

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭНЕРГЕТИКЕ

Монография

В двух томах

*Под редакцией
Э.В. Шамсутдинова и О.С. Зуевой*

Том I

Казань 2014

УДК 620
ББК 30.3
Н25

Рецензенты:

заведующий кафедрой органической химии КФУ,
заведующий лабораторией химии каликсаренов ИОФХ им. Арбузова
КазНЦ РАН, член-корреспондент РАН, доктор химических наук,
профессор *И.С. Антипин*;
ведущий научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики
КФТИ КазНЦ РАН, доктор физико-математических наук
Р.Н. Шахмуратов;
заведующий кафедрой «Оборудования пищевых производств»,
ФГБОУ ВПО «КНИТУ», доктор технических наук,
профессор *А.Н. Николаев*

Н25 Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике. Монография /
Под ред. Э.В. Шамсутдинова и О.С. Зуевой. В 2 т.; Т. I. – Казань:
Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. – 400 с.

ISBN 978-5-89873-419-0 (т. 1)

ISBN 978-5-89873-421-3

Коллективная монография «Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике» посвящена как вопросам применения наноструктурированных материалов, так и вопросам разработки и использования новых технологий в энергетике. Основная часть представленного материала – это оригинальные разработки преподавателей ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет».

УДК 620

ББК 30.3

Редакционная коллегия:

доктор техн. наук, проф. В.М. ГУРЕЕВ; канд. физ.-мат. наук, проф.
О.С. ЗУЕВА; доктор техн. наук, проф. В.К. ИЛЬИН; доктор физ.-мат. наук,
проф. В.К. КОЗЛОВ; доктор хим. наук, проф. Н.Д. ЧИЧИРОВА; канд.
техн. наук Э.В. ШАМСУТДИНОВ.

ISBN 978-5-89873-419-0 (т. 1)

ISBN 978-5-89873-421-3

© Казанский государственный
энергетический университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Термины «наномир», «наноматериалы», «наноструктуры», «нанотехнологии» и т.п., все чаще встречающиеся в нашей жизни, включают в себя приставку «нано», означающую одну миллиардную часть чего-либо, 10^{-9} . Обычно ее соотносят с размерами структур, подразумевая, что хотя бы в одном измерении характерные размеры изучаемых объектов сравнимы с $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$, т.е. находятся в интервале от одного до нескольких десятков (и даже сотен) нанометров. На самом деле, определяющим является не размер структур, а появление у них новых свойств: электрических, магнитных, физико-механических, тепловых, оптических, химических, каталитических и др., радикально отличающихся от свойств макроскопических структур того же химического состава.

Главной особенностью наноструктур являются сильные квантово-размерные эффекты, т.е. появление в наномасштабной области (для частиц, меньших 50 nm) нелинейной зависимости характеристических свойств материалов от их размеров. Эта особенность поведения наночастиц дает возможность направленно влиять на нанообъекты, придавая им новые свойства изменением их размера и формы при сохранении химического состава. Напомним, что свойства макроскопических объектов не зависят от размеров образца, хотя и для них иногда приходится вносить поправки на небольшие размерные эффекты, наблюдаемые, например, для механических характеристик.

Основными причинами проявления размерных эффектов, согласно Головину Ю.И. [Наномир без формул. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012], являются следующие факторы:

- большая доля атомов, находящихся на поверхности и в приповерхностных слоях, окружение которых и их связи с соседними атомами, а значит, и их физико-химические свойства отличаются от атомов внутри объема образца;

- существование ненасыщенных химических связей у поверхностных атомов может приводить к изменению порядка расположения атомов в поверхностных слоях;

- изменение электронных и фононных спектров в наночастицах, происходящее за счет так называемого размерного квантования, т.е. за счет квантования энергии носителей заряда, движущихся в ограниченной области. В частности, даже незначительное изменение размера нанообъектов приводит к заметному сдвигу полосы поглощения или люминесценции в оптических спектрах как полупроводниковых, так и металлических частиц, что позволяет варьировать цвет излучения изменением размера наночастиц;

– проявление невозможных для классической механики квантовых закономерностей поведения, таких как подбарьерное просачивание или туннелирование, наблюдающихся в наноразмерных частицах, состоящих из счетного количества атомов;

– повышенная роль диффузии и атомных перестроек в наноструктурах, появление условий для зарождения новых фаз и фазовых переходов, образования дефектов и т.д.;

– изменение кинетических коэффициентов (электропроводности, теплопроводности, диффузии) по сравнению с объемными материалами, переход процесса переноса в так называемый баллистический режим, при котором частица (например, электрон) пролетает через всю наноструктуру без столкновения с другими частицами и без рассеивания энергии.

Таким образом, даже химически однородные наночастицы по сути являются двухфазными, с ядром из внутренних атомов и окружающей его оболочки из приповерхностных атомов. При размерах наночастиц в 2–3 nm практически все атомы становятся приповерхностными, а объемная фаза исчезает. Т.е., кроме химической природы вещества, свойства наночастиц определяют их размер и форма.

Кроме существования квантово-размерного эффекта следует отметить также склонность ансамблей наночастиц к самоорганизации и самосборке, приводящая к появлению упорядоченных структур, например, на границе раздела фаз в коллоидных системах. Явления самосборки и самоупорядочения атомов и молекул на нанометровых расстояниях характерны для живой природы и лежат в основе роста биологических организмов. Использование подобных механизмов может дать огромный толчок для безотходного производства самых разнообразных изделий в промышленных масштабах.

Следует отметить, что многие нанометровые объекты хорошо изучены и используются уже достаточно давно. Например, гетерогенные катализаторы, включающие каталитически активные наночастицы. Давно замечено, что гетерогенные катализаторы по мере их измельчения становятся все более активными. Это является следствием того, что химические реакции протекают на границе раздела между катализатором и реакционной средой, а при измельчении поверхность раздела единицы массы вещества значительно увеличивается. Аналогичная ситуация зависимости свойств систем от их дисперсности наблюдается в коллоидных системах, многие свойства которых определяются размером микрокапель.

Отметим, что в обоих примерах поведение систем меняется при увеличении поверхности раздела. Увеличение роли поверхности и поверхностных сил (капиллярных, адгезионных, молекулярных, электростатических и т.п.) характерно для микро- и особенно нанообъектов. Объекты привычного нам мира в первую очередь подвержены действию объемных сил (например, гравитационных), пропорциональных третьей степени их размера, а поверхностные силы, пропорциональные квадрату размера, часто могут быть пренебрежимо малы. По мере уменьшения размеров объектов (особенно в области, меньшей, чем 10^{-6} м) ситуация меняется на противоположную. Например, стабильность коллоидных растворов нанодисперсных частиц (золей) говорит о чрезвычайной малости вклада гравитационных взаимодействий по сравнению с электростатическими.

Следует отметить, что для описания поведения микроскопических объектов не требуется вводить новые физические законы. Все основные положения физики и химии остаются в силе. Тем не менее, именно в наномасштабной области возникает возможность управления свойствами наноструктур за счет проявления квантово-размерных эффектов, т.е. за счет использования зависимости свойств наноструктур от размера и формы образца. Эти эффекты возникают за счет того, что при рассмотрении нанообъектов уже нельзя пренебречь квантовыми закономерностями. Но именно поэтому поведение наносистем может казаться непривычным и трудно предсказуемым.

Основная специфика наномира как раз и заключается в его расположении между классическим и квантово-механическими мирами. С одной стороны, здесь уже неприменимы методы теории сплошных сред, поскольку начинает сказываться атомно-молекулярная дискретность, приводящая к зависимости свойств вещества от расстояний до границ, размеров и формы объекта. С другой стороны, методы квантовой механики, позволяющие рассчитать результат для небольшого числа атомов и молекул, при большом количестве взаимодействующих атомов (а речь идет о тысячах и даже миллионах атомов) становятся неэффективными. Возникает необходимость в новых подходах и создании новых методов инженерного конструирования и расчета наноструктур.

Создание, изучение и использование наноструктур относятся к области нанотехнологий. Особая привлекательность нанотехнологий связана с возможностью:

- радикального изменения свойств традиционных материалов без изменения их химического состава;
- создания принципиально новых классов материалов;

- направленного модифицирования природных наноструктур (в том числе биологических);
- уменьшения размеров изделий с сохранением заданных функций или с сообщением им новых функций;
- снижения материалоемкости, энергоемкости, трудоемкости и себестоимости продукции;
- решения принципиально новых задач, невозможных в рамках традиционных технологий.

Нанотехнологии можно определить, как технологии, направленные на изучение специфики поведения вещества с целью управления его свойствами в наномасштабной области, где проявление уникальных особенностей наноструктур позволяет использовать их в разнообразных инновационных приложениях.

Для энергетики это, в первую очередь, повышение энергоэффективности сгорания топлива, полученного из ископаемого органического топлива (нефть, уголь, торф) и биологического сырья, создание и совершенствование новых источников энергии, развитие альтернативной энергетики, совершенствование мембранных технологий, использование более эффективных электронных приборов и источников освещения, разработка и использование усовершенствованных конструкционных (функциональных) материалов и применение новых сверхпроводящих материалов, разработка новых технологий переработки и использование отходов сжигания природного углеводородного сырья в различных отраслях народного хозяйства, улучшение экологической ситуации в отрасли и т.д.

