электростатических сил, на уровне используемых при диффузионной сварке (около 10^7 Па) и добиться высококачественного постоянного соединения деталей. Электроадгезия – взаимодействие объектов, приводящее к их скреплению под действием разности электрических потенциалов. Толщина диффузионного слоя на границе раздела разных материалов составляет менее 0,5 мкм. Электроадгезия является результатом электростатического (пондеромоторного) притяжения электризованных твердых тел, при котором заряды разных знаков оказываются разделенными зазором между контактирующими поверхностями или тонким

слоем порядка 1 мкм одного из скрепляемых объектов, обедненным носителями заряда и имеющим поэтому повышенное сопротивление. Усиление адгезии, под которой понимается связь между разнородными конденсированными средами при их контакте, в системе твердая подложка–нанопленка влияет не только на способность системы сопротивляться разрушению контакта, но и на антифрикционные, водоотталкивающие свойства, химическую (биологическую) инертность нанослойной пленки и системы в целом. Перечисленные свойства являются значимыми и для изделий медицинской техники.

Очевидно, что при нанесении пленок нанометровой толщины на компактный металл или на частицы металла в высокодисперсном состоянии метод электроадгезионного соединения в чистом виде имеет технические ограничения. В этих ситуациях перспективными могут быть другие разрабатываемые методы, которые основаны на твердотельном гидридном синтезе металлических материалов и на адсорбции поверхностно-активных и других веществ на металле.

Цель данной работы – анализ научных основ и практического применения способов повышения адгезии в системе металл–диэлектрик, изучение возможностей регулирования адгезии на наноструктурном уровне в системе металл–нанопленка методами твердотельного гидридного синтеза металлических материалов и адсорбции веществ-модификаторов на поверхности металла.

Рассматриваемые методы повышения адгезии условно можно разделить на две группы: физические и химико-физические.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УСИЛЕНИЯ АДГЕЗИИ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК

К числу этих методов относятся следующие:

Повышение шероховатости соединяемых поверхностей для увеличе-

ния эффективной площади сцепления и механического «зацепления» соединяемых деталей после затвердевания промежуточного слоя.

Использование электроадгезионных сил, способствующих повышению площади фактического контакта соединения, более полному заполнению пустот микрорельефа соединяемых поверхностей материалом промежуточного слоя.

Оба указанных метода могут быть использованы одновременно. В рамках настоящей работы эти методы использовались при получении соединений типа полимер–металл. Задача получения такого соединения возникает не только в производстве зубных протезов, но и, например, при изготовлении массивных электретных элементов электроакустических преобразователей, когда необходимо разделить функции электрета, имеющего, как правило, невысокие механические свойства, и мембраны преобразователя. В этом случае электрет – полимерную пленку – наносят на металлический электрод, а мембрану изготавливают из материала с высокими механическими характеристиками. При этом возникает проблема получения высокой адгезии электретного покрытия к металлическому плоскому основанию, т.к. стабильные электреты обычно изготавливают на основе фторполимеров, имеющих низкую адгезионную способность.

Для устранения этих недостатков нами было разработано соответствующее устройство. Методика получения соединения полимер–металл заключается в следующем. Полимерная пленка подается с одной катушки на другую с некоторым шагом. При этом лента электризуется одним из известных способов, например, в коронном разряде, создаваемом между заземленным валом, находящимся между катушками и по вершине которого проходит пленка, и высокопотенциальными электродами (разрядной иглой и управляющей сеткой). Затем заряженная пленка при-

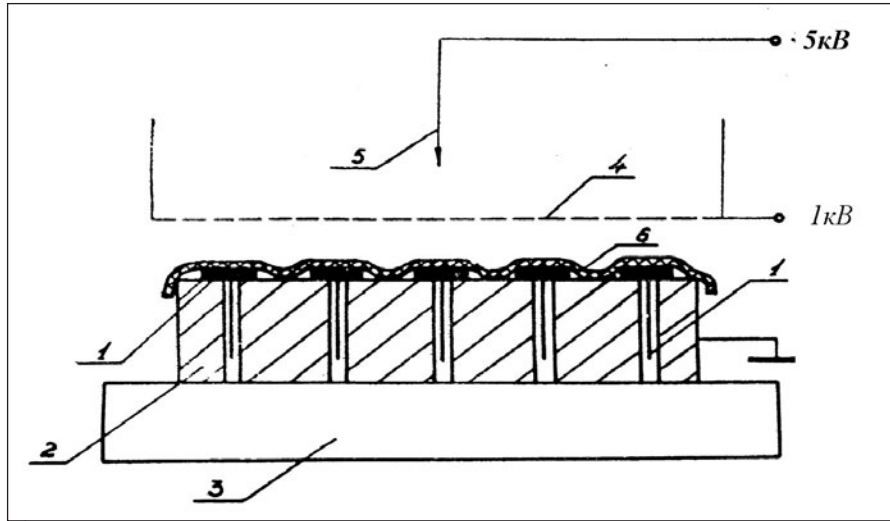


РИСУНОК 1 | Оснастка для получения электроадгезионных соединений полимер-металл по групповой технологии: 1 – электроды (подложки), 2 – металлическое основание, 3 – электронагреватель, 4 – сетка, 5 – коронирующий электрод

водится в контакт с электродом с помощью механического приспособления, зажимающего пленку и опускающего ее на поверхность нагретого электрода. Совместное действие высокой температуры электрода, механического усилия, возникающего при прижатии пленки к электроду, и электростатических сил приводит к тому, что пленка, оплавляясь, обрывается по периметру электрода и образует на нем ровное полимерное покрытие. Соответственно в пленке остается отверстие. Для увеличения пондеромоторного давления в момент нанесения пленки на электрод на него можно подать электрический потенциал с полярностью, противоположной полярности поверхностного потенциала пленки.

Качество покрытия электретных элементов, полученных предложенным способом, оказалось выше, чем полученные известными способами. Была также показана возможность автоматизации способа, что делает его перспективным для использования в условиях крупносерийного производства.

Недостатком разработанного способа является то, что высококачественное покрытие удается получать на электродах сравнительно небольшого размера порядка 10 мм в диаметре. Причина этого заключается в том, что термомеханические напряжения, несмотря на противодействие электроадгезионных сил, при использовании электродов (подложек) большой площади приводят к образованию складок, пузырей и т.п. на покрытии. Избежать этого в значительной мере позволяет другой вариант использования электроадгезионных сил при соединении полимеров с подлож-

ками. Схема предлагаемого варианта показана на *рис. 1*.

Особенность этого способа заключается в том, что полимерная пленка, электризуясь под действием пондеромоторных сил, прилипает не только к поверхности электродов, но и к свободной от электродов части металлического основания. Эксперименты показали, что эффект от воздействия от электростатических сил в этом случае значительно сильнее. Это связано с тем,



РИСУНОК 2 | Пористая поверхность металлического каркаса зубного протеза, подготовленная для нанесения композиционного покрытия (увеличение микроскопа – 40 раз)



РИСУНОК 3 | Внешний вид зубного протеза с композиционным покрытием, нанесенным на пористую поверхность металлического каркаса с использованием электроадгезии

что в данном случае площадь, на которую действует электроадгезионная сила, больше площади электродов. Кроме того, эта сила не только поджимает пленку к электродам, но и стремится «натянуть» пленку на них. По этой методике были, в частности, изготовлены электретные элементы для микрофонов и электретного электропневматического преобразователя.

Электроадгезионные силы особенно эффективны при их использовании для нанесения покрытий на сильно шероховатые и пористые поверхности. Связано это с тем, что в этом случае наряду с кулоновскими силами притяжения действуют также градиентные силы, втягивающие даже незаряженные диэлектрики в область более сильного электрического поля. Последнее образуется при подаче высокого потенциала на шероховатую проводящую деталь. При этом, в связи с наличием микронеровностей и пор у поверхности детали, образуется сильно неоднородное электрическое поле, которое и обладает дополнительным «втягивающим» эффектом.

В качестве практического приложения данного явления в настоящей работе использовалось нанесение композиционного диэлектрического покрытия на пористую поверхность металлических зубных протезов. Проблема получения шершавой поверхности в стоматологическом протезировании является весьма актуальной. В предлагаемом нами способе эта задача решается без известного использования промежуточного фарфорового слоя, а путем использования пористой поверхности металла. Это существенно удешевляет стоимость изделия.

Поверхность металлических мостов и коронок формировалась путем специальной электрохимической обработки. Размер поручаемых пор при этом составлял 10–200 мкм [Цветные металлы. № 3. 21 (2009)]. Работа отрыва композиционного покрытия от металла, измеренная на адгезиометре Дерягина – Кротовой, характеризуется значением 2–3 кДж/м². Долговременное практическое применение показало высокое качество адгезии получаемых покрытий. Внешний вид пористой поверхности металлической части протеза, на которую наносится покрытие, показан на *рис. 2*. Зубные протезы прошли испытания и успешно используются в одной из стоматологических клиник С.-Петербурга с 2000 г.

Внешний вид получаемых после нанесения покрытия протезов показан на *рис. 3*.

**ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
УСИЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ–НАНОПЛЕНКА**

Метод «твердотельный гидридный синтез металлических веществ и материалов» основан на восстановлении в открытой проточной системе и по заданной программе твердых соединений металлов летучими термостойкими элементводородами (NH₃, CH₄, SiH₄, CH₃SiHCl₂ и др.). Чаще всего метод обсуждают в контексте способов получения наноструктурированных металлических материалов и термохимической стабилизации поверхности благородных металлов. Механизм термохимической стабилизации поверхности металла, как показано во многих наших работах, непосредственно связан с возникновением достаточно сильного гетероатомного взаимодействия металл–элемент, где элемент Э – гидридообразующий элемент в восстановителе (Э = N, C, Si). Формирование электронного взаимодействия между металлом (М) и элементом в поверхностном слое твердого продукта синтеза зарегистрировано методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и косвенно подтверждается увеличением частоты связи SiH в ИК-спектрах полученного порошка меди после восстановления оксида меди кремнийгидридами. Условия синтеза гарантируют, что адсорбция восстановителя не превышает по величине монослойную адсорбцию на металле. При восстановлении исходных твердых оксидов и галогенидов металлов (М = Ni, Cu, Fe и др.) происходит не только образование дисперсного металла с удельной поверхностью 10–120 м²/г, но и хемосорбция на нем молекул восстановителя. Измеренные РФЭС-спектры образцов (прибор ЭС-2402, физфак СПбГУ) показывают влияние восстановителя на энергию связи (E_{св.}) характеристического уровня восстановленного металла (табл. 1) и влияние металла на энергию связи кремния, хемосорбирующегося на металле при восстановлении дихлоридов металлов моносиланом (табл. 2):



где M_s – поверхностный атом М.

Нами также описано получение металлических порошков последовательным восстановлением исходного оксида или дихлорида металла сначала в парах металдихлорсилана, а затем – метаном или очищенным природным газом. При восстановлении, напри-

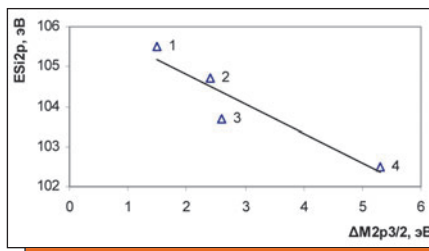
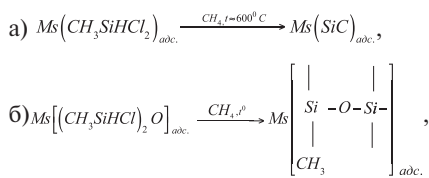


РИСУНОК 4 | Зависимость E_{св.Si2p} от химического сдвига ΔM 2p_{3/2} в РФЭС-спектрах металлических порошков, полученных последовательным восстановлением в парах метилдихлорсилана и метаном из: 1 – оксида никеля (II), 2 – дихлорида никеля, 3 – оксида меди (II), 4 – оксида железа (II)

мер, соединений никеля после первой стадии образуется черный ферромагнитный порошок никеля с хемосорбированным на поверхности метилдихлорсиланом, содержащим реакционноспособные кремнийхлоридные группы. Последующая обработка метаном приводит к формированию на металлической поверхности тончайшей – не более 5 нм по толщине – защитной кремнийкарбидной пленки (при восстановлении из хлорида металла) или метил- и карбосилоксановой пленки соответственно:



где (SiC)_{адс.} – адсорбированная на поверхности металла кремнийкарбидная группа.

Защитная нанопленка на металле, образующаяся по схеме б), представляет по своему строению, по существу,

поверхностный силикон (органосилоксан). Силиконы давно используют в зубном протезировании и протезировании вообще благодаря их инертности и совместимости с живыми тканями. В явном виде использование в зубном протезировании металлических порошков, снабженных инертной кремнийкарбидной или силиконовой поверхностью, которая получена по схемам а) и б), пока затруднено и не отработано. Полученные порошки могут быть актуальны в связи с перспективами т.н. «молекулярной хирургии» и применения нанотехнологий в медицине.

В последние годы быстро развивается область, связанная с разработкой магнитных микроносителей лекарственных препаратов на основе высокодисперсных порошков железа (ВПЖ) с развитой поверхностью (10–100 м²/г). Появляется возможность адресной доставки с помощью управляемого магнита этих порошков–носителей внутри тонких каналов и сосудов.

По результатам испытаний в ЦНИИ КМ «Прометей» полученные порошки не подвергаются воздействию кислотной среды при длительной выдержке в фосфатно-хроматном растворе с рН 1.85. Помимо инертности порошков, доказанной является высокая адгезия защитной силиконовой пленки к металлу. Адгезия обусловлена силами химической природы, что непосредственно вытекает из экспериментального графика на рис. 4.

Отчетливо видно, что на железе наблюдается наиболее сильное восстановление кремния (самая низкая E_{Si2p} ~ 102 эВ) и наиболее интенсивное одновременное возрастание энергии связи электронов характеристического уровня железа (самой высокой ΔM 2p_{3/2}).

ТАБЛИЦА 1 | E_{св.} элементов по данным РФЭС и химический сдвиг (Δ) E_{св.} элемента (Э = N, C, Si) относительно E_{св.} Э в известных соединениях металла с элементом*) для металлических продуктов, полученных в условиях гидридного синтеза

Образец получен взаимодействием NiCl ₂ с	E _{св.} , эВ					Δ, эВ
	M2p _{3/2}	Si2p	Cl2p	** C1s	N1s	
SiH ₄	854.6	104.0	–	–	–	5.0
NH ₃	853.0	–	–	–	402.0	4.0
CH ₄	853.4	–	–	284.3	–	1.3
H ₂	853.4	–	–	–	–	–

*) Имеются в виду соответственно нитриды, карбиды и силициды никеля; E_{св.} Э для них брали из справочника [Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984]

**) В этой графе E_{св.} C1s приводится только в случае отличия от фонового пика C1s 285.0 эВ, по которому были стандартизованы РФЭС-спектры.

ТАБЛИЦА 2 | Влияние природы металла на величину E_{Si2p} кремния, фиксирующегося в поверхностном слое металлических продуктов в условиях гидридного синтеза

Образец получен взаимодействием	$E_{св.}$ металла $M2p_{3/2}$, эВ	$E_{св.}$, эВ		Сродство к электрону M , эВ	Электроотрицательность M
		Si2p	Cl2p		
$NiCl_2 + SiH_4$	854.6	104.0	—	1.28	1.75
$NiCl_2 + H_2$	853.4	—	—		
$CuCl_2 + SiH_4$	934.3	103.5	—	1.23	1.75
$CuCl_2 + H_2$	933.2	—	—		
$FeCl_2 + SiH_4$	709.5	102.1	—	0.58	1.64
$FeCl_2 + H_2$	707.8	—	—		

ТАБЛИЦА 3 | Влияние программы модифицирования поверхности стали на $E_{св.}$ N1s и антифрикционные свойства образцов

Образец	Ст/Т	Ст/А	Ст/(А + Т)
$E_{св.}$ N1s, эВ (РФЭС)	402.1	402.4	404.1
Антифрикционный эффект, отн. ед.	0.20	0.25	1.00

По оценкам новосибирских исследователей, например, гетероатомное взаимодействие между низковалентными ионами кремния и металлом в поверхностном слое нанесенных катализаторов не уступает по силе возникающему в соответствующих сплавах; энергия взаимодействия составляет порядка 100 кДж/моль, что отвечает образованию химической связи.

Метод РФЭС, использованный для измерения энергии связи электронов, имеет глубину информационного слоя 3–5 нм. Это означает, с учетом данных *табл. 1, 2 и рис. 4*, что разработанный нами твердотельный гидридный синтез – это метод регулирования энергии связи (адгезии) в системе металл–нанопленка на нанометровом (наноструктурном) уровне.

Субмикронные порошки на основе железа, полученные из оксидного сырья (оленегорского суперконцентрата) последовательным восстановлением в парах CH_3SiHCl_2 и в токе CH_4 , с составом поверхности, отвечающим схеме б), нашли применение в качестве наполнителя защитных покрытий на сплавах, кремнийорганической эмали и воскопарафиновых композиций бытовой химии с улучшенными свойствами.

Метод адсорбции веществ-модификаторов на поверхности металла развит, в основном, для адсорбции четвертичных соединений аммония (ЧСА) и пленок, нанесенных на металл

из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) на основе органогидридсилоксанов. В наших работах описаны нанесение катионоактивных препаратов на основе ЧСА (алкамона и триамона) на поверхность стали, РФЭС-спектры нанесенных нанопленок и эволюция антифрикционных свойств стали в зависимости от программы наноструктурного модифицирования поверхности. Выяснилось, что $E_{св.}$ N1s в нанесенных азотсодержащих препаратах существенно возрастает (~ на 2 эВ) при совместной адсорбции алкамона и триамона (А + Т) на стали (Ст), что следует из данных *табл. 3*.

В поверхностном слое стали (Ст3), содержащей одновременно катионные ПАВ обоих видов (А + Т), происходит некоторое уменьшение энергии связи Fe2p. Эти факты говорят в пользу реальности фиксации ПАВ на поверхности за счет хемосорбции по схеме $Fe_s + [NR_1R_2R_3R_4]X$, где Fe_s – поверхностный атом железа на стали, R_1, R_2, R_3, R_4 – органические радикалы у азота в ЧСА, X – полярный анион (типа $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$). РФЭС-исследование (прибор Escalab 220 iXL) поверхности стали, модифицированной А или последовательно слоями Т и А, которая подверглась коррозии (6 мес.) в агрессивной атмосфере соляных рудников, показало следующее. Энергия связи Fe2p в образце Ст/Т/А составляла 710.0 эВ (минимальное значение из всех изученных

образцов) и мало отличалась от энергии связи исходной стали до коррозии (710.2 эВ), содержащей тонкую естественную оксидную пленку. Эти данные подтверждают недавно опубликованные результаты других авторов о том, что ПАВ является эффективным ингибитором коррозии, когда существует достаточно прочная связь ПАВ–металл, что способствует образованию двумерных «островков» из адсорбированных молекул ПАВ. Методика пассивации поверхности неблагородных металлов путем последовательной обработки препаратами Т и А внедрена для защиты от коррозии металлоконструкций в соляных рудниках одного из предприятий горной отрасли.

Системы в виде компактного металла с нанесенными на него нанопленками ЧСА представляют интерес на перспективу в связи с тем, что ЧСА (катионные ПАВ) обладают выраженным бактерицидным и дезинфицирующим эффектом. Дополнительные достоинства подобных систем: достаточно прочная связь ЧСА с металлом (хемосорбционными силами), химическая устойчивость, высокая гидрофобность с отчетливым антифрикционным эффектом для Т/А – покрытия на стали.

