

АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОИНДУСТРИИ В РОССИИ

Б.М. Гинзбург, А.В. Елецкий, Л.Б. Пиотровский, С.П. Фалеев, А.М. Фукс

В настоящее время в мире происходит технологическая революция, связанная с развитием и выходом на рынок нанотехнологий, т. е. переход к использованию наночастиц, размеры которых не превышают 100 нм. Это ведет нас в наномир – мир высокоэффективных технологий, «умных» материалов, новых приборов и лекарственных веществ, инновации в который могут дать новые знания, достижения во многих отраслях науки и промышленности.

Благодаря стремительному научному прогрессу нанотехнологии уже в ближайшие десятилетия окажут огромное влияние практически на все области деятельности человеческого общества [1–6]. В настоящем кратком обзоре авторы излагают свое солидарное видение нанотехнологических проблем, отнюдь не претендующее на бесспорность и полноту, поскольку основано, главным образом, на исследованиях и разработках, близких членам авторского коллектива.

Под нанотехнологиями обычно понимают три направления исследований:

1. Сборка новых веществ, материалов и конструкций из индивидуализированных элементов нанометровых размеров.
2. Синтез новых материалов, основу которых составляют частицы с указанными размерами (примерно 1–100 нм).
3. Модификация известных веществ и конструкций с применением наноструктурных элементов.

На сегодняшний день с помощью нанотехнологий решаются следующие задачи:

- синтез новых твердых тел с необычными свойствами и сочетаниями свойств (в том числе сверхпрочных и в то же время эластичных металлов, волокон и тканей, пластмасс, гибридных пленок типа Ленгмюра-Блоджетт, самовосстанавливающихся материалов, новых высокотемпературных сверхпроводников и т. д.);
- создание новых веществ методами супрамолекулярной химии (в том числе новых систем доставки лекарственных препаратов, биосовместимых материалов и т. п.);
- создание искусственных вирусов для генной терапии;
- сборка наномашин (нанодвигателей, нанокomпьютеров, прецизионных наноманипуляторов и т. д.).

Перечислим только некоторые конкретные примеры объектов нанотехнологических разработок сегодняшнего дня [1]: нанодисперсные частицы оксидных материалов, полупроводниковые углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, наноструктурные тугоплавкие соединения на основе титана, алмазные микрокатоды, наночастицы магнетита нанокристаллического железа, аморфно-нанокристаллические пленки кремния, нанокристаллические слои селенида свинца, оксидная нанокерамика, металлические наноструктуры со сверхпроводящими областями, nanoостровки германия на вицинальной поверхности кремния, высокоэффективные наносолнечные батареи и др.

Учитывая состояние экономики нашей страны, высокую степень износа старых производственных фондов, сырьевую направленность экспорта, а также относительно скромные затраты на создание новых нанотехнологических производств, придание программе нанотехнологий характера национального проекта является весьма актуальной задачей.

На долю США ныне приходится примерно треть всех мировых инвестиций в нанотехнологии. Другие главные игроки на этом поле – Европейский Союз (примерно 15 %) и Япония (20 %). Исследования в этой сфере активно ведутся также в странах – бывших республиках СССР, Австралии, Канаде, Китае, Южной Корее, Израиле, Сингапуре. Если в 2000 г. суммарные затраты стран мира на подобные исследования составляли примерно 800 млн долл., то в 2001 г. они увеличились вдвое. По прогнозам ученых Национальной инициативы в области нанотехнологии США (National Nanotechnology Initiative), развитие нанотехнологий

через 10–15 лет позволит создать новую отрасль экономики с оборотом в 15 млрд долл. и примерно 2 млн рабочих мест.

Началу процесса, приведшего к созданию концепции наночастиц, во многом способствовало открытие в 1985 г. семейства молекулярных кластеров углерода – фуллеренов [7–9].

В 1993 г. в мире начался «фуллереновый бум» в связи с появлением способа получения фуллеренов в граммовых количествах [10]. За короткий период фундаментальное открытие фуллеренов вследствие разносторонних возможностей их применения превратилось в направление исследований и разработок, имеющее международную экономическую актуальность [6].

Первые работы в России по разработке промышленных технологий получения нанокластерного углерода, в частности, фуллеренов, начались в первой половине 1990-х гг. в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН в рамках российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры», возглавляемой В.В. Лемановым и А.Я. Вулем. Большая роль в разработке методов получения фуллеренов в России принадлежит Г.А. Дюжеву и В.П. Будтову [11–12].