Настоящая коллективная монография посвящена как вопросам применения наноструктурированных материалов, так и вопросам разработки и использования новых технологий в энергетике. Основная часть представленных статей – это оригинальные разработки сотрудников ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет».

Исследованию места и роли нанотехнологий на рынке энергетики посвящен первый раздел сборника. Показана стремительная динамика роста компаний, занимающихся выпуском нанотехнологической продукции как во всем мире, так и в нашей стране. Особое внимание уделено возможностям нанотехнологических производств в нашей республике и их вкладу в развитие энергетической отрасли.

Во втором разделе приводится описание перспектив и проблем изучения и применения наноструктурированных систем. Здесь отображены физико-химические основы специфики природы и свойств наноструктури-

рованных веществ и материалов, рассмотрены различные подходы к описанию и классификации наносистем. Кроме того, в этом разделе рассмотрены основные механизмы трения на макро-, мезо-, микро- и особенно наноуровне, знание которых позволяет прогнозировать мероприятия по уменьшению изнашивания деталей машин и увеличить срок их эксплуатации.

В третьем разделе рассматриваются наноматериалы, используемые в энергетике. Дается общая характеристика наноструктурированных материалов, применяемых в электроэнергетике, и основ технологий их получения. Описаны новые энергосберегающие технологии, принципиально отличающиеся от традиционных тем, что технологические процессы формирования фазового состава и структуры этих материалов осуществляются в них при достаточно низких температурах. Описанные нанотехнологические процессы позволяют получать материалы, существенно отличающиеся повышенной пластичностью, жаропрочностью и электропроводностью. Показано, каким образом за счет формирования нанодисперсной структуры может быть осуществлена оптимизация физико-механических характеристик металлов при сохранении их химического состава. Рассмотрены методы получения, структура и свойства углеродных наноматериалов (фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена) и их применение в современных энергетических технологиях: в водородной энергетике, для создания литиевых источников постоянного тока, суперконденсаторов, термоэлектрических и фотоэлектрических преобразователей энергии. Описаны получение, свойства и применение органоуполненных наномодифицированных полимерных композиционных материалов. В данном разделе также приведено описание коллоидных наносистем, образуемых с помощью молекул поверхностно-активных веществ. Их самоассоциация приводит к появлению мицелл, способных к солюбилизации (аккумуляции внутри мицелл) веществ, не растворимых в жидкой дисперсионной среде, – явлению, лежащему в основе приготовления водотопливных эмульсий. Здесь также описаны принципы синтеза наночастиц в мицеллярных растворах (в том числе широко применяющихся в электронике квантовых точек), принципы самосборки наночастиц в упорядоченные структуры, а также основы темплатного синтеза мезопористых структур.

В четвертом разделе рассмотрены тенденции развития нанoeлектроники, первая из которых заключается в переходе от микро- к наноразмерной электронной схемотехнике, основанной на новом

поколении полупроводниковых транзисторов. Показано, что в наноэлектронике, являющейся логическим развитием микроэлектроники, с уменьшением размеров твердотельных приборов до соизмеримых с размерами атомов (порядка десятков и даже единиц нанометров) начинают проявляться квантовые свойства электронов. Если в микроэлектронных приборах электрон рассматривался как элементарная частица, имеющая массу и заряд, то в наноэлектронных приборах поведение электрона определяется его волновыми свойствами. Вторая тенденция в развитии электроники приводит к функциональной электронике, в которой используются разнообразные динамические неоднородности различной физической природы: ансамбли заряженных частиц и квазичастиц (зарядовые пакеты), домены (сегнетоэлектрические домены, цилиндрические магнитные домены), динамические неоднородности волновой природы (поверхностные акустические волны, волны пространственного заряда, волны зарядовой плотности, магнитостатические волны и т.д.). Совместное развитие этих направлений позволит создавать сложные функционально интегрированные системы и устройства, в том числе имеющие наноразмерные компоненты, обеспечивающие им новые квантовые свойства. Далее рассмотрены основные направления развития наноструктурных электронных приборов. Также приведен краткий обзор квантовых технологий, позволяющих использовать фундаментальные достижения физики для получения материалов с принципиально новыми, пока недостижимыми свойствами, сверхчувствительных измерительных приборов, защищенных линий связи и, возможно, для создания сверхскоростного квантового компьютера.

Предметом пятого раздела стало рассмотрение нанотехнологий, используемых в атомной и топливной энергетике. Показано, что в атомном энергопромышленном комплексе основные перспективы использования наноматериалов связаны с применением конструкционных наноструктурированных материалов, модифицированного ядерного топлива и поглощающих материалов, а также новых функциональных материалов, наноструктурированных сепарирующих систем, наноструктурированных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов.

Изучены возможности использования нанодобавок и наноприсадок для улучшения эксплуатационных свойств ископаемых углеводородных топлив. Показано, что применение нанокаталитических добавок и присадок в моторные топлива существенно снижает образование загрязнений и отложений в системах подачи топлива, впускных и выпускных системах, в камерах сгорания двигателей, в каталитических

нейтрализаторах отработавших газов; в целом способствует улучшению экологических, энергетических и ресурсных характеристик двигателей. Также рассмотрено использование наноматериалов в качестве мазутных присадок, в частности, шламовых материалов, по химическому и минералогическому составу во многом идентичных природному минеральному сырью. Даны рекомендации по внедрению обезвоженного карбонатного шлама к топочному мазуту на базе одноступенчатой схемы мазутного хозяйства Казанской ТЭЦ-1. Отмечено, что использование карбонатного шлама в энергетике, строительной промышленности и сельском хозяйстве является одним из стратегических путей решения экологических проблем в зоне работы ТЭС. Также в этом разделе рассмотрены возможности перевода котельных агрегатов на высокодисперсную водомазутную эмульсию, представляющую собой дисперсную систему, в которой роль среды выполняет мазут, а фазой является вода (в количестве 12–15–20 %) в виде капель микронных размеров, что позволяет сократить расход топлива и существенно уменьшить содержание вредных выбросов и сажеобразование. Для решения поставленной задачи была создана аппаратура и разработаны технологии, позволяющие не только снизить выбросы вредных веществ в атмосферу, но и утилизировать замазученные сточные воды ТЭЦ. Здесь также рассмотрены работы по созданию технологии приготовления, транспортирования и сжигания водоугольных суспензий из рядового угля разных марок.

Шестой раздел сборника посвящен мембранным технологиям, без которых невозможно развитие базовых и высокотехнологичных секторов экономики и эффективное решение важных задач социальной сферы и проблем экологии. Мембраны являются как объектами наносистем, так и инструментом решения задач нанотехнологий. Рассмотрены баромембранные материалы и созданные на их основе мембраны для ультрафильтрации, нанофильтрации, микрофильтрации, электродиализа и обратного осмоса с точки зрения их технологических возможностей. Также приведены отличительные черты электромембранных технологий. Отмечено, что мембранные методы разделения сегодня – это уже отлаженная и надежная технология для получения чистых продуктов в самых разных областях, в том числе подготовки обессоленных вод для питания энергетических котлов с высокими и сверхкритическими параметрами.

В седьмом разделе рассмотрены возможности использования нанотехнологий в альтернативной энергетике, в которой для получения

энергии используются возобновляемые источники. В частности, исследованы методы преобразования солнечного излучения в другие виды энергии с применением люминесцентных солнечных концентраторов на основе оптически прозрачных полимеров, допированных органическими красителями. В этом же разделе описаны бионанотехнологии, используемые при производстве биотоплива. Показано, что развитие бионанотехнологий приводит не только к совершенствованию привычных, успешно опробованных методов получения биоэтанола и биодизельного топлива, но и к появлению принципиально новых нанобиотехнологических методов получения биотоплива и совершенствования его характеристик. С развитием генной инженерии, синтетической биологии, органической химии и с появлением новых прорывных нанотехнологий возможно, что некоторые из них в будущем станут основой новых промышленных технологий производства биотоплива. Особое внимание уделено различным подходам к использованию микроводорослей в качестве источника биотоплива. Отмечено, что использование трансгенных цианобактерий как для утилизации углекислого газа, вырабатываемого промышленными предприятиями, так и для производства на его основе биотоплива, подобного нефтяному, уже в скором времени может стать реальностью, а не лабораторными разработками.

В восьмом разделе рассмотрены возможности создания систем преобразования, накопления и выработки энергии на основе наноструктурных композитных материалов. Большие возможности связаны с использованием инновационных водород-аккумулирующих материалов для водородной энергетики и электрохимических источников энергии, среди которых наиболее перспективными считаются описанные в этой главе топливные элементы, литиевые и металл-гидридные аккумуляторы и суперконденсаторы. Особое внимание обращено на твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии, имеющие целый ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами, но до сих пор характеризующиеся низкой эффективностью. Использование термоэлектрических материалов с наноразмерными элементами структуры позволит в будущем устранить этот недостаток. Здесь же рассмотрены возможности современных светодиодных технологий, их преимущества при использовании в качестве источников света и пути устранения существующих недостатков. Изучены возможности снижения энергопотребления микроэлектронных приборов при одновременном повышении их функциональных возможностей и быстродействия.