Большой практический интерес представляют собой полученные нами стальные пластинки с нанопокрывтием, нанесенным из разбавленного раствора ГКЖ. Для усиления адгезии к металлу покрытие из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94) наносили на предварительно фосфатированную поверхность стали. Покрытие из ГКЖ оказалось одним из наиболее гидрофобных и коррозионностойких. Скорости поглощения

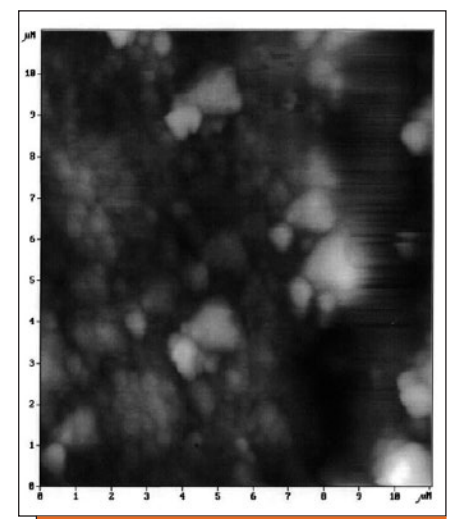


РИСУНОК 5 | Топография поверхности образца стали с нанопокрывтием из ГКЖ

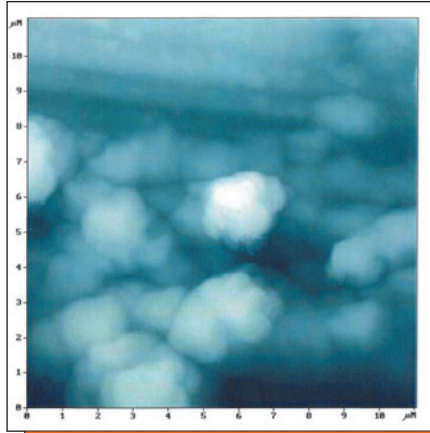


РИСУНОК 6 | Топография поверхности исходной стали

паров воды (влажность 100 %) и коррозии в воздушной атмосфере, содержащей агрессивные примеси KCl, HCl, SO₂ на уровне 40–200 мкг/м³, имели отрицательные значения и составляли соответственно: –0.0006 и –0.0011 г/(м²·ч). Следует обратить внимание, что по своей химической сути покрытия ГКЖ представляют собой биологически инертные силиконы, хорошо совместимые с живыми тканями и организмом человека.

Оценка толщины покрытий на стали, полученных из ГКЖ, с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47-Pro показала, что она составляет 200–300 нм. Компьютерная обработка АСМ-снимков свидетельствует, что величина параметра peak to peak (расстояние от дна самой глубокой впадины до вершины самого высокого бугорка) составляла для исходной стали 1485 нм, а шероховатость поверхности – около 170 нм. После обработки стали соответствующими реагентами и формирования внешнего ГКЖ-нанопокртия эти два параметра (характеристики рельефа поверхности) уменьшились соответственно до 780 и 65 нм. Происходящие при этом процессы «залечивания» неровностей поверхности исходной стали, повышения степени планарности и гетерогенизации (при нанесении нового вещества) поверхности стали иллюстрируют соответствующие снимки топографии (вид сверху) и реконструкции адгезионных взаимодействий поверхности (рис. 5–8). Например, из топографических снимков хорошо видно, что на площадке (10 x 10) мкм² при нанесении нанопокртия (рис. 5) заметно уменьшается число вершин бугорков по сравнению с поверхностью исходной стали (рис. 6).

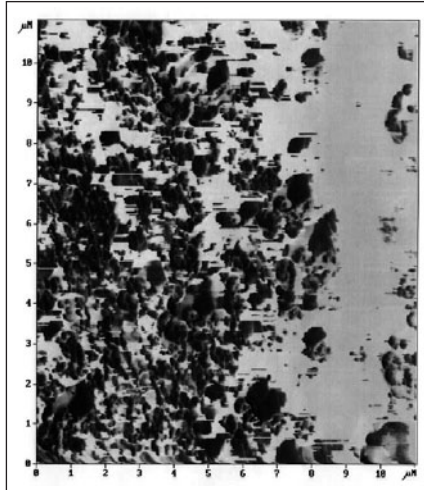


РИСУНОК 7 | АСМ-реконструкция адгезионных взаимодействий поверхности стали с нанопокртием из ГКЖ

Нанесение нанопленок веществ-модификаторов путем обработки металлов парами А, Т (раздельно и совместно) и ГКЖ – перспективный путь для наноструктурного регулирования свойств порошков металлов. После обработки Al-пудры (Al^п) марки ПАП-2 последовательно парами Т и А или смесью паров (А + Т) содержание азота и серы в полученных образцах находится на уровне 0.3–0.6 ат.%. Эти данные получены методом EDX-спектроскопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy, прибор EDAX-TSL). Содержание серы, по данным рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Explorer, как и при использовании EDX-метода, больше при смешиваемой обработке алюминия (образец Al^п/А + Т), чем в случае последовательного молекулярного наслаивания соответствующих катионоактивных препаратов (образец Al^п/Т/А). По данным EDX-спектроскопии, весь азот сосредоточен в поверхностном слое образцов, поскольку он обнаруживается только при низкой энергии луча (поверхностно-чувствительный режим при 6 кВ). При высокой же энергии луча, отвечающей 20 кВ, азот в составе образцов не фиксируется [Химическая физика и мезоскопия. № 4. 462 (2009)].

Полученные результаты обосновывают и количественно характеризуют адсорбцию катионоактивных препаратов, происходящую при газофазной обработке порошка металла парами триамина и алкамона при комнатной температуре.

Используя разные поверхностные модификаторы и программы обработки поверхности алюминия, можно изменять величину адсорбции воды (водо-

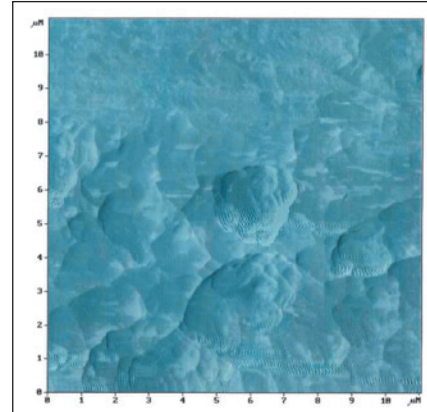


РИСУНОК 8 | АСМ-реконструкция адгезионных взаимодействий поверхности стали

отталкивающие свойства поверхности) в 2–4 раза. Полученные ряды усиления водоотталкивающих свойств образцов не объясняются использованием более гидрофобных модификаторов. В наших работах обосновывается вывод о том, что при прочих равных условиях из двух факторов, важных для достижения максимальных водоотталкивающих свойств поверхности – гидрофобности модификатора и его адгезии к твердой подложке, последний фактор (адгезия) является решающим.

По нашим данным и представлениям, взаимодействие двухкомпонентной алкамон-триамоновой нанопленки с металлом является наиболее сильным (выше энергия связи электронов N1s). Соответствующие образцы Al/Т/А и Al/(А + Т) являются лидерами или одними из лидеров (в образцах на основе Al-пудры) по гидрофобности. В образцах на основе пудры ПАП-2 выход в лидеры образца вида Al^п/ГКЖ связывается с тем, что с органическими радикалами ГКЖ лучше взаимодействует стеариновая нанопленка на частицах пудры, которая наносится в заводских условиях. В образцах Al^п/Т/А и Al^п/(А + Т) эта нанопленка стеарина, вероятно, ослабляет стабилизирующий эффект взаимодействия азота наносимого ПАВ с металлом. ■

Авторы благодарят Л.В. Махову (Университет Лейпцига, Германия) за техническую помощь при исследовании образцов методами РФЭ-, EDX-спектроскопии и РФЛА. Работа частично выполнена в рамках тематического плана и по заданию Федерального агентства по образованию РФ (2008–2012 гг., рег. № НИР: 1.13.08, 1.4.09).

Подписка на 2010 год Скидка 10%

+7 495 930-88-06

Подробности на сайте: www.actanaturae.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

ПАРАМЕТРЫ СТЭКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Среди различных типов контактов в биомолекулярных комплексах (водородные связи, электростатические взаимодействия и др.) стэкинг ароматических фрагментов заслуживает особого внимания. Большинство лекарственных препаратов содержат ароматические циклы, и стэкинг часто играет важную роль в молекулярном узнавании рецептор-лиганд. Ранее мы показали [5], что явный учет стэкинг-взаимодействий существенно повышает эффективность докинга АТФ. Стэкинг-контакты описывали функцией, зависящей от геометрических параметров взаимного расположения двух ароматических фрагментов – высоты h и угла α между ними и сдвига d одного из колец относительно другого (рис. 1).

Диапазон этих параметров, определяющий наличие или отсутствие стэкинга, до сих пор остается не выясненным и в оценочных критериях выбирается достаточно произвольно [6, 7]. Его уточнение могло бы повысить эффективность оценки качества и достоверности структур белок-лиганд, предсказываемых методами молекулярного моделирования. С этой целью мы провели анализ экспериментально установленных пространственных структур атомного разрешения для комплексов различных белков с лигандами, содержащими наиболее распространенные пуриновые основания – аденин и гуанин.

Известный пример стэкинг-взаимодействий – параллельная упаковка азотистых оснований нуклеотидов в ДНК [8, 9]. Но некоторые ароматические соединения стремятся расположиться не только параллельно, но еще и перпендикулярно друг другу, как это показано для аминокислот в белках [7, 10] и в модельных системах, состоящих из простых углеводов – бензола, нафталина [11–14]. Кроме того, такие соединения имеют тенденцию участвовать в π -катионном взаимодействии, при котором образуется контакт между положительно заряженными группами и π -электронным облаком [15–17].