Развитые Г.А. Дюжевым с сотрудниками теоретические и экспериментальные исследования [13–18] и сконструированные ими полупромышленные установки первого поколения [19] обеспечивали нанокластерными углеродными материалами (НУМ), в частности, фуллеренами и фуллереновой сажой, участников государственной научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры», что позволило российским ученым приступить к разработкам многочисленных способов применения фуллеренов.

Во избежание разночтений дадим определение нанокластерных углеродных материалов; так называются материалы, включающие в себя углеродные частицы или состоящие из них (кластеров) наноскопических размеров (единиц-десятков нанометров) хотя бы в одном измерении, более или менее монодисперсных в этом измерении и ведущих себя в различных физических и химических процессах как индивидуализированные независимые частицы со своими специфическими свойствами. К НУМ относятся: фуллерены, фуллереновая сажа (ФС), фуллереновая чернь (ФЧ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна, наноалмазы, глобулярный углерод и т. п. Терминология в области НУМ еще не устоялась. Только фуллерены, как единственная молекулярная форма углерода, получили четкое определение, предложенное комиссией при Международном союзе чистой и прикладной химии (IUPAC) [20]: фуллерены определяются как многогранные замкнутые молекулярные клетки, составленные целиком из n углеродных атомов с координационным числом, равным 3, и имеющие на поверхности 12 пятиугольных и $(n/2 - 10)$ шестиугольных граней, где $n \geq 60$. Наименьший фуллерен – C_{60} . Другие замкнутые молекулярные клетки предложено называть квазифуллеренами; наименьший из них – C_{20} , целиком состоит из 12 пятиугольников.

Фуллереновая сажа – продукт, получаемый плазменно-дуговым методом из графита и состоящий из различных фуллеренов, большого количества различных по форме кластеров фуллероидного типа (луковиц, свитков, одностенных и многостенных нанотрубок и их сростков, незавершенных фуллеренов и их агрегатов, некоторого количества графита и т. д.). Свойства ФС существенно отличаются от свойств технических углеродов и печных саж. Сажа, получаемая из ФС после экстракции из нее (обычно с помощью ароматических растворителей) основной массы фуллеренов C_{60} и C_{70} , – это ФЧ. В состав ФЧ входят высшие фуллерены, а также некоторое количество фуллеренов C_{60} и C_{70} [21].

Существенным свойством, отличающим фуллерены от подавляющего большинства других органических молекул, является их способность образовывать новый класс топологических соединений – эндоэдральные фуллерены, в которых атом (или группа атомов) находится внутри «фуллереновой клетки» [22].

Перспективы применения НУМ обуславливаются спецификой их структуры и свойств. Фуллерены, ФС и ФЧ – наиболее химически активные НУМ; они могут работать как инициаторы или катализаторы различных химических процессов, как ловушки свободных радикалов, тормозящие деструкционные процессы в полимерных системах и живых организмах.

Как было показано в работах, проводимых в Институте проблем машиноведения РАН [23–25], введение фуллеренов или ФС увеличивает износостойкость твердосмазочных полимерных материалов или композитов, особенно смазываемых водой [26], что имеет первостепенное значение для турбостроения, судостроения и насосостроения, пищевой и парфюмерной промышленности. Кроме того, перспективно введение фуллеренов, ФС, ФЧ, наноалмазов в различные материалы конструкционного назначения — в органические стекла, каучуки, гибкоцепные и жесткоцепные термопласты, бетон и т. д.

Фуллереновая сажа и фуллереновая чернь с успехом могут быть использованы в трибологии в качестве присадок к жидким маслам и консистентным смазкам для снижения трения и повышения износостойкости узлов трения машин и механизмов [27, 28].

Все большее значение приобретают наноалмазы, которые во многих прикладных аспектах (конструкционных, трибологических и т. п.) вполне конкурентоспособны относительно ФС и ФЧ [29].

Благодаря уникальному сочетанию геометрических, химических и физических свойств фуллерены представляют собой весьма интересные исходные материалы для создания новых лекарственных препаратов. При этом механизм биологического действия новых веществ может варьироваться от окислителя до антиоксиданта в зависимости от условий применения или модификации структуры. В работах НИИ гриппа РАМН и НИИ экспериментальной медицины РАМН (Санкт-Петербург) было показано, что, кроме окислительно-восстановительного действия, фуллерен C_{60} проявляет противовирусное действие, в основе которого лежит его тропность к мембранам. Данный механизм противовирусного действия весьма важен, так как к таким препаратам у различных типов вирусов, как правило, не возникает устойчивость. Фуллерены в лекарственных веществах позволяют создавать липофильные модификации известных препаратов в результате связывания их молекул с остатком фуллерена. Во многих случаях такая модификация может повысить эффективность и избирательность их действия [22, 30].