Девятый раздел посвящен нанотехнологиям, разработанным для энергосбережения и применяемым в самых различных областях энергетики. Дан обзор наномодифицированных электротехнических материалов с добавлением частиц микро- и нанометровых размеров с целью улучшения электрических, прочностных и водоотталкивающих характеристик (в том числе супергидрофобных противообледенительных покрытий) конструкционных элементов высоковольтных трансформаторов, опор линий электропередачи, изоляции, проводящих жил кабелей. Описано применение для нужд электроэнергетики высокотемпературных сверхпроводников на основе инновационных наноструктурированных материалов и создание силовых сверхпроводящих линий электропередач, имеющих криогенную систему охлаждения и характеризующихся почти полным отсутствием потерь, электромагнитной защищенностью, экстремально низкими тепловыми шумами и т.д. Рассмотрены перспективы развития электропривода и ожидаемые составляющие технического эффекта от использования нанотехнологий в электроприводе.

Исследовано влияние наноразмерных частиц, образующихся в процессе эксплуатации трансформаторного масла, на его электрические характеристики. Выявлено, что изначально неагрессивные соединения серы в процессе эксплуатации превращаются в коррозионно-активные, что указывает на необходимость обоснования нормативов содержания серы в трансформаторном масле.

Описаны технологии использования поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых для повышения эффективности эксплуатации теплоэнергетического оборудования и базирующихся на способности некоторых видов синтетических и природных ПАВ самопроизвольно адсорбироваться из водной среды на металлические поверхности, образуя защитную пленку с ингибирующими свойствами. Показано, что применение ПАВ-технологий для повышения эффективности и долговечности работы теплоэнергетического оборудования является удачным способом решения множества проблем, возникающих при эксплуатации этого оборудования.

Рассмотрены возможности использования нетрадиционных методов увеличения нефтеотдачи, в частности, внедрение в промышленную практику технологий освоения трудноизвлекаемого углеводородного сырья, основанных на применении наноразмерных вытесняющих агентов. В качестве вытесняющих агентов могут быть использованы сверхкритические флюидные системы, позволяющие значительно увеличить технологическую эффективность разработки нефтяных месторождений и снизить энергоемкость процесса вытеснения нефти.

Описаны способы, позволяющие увеличить поверхностную твердость, коррозионную и износную стойкость, а также механическую прочность стальных деталей путем создания диффузионных покрытий. Показано, что предложенный механизм образования комплексных диффузионных слоёв на основе цинка может использоваться не только как способ, позволяющий восстанавливать металлические детали, но и как способ улучшения их триботехнических и механических свойств.

Изучены возможности обеспечения минимальных потерь теплоты в окружающую среду на предприятиях топливно-энергетического комплекса при использовании новых уникальных мезопористых теплоизоляционных материалов – аэрогелей. Описаны разработки атмосферо- и термостойких материалов (наиболее перспективными из которых выступают композиционные материалы на основе синтетического этиленпропиленового каучука), отверждаемых в полевых условиях при низких температурах и используемые для проведения локальных гидро- и электроизоляционных ремонтных работ, для нужд теплоизоляции технологических трубопроводов, в системах кондиционирования и вентиляции, в качестве уплотнений в пластинчатых теплообменниках, наружных защитных оболочек электрокабелей, а также в качестве гидроизоляционных покрытий бетонных и каменных конструкций.

Обсуждена экономическая, технологическая и экологическая необходимость в разработке и внедрении новых прогрессивных и безопасных методов решения проблем загрязнения биосферы отходами производства и потребления. Отмечено, что вовлечение вторичных отходов в хозяйственный цикл приведет к не только к экономии сырья, топливно-энергетических и материальных ресурсов, но и к улучшению экологической ситуации. Рассмотрены возможности утилизации твердого отхода шлама химводоочистки ТЭС в качестве нанодисперсного техногенного наполнителя в производстве полимерных композитов, в частности, в качестве минерального наполнителя резин на основе силоксановоговинилового каучука, бутадиен-нитрильного синтетического каучука и бутадиен- α -метилстирольного каучука, а также в качестве неорганического хроматического пигмента для алкидной пентафталевой эмали.

Двенадцатый раздел посвящен экологическим аспектам применения нанотехнологий. Обсуждены преимущества использования нанотехнологий в решении экологических проблем и охраны окружающей среды: создание более эффективных источников энергии и безотходных

технологических процессов, новых технологий очистки и опреснения воды, разработка методов обезвреживания промышленных отходов, снижение выбросов в атмосферу промышленными предприятиями и транспортными средствами и многое другое. Отмечены и возможные негативные воздействия нанотехнологий, поскольку появляются неопределенности и новые риски, касающиеся как состояния окружающей среды, так и здоровья людей. Поэтому при внедрении нанотехнологий должны быть предусмотрены превентивные меры против бесконтрольного попадания наночастиц в окружающую среду.

1. НАНОТЕХНОЛОГИИ НА РЫНКЕ ЭНЕРГЕТИКИ

Э.Ю. АБДУЛЛАЗЯНОВ, И.Г. АХМЕТОВА

Энергетика – одна из наиболее важных отраслей промышленности, развитие которой практически сразу отражается на качестве жизни людей. От того, над чем работают сегодня ученые, какие идеи они считают перспективными, какие проекты востребованы коммерческим сектором, во многом зависит состояние энергетики нашей страны в будущем [1, 2]. В данном разделе приведен обзор наиболее успешных и перспективных разработок, которые уже реализуются на практике или будут востребованы в ближайшие годы. Речь пойдет о наноматериалах, разрабатываемых для атомной энергетики, светодиодного освещения, электротехники, сверхпроводимости, трубопроводных систем и нефтехимии, водородной и солнечной энергетики. Все представленные разработки в той или иной степени служат решению нескольких задач.

Во-первых, они улучшают параметры традиционных областей энергетики. Например, новые конструкционные материалы способны продлить срок службы атомных реакторов. Благодаря катализаторам глубокой гидроочистки появится более чистое дизельное топливо, а нанофильтры помогут снизить количество вредных выбросов в атмосферу.

Вторая задача, которую решают нанотехнологические проекты, – создание новых энергетических отраслей на основе альтернативных источников. Речь идет о возобновляемых и практически неисчерпаемых природных ресурсах, таких как солнечный свет и водород [3, 4]. Кроме того, по общему мнению, отказ от нефти и газа как от основных источников энергии приведет к существенному улучшению экологической ситуации на планете. Однако до сих пор преобразование солнечной и водородной энергии в электрическую остается слишком дорогим процессом. При помощи нанотехнологий удастся снизить себестоимость энергии из альтернативных источников и сделать их экономически выгодными.

И, наконец, нанотехнологии используются при разработке всевозможных способов более бережного хранения и обращения с уже выработанным электричеством: создание накопительных систем, улучшение способов его доставки от электростанции потребителю, а также внедрение энергосберегающих технологий в промышленности и в быту.

Для этого создают новые типы аккумуляторов на твердых электролитах, суперконденсаторы, способные мгновенно заряжаться и хранить большое количество энергии, сверхпроводящие индукционные накопители энергии, а также более экономные источники освещения на светодиодах [5–9].

По мнению многих авторитетных ученых, отечественные фундаментальные исследования в области нанотехнологий соответствуют мировому уровню, но примеров практического внедрения и массовых коммерческих продуктов очень мало, несмотря на то, что работы по многим из них начались десятилетия назад. Большинство разработок демонстрируют хороший коммерческий потенциал и, будучи защищенными международными патентами и внедренными в массовое производство, способны стать основой для конкурентоспособной наукоемкой промышленности.

1.1. Перспективы развития нанотехнологии на рынке энергетики

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 или увеличение их долговечности (например, создание более легких и/или прочных конструкционных материалов или увеличение их активности).
- Использование альтернативных материалов – более распространенных или дешевых. 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 (табл. 1.1).

Таблица 1.1

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 нанокпозиционных 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
Энергосбережение	Термоизоляция	Нанопористые аэрогели, электрохромные покрытия, состоящие из тонкого слоя оксида индия и олова (Indium – Tin – Oxide) 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.

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.

1.1.1. Основные области применения нанотехнологий и коммерческие перспективы к 2015 году

К настоящему времени в мире резко выросли объемы инвестиций государств и корпораций в исследования и разработки, связанные с нанотехнологиями (НТ). За последние годы создано свыше 16000 НТ-компаний, число их удваивается каждые 1,5–2 года.

Среди развитых стран уже сложилась определенная политика в области НТ. Она заключается в развитии стратегии: «Bringing product from laboratory to the market» – перенесение продукта из лаборатории на рынок. Этим занимаются не только государственные, но и многие частные организации. В результате процесс появления новых продуктов, содержащих НТ-улучшения, происходит достаточно быстро, конечно, если это экономически выгодно.

Лидеры рынка нанотехнологий – США, Япония, Германия и Южная Корея. Кандидатом в «высшую лигу» является Тайвань. К «первой лиге» (группе стран с высоким уровнем НТ, но меньшей степенью общей НТ-активности) относятся Израиль, Сингапур, Нидерланды, Швейцария и Швеция. Ко «второй лиге» относятся Франция, Великобритания и Китай, у которых уровень «НТ-активности» превышает уровень реального развития нанотеха. Россия относится к промежуточной зоне, хотя эксперты считают, что если внимание властей к НТ в России не угаснет, то она уже в ближайшей перспективе может перейти в доминирующую лигу.

Перспективы развития мирового рынка НТ представляются весьма оптимистичными, хотя эксперты по-разному оценивают его емкость и динамику роста. Связано это с тем, что строить прогнозы относительно рассматриваемого рынка проблематично в силу ряда причин.