Поэтому мы исследовали распределение параметров h и α в зависимости от угла α относительно азотистого основания лиганда для ароматических боковых цепей остатков Phe, Tyr, Trp и His, а также для положительно заряженных гуанидиновой группы Arg и аминогруппы Lys. На рис. 2 приведены результаты для лигандов, содержащих гуанин.

Показано, что для остатка Phe характерны два альтернативных положения над плоскостью гуанинового коль-

Рис. 1. Геометрические параметры, с помощью которых описывали стэкинг-взаимодействия между двумя ароматическими кольцами: смещение (d) и высота (h) центра одного из циклов относительно другого цикла; угол (α) между нормальными к плоскостям циклов



ActaNaturae

НЕПРИРОДНЫЕ АНТИТЕЛА

ДЛЯ КЛИНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

РЕГУЛЯЦИЯ ТЕЛОМЕРАЗЫ
В ОНКОГЕНЕЗЕ

СТР. 51

СТРУКТУРА
МИТОХОНДРИАЛЬНОГО ГЕНОМА
ВОЗБУДИТЕЛЯ ОПИСТОРХОЗА

СТР. 99

СТЭКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КОМПЛЕКСАХ БЕЛКОВ

Малоугловое рассеяние: возможности и перспективы

(по материалам XIV Международной конференции в Оксфорде, Великобритания, 13–18 сентября 2009 года)

Э.В. Штыкова

Институт кристаллографии РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 59
E-mail: shtykova@ns.crys.ras.ru

Метод малоуглового рассеяния (МУР) зародился еще в первой половине XX в. и связан с именами таких известных ученых, как А. Гинье, П. Дебай, О. Краткий и др., ставших классиками в дифракционной физике. Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов используется как метод изучения надатомной структуры вещества и применяется в физике конденсированного состояния, при анализе структуры дисперсных систем, в молекулярной биологии и биофизике и других областях науки и техники. Принцип его изыщен и прост: рентгеновский или нейтронный луч, проходя через вещество, рассеивается на электронах, входящих в состав вещества, и чем выше плотность электронов в данном месте исследуемого образца, тем выше амплитуда рассеяния. Если электронная плотность распределена в образце равномерно, то и рассеяние в разные углы будет одинаково, что, естественно, не очень информативно. Но если где-то в образце плотность электронов отличается от его средней электронной плотности, то мы получим интересную дифракционную картину, которую можно и нужно анализировать (рис. 1). Таким образом, рассеяние происходит за счет разности электронных плотностей или, говоря иначе, за счет контраста. Контраст можно изменять искусственно, чтобы выделить и изучить структуру отдельных составляющих интересующего нас объекта. Это широко используемый в МУР метод вариации контраста. С его помощью исследуются такие сложные объекты, как ДНК, РНК, рибосомы и др. В этом методе обычную воду постепенно замещают тяжелой (дейтерированной) водой, как это показано на рис. 2. Изменять контраст можно также, изменяя энергию (длину волны) источника излучения (аномальное рассеяние и рентгеновская спектроскопия). Диапазон структурных размерностей, которые можно изучать с помощью малоуглового рассеяния, находится в области от 1 до 100 нм, т.е. в диапазоне размеров, с которыми имеют дело новейшие нанотехнологии, где невозможно обойтись без детального структурного анализа нанокомпозиции и материалов с особыми свойствами, которыми живут современные наука и техника.

Важной особенностью малоуглового рассеяния является его адекватность: то, чем вы заполнили кювету для измерения, то и будете изучать, не разрушая и не изменяя структуру исследуемого вещества. Этим он отличается от многих других хотя и очень информативных методов, но требующих специальной подготовки образцов (замораживание, высушивание и т.д.), при которой может изменяться не только агрегатное состояние вещества, но и его структура.

Появление таких мощных источников излучения, как синхротроны, и разработка прецизионного лабораторного малоуглового оборудования дают теперь возможность проводить структурные исследования с очень высокой точностью и быстротой. И теперь проблема состоит не столько в том, чтобы хорошо и быстро измерить, сколько в том, чтобы правильно интерпретировать то, что получилось в результате измерений. Для этого за последние два десятилетия были развиты удивительные методы обработки и интерпретации малоугловых данных. Об этих методах, о новейшем оборудовании и о результатах исследования наноматериалов, биологических структур и полимерных веществ шла

речь на XIV Международной конференции по малоугловому рассеянию (SAS 2009) в Оксфорде в сентябре этого года.

Международные конференции по малоугловому рассеянию обычно проходят каждые три года и собирают примерно 500 участников из более чем 35 стран мира. Выбор места проведения последующих встреч хотя и происходит вполне демократично путем голосования всех зарегистрированных участников, но сопровождается, как правило, взрывом эмоций и страстей. Многие претендовали на эту честь, но не многие ее получили. В этом году впервые за все время существования таких конференций – с 1965 г. – эта честь выпала на долю Англии в целом и Оксфорда в частности. В Оксфорде находится одно из старейших (почти тысяча лет!) высших учебных заведений Европы – Оксфордский университет, который дал миру около 50 Нобелевских лауреатов (рис. 3). Древнейший город, который, однако, невероятно молод, т.к. каждый третий житель в нем студент. Город сказочной красоты, и неудивительно, что именно в нем снимались захватывающие приключения Гарри Поттера, а заседания SAS 2009 проходили именно там, где юные

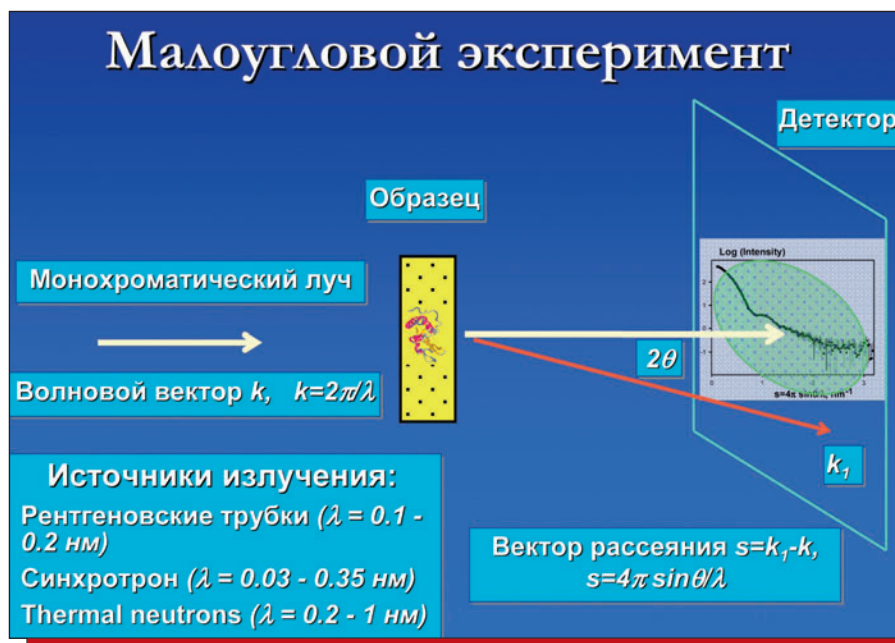


РИСУНОК 1 | Схема традиционного малоуглового эксперимента

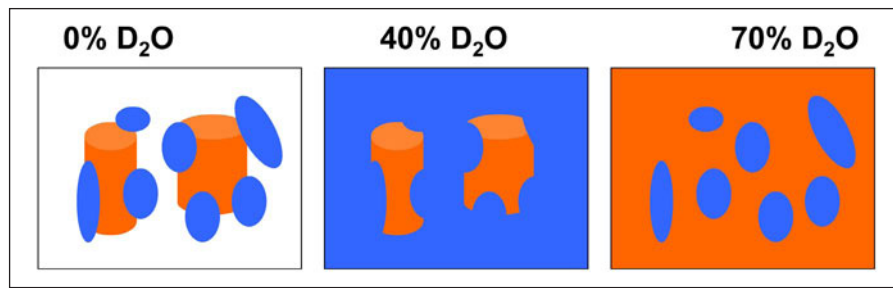


РИСУНОК 2 | Принцип вариации контраста в малоугловом эксперименте

волшебники якобы учились своему загадочному мастерству.

Конференция в Оксфорде собрала 453 зарегистрированных участника, которые представили 456 докладов. Доклады были распределены по 19 секциям таким образом, как это показано на рис. 4. Из них 10 докладов имели статус пленарных, 133 – устных, остальные постерные. Распределение докладов по секциям неравномерно и отражает направленность интересов ученых (или их финансирования) в общем русле научных исследований. Наибольшее внимание, таким образом, концентрируется по трем направлениям: полимерная тематика (84 доклада), инструментарий (65 докладов) и исследование биологических объектов (59 докладов). Можно также выделить секции изучения металлизированных систем (36 докладов), коллоидных исследований (30 докладов) и теоретическую секцию (30 докладов).

Основное впечатление от уровня представленных сообщений – не только очень высокий уровень, не только интересно, но также современно и значимо. Практически во всех докладах, за исключением, может быть, сугубо теоретических, звучали слова «нанотехнологии», «наноматериалы», «наноструктуры» и прочие с приставкой «нано». Это вполне созвучно времени и отражает реальную направленность научных исследований сегодня. Питер Фрацл (Peter Fratzl, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam, Germany) в своем большом и интересном докладе подчеркнул, что метод малоуглового рассеяния уже давно из малоизвестного метода превратился в обычный, рутинный инструмент для исследования наноструктурированных материалов, сочетаясь и конкурируя с такими информационно мощными методами, как кристаллография, электронная и сканирующая зондовая микроскопия. Он привел множество примеров из недавно опубликованной литературы, демонстрирующих возможности и перспективы МУР в изучении наноразмерных материалов. Такой прорыв, с точки зрения Питера Фрацла и многих

других докладчиков на SAS 2009, произошел благодаря двум основным факторам: 1) развитие теории и методов интерпретации данных МУР и 2) гигантский скачок в технике измерений.