Более того, сам неизменный фуллерен может проявлять целую гамму типов биологической активности, причем вызываемые им эффекты зависят от формы введения в организм, способа перевода фуллерена в полярную фазу, степени агрегированности молекул. Это позволяет целенаправленно вызывать тот или иной эффект, контролировать механизм биологического действия фуллеренов (мембранотропный, антиоксидантный, оксидантный) [31, 32].

Эндоэдральные фуллерены могут быть использованы в медицине в качестве ткане- и органоспецифичных диагностических средств [33].

Весьма перспективным объектом с точки зрения приложений являются углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой протяженные объекты в виде полого цилиндра диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микронов (есть сообщения о сборке УНТ длиной около метра) [34, 35].

УНТ перспективны для получения высокопрочных волокон, тканей и конструкционных композитов нового поколения на их основе [36, 37]. Кроме того, анализ литературы показывает, что в ближайшем времени УНТ могут быть использованы для нужд наноэлектроники, в частности, для миниатюризации компьютерной техники, диодов, транзисторов, полевых эмиттеров, интегральных схем и т. д.; намечаются перспективы применения УНТ как хранителей водорода, для нанолитографии, миниатюризации генераторов радиоволн и т. д.

Наибольший интерес с этой точки зрения представляют электронные свойства нанотрубок, такие как концентрация и подвижность носителей, ширина запрещенной зоны, проводимость и т. п. Исследования показывают, что указанные свойства УНТ определяются их геометрией, основными параметрами которой служат диаметр и хиральность, т. е. угол ориентации графитовой поверхности относительно оси трубки. В зависимости от геометрии нанотрубки могут обладать либо полупроводниковыми свойствами с варьируемой в широких пределах шириной запрещенной зоны, либо — металлической проводимостью. Тем самым нанотрубки представляют класс миниатюрных электронных приборов с варьируемыми электронными

характеристиками. Подобные объекты рассматриваются в качестве возможных элементов будущей наноэлектроники.

Нанотрубки обладают уникальными эмиссионными характеристиками, что обусловлено их высоким аспектным отношением и хорошими проводящими свойствами. Такие свойства УНТ создают перспективы их эффективного использования в качестве основы холодных полевых эмиттеров. Мониторы, рентгеновские источники, осветительные устройства, оснащенные такими эмиттерами, отличаются миниатюрными размерами, они работают при существенно меньших напряжениях питания, чем традиционные источники полевой электронной эмиссии.

Высокие сорбционные свойства УНТ обусловлены рекордным значением удельной поверхности, которое достигает $2600 \text{ м}^2/\text{г}$. Благодаря этому, а также в силу наличия внутри УНТ естественной полости, нанотрубка способна поглощать газообразные и конденсированные вещества. Поскольку диаметр внутреннего канала УНТ лишь в 2–3 раза превышает характерный размер молекулы, капиллярные свойства нанотрубки, позволяющие ей подобно пипетке впитывать в себя жидкие вещества, проявляются в нанометровом масштабе.

Эксперименты показывают, что УНТ представляют собой материал с рекордно высоким значением модуля Юнга. Это обусловлено совершенством их структуры и силой химической связи между атомами углерода, составляющими нанотрубку. Высокие прочностные характеристики УНТ представляют значительный интерес для создания новых материалов и объектов, обладающих повышенными механическими свойствами. Так, развиты методы получения сверхпрочных волокон, пряжи и тканей из нанотрубок. Эти изделия по своим механическим характеристикам стоят вне конкуренции среди любых других подобных материалов. В настоящее время усилия многих исследователей направлены на получение композитных материалов, представляющих собой полимеры с добавлением УНТ. Если проблема сопряжения поверхностей нанотрубки и полимера, обеспечивающего эффективную передачу нагрузки от полимерной матрицы к нанотрубке, будет решена, то такие материалы, сочетающие в себе пластичность, легкость и низкую стоимость полимеров с хорошей электропроводностью и высокой прочностью нанотрубок, окажутся уникальным средством решения многих задач материаловедения. Хорошо себя зарекомендовали атомные силовые микроскопы, в которых в качестве чувствительного элемента (щупа) используется УНТ. Высокая прочность, малый диаметр и высокое аспектное соотношение позволяют существенно повысить разрешающую способность подобных устройств по сравнению с традиционными приборами, где в качестве щупа используется кремниевый наконечник.