Во-первых, не изучены риски, связанные с НТ-продукцией.

Во-вторых, высокие оценки перспектив рынка, основываются на положении о возможном «прорыве» в наносфере (например, изобретение НТ-компьютеров, НТ-роботов), который может и не произойти. В таком случае будет иметь место линейный рост (например, совершенствование и увеличение объемов выпуска нанотрубок).

В то же время необходимо учитывать, что приведенные в прогнозах цифры включают стоимость всей продукции, произведенной с НТ-разработками (например, стоимость всех проданных автомобилей Toyota со стеклом из НТ-пластика).

Темпы роста НТ-компаний выше остальных компаний. Многие НТ-разработки способны значительно улучшить технические характеристики традиционной продукции, что, безусловно, способствует повышенному спросу на них. Кроме того, по мере технологического совершенствования и насыщения рынка цены на НТ-продукцию будут снижаться.

Некоторые оценки относительно будущего рынка НТ представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Перспективы развития мирового рынка НТ

Экспертная организация	Прогнозируемый объем рынка, трл. долл. США на 2015 год
Mitsubishi Institute	0,15
Lux Research	2,6
US NanoBusiness Alliance	1,0
Еврокомиссия	1,6
lunkett Research	1,0
Правительство РФ	0,3

К настоящему времени в области НТ выделяются следующие направления НИОКР:

- энергетика – совершенствование технологии создания топливных элементов; повышение эффективности существующего оборудования; развитие альтернативной энергетики;
- машиностроение – увеличение ресурса режущих и обрабатывающих инструментов с помощью специальных покрытий и эмульсий; широкое внедрение НТ-разработок в модернизацию парка высокоточных и прецизионных станков;
- автомобильная промышленность – увеличение ресурса работы автотранспорта; снижение эксплуатационных затрат; улучшение совокупности технических показателей;
- электроника – расширение возможностей радиолокационных систем; совершенствование обзорно-прицельных систем; создание мощных экономичных лазеров;

- информатика – многократное повышение производительности систем передачи, обработки и хранения информации;
- сельское хозяйство – увеличение урожайности продовольственных и технических культур; повышение их устойчивости к неблагоприятным погодным условиям;
- здравоохранение – создание высокоэффективных НТ-препаративных форм и способов доставки лекарственных средств к очагу заболевания;
- экология – использование фильтров и мембран на основе НТ-материалов для очистки воды и воздуха; опреснение морской воды; синтез новых экологически чистых материалов; создание новых методов утилизации и переработки отходов [10, 11];
- строительство – создание новых стройматериалов с улучшенными техническими характеристиками.

Бурное развитие научных исследований в данной области влечет за собой быстрый рост числа разработок и, соответственно, рост числа патентов на изобретения. Наблюдается лавинообразный рост числа публикаций – ежегодно их появляется около 800 тысяч. По общему количеству патентов в области НТ однозначно лидирует США. На долю американских компаний, университетов и частных лиц приходится более половины всех выданных в мире патентов. По официальной статистике, количество НТ-изобретений в США превышает 3 тыс. Наибольшее число патентов, полученных к настоящему времени, соответствуют открытиям в области обработки и обнаружения НТ-структур, т.е. являются не коммерческими, а научными разработками.

В ходе маркетингового исследования «Российский рынок нанотехнологий: итоги 2011 г., прогноз 2012–2013 гг.», проведенного NeoAnalytics выяснилось, что в 2011 году объем мирового рынка продукции, произведенной с использованием нанотехнологий, составил около 1000 млрд. долларов США, что составляет 1,2 % мирового ВВП. Общий объем мировых инвестиций в nanoиндустрию в 2011 году составил около 64 млрд. долларов США. Лидерами стран, по объему инвестиций являются США, Россия, Китай, Япония и Германия. Самым быстро-растущим и перспективным сегментом является Азиатско-Тихоокеанский регион. Стоит отметить, что такой показатель как объем национального финансирования неоднозначен. Связано это с глобализацией НТ-исследований.

Так, немецкий химический гигант BASF анонсировал заключение соглашения с сингапурской компанией “NanoMaterials Technology”

о совместных разработках наночастиц цинкида, а американская “Dow Corning” установила стратегическое партнерство с немецким разработчиком наночастиц компанией “Nanogate”; “General Electric” установила оборудование для исследований НТ в Китае и Индии; материаловедческий гигант “Rohm & Hass” открыл на Тайване НТ-центр; ирландский разработчик лекарств “Elan” сотрудничает с американскими компаниями “Merck” и “Abbott” в области НТ.

Большой прибыли научные разработки НТ-проектов пока не приносят, но это направление многими рассматривается как весьма привлекательная в финансовом плане перспектива. Можно рассмотреть прибыльность акций НТ-компаний на основании индекса “Lux Nanotech Index”, введенного для измерения эффективности ценных бумаг, которые участвуют в разработке приложений и продукции НТ или в производстве оборудования для НТ-исследований. В этом отношении показательна представленная в табл. 1.3 динамика прироста стоимости акций компаний в области НТ (по данным www.amex.com).

Таблица 1.3.

Название компании	Величина прироста стоимости акций, %
Nve Corpanosphere	5,94
N.A.	5,79
BioSante Pharmaceuticals	5,69
Flamel Technologies	5,45
Elan	5,43
Accel rys	5,42
Veeco Instruments	5,18
Harris & Harris Group	5,15
FeiCo	4,86
Symyx Technologies	4,62
Nanophase Technologies	4,61
Altair Nanotechnologies	4,41
Headwaters	3,73
Arrowhead Research	3,57
Air Products & Chem	3,24
IBM	3,15
Intel	3,13
Hewlett-Packard	2,94
Toyota Motor	2,94
dupont(e.i.)denemours	2,92
3m Co	2,82
Genl Electric	2,4

Динамика прироста стоимости акций компаний в области НТ-технологий

Как видно, к настоящему времени стоимость акций ведущих компаний в области нанотехнологий имеет положительную динамику. По оценкам экспертов, темпы роста работающих с НТ компаний, котирующихся на западных рынках, в среднем на 30÷40 % превышают динамику рынка в целом.

Собственные программы НТ развивают практически все ведущие разработчики электроники – IBM, Hewlett-Packard, Hitachi, Lucent, Mitsubishi, Motorola, NEC, ЗМ и др. Практически все крупнейшие производители микроэлектроники (Samsung, HP, Sony, Intel, Panasonic, LG) работают в области НТ.

Наиболее значимые разработки последних лет в НТ-электронике (по данным из открытых источников):

- современные микропроцессоры перешли на 90 нм технологии, а в карточках памяти используется N RAM-память;

- компания “Apple” выпустила новый плеер iPod nano с объемом памяти 2, 4, 8 и 16 Гб;

- нынешнюю плотность записи данных на жестких дисках (100 Гб на 1 кв. см) компания “IBM” планирует повысить в десятки раз с помощью нескольких сотен параллельно работающих НТ-зондов;

- в компании “Hitachi” отрабатывается технология смены полярности НТ-магнитов, кодирующих биты;

- ученые из Массачусетского университета создали матрицу высокоскоростных НТ-транзисторов на пластиковой пленке, используя нанотрубки в качестве основы. Предложенный метод позволяет выпускать гибкую электронику массовым производством в больших количествах;

- военное научное агентство “DARPA” на базе MEMS готовит микросамолет длиной 15 см и массой 50 г, способный держаться в воздухе 60 мин, подниматься на высоту 10 км и двигаться со скоростью 30 км/ч. Он оборудован видео- и инфракрасной камерами и радаром, а его бортовой микрокомпьютер обеспечивает самостоятельное движение по заданному маршруту;

- ученые из Иллинойского университета заявили о создании технологии для выращивания медных НТ-проводов, которые могут быть использованы в электронных фабричных устройствах и как излучатели электронов.

По оценкам исследовательского агентства “NanoMarkets” (www.nanomarkets.com), рынок электронных органических материалов имеет высокий потенциал роста (к 2015 г. общий объем продаваемых электронных органических материалов достигнет 15,8 млрд долл. США). По мнению аналитиков, более 80 % органических электронных материалов будет направлено на производство трех основных типов устройств: электронных меток RFID; объединительных панелей для гибких дисплеев; OLED-экранов.

На развитие рынка электронных органических материалов с применением НТ-технологий отрицательно влияют: низкие возможности производительности, низкая доступность, дороговизна материалов.

В отношении энергетики мировой рынок продуктов нанотехнологий в 2007 г. составлял порядка 200 млн долларов США. Фотовольтаики с нанопокрывтиями, 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 повышения разрешения и качества цифрового изображения 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. 1.4. показаны стадии развития и внедрения продуктов нанотехнологий в сфере энергетики.

Таблица 1.4

Стадии развития и внедрения продуктов нанотехнологий в сфере энергетики

Доступны на рынке	Ожидают коммерциализации	В стадии развития	Существуют в виде концепции
Солнечные батареи с нанокристаллическим покрытием. Нанопористые аэрогели. Наночастицы – присадки для повышения КПД топлива	Нанокатализаторы для топливных элементов	Термоэлектрические материалы для преобразования тепла. Топливные элементы и аккумуляторы на основе углеродных нанотрубок. Водородные баки на основе углеродных нанотрубок	Наноматериалы в преобразовании энергии ветра

Согласно прогнозам, к 2015 г. материалы и процессы на основе нанотехнологий будут оцениваться в 4,92 млрд долларов США. Ожидаемое проникновение нанотехнологий в сферу энергетики достигнет к этому времени уровня 36,3 %. Ожидаемое распределение доходов по секторам отрасли представлено на рис. 1.1.