Можно вспомнить, что еще не так давно – всего три десятилетия назад – основными результатами малоугловых исследований были хорошо (по тем временам) измеренные инварианты рассеяния, определение формы некоторых монодисперсных рассеивающих объектов (в основном белков) и интегральные характеристики полимеров. Но еще раньше началась теоретическая разработка таких методов интерпретации данных рассеяния, которые сегодня дают возможность по одномерной кривой малоуглового рассеяния восстановить трехмерную, часто очень сложную структуру вещества. О серьезном продвижении в этом направлении свидетельствует большое количество докладов, посвященных этой тематике, – вместе с чисто теоретической частью и моделированием методы интерпретации данных МУР были представлены 51 докладом.

Большое впечатление произвели доклады Яна Скова Педерсена (Jan Skov Pedersen, Department of Chemistry and NANO Interdisciplinary Nanoscience Centre, Aarhus University, Denmark) – с его авторством их было несколько – о новых возможностях применения метода Монте Карло для моделирования структуры сложных поли- и монодисперсных композиций. Самое главное в таком моделировании – отсутствие ограничений на сложность модели. Например, была показана восстановленная по данным МУР структура иммуностимулирующего комплекса (ИСКОМ), состоящего из сапонина Quil-A, холестерина и фосфолипидов. Частицы ИСКОМ представляли собой вихули с бислоевой структурой, состоящей из ядер и областей, которые могут быть представлены икосаэдрами, структурой типа теннисных или футбольных мячей. Естественно, такое сложное моделирование может быть проведено благодаря наличию хорошей вычислительной техники, но даже быстродействующие и мощные компьютеры требуют много времени для расчета таких структур методом Монте-Карло. Поэтому так актуальны и крайне востребованны способы интерпретации данных МУР, основанные на методах регуляризации, нелинейной оптимизации, эвристических алгоритмах и пр.

Традиционно на SAS 2009 развитие таких подходов было представлено Дмитрием Свергуном (Dmitriy I. Svergun, European Molecular Biology Laboratory, Hamburg Outstation, Germany) и его группой (Biological Small Angle Scattering Group: P.V. Konarev, M.V. Petoukhov,



РИСУНОК 3 | Оксфордский университет – здесь проходила SAS 2009

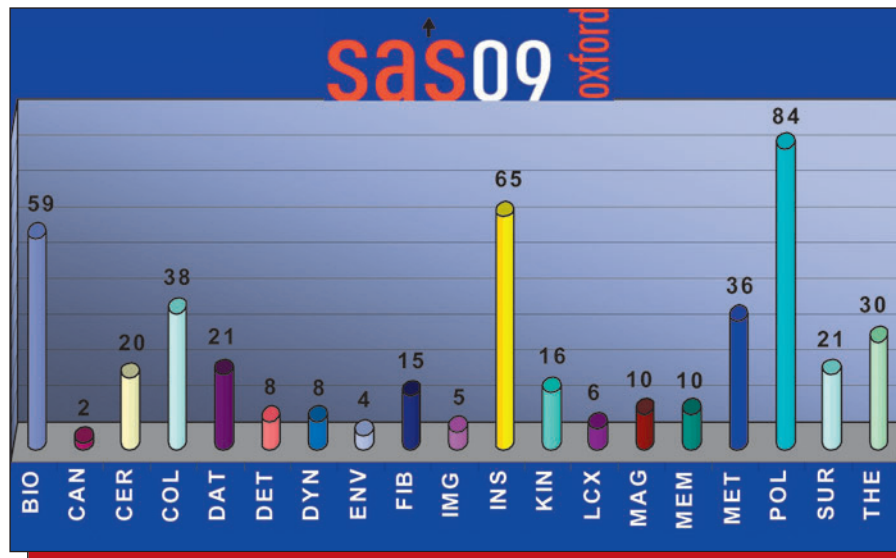


РИСУНОК 4 | Диаграмма распределений докладов по секциям: BIO – биологические системы; CAN – CANSAS симпозиум; CER – керамика, стекла и пористые системы; COL – коллоидные системы и растворы; DAT – обработка данных; DET – детекторы; DYN – техника исследования динамики; ENV – экология; FIB – иерархические системы и волокна; IMG – формирование изображений; INS – инструментальная секция; KIN – кинетические измерения; LCX – жидкокристаллические системы и реология; MAG – магнитные системы; MEM – мембраны и бислои; MET – металлизированные системы; POL – полимерные системы; SUR – поверхности и интерфейсы; THE – теория и моделирование

A.G. Kikhney, M. Gajda, A. Skumatov, D. Franke, *et al.*) Мало того, что эти методы развиваются и используются во многих лабораториях мира, их разработчики предоставляют теперь возможность расчета сложнейших моделей on-line (<http://www.embl-hamburg.de/ExternalInfo/Research/Sax/atsas-online/>). На SAS 2009 Даниэль Франке и Дмитрий Свергун сделали также предложение, от которого многим будет трудно отказаться: дистанционное управление измерениями МУР для растворов, т.е. пользователи могут проводить синхротронные измерения в Гамбурге и их обработку, не выходя из собственной квартиры или института. Требуется лишь наличие Интернета и почта для отправки образцов для измерений.

Большой интерес на конференции вызвали доклады по исследованию биологических систем. Хорошо известны достижения в области расшифровки на атомном уровне структуры белков, нуклеиновых кислот и других важнейших биологических объектов с помощью новейших методов кристаллографии. Однако далеко не все биологические системы поддаются кристаллизации. В этом случае их молекулярная структура исследуется методами электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, ЯМР и другими физико-химическими методами. Некоторые из этих методов предполагают специальную обработку образцов, что, в свою очередь, может приводить к изменению структуры исследуемых образцов.

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния дает возможность исследовать структуру сложных биологических макромолекул и систем в растворе, в условиях, приближенных к физиологическим. Уровень разрешения МУР более низкий по сравнению с кристаллографией, но мобильность метода и современные возможности анализа и моделирования объясняют растущее число малоугловых станций на всех синхротронах мира.

Среди сообщений по исследованию биологических систем с помощью МУР можно выделить доклад Джилл Тревеллы (Jill Trehwella, School of Molecular and Microbial Biosciences, University of Sydney), посвященный роли белковых комплексов в биомолекулярной сигнализации. В докладе рассматривались возможности и ограничения МУР при исследовании регуляторных механизмов бактериального спорообразования и проблемы регуляторных взаимодействий в тканях сердечной мышцы. При исследовании сложных систем по данным МУР всегда встает вопрос однозначности полученных решений. Поэтому очень важна комплементарность малоуглового рассеяния и таких методов высокого разрешения, как кристаллография, ЯМР и электронная микроскопия. Джилл Тревелла убедительно показала, что решение возможно даже для таких сложных задач путем сочетания трехмерного моделирования по данным МУР и результатов исследований другими методами, каждый из кото-

рых имеет свои преимущества и ограничения, но вместе дающие однозначный ответ на поставленный вопрос.

Полимерная секция SAS 2009 собрала рекордное число докладов, которое можно было бы увеличить еще за счет сообщений смежных секций. Практически везде обсуждались исследования полимерных соединений, систем, композитов, наноструктур и т.д. Невозможно в кратком обзоре дать полный анализ всех представленных работ. Поэтому особенно ценно небольшое, но емкое сообщение Энтони Дж. Райана (Anthony J. Ryan, Department of Chemistry, University of Sheffield, UK), который рассмотрел прогресс в этом направлении за 40 лет. Основной вывод – это настолько бурно развивающаяся отрасль, что уже в самом ближайшем будущем следует ожидать нового прорыва в изучении полимерных систем с помощью МУР, как в плане новых инструментальных возможностей (микро- и нанолучи, сканирующие камеры, исследования динамики и кинетики в реальном времени и многое другое), так и в плане развития теоретических подходов.

Строительство синхротронов и малоугловых станций обсуждалось в инструментальной секции. Многие доклады в этой секции носили обзорный и даже рекламный характер. В основном речь шла о третьем поколении синхротронов, которые характеризуются наличием большого количества вставных устройств, что позволяет одновременно проводить самые разнообразные исследования. К сожалению, несмотря на наличие работающего синхротрона в Курчатовском институте и малоугловых нейтронных исследований в Дубне, на конференции не было представителей от России в этой области, а на горизонте уже видны синхротроны четвертого поколения, которые используют уже совершенно другие принципы формирования потока электронов, что позволяет получать разрешение на выходе до половины длины волны.

Анализировать состав участников конференции по странам очень непросто, т.к. в нашем трудном мире ученые вынуждены работать не там, где они родились и учились, а там, где есть условия для работы. Сожаление вызывает то, что выходцев из России на конференции было немало, но нашу страну на SAS 2009 устными докладами представили всего 2 (!) человека (А.Н. Озерин, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и Э.В. Штыкова, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН). Крайне огорчительно то, что такие мэтры мало-

углового сообщества, как Д.И. Свергун и его очень талантливые ученики, из-за недальновидной политики некоторых наших чиновников от науки с апреля этого года больше не могут представлять нашу страну на международных форумах. Их доклады были гвоздем программы в теоретической секции, в секции по интерпретации данных и в биологической секции, но представлены они были впервые не от России, а от Европейской лаборатории молекулярной биологии в Гамбурге (Германия).

Пожалуй, отсутствие достойного места для России на SAS 2009 было единственным разочарованием на конференции, где были и интересная научная программа, и полезные встречи. Однако вста-

ет вопрос, не является ли малоугловое рассеяние узкоспециальной дисциплиной, необходимой только небольшому количеству специалистов? Ученые из Бразилии А.Ф. Краевич и Х. Фишер (A.F. Craievich and H. Fischer, Institute of Physics, University of São Paulo, Brazil) проанализировали ежегодное количество статей по рентгеновскому и нейтронному малоугловому рассеянию. Их число в цитируемых журналах мира возросло с нескольких десятков в 1950 г. до 1500 в 2009 г. и насыщения пока не наблюдается.