Важной особенностью нанотрубок является связь между их электронными характеристиками и механической деформацией. В результате деформации изменяются такие важные характеристики электронной структуры нанотрубки, как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей на уровне Ферми, фононный спектр и т. п. Это, в свою очередь, отражается на проводимости нанотрубки. Тем самым нанотрубка является весьма эффективным преобразователем механического движения в электрический сигнал, что делает ее уникальным сенсором наноэлектромеханических систем.

Как можно судить по литературным данным, широкое поле применения перед УНТ открывается в биологии и медицине – на их основе созданы высокочувствительные биосенсоры, позволяющие детектировать одиночные молекулы, возможно их использование для связывания антител, моделирования мембранных каналов и т. п. Поэтому применение углеродных наноструктур позволит развивать, среди прочих, и такие востребованные наукоемкие технологии, как создание новых лекарственных веществ и диагностических устройств. Известны и биологические приложения нанотрубок, в частности, в борьбе с онкологическими заболеваниями.

Основная проблема, стоящая на пути прикладного использования и широкого распространения НУМ в народном хозяйстве, связана с относительно высокой стоимостью производства этих уникальных материалов. Компания «Carbon Nanotechnologies» продает их по цене 500 долл. за 1 г, а в день она изготавливает около 1 кг нанотрубок. Поэтому на первый план

выходят исследования, направленные на развитие и совершенствование сравнительно недорогих методов получения, очистки и разделения НУМ в макроскопических количествах. В результате решения этих задач ожидается резкое увеличение спроса со стороны промышленности на материалы и изделия, содержащие НУМ и обладающие уникальными пользовательскими характеристиками. Целесообразно уже сейчас планировать и создавать оборудование и предприятия для массового производства углеродных наноматериалов, необходимую инфраструктуру, включающую в себя аппаратуру и методики для анализа химического состава НУМ, а также методы их модификации. Массовое производство НУМ того или иного типа отмечается в ряде зарубежных стран и востребовано со стороны промышленности и бизнеса.

Авторами представлен краткий обзор работ в области нанотехнологий (далеко не исчерпывающий этой достойной темы). Перспективы развития этой отрасли знаний и технологий очень широки, причем нанотехнологии обещают новые результаты, которые на сегодня выглядят фантастично, но они достижимы. Для реализации этого государство вкладывает часть национального дохода в перспективные федеральные целевые программы. Чтобы эти вложения в уровень жизни будущих поколений были менее обременительными для бюджета, важно развитие тех работ, которые уже сегодня дают эффект.

Рассмотрение проблем, перспектив и практических шагов в области нанотехнологий и nanoиндустрии в России представляется актуальной темой 8-го Московского международного салона инноваций и инвестиций.

Список литературы

1. **Зарубин А.П.** Наноструктуры и нанотехнологии (библиография). Режим доступа: <http://hw.prometeus.nsc.ru/partner/zarubin/nanotec5.ssi>.
2. **Нанотехнология** в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 202 с.
3. **Росо М.С.** National nanotechnology investment in the FY 2002 budget request by President. Mode of access: <http://www.nano.gov>.
4. **Гуткин М.Ю., Овидько И.А.** Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. СПб.: Янус, 2003. 194 с.; Т. 2. Нанослойные структуры. СПб.: Янус, 2003. 352 с.
5. **Koch C.C., Ovid'ko I. A., Seal S., Veprek A. S.** Structural Nanocrystalline Materials. Fundamentals and Applications. Cambridge: University Press. 2007. 364 p.
6. **Societal** Implications of Nanoscience and Nanotechnology. Eds. M. C. Roco and W. S. Bainbridge. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 384 p.
7. **Kroto H.W.** а. о. C_{60} buckminsterfullerene. Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
8. **Елецкий А.В., Смирнов Б.М.** Успехи физических наук. 1993, 163 (2), 33–60.
9. **Трефилов В.И. и др.** Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: АДЭФ-Украина, 2001. 146 с.
10. **Kratschmer W., Huffman D. R.** Production and discovery of fullerites: new forms of crystalline carbon. Phil. Trans. R. Soc. London. A. 1993, 343 (1667), 33–38.
11. **Дюжев Г.А.** Проект «Дуга» 1994. Российская научно-техническая программа «Фуллерены и атомные кластеры».
12. **Будтов В.П.** Проект «Хромотрон». Российская научно-техническая программа «Фуллерены и атомные кластеры». 1994.
13. **Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А., Дюжев Г., Каратаев В., Кругликов А.** Образование фуллеренов в дуговом разряде // Журн. технич. физики. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–90.
14. **Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А.** Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // Журн. технич. физики. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 1–7.
15. **Горелик О.П., Дюжев Г.А., Новиков Д.В., Ойченко В.М., Фурсей Г.Н.** Кластерная структура частиц фуллеренсодержащей сажи и порошка фуллеренов C_{60} // Журн. технич. физики. 2000. Т. 70. Вып. 11. С. 118–125.