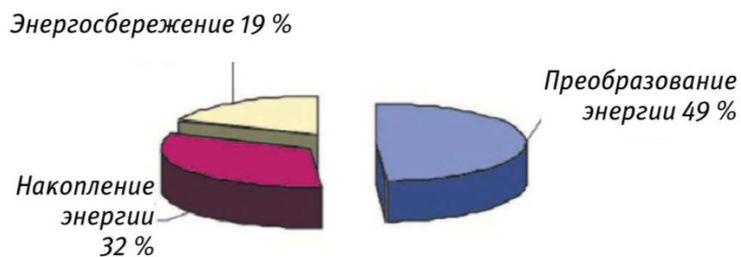


Рис. 1.1. Ожидаемое мировое распределение доходов от нанотехнологий по секторам энергетики в 2015 г.

Как видно, наибольшая доля приходится на накопление энергии и преобразование энергии солнечного излучения.

Изготовленная с применением нанотехнологий продукция, например топливные элементы и аккумуляторы, станет играть существенную роль. На рис. 1.2 представлен прогнозируемый спрос на наноматериалы в сфере энергетики в 2015 г.

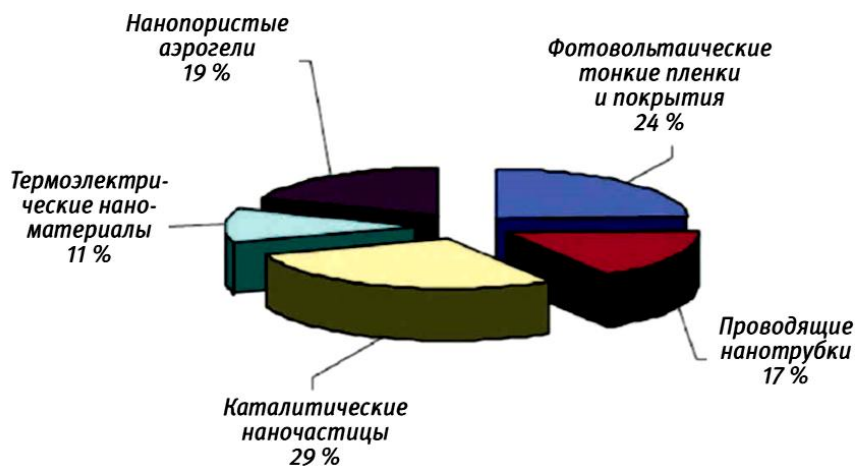


Рис. 1.2. Ожидаемое распределение использования наноматериалов в 2015 г.

1.1.2. Российский рынок нанотехнологий

Спрос на нанотехнологии во всех отраслях промышленности в мире подтверждается постоянно растущим объемом инвестиций, осуществляемым как частными инвесторами (компаниями и фондами),

так и за счет бюджетов государств. Важным аспектом развития наноиндустрии остаются специальные государственные программы, призванные стимулировать на начальном этапе развитие нанотехнологий. По мере развития рынка и инфраструктуры нанотехнологий происходит снижение удельного веса государственного финансирования и увеличение доли частных инвестиций.

Очевидно, что развитие нанотехнологий является для Российской Федерации одним из наиболее приоритетных направлений. Показательным является тот факт, что уже в 2010 году по объему государственных инвестиций в наноиндустрию Россия заняла второе место, общий объем инвестиций по данным Lux Research составил 1,05 млрд долларов США. Таким образом, по итогам года Россия опередила по этому показателю признанных лидеров инвестирования в нанотехнологии – Японию и Германию. Лидером по государственным инвестициям в наноиндустрию в настоящее время продолжают оставаться США (бюджет NNI – 1,8 млрд долларов США на 2013 г).

В этой связи создание в России в 2007 г. ГК «Роснанотех», а затем на ее базе ОАО «РОСНАНО», реализующего государственную программу по развитию наноиндустрии в стране, соответствует успешным мировым практикам. Растет влияние Портфельных компаний ОАО «РОСНАНО» на формирование рынка нанотехнологической продукции. В 2012 г. ими было обеспечено свыше 11 % всех поставок продукции, связанной с нанотехнологиями. При этом значительную часть выпуска Портфельных компаний составляют инновационные для отечественного рынка товары и услуги. Без производства нефтепродуктов выпуск товаров и услуг наноиндустрии в 2012 году составил в России 95,6 млрд. рублей, а доля Портфельных компаний – около 25 %.

По данным Росстата в 2012 году (табл. 1.5) продукцию наноиндустрии выпускали 384 предприятия и организации, в том числе 158 предприятий – субъекты малого предпринимательства (без микропредприятий с численностью занятых до 15 человек). Из общего числа предприятий и организаций, производящих нанотехнологическую продукцию, 112 – научные организации. С участием ОАО «РОСНАНО» созданы и осуществляли выпуск нанотехнологической продукции 62 предприятия, 322 компании – независимые производители [12].

Обследованными Росстатом предприятиями и организациями в 2012 году было поставлено потребителям нанотехнологической продукции на 210,7 млрд. рублей. Кроме того, ими выполнено и сдано заказчикам НИОКР, связанных с нанотехнологиями на 9,5 млрд. рублей.

География наноиндустрии достаточно широка. Выпуск товаров и услуг, связанных с нанотехнологиями, в 2012 г осуществляли предприятия и организации, расположенные в 54 регионах Российской Федерации. На рассматриваемый момент две трети всех предприятий и организаций наноиндустрии были сосредоточены в 10 субъектах федерации: в Татарстане – 68, Москве – 64, Санкт-Петербурге – 29, Новосибирской области – 20, Московской области – 16, Свердловской, Томской и Владимирской областях – по 12, Пермском крае и Калужской области – по 10 предприятий.

Таблица 1.5

Динамика выпуска продукции наноиндустрии РФ в 2010-2012 гг.

№	Данные в текущих ценах производителей, млрд. руб.	2010	2011	2012
1.	Отгружено товаров и услуг собственного производства, связанных с нанотехнологиями, в том числе:	117,9	154,8	210,7
2.	Предприятия, созданные при финансовом участии ОАО «РОСНАНО»	1,0	11,3	23,5
3.	Независимые производители	116,9	143,5	187,2
4.	Экспорт (из общего итога по строке 1)	45,8	67,0	66,5

С 2007 года ОАО «РОСНАНО» начато финансирование 100 проектов, включая 93 производственных проекта и 7 инвестиционных фондов нанотехнологий. Общий объем инвестиций в проекты с участием ОАО «РОСНАНО» составил более 263 млрд. рублей.

В 2012 году ОАО «РОСНАНО» было рассмотрено 114 заявок на реализацию проектов. 12 проектов с долей ОАО «РОСНАНО» в бюджете проектов в размере 51 154 млн рублей были одобрены к финансированию. Суммарный объем финансирования проектов в 2012 году составил 33,5 млрд рублей; объем финансирования проектов соинвесторами – 26,1 млрд рублей.

В 2012 году 62 предприятия, созданные при финансовом участии ОАО «РОСНАНО» в рамках 45 проектов, получили выручку от реализации нанотехнологической продукции в объеме 23,5 млрд рублей. Благодаря реализуемой ОАО «РОСНАНО» инвестиционной стратегии, в 2012 году выручка от реализации нанопродукции, выпускаемой Портфельными компаниями, увеличилась более чем в 2 раза (с 11,3 млрд руб. в 2011 г.).

Портфельные компании ОАО «РОСНАНО» преимущественно сосредоточены в отраслях, оказывающих существенное влияние на уровень научно-технического развития страны: в электронной промышленности, машиностроении, металлургии и химическом производстве.

Примеры запущенных в 2012 году производств.

В феврале 2012 г. в г. Карачев Брянской области состоялся запуск производства Портфельной компании ЗАО «МЕТАКЛЭЙ» – первого в России производства наносиликатов и полимерных нанокомпозитов с их применением. Продукция применяется в качестве добавок и наполнителей в нефтегазовой, кабельной, упаковочной и автомобильной промышленности, строительной отрасли. Новый завод на первом этапе будет выпускать 14 860 тонн полимерных нанокомпозитов в год. Ожидается, что после выхода предприятия на проектную мощность в 2014 году объем производства составит 25 000 тонн наносиликатов и 50 000 тонн полимерных нанокомпозитов в год, а объем выручки – более 5 млрд рублей.

Также в феврале 2012 г. ОАО «РОСНАНО» совместно с ОАО «Ситроникс» запустили в Зеленограде линию производства микросхем на основе технологии 90 нанометров. Конечными продуктами проекта станут чипы навигационных систем «Глонасс/GPS», промышленной электроники, а также чипы с расширенной функциональностью для биометрических паспортов и других персональных документов, банковских и социальных карт, sim-карт и меток радиочастотной идентификации. В перспективе до 25 % всех микросхем будет производиться по заказу сторонних разработчиков и затем ими же продаваться.