SAS 2009 завершилась. Да здравствуют SAS 2012 и SA S2015! Общим голосованием участников конференции было решено, что следующие две конференции будут проведены в Сиднее (Австралия)

в 2012 г. и в Берлине (Германия) в 2015 г.

Хотелось бы верить, что за три предстоящих года российскими учеными будет накоплено достаточно новых экспериментальных и теоретических данных, чтобы достойно представить нашу страну на конференции в Австралии. К тому есть реальные предпосылки. Во-первых, как показывает опыт работы со студентами и аспирантами, есть устойчивый интерес молодых ученых к задачам малоуглового рассеяния. Во-вторых, наращивается темп работы на малоугловых установках синхротрона Курчатовского института. В-третьих, продолжают развиваться исследования МУР на лабораторных дифрактометрах. 2012 год не за горами. Надо успеть. ■

Маяк современной науки

Химическая физика включает практически все естественные науки и решает многие фундаментальные и прикладные задачи, что продемонстрировал посвященный ей Всероссийский симпозиум.

Около Туапсе, на берегу Черного моря, в пансионате «Маяк» с 26 сентября по 5 октября 2009 г. состоялся XXI Симпозиум «Современная химическая физика». Идея организации этого симпозиума принадлежит Институту химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Ученые собрались на конференции, чтобы поделиться с коллегами полученными результатами, завести новые контакты в научном сообществе.

Около 350 участников из более чем 50 городов России, а также Армении, Чехии и США приняли участие в конференции, посвященной актуальным проблемам, находящимся на стыке химии, физики и биологии. Между участниками шли активные дискуссии об устройствах молекул, о роли взаимодействия молекул в образовании живых структур, о различных механизмах замедления старения. В центре внимания оказалась тема создания наноструктур и их практического применения в космической промышленности, медицине, в быту. Участников также интересовало, как нанотехнологии помогут решить экологические проблемы химического синтеза и усовершенствовать методы переработки нефтепродуктов.

Среди наиболее интересных докладов можно отметить следующие. М.А. Кожушнер из Института химической физики рассказал о том, как создать наноэлектронные устройства на основе одной молекулы. Член-корреспондент РАН А.Н. Озерин из Института синтетических полимерных материалов в своем докладе поспорил с половиной мировой научной общности, которая считает, что только размер частиц влияет на их свойства и свойства получаемых из них материалов. В.К. Кольтовер из Института проблем химической физики РАН говорил о роли свободных радикалов в старении человека и показал возможные пути продления жизни некоторых животных на 40–60 %, которые в перспективе можно применить и к человеку.



Почти половину всех участников составляли молодые ученые, для которых организовали три мероприятия: конференцию по химической физике наноматериалов, школу по нанобиотехнологиям и вручение премий за лучшие научные проекты. Некоторые молодежные работы вызвали повышенный интерес среди участников симпозиума. Так, И.В. Купченко из МГУ имени М.В. Ломоносова моделировал движение наномашин с фуллереновыми колесами. Такие машины в будущем пригодятся в медицинских целях. Е.В. Овчинникова из Института катализа (Новосибирск) придумала катализатор, который ускоряет синтез никотиновой кислоты – это вещество часто используется в фармацевтике и косметологии. Первые премии получили Ульяна Шевченко из Оренбургского госуниверситета за работу о влиянии магния на рост и развитие некоторых микроорганизмов и Ольга Киселева с Химического факультета МГУ, сделавшая доклад о перспективных катализаторах на основе железа. ■

Роман Айнбундер,
Институт химической технологии, Прага,
участник симпозиума

Количественные оценки развития нанотехнологии

А.И. Терехов, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ЦЭМИ РАН

E-mail: a.i.terekhov@mail.ru

Существует широкое понимание нанотехнологии (НТ) как ключевой технологии XXI в. К настоящему времени правительства более 60 стран, включая Россию, приняли национальные программы развития НТ, видя в ней источник преобразующих инноваций, воздействие которых может возрасти через «конвергенцию» НТ с информационной и биотехнологией. В мире развернулась настоящая гонка за лидерство в том, что, как ожидают многие, станет следующей промышленной революцией.

Наука — «локомотив» НТ, поэтому анализ формирования научной базы последней, выявление тенденций и мониторинг приоритетных направлений исследований являются основой для правильного выбора стратегических решений. Наличие современных баз данных (БД) в принципе позволяет, применяя средства информационного анализа и наукометрии, оперативно сформировать достаточно целостное и структурированное представление о состоянии и перспективах развития той или иной научной области. Именно поэтому в последние годы на Западе широко развернуты наукометрические исследования, направленные на изучение глобальных процессов развития НТ, оценку позиций и возможностей разных стран в нанотехнологической гонке [1]. В нашей стране аналогичные исследования пока единичны, и даже в официальных выступлениях часто звучат ссылки на зарубежные оценки по России. В статье представлен сжатый наукометрический анализ состояния и перспектив развития НТ в нашей стране с более детальной оценкой ее возможностей в области углеродных наноструктур; рассмотрены особенности и проблемы коммерциализации НТ.

В силу появляющегося характера НТ и отсутствия для нее надежных экономических данных основными измерителями выхода служат пока наукометрические индикаторы. Так, подсчет публикаций, патентов дает представление о научно-технологическом заделе, который может стать фундаментом будущих нанотехнологических инноваций. Для настоящего исследования исходная выборка получена путем поиска в БД SCI-Expanded по ключевым словам, содержащимся в названиях публикаций. Наряду с нано-терминами в состав поисковых систем введены термины: «fullerene», «quantum dot», «photonic crystal» и др. Напротив, исключены такие термины, как «nanogram», «nanosecond» и т.п. Принятая стратегия поиска, на наш взгляд, достаточно корректна в плане отсева нерелевантных и мало релевантных работ. За период 1990–2008 гг. в указанной БД выделено 256 127 нанопубликаций, динамика ежегодного роста которых показана на рис. 1. Представители более 120 стран участвовали хотя бы в одной нанопубликации, что говорит о масштабах интереса к данной области. 4.7 % нанопубликаций имеют российское авторство или соавторство. По суммарному вкладу в 1990-е и 2000-е годы Россия входила в десятку наиболее продуктивных в области НТ стран. Достаточно высокий уровень отечественных публикаций подтверждают соавторские связи со странами-лидерами: Германией (13.7 % публикаций), США (8.0 %), Францией (5.7 %). В журнальный топ-50 входят 20 авторитетных зарубежных журналов, охватывающих 20.5 % российских нанопубликаций. Производство нанопубликаций сконцентрировано в основных центрах академической и вузовской науки страны: Москве (4816 публикаций), Санкт-Петербурге (3771), Новосибирске (1111), Черноголовке (967), Екатеринбурге (475). Среди мировых научных организаций РАН вторая (после Академии наук Китая) по числу публи-

каций в области НТ, в российских же публикациях ее доля превышает 50 %.

Достигнув максимума 8.1 % в 1997 г., публикационный вклад России стал неуклонно снижаться вплоть до 3.7 % в 2008 г. За этот период по производству нанопубликаций Россия опустилась с 6-го на 9-е место в мире. Если в 1997 г. примерно 10 россиян (в основном представителей научной школы академика Ж.И. Алфёрова) входили в 100 наиболее продуктивных авторов, то в 2008 г. россиян уже не было в числе первых 250 ученых. Негативные тенденции стали следствием недостаточного внимания к науке в нашей стране и целевой поддержке приоритетных областей на фоне принятия многими странами в начале 2000-х годов национальных программ развития НТ. Ослабление отечественного научно-кадрового потенциала происходило одновременно с бурным прогрессом китайских и южнокорейских ученых, которые по публикационной активности в области НТ существенно потеснили своих европейских и американских коллег.

При формировании и оценке научной политики часто важны показатели цитируемости. По среднему числу ссылок на одну нанопубликацию в 1990–2007 гг. Россия с показателем 8.87 на 41-м месте. Однако при подсчете данного показателя часто заметен «эффект малой страны». Так, первые два места в рейтинге цитируемости занимают Швейцария и Нидерланды, а в первую десятку входят также Израиль, Дания и Бельгия. Эстония и Грузия находятся выше России, имея 77 и 35 публикаций соответственно. В этой ситуации более объективен кумулятивный показатель цитируемости всех публикаций, по которому Россия десятая в данной области. Причины низкой цитируемости статей в российских журналах известны, поэтому для сравнения мы отобрали 10 наиболее представительных для тематики «нано» и рейтинговых зарубежных журналов, включая: Physical Review B (700 нанопубликаций с участием России), Applied Physics Letters (213), Physical Review Letters (141), Science (10), Nature (9). Средняя цитируемость российских нанопубликаций в этих журналах

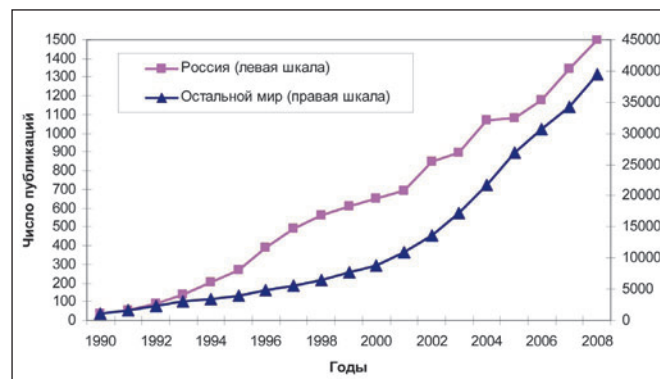


РИСУНОК 1 | Рост публикаций по нанотехнологии в БД SCI-Expanded

(23.11 ссылок) не сильно уступает аналогичному общему показателю (30.35 ссылок), а в таких журналах, как Nature, Applied Physics Letters, Physics Letters A, Solid State Communications, Applied Surface Science, превышает его. Две российские работы в числе 99 мировых нанопубликаций, процитированных более тысячи раз. Статья ученых из Уфы Р.З. Валиева и др. (о создании объемных наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации) с 1672 ссылками в рейтинге цитируемости на 36-м месте. На первом с 6431 ссылкой статья в Nature с сообщением об открытии фуллерена C_{60} . 83 публикации, имеющие российское авторство/соавторство, процитированы сто и более раз, т.е. оказали значимое воздействие на развитие области. Библиометрические индикаторы подтверждают абсолютное лидерство США в сфере НТ. США имеют самый большой вклад (27.1 %) в массив нанопубликаций, превосходят весь остальной мир по «валовому» показателю цитирований. На их долю приходится также 72.7 % всех высоко цитируемых (свыше 1000 ссылок) публикаций.