16. **Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Кругликов А.А.** Поток углерода из дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 134–135.
17. **Алексеев Н.И., Дюжев Г.А.** Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 121–129.
18. **Горелик О.П., Дюжев Г.А., Новиков Д.В., Ойченко В.М., Ситникова А.А.** Структура фуллереновой сажи на различных стадиях образования при электродуговом испарении графита // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 134–137.
19. **Дюжев Г.А., Басаргин И.В., Филиппов Б.М., Алексеев Н.И., Афанасьев Д.В., Богданов А.А.** Способ получения фуллереносодержащей сажи и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2234457. С2 МПК С 01 В 31/02. Приоритет 01.06.2001. БИ 20.08.2004.
20. **Godley E.W., Taylor R.** Nomenclature and terminology of fullerenes: A preliminary survey. Pure and Appl. Chemistry. 1997, 69 (7), 1411–1434.
21. **Beer F., Gugel A., Martin K., Rader J., Mullen K.** High-yield reactive extraction of giant fullerenes from soot. J. Mater. Chem. 1997, 7 (8), 1327–1330.
22. **Пиотровский Л.Б., Киселев О.И.** Фуллерены в биологии. Росток, СПб., 2006. 335 с.
23. **Гинзбург Б.М. и др.** Термические и трибологические свойства фуллереносодержащих композиционных систем. Разд. 2.6. В кн.: Проблемы машиноведения. Сб. тр. Института проблем Машиноведения РАН / Под ред. В.П. Булатова. СПб.: Наука, 2005. С. 189–222.
24. **Гинзбург Б.М. и др.** Трибологические свойства композитов политетрафторэтилен – фуллереновая сажа // Высокомолек. соединения. Сер. А. 2008. № 5. В печ.
25. **Гинзбург Б.М. и др.** Влияние фуллереновой сажи на трибологические свойства фторопласта-4 и фторопластового композита Ф-4К20 // Трение и износ. 1999. Т. 20. № 5. С. 555–562.
26. **Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Киреев О.Ф.** Полимерные материалы для подшипников скольжения, смазываемых водой. Обзор // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 705–716.
27. **Гинзбург Б.М.** Проект «Трибол» Российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры», 1995.
28. **Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г.** Исследования и разработка новых типов антифрикционных и противоизносных материалов на основе фуллеренов. Обзор // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2002. № 2. С. 60–68.
29. **Долматов В.Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. СПб.: Изд-во СПб ГПУ, 2003. 376 с.
30. **Пиотровский Л.Б.** Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы. В сб. «Фундаментальные направления молекулярной медицины». Росток, СПб., 2005. С. 195–268.
31. **Пиотровский Л.Б., Белоусова И.М., Данилов О.Б., Киселев О.И.** Фуллерены: фотодинамические процессы и новые подходы в медицине «Роза мира». СПб., 2005. 139 с.
32. **Sirotkin A.C., Zarubaev V.V., Poznyikova L.N., Dumpis M.A., Muravieva T.D., Krisko T. C., Belousova I.M., Kiselev O.I., Piotrovsky L.V.** Pristine fullerene C₆₀: different water soluble forms – different mechanisms of biological action Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2006. V. 43. P. 327–333.
33. **Piotrovsky L.V.** Biological activity of pristine fullerene C₆₀ in Carbon Nanotechnology, Ed. L. Dai, Elsevier, 2006. P. 235–253.
34. **Харрис П.** Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Под ред. и с доп. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера. 2003. 336 с.
35. **Раков Э.Г.** Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934–973.
36. **Раков Э.Г.** Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. М: Логос, 2006. 376 с.
37. **Елецкий А.В.** Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физ. наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.