В марте 2012 г. Портфельная компания «РСТ-Инвент» запустила производство RFID-меток (Radio Frequency Identification – радиочастотная идентификация). На первом этапе компания приступила к выпуску меток-наклеек семейства iNano, куда входят BiblioTag, LogTag и DrugTag. Основными сферами применения новой продукции компании станут складская и транспортная логистика, розничная торговля, маркировка библиотечных и архивных фондов, управление цепочками поставок. Российское происхождение чипов также существенно упростит их применение в государственном секторе, включая силовые структуры. По прогнозам специалистов компании, разработка и запуск производства отечественных чипов нового поколения позволит «РСТ-Инвент» в течение ближайших 3–5 лет занять значительную долю на отечественном рынке RFID меток как за счет более высоких технических характеристик самих меток, так и в силу их более низкой стоимости на внутреннем рынке.

В мае 2012 г. Портфельная компания «Русский Кварц» ввела в эксплуатацию первую очередь фабрики сухого обогащения кварца мощностью 6 000 тонн в год, а также современную аналитическую лабораторию. Это первый этап проекта по созданию производства высокочистых кварцевых концентратов на базе Кыштымского горно-

обогачительного комбината. Продукция Портфельной компании используется в целом ряде высокотехнологических отраслей: из него получают прозрачное кварцевое стекло, которое является на сегодняшний день безальтернативным компонентом процесса производства монокристаллического кремния для микроэлектронной и солнечной индустрий. Из высокочистых кварцевых концентратов производят кварцевое стекло для светотехники (УФ-источники света, высокоинтенсивные источники света, галогенные источники), а также оптику специального назначения. Проект по техническому перевооружению производства рассчитан на три года и будет выполнен в два этапа. В результате предприятие сможет увеличить объемы производства более чем в шесть раз, до 10 000 тонн ВЧК в год, что позволит компании занять порядка 15 % мирового рынка. Текущий объем мирового потребления высокочистых кварцевых концентратов составляет порядка 60 000 тонн в год.

В июле 2012 г. ООО «НПП «НАНОЭЛЕКТРО» – Портфельная компания ОАО «РОСНАНО» и ОАО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара» (входит в состав ТК «ТВЭЛ») – запустила производство наноструктурных проводников – принципиально новых композиционных электротехнических изделий, совмещающих в себе высокую проводимость и прочность. В рамках реализации первого этапа проекта к 2014 году новое предприятие будет выпускать до 50 тонн суперпроводов в год. В дальнейшем планируется переход к крупносерийному промышленному производству, что позволит Портфельной компании занять до 15 % мирового рынка высокопрочных проводников. К классу суперпроводов относят провода, прочность которых сравнима с прочностью стали, а электропроводность составляет от 40 до 80 % от величины электропроводности чистой меди. Целевым сегментом рынка для проекта являются провода для специальных применений с повышенными требованиями к сочетанию этих двух параметров. Продукция проекта может быть использована в мощных импульсных магнитах для научного и промышленного применения, в контактных проводах для высокоскоростного железнодорожного транспорта, а также аэрокосмической отрасли и атомной энергетике. Согласно прогнозам аналитиков, российский рынок суперпроводов к 2015 году может превысить 33 млн. долларов США (58,3 тонн в натуральном выражении), что составит почти 5% мирового рынка.

В декабре 2012 г. Портфельная компания ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», созданная ОАО «РОСНАНО» и ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» при поддержке Администрации Новосибирской области и Сибирского отделения РАН, приступила к опытному выпуску подложек из наноструктурированной

керамики для электронной, радиотехнической и светодиодной промышленности. В рамках совместного проекта, помимо подложек, будет освоен выпуск продукции для оборонной и нефтегазовой промышленности, медицины, электроэнергетики. Керамические подложки являются базовым и одним из ключевых материалов при производстве устройств гибридной электроники, термоэлектрических модулей, полупроводниковых приборов, а также мощных светодиодов. По экспертным оценкам, объем мирового рынка современной керамики в 2015 году прогнозируется на уровне 73 млрд долларов США. Наиболее крупный по размеру сегмент – керамика для электроники, на долю потребления которой приходится более 18 % мирового рынка в денежном выражении. В настоящее время более чем две трети керамических подложек поставляется в Россию из-за рубежа. Выход «НЭВЗ-КЕРАМИКС» на проектную мощность позволит изменить эту ситуацию.

Выручка от реализации подложек из наноструктурированной керамики для электроники в 2015 году должна составить около 575 млн рублей в год.

1.1.3. Нанотехнологии в Республике Татарстан: проекты, перспективы, возможности

В 2011 году ОАО «РОСНАНО» инвестировало в реализацию программы создания нанотехнологических центров более 12 миллиардов рублей. Основная цель создания нанотехцентров – развитие институтов коммерциализации результатов научных исследований. Ключевая особенность создаваемых этих центров – концентрация в одном месте технологического оборудования и компетенций по инкубированию малых инновационных компаний (маркетинговой, управленческой и информационной поддержки).

Ранее Фонд инфраструктурных и образовательных программ ОАО «РОСНАНО» на конкурсной основе определил список нанотехцентров, которые будут созданы в России. В него вошли Москва, Санкт-Петербург, Казань, Ульяновск, Дубна, Зеленоград, Саранск, Ставрополь, Троицк, Новосибирск и Томск. При выборе места для создания центра нанотехнологий определяющим фактором было кластерное развитие региона. У каждого нанотехцентра имеется своя специализация. Так, к примеру, центр в Казани специализируется в области нефтехимии, фармацевтики, композитных материалов. Центр в Троицке работает в сфере лазерных технологий, конструкционных материалов, CVD-алмазов,

HVM-литографии; в Зеленограде – в области микро- и нанoeлектроники; в Дубне – в области ионно-трековые технологий, электронных компонентов и нанохарактеризации, биомедицинских нанотехнологий и конструкционных материалов; в Новосибирске и Томске – в области приборостроения, наномодифицированных материалов, нанoeлектроники.

Первый нанотехцентр был открыт в Казани 27 ноября 2012 года. В создание этого центра инвестировано порядка 3,8 миллиарда рублей, из которых средства ОАО «РОСНАНО» составили 1,8 миллиарда рублей, средства Республики Татарстан – 2,0 миллиарда рублей.

Этому событию предшествовало ряд мероприятий и совместных соглашений, одним из ключевых из которых является План совместных действий ГК «Роснанотех» и Республики Татарстан по стимулированию спроса на инновационную, в том числе нанотехнологическую продукцию, подписанный в августе 2010 года Президентом Республики Татарстан Р.Н. Миннихановым и заместителем генерального директора Государственной корпорации «Российская корпорация нанотехнологий». В ряду этих событий и Соглашение о сотрудничестве Республики Татарстан с ОАО «Роснано» и Фондом инфраструктурных и образовательных программ, подписанное в 2011 году.

В настоящий момент Инфраструктура центра расположена на двух площадках – в технопарке «Идея» и в технополисе «Химград». В наноцентре оборудован высокотехнологичный исследовательский комплекс, состоящий из нескольких лабораторий – в частности, рентгеновских методов исследований; масс-спектрометрии и спектрофотометрии; термоанализа; хроматографии; физических методов анализа; оптических методов анализа; электронной спектроскопии.

На сегодняшний день главными задачами Центра нанотехнологий РТ являются [13]:

1. Поддержка фундаментальных исследований в ВУЗах республики.
2. Обеспечение доступа к специализированному оборудованию для прикладных исследований.
3. Подготовка кадров для отрасли.
4. Организация производства нанотехнологической продукции.
5. Развитие инфраструктуры наноиндустрии.

В 2014 году Центр нанотехнологий РТ занимается реализацией следующих проектов:

1. Технология получения инновационных адгезивов с заданными свойствами.
2. Эксплуатация скважин при нефтедобыче.

3. Переработка природных битумов.

4. Технология производства древесно-полимерных композитов на основе ПВХ и наномодифицированной древесной муки.

5. Нанореагентная обработка нефтяных скважин.

6. Прибор для экспресс-анализа продуктов на основе измерения эффектов самосборки наноструктур в высыхающей капле жидкости.

7. Система экспресс-анализа на основе разрабатываемого прибора.

8. Разработка мини GTL установок.

9. Сольвентная переработка природных битумов.

В ближайшие годы должны быть кардинально увеличены объемы производства выпускаемой и востребованной продукции нанотехнологий и достигнуто насыщение соответствующих рынков. Планируемый суммарный объем производства всей российской nanoиндустрии – 900 млрд рублей к 2015 году.

«Татарстан – один из самых инновационных российских регионов, поэтому вполне закономерно, что первый наноцентр открылся именно здесь, – отмечает управляющий директор Фонда инфраструктурных и образовательных программ Евгений Евдокимов. – И услуги Центра, и его оборудование позволят серьезно сократить как финансовые, так и временные затраты, возникающие в процессе развития стартапов. Уверен, что казанский наноцентр станет стартовой площадкой для многих начинающих инноваторов». По словам генерального директора Центра нанотехнологий РТ Дмитрия Пашина, формат его работы является уникальным для России: «Разработчикам и предпринимателям здесь дается реальный шанс для того, чтобы реализовать идеи, капитализируя результаты своего труда. Известно, что в nanoиндустрии требуются очень большие средства на аналитическое и технологическое оборудование. К примеру, затраты на создание линии прототипирования полимерных материалов могут достигать до десятка миллионов долларов. Не все стартапы могут себе позволить приобрести такое оборудование. Сеть наноцентров РОСНАНО может предложить разработчикам все необходимое для создания и развития их технологического бизнеса».

В 2012 году постановлением Кабинета Министров Республики Татарстан от 09.07.2012 г. № 587 утвержден Перечень приоритетных видов инновационной, в том числе нанотехнологической продукции, рекомендуемой к приобретению в рамках государственного заказа, при реализации долгосрочных целевых программ, программ технического перевооружения, реализуемых субъектами естественных монополий и организациями, осуществляющими регулируемые виды деятельности,

при реализации программ энергосбережения и повышения энергоэффективности, при создании, ремонте и реконструкции объектов капитального строительства в рамках инвестиционных проектов, реализуемых с участием Республики Татарстан и муниципальных образований и в рамках реализации адресных инвестиционных программ Республики Татарстан. В данном перечне содержится 115 видов продукции, среди которых как возможных к использованию в энергетике и смежных отраслях, можно отнести следующие:

1. Антигололедные реагенты;
2. Вычислители расхода, количества и энергосодержания органических и неорганических веществ;
3. Изделия из поликарбоната с нанопокрывтием;
4. Изделия и конструкции с применением инновационных гальвано-химических покрытий;
5. Изделия микроэлектроники, изготовленные с применением технологии 3D TSV;
6. Композитные материалы, изделия и покрытия на их основе;
7. Композиции полиэтилена сильносшивающегося кабельного и трубного назначения;
8. Конструктивные теплоизоляционные SIP-панели;
9. Конструкционно-теплоизоляционные материалы (пустотно-поризованные керамические блоки);
10. Охлаждающие системы на основе термоэлектрических микроохлаждателей;
11. Пеностеклянные и аналогичные наноструктурированные теплоизоляционные материалы;
12. Планарные коллимирующие линзы, планарные световоды;
13. Полимерные трубы и фитинги (многослойные высокопрочные, сверхшироких диаметров, гофрированные, армированные);
14. Светодиодные светильники и системы освещения на их основе;
15. Системы внешнего армирования на основе углеродных лент;
16. Строительные герметики и мастики с применением нанокomпонентов;
17. Строительные смеси с применением нанокomпонентов;
18. Теплоизоляционные материалы с применением нанокomпонентов;
19. Теплоизоляционные стекла и покрытия стекол с наночастицами;
20. Термопластичные модификаторы;
21. Термоусаживающиеся муфты;
22. Термоэластопластов на основе нанонаполнителей;

23. Технологические нагреватели;
24. Устройства ГЛОНАСС;
25. Фильтрующие элементы на основе наноперфорационных мембран;
26. Фотопреобразователи, фотоприемные устройства;
27. Цементы низкой водопотребности;
28. Газотермическое напыление наноструктурированных покрытий;
29. Гидрогель для пожаротушения на основе сополимера акриловой кислоты и стирола;
30. Беспроводная автоматизированная система управления наружным освещением.

С учетом существующего в республике научного, производственного и кадрового потенциала, сложившегося благоприятного инвестиционного климата, в целях реализации Соглашения о сотрудничестве Республики Татарстан с ОАО «РОСНАНО» и Фондом инфраструктурных и образовательных программ в сфере нанотехнологий и nanoиндустрии от 11 ноября 2011 года Постановлением Кабинета Министров Республики Татарстан от 09.04.2013 г. № 241 утверждена долгосрочная целевая программа «Развитие nanoиндустрии в Республике Татарстан на 2013–2016 годы».

В соответствии с паспортом данной Программы индикаторами оценки результатов ее реализации является:

1. Доведение количества проектов в сфере нанотехнологий, получивших финансовую поддержку из средств бюджета Республики Татарстан и внебюджетных источников, к 2016 году до 39;
2. Увеличение объема финансирования проектов, получивших поддержку из средств бюджета Республики Татарстан и внебюджетных источников, к 2016 году до 600 млн рублей;
3. Доведение количества проектов, одобренных к софинансированию с ОАО «РОСНАНО» и венчурными фондами ОАО «РОСНАНО», к 2016 году до 4;
4. Увеличение объема инвестиций в проекты, получившие поддержку ОАО «РОСНАНО» и венчурных фондов ОАО «РОСНАНО», к 2016 году до 3 млрд рублей;
5. Создание на территории Республики Татарстан 9 новых предприятий в сфере nanoиндустрии;
6. Создание 5 объектов инновационной инфраструктуры в сфере nanoиндустрии, в том числе с участием Фонда инфраструктурных и образовательных программ;
7. Подготовка 910 специалистов в сфере nanoиндустрии;
8. Разработка совместно с Фондом инфраструктурных и образовательных программ 11 образовательных программ.

Показателями эффективности Программы является достижение объема потребления инновационной, в том числе нанотехнологической, продукции к 2016 году до 17 млрд рублей в год; достижение объема производства инновационной, в том числе нанотехнологической продукции, к 2016 году до 50 млрд. рублей в год.

На настоящий момент в Реестре предприятий и организации производителей товаров и услуг, относящихся к продукции nanoиндустрии согласно Распоряжению Правительства Российской Федерации от 7 июля 2011 года №1192-Р, на сайте ОАО «Роснано» (<http://www.rusnano.com/infrastructure/catalogue>) отражены следующие предприятия, расположенные на территории Республики Татарстан (табл. 1.6)

Таблица 1.6

**Предприятия, выпускающие продукцию nanoиндустрии,
расположенные на территории Республики Татарстан**

Организация	ОКВЭД	Веб-сайт
ОАО «КазХимНИИ»	73.10	www.kazhimnii.ru
ООО «Данафлекс-НАНО»	25.22	http://www.danaflex.info
ОАО «КИФ»	73.10	
ОАО «АЛНАС»	29.12.2	www.alnas.ru
ФГБУ «ФЦТРБ-ВНИВИ»	73.10	fguvnivi.narod.ru
ФКП «ГосНИИХП»	73.10	
Группа Компаний «Магнолия»	27.53	www.magnol.ru
ЗАО «ФЕРРИ ВАТТ»	29.12.3	www.magnetron.ru
ООО «НУР-ТЕХ»	34.30	www.nur-tech.ru
ООО «ЛЕДЕЛ»	52.4	www.ledel.ru
ООО «КОМПАНИЯ МЕТАЛИНО»	21.2	www.metalino.ru
ООО «НПП «Наномед»	73.10	
ООО «Нанохимтех»	73.10	www.nct-kstu.ru
ООО «Кожевник»	73.1	
ООО «Меховщик»	73.1	

**2. Организационные финансово-экономические аспекты
развития нанотехнологий**

Все развитые страны имеют государственные целевые программы поддержки различных сфер деятельности в области «нано»: образовательной, научно-технической, организационно-производственной и социально-экономической. Например, в США ассигнования в программу

«Национальная нанотехнологическая инициатива», которая была принята в США в 2000 г., увеличиваются каждый год (рис. 1.3).

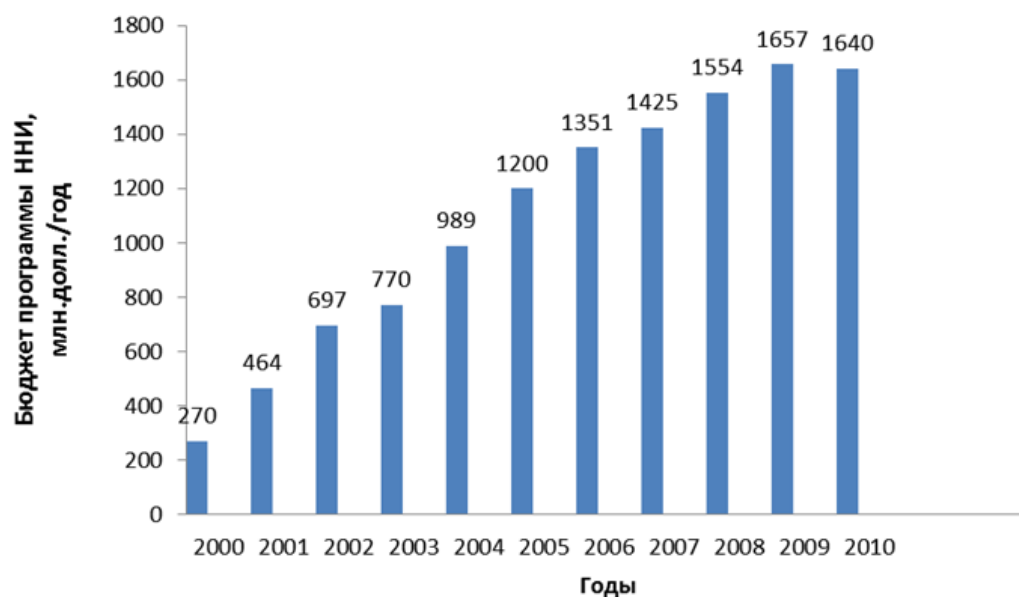


Рис. 1.3. Динамика роста ассигнований на федеральную программу США «Национальная нанотехнологическая инициатива»

Это совершенно обосновано, ведь нанотехнологический бум последних лет привел к взрывному росту числа публикаций в специализированных журналах и патентов в области нанотехники и нанотехнологий (рис. 1.4). Отметим, что количество патентов на рис. 1.4 отложено по ординате в логарифмической шкале, а по оси абсцисс – в обычной. Линейный характер зависимостей в такой полулогарифмической шкале означает экспоненциальный рост активности, что характерно и для других показателей развития нанотехнологии.

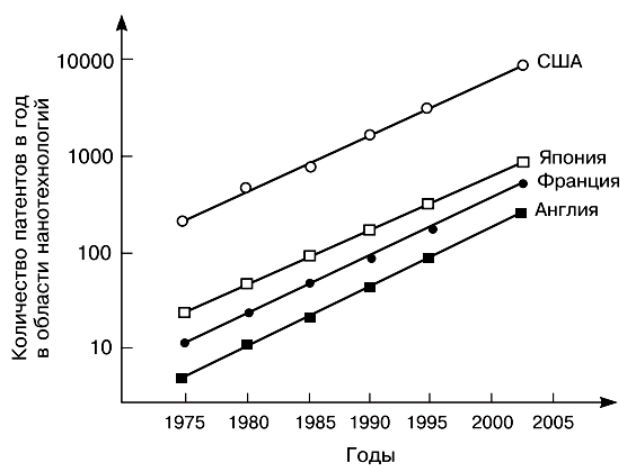


Рис. 1.4. Динамика роста числа патентов в области нанотехники и нанотехнологий для некоторых стран

Из рис. 1.5 и 1.6 видно, что темпы роста объектов рынка различной продукции тем выше, чем меньше размер компонентов изделия. В этой связи передовые страны в течение последних десятилетий планомерно перестраивают экономику на инновационные рельсы, где успех определяют фундаментальные знания и высокие технологии. А крупнотоннажные, экологически вредные отрасли производства, не требующие высокой квалификации персонала (топливно-сырьевой комплекс, химическое производство, сельское хозяйство и т.п.) выводят за пределы своих территорий. Вес отдельных сегментов рынка нанопродукции по состоянию на начало XXI в. показан на рис. 1.7.

В нашей стране с опозданием на десятилетие также стали приниматься энергичные меры по развитию НТ. В 2007 г. Президент России озвучил соответствующий стратегический план. Министерство образования и науки РФ, Российская академия наук приняли несколько целевых программ. Для ускоренного продвижения инновационных разработок в производство и жизнь в 2007 г. была создана Российская государственная корпорация нанотехнологий, сформирована Национальная нанотехнологическая сеть, состоящая из нескольких десятков специально оборудованных наноцентров. Работу ННС координирует Государственный научный центр «Курчатовский институт». Выделенное суммарное финансирование на развитие НТ приближается к бюджету программы «Национальная нанотехнологическая инициатива» США, и это при том, что общее количество средств, выделяемых на поддержку науки в РФ, приблизительно в 20 раз меньше, чем в США.

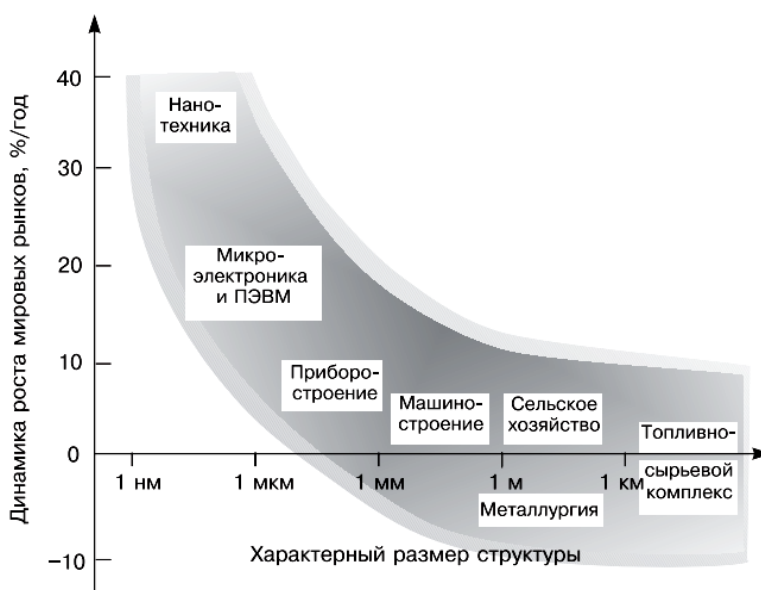


Рис. 1.5. Динамика роста рынков сбыта в зависимости от характерных размеров отдельных элементов структуры изделия

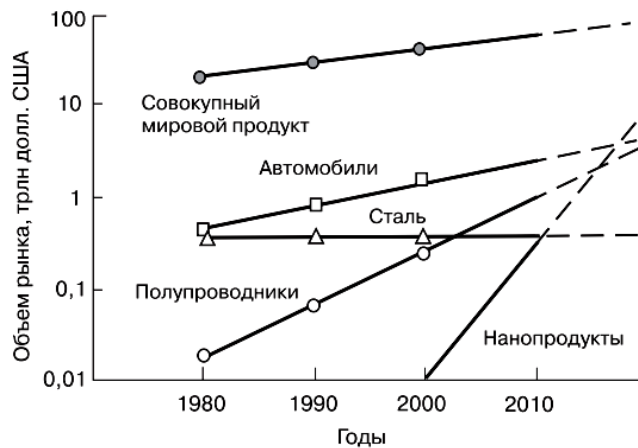


Рис. 1.6. Динамика мировых рынков для различных отраслей и мировой экономики в целом

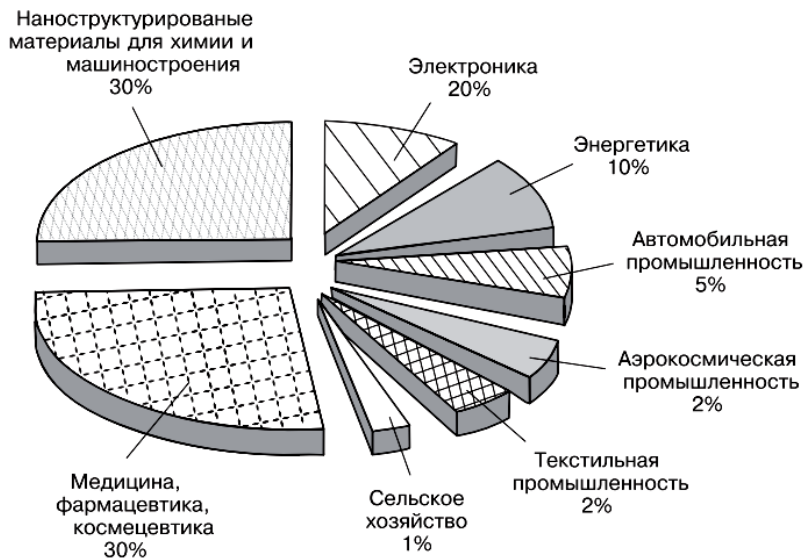


Рис. 1.7. Примерное распределение рынка нанопродукции между отдельными отраслями в настоящее время

В конце 2008 года директор Института экономических стратегий РАН Б.Н. Кузык выступил на научной сессии Общего собрания РАН, где обнародовал прогноз научно-технического развития России до 2030 года. Прогноз основан на анализе российского научно-технического комплекса в качественно новых условиях, в которых находится страна. Анализ показал что, несмотря на пятикратное снижение ежегодных расходов на научные исследования, произошедшие за последние 18 лет, в результате которого они составляют сейчас 1/7 от расходов Японии и 1/17 от расходов США, в России имеются научные заделы мирового уровня. Они сосредоточены как собственно в нанотехнологиях, так и в их приложениях в таких отраслях, как биотехнологии, информационно-коммуникационные технологии, материаловедении, ядерная энергетика,

аэрокосмические разработки. Это позволяет рассчитывать, что при наличии политической воли, организационной поддержки и разумного инвестирования в эти отрасли, Россия может сократить технологическое отставание от развитых стран, которые уже готовятся к смене пятого технологического уклада на шестой. Мы же сегодня находимся на уровне третьего-первого технологических укладов и лишь в отдельных случаях (в оборонно-промышленном комплексе) на уровне пятого.

Пока же львиная доля мер по преодолению экономического кризиса направлена на поддержку одряхлевшей экономики 20–30-летней давности, базирующейся на добыче и неглубокой первичной переработке сырья, а не на стимулировании новой инновационной экономики, основанной на знаниях и высоких технологиях. Следует так же учесть, что переживаемый в наше время финансово-экономический кризис (системный, а не технический), является следствием кризиса духовности общества потребления, видимый прогресс которого в значительной мере обеспечивался финансовыми спекуляциями и пирамидами и сопровождался еще большим увеличением разницы в уровне и качестве жизни развитых стран и стран третьего мира. Инерционный сценарий развития, наблюдаемый сейчас в России, не смотря на все предпринимаемые усилия выйти из него, только обострит наши проблемы в будущем.

До начала кризиса предполагалось разработать и утвердить в 2009 году стратегический план инновационного развития России на ближайшие 25–30 лет, принять пакет соответствующих законов и несколько целевых программ на период до 2020 года, нацеленных на развитие нано-, био- и информационно-коммуникационных технологий и создание новых материалов. Заметим, что платформообразующими для всех этих отраслей могут служить новые концептуальные подходы, составляющие диалогическую основу НТ. Без этого у России нет перспектив на достойное будущее, и не будет даже возможности вести конкурентную борьбу за место хотя бы в первой двадцатке развитых стран мира.

В соревновании с экономически развитыми странами нельзя ставить нереальные задачи «догнать и перегнать» их по всем направлениям развития НТ. Целесообразно отобрать и поддерживать несколько ключевых направлений, в которых мы можем создавать конкурентную на мировом рынке продукцию, а по остальным