Соперничество в научно-технической сфере часто принимает форму гонки. Наиболее показательной в НТ стала гонка в области углеродных наноструктур, начало которой положило открытие фуллеренов в физическом эксперименте в 1985 г. учеными из США и Великобритании. В 1990 г. был найден простой способ их получения, а через три года количество публикаций (статей, обзоров, трудов конференций, писем), посвященных изучению фуллеренов и их производных, в мире превысило тысячу (рис. 2). Столь высокий интерес обусловлен необычными свойствами фуллеренов, открывающими широкие возможности их прикладного использования. Мировой «фуллереновый бум», в частности, предопределил открытие углеродных нанотрубок (УНТ): сначала многослойных (1991 г.), затем однослойных (1993 г.). По уникальности свойств и потенциалу применений УНТ превосходят фуллерены, поэтому сразу же вызвали широкий исследовательский интерес. Мировой поток публикаций по УНТ стал экспоненциально нарастать, после того как в 1992 г. их научились получать в граммовых количествах, в 2002 г. он превысил мировой поток публикаций по фуллеренам. Следующей «точкой роста» в изучении новых форм углерода стало экспериментальное открытие в 2004 г. графена – многообещающего материала для наноэлектроники (рис. 2).

Участие в изучении углеродных наноструктур приняли более 75 стран. В десятке лидеров по количеству публикаций передовые промышленно развитые страны (США, Япония, Германия, Великобритания, Франция, Италия), азиатские «тигры» (Южная Корея и Тайвань). Впечатляющие результаты у развивающихся гигантов: Китая и Индии. Китай в лидирующей тройке по всем трем типам углеродных наноструктур, а по числу публикаций в области УНТ с 2007 г. на первом месте. Ученые из Южной Кореи опубликовали свои первые работы по УНТ лишь в 1997 г., однако в 2001 г. уже обошли Германию и вышли на четвертое место в мире. Значительный прогресс за тот же период проделал Тайвань, достигший в 2008 г. 7-го места. Индия переместилась из второй в первую десятку стран. Если добавить к этому Японию, практически не покидающую лидирующую тройку, то видно, что азиатские страны сделали серьезную ставку на углеродное направление НТ. США с небольшими перерывами (уступая первенство по фуллеренам Японии, а по УНТ – Китаю) – лидер этой гонки. Они практически первыми перенесли акцент с изучения фуллеренов на УНТ: в 2000 г. количество публикаций американских ученых по УНТ впервые превысило количество публикаций по фуллеренам, а в 2003 г. разрыв был уже в разы. За ними сразу устремился Китай.

Интерес к исследованию новых форм углерода, увенчавшийся расчетным обоснованием стабильности молекулы C_{60}

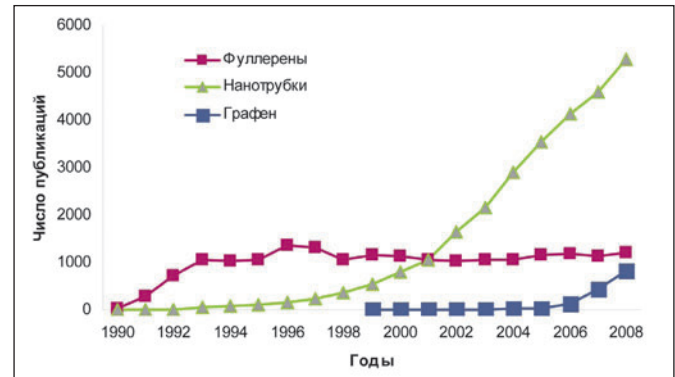


РИСУНОК 2 | Количество публикаций в области углеродных наноструктур по годам

в форме усеченного икосаэдра, зародился в России еще в конце 1960-х годов (Институт элементоорганических соединений АН СССР). Однако полномасштабное участие отечественных ученых в фуллереновой проблеме относится к началу 1990-х годов. Важную роль в институционализации области сыграло формирование программного направления «Фуллерены и атомные кластеры»¹ (1993 г.), а также поддержка учрежденного тогда же РФФИ. В результате удалось сформировать национальное сообщество исследователей, равноправно сотрудничающих с зарубежными коллегами, получить ряд первоклассных научных результатов, в том числе и превосходящих мировой уровень: ультратвердый фуллерит C_{60} ; фуллерен – кислород – йодный лазер; ферромагнитный углерод. По количеству публикуемых работ в области фуллеренов Россия длительное время была на 3-м месте, уступив его Китаю лишь в 2005 г. Однако, имея сразу вслед за японцами первые работы по УНТ, мы в дальнейшем упустили сдвиг мирового исследовательского тренда в их пользу и оказались по количеству публикаций в этой области к 2008 г. лишь на 13-м месте. Показательно, что в Китае изучать УНТ начали позже, чем у нас, однако целенаправленная поддержка государства позволила резко нарастить исследовательские усилия в этой области и по количеству ежегодно производимых публикаций выйти на 1-е место в мире. Проведенное сравнение показало: если по количеству грантов РФФИ нанотрубки уступали фуллеренам в 2.2 раза, то по количеству публикаций – в 3 раза, а по количеству российских патентов на изобретения (за вычетом патентов, выданных иностранным заявителям) – уже в 3.5 раза. Т.е. разрыв от финансирования фундаментальных исследований до патентования изобретений нарастает кумулятивно. Ситуация продолжалась и на коммерциализацию фуллеренов и УНТ. Если в первом случае у нас есть возможности промышленного получения и конкурентоспособные технологии применения (сверхтвердый фуллерит и изделия из него, приложения в биомедицине, лазерной технике и др.), то во втором мы уступаем не только ведущим игрокам из Азии, Америки и Европы, но и таким странам, как Бельгия и Кипр. Отсутствие собственного производства качественных однослойных УНТ тормозит уже продвижение самих исследований. К сожалению, с графеном ситуация повторяется: при решающем вкладе в его открытие российских ученых (им принадлежит самая высоко цитируемая на настоящий момент статья) по количеству публикаций в 2008 г. мы на 9-м месте. Лидеры – США (с большим отрывом) и Китай.

Помимо отсутствия необходимого маневра и целевого финансирования, на складывающееся отставание России

¹ В рамках ГНТП «Актуальные направления в физике конденсированных сред».

влияет истощение научно-кадрового потенциала, слабо подпитываемого «свежей кровью». Средний возраст ста наиболее продуктивных в области «нано» российских ученых (от 10 до 44 публикаций в БД SCI-Expanded за 2006–2008 гг.) составил в 2008 г. 50.9 лет, а первых десяти – 57.8 лет. Неблагоприятная возрастная структура участников нанопроектов РФФИ, вкуче с демографическими данными (провалы рождаемости 1990-х и второй половины 1960-х годов), говорят о том, что обеспечение квалифицированными кадрами может стать существенной проблемой для успешного развития НТ в нашей стране в долговременной перспективе [2]. Запоздалый старт отечественной нанотехнологической программы, к сожалению, не позволил предусмотреть опережающих мер для ее разрешения.

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Хотя потенциальные риски для здоровья людей и экологии остаются предметом дискуссий, правительства многих стран уверены, что наноиндустрия может стать одним из определяющих факторов экономического роста. Стремление к овладению экономическими и стратегическими выгодами подталкивает мировые инвестиции в НТ, которые в 2008 г., несмотря на начало кризиса, выросли по сравнению с 2007 г. на 35 % (рис. 3¹). Вложенные инвестиции уже приносят экономическую отдачу, составившую в 2007 г. по оценке американской консультационной компании Lux Research 147 млрд долларов (в виде стоимости конечных продуктов, произведенных с использованием НТ во всех секторах). К 2015 г. *воздействие* НТ на экономику, по прогнозу, должно вырасти до 3.1 трлн долларов в год (правда, позднее Lux Research понизила свой прогноз из-за мировой рецессии на 21 %) [5].

Немногие технологии создали себе большую рекламу и привлекли столь значительное финансирование, как НТ за последние 5–10 лет, и все же для масштабной ее коммерциализации есть еще множество барьеров. При финансировании инвестиций в НТ ключевую роль играет учет следующих факторов.

- Промежуток времени от исследования до коммерциализации оценивается от 3 до 10, а в ряде случаев и более лет.
- Геометрический рост инвестиций от момента открытия/изобретения до коммерциализации технологии.
- Необходимость непрерывных и дополнительных инвестиций из-за трудности заранее определить их точный объем и значительных кумулятивных эффектов.
- Необходимость диверсифицировать риски, связанные с резко растущими инвестициями.

Кроме того, если ближайшие перспективы НТ связаны главным образом с технологиями «сверху вниз» (например, миниатюризацией полупроводников), то в дальнейшем акценты все более будут смещаться к технологиям «снизу вверх» (молекулярные устройства, технология самоорганизации и т.д.). Последние несут ожидания более радикального прогресса, однако обладают значительно большей неопределенностью, процессы их развития, как правило, нелинейны с взаимными обратными связями между нанонаукой и нанотехнологией. Из-за передового уровня и сложности таких технологий трудно не только оценить заранее рациональность инвестиции, но и измерить ее экономические эффекты впоследствии. Это предьявляет серьезные вызовы построению инновационных систем для коммерциализации НТ. Пока ни одной стране не удалось найти на эти вызовы оптимального ответа.

Растущие государственные инвестиции идут преимущественно на долговременные исследования, инвести-



РИСУНОК 3 | Динамика мировых инвестиций в исследования и разработки в области нанотехнологии

ции корпораций — на прикладные НИР начальной стадии. Значительная часть коммерциализации НТ будет осуществляться через стартапы, для развития которых требуется венчурный капитал. Для нанотехнологических стартапов источниками финансирования могут быть: а) бизнес-ангелы; б) венчурные капиталисты; в) корпоративные партнеры; д) государство. За редким исключением источник (а) способен профинансировать лишь подготовку бизнес-плана или приобретение лицензии на интеллектуальную собственность. Классические венчурные фонды — хорошо известная форма финансирования. В США свыше десятка таких фондов (среди которых Draper Fisher Jurvetson, Harris and Harris и др.) уже сделали инвестиции в нанотехнологические стартапы. Однако этому часто препятствуют: высокие капитальные затраты, маленький рынок для конечного продукта, слишком длительный срок до выхода на прибыль. Кроме того, традиционным венчурным капиталистам бывает трудно оценить возможности инвестиций с технической точки зрения, а поскольку еще мало успешных моделей, с которыми можно было бы сравнивать, то у них часто отсутствует и достаточное бизнес-понимание. Все это ставит высокие барьеры для получения стартапами классических венчурных инвестиций, приводит к сдержанности венчурного капитала в отношении НТ (рис. 3). Так, только 1.8 и 2.8 % его мировых объемов были вложены в НТ в 2007 и 2008 г. соответственно (для сравнения: в 2007 г. в компании, связанные с медицинским оборудованием, было вложено более 10 %). Увеличение инвестиций происходит, если растет ощущаемая вероятность их успеха. В этом отношении успешный выход в 2008–2009 гг. двух нанотехнологических стартапов — Nanoco (квантовые точки, дисплеи) и OptoGan² (светодиодные чипы) — дает определенный оптимизм.

Венчурные инвестиции крупных корпораций могут не быть столь жестко требовательны, как классические, поскольку обычно преследуют стратегические интересы. Например, корпорация Mitsubishi, имея собственные мощности по производству фуллеренов, путем венчурного финансирования молодых компаний, применяющих этот материал, пыталась найти ключевую технологию для последующего ее энергичного продвижения. Часто корпорация заключает со стартапом опционный контракт, получая в обмен на инвестиции в НИР право коммерциализовать разработку в случае успеха. Для стартапа такие инвестиции могут иметь дополнительные

¹ Для построения рисунка использованы данные монографии [3] и официального сайта Lux Research [4].

² Компания основана в Финляндии выходцами из России и куплена в 2008 г. группой ОНЭКСИМ для производства светодиодной светотехники.

выгоды: за счет предоставления нефинансовых ресурсов (специального оборудования, технической экспертизы), а также привлечения традиционных венчурных капиталистов, которым было бы трудно самим оценить технологию стартапа. Однако могут возникнуть и некоторые ограничения, например, запрет на сотрудничество с конкурентами корпорации, обязательство только ей продавать будущую продукцию и т.д.

Поскольку НТ двигает наука, государство, инвестируя в исследования и расширяя тем самым производство нового знания, способствует в конечном итоге нахождению ключевых технических решений для основных барьеров коммерциализации. Государство незаменимо в решении крупных инфраструктурных задач, например, обучения и подготовки квалифицированной рабочей силы, создания системы стандартизации и сертификации продукции. Однако опыт пионеров коммерциализации НТ говорит, что и непосредственно здесь роль государства должна быть активной. Даже бизнес-сообщество США, столкнувшись на рынке с жесткой конкуренцией со стороны азиатских компаний, потребовало усиления государственно-частного партнерства (ГЧП). Считается, что действующие программы правительства, такие как Программа инновационных исследований малого бизнеса (SBIR), плохо подходят для НТ из-за длительного пути от исследования к производству. Кроме того, SBIR тяготеет к более крупным компаниям, оставляя на произвол судьбы малые. Для исправления ситуации предлагается создавать при участии государства специальные центры содействия коммерциализации НТ. В Японии текущая практика такова, что нанотехнологические венчурные компании в значительной степени полагаются на поддержку государства, начиная от исследований и до коммерциализации. Однако некоторым технологиям «снизу вверх» для достижения коммерциализации может потребоваться более 15 лет непрерывного инвестирования, что не по силам только государству. Выход видится в привлечении разных источников финансирования по стадиям развития компании: от стартапа до поздних стадий — что снижало бы риски каждого отдельного источника.

Известные отечественные стартапы, такие как ЗАО «НТ-МДТ» (нанотехнологическое оборудование), ЗАО «УНИХИМТЕК» (наноматериалы и продукты на их основе), в той или иной мере опирались на государственную поддержку. В настоящее время Госкорпорация «Роснано» ищет приемлемую в российских условиях формулу ГЧП для развития инновационной деятельности в сфере НТ. Первичное публичное размещение акций (ИПО) — одна из форм успешного выхода стартапа. Созданный в 2009 г. сектор «Рынок инноваций и инвестиций» Фондовой биржи ММВБ «Роснано» рассматривает как элемент инфраструктуры для развития своих нанопроектов, в том числе для вывода нанотехнологических компаний на ИПО (по заявлениям представителей Госкорпорации, в ее планах вывод двух таких компаний). Однако общая стоимость всех ИПО, проведенных в НТ на 2007 г., — 2.57 млрд долларов (по оценке Lux Research) — пока незначительная величина, примерно равная стоимости ИПО инфокоммуникационных венчурных компаний в США во втором квартале 2007 г.

Для отслеживания фондовых показателей публичных нанотехнологических компаний, начиная с 2005 г., в мире было запущено около десятка специальных биржевых индексов, отличающихся той или иной методикой выбора репрезентативных нанотехнологических акций. Зачинатели: инвестиционный банк «Мерил Линч», Международная фондовая биржа совместно с консультационной компанией Cronus Capital Markets и компания Lux Research. С конца 2005 г. по июнь 2006 г. эти три нанотехнологических индекса зна-

чительно опередили промышленный индекс Доу-Джонса (мини-«нанобум»), однако затем ситуация развернулась, и к началу 2007 г. они уже потеряли 5–10 %, тогда как Доу-Джонс прибавил за тот же период 15 %. Снижение интереса Уолл-Стрита к НТ после краткого «нанобума» демонстрирует индекс Lux Research, который с конца 2005 г. до середины 2009 г. упал на 43.5 %, тогда как выбранный для эталонного сравнения фондовый индекс S&P 500 (рассчитывается по 500 крупнейшим американским компаниям) — на 15.6 %. С другой стороны, в условиях общерыночного спада у нанотехнологических «идейных акций» со средне- и долгосрочной перспективой есть шанс обратить на себя внимание широкого инвестиционного сообщества. Возможное начало такой тенденции демонстрирует глобальный нанотехнологический индекс банка «Сосьете Женераль» (в основном ориентирован на компании, применяющие НТ в биотехнологии и фармацевтике), который с 21 апреля по 29 июля 2009 г. подрос на 25 процентных пункта, тогда как эталонный индекс Morgan Stanley Capital International (рассчитывается по 1742 компаниям из 23 развитых стран) — всего на 10.7.

Таким образом, имеющиеся экономические данные (пока далеко не полные) не столь однозначно подтверждают часто чрезмерно рекламируемые успехи НТ.

Россия не была среди первых стран, осознавших потенциал НТ и организовавших ее приоритетное финансирование на государственном уровне. Принятие отечественной нанотехнологической программы с существенным (на 5–7 лет) запозданием ослабило конкурентные позиции страны. Выражением этого стало:

- отставание в формировании фундаментальной научной базы НТ (ухудшение международных библиометрических рейтингов России), что особенно чувствительно, поскольку НТ — яркий представитель макроинноваций, ведомых наукой;

- отсутствие необходимых опережающих мер кадрового обеспечения долгосрочного развития НТ. Особо остра, по нашему мнению, проблема подготовки и воспроизводства исследовательских кадров;

- отсутствие аккумулированных инвестиций, в т.ч. в инфраструктуру, что еще долго будет влиять на эффективность внедрения нанотехнологических инноваций. Объявленный размер инвестиций в НТ (10 млрд долларов) и планируемый объем продаж продукции наноиндустрии (900 млрд рублей) к 2015 г. означают, что для достижения примерно в 100 раз меньшего, чем в мире, результата нам потребуется лишь в 10 раз меньший объем затрат.

Реагирующий характер российской научной политики в немалой степени обусловлен отсутствием адекватной системно-аналитической основы принятия решений. В последнее время активно множатся нанотехнологические форсайты. Однако эта полезная методология, будучи основана на экспертных мнениях, содержит принципиально неустранимый субъективный фактор, поэтому было бы целесообразно ее сочетание с количественными подходами, результаты которых более объективны и сопоставимы. ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Can Huang, Ad Notten, Nico Rasters. Nanotechnology Publications and Patents: A Review of Social Science Studies and Search Strategies. // United Nation University. 2008. Working Paper # 2008-058. 34 p.
2. Терехов А.И. О формировании научной базы нанотехнологии: опыт наукометрического анализа с использованием исследовательских проектов. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 11–12. С. 11–18.
3. Chen H., Roco M.C. Mapping Nanotechnology Innovations and Knowledge. Global and Longitudinal Patent and Literature Analysis. N.Y.: Springer US. 2009. 332 p.
4. www.luxresearchinc.com/
5. www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=33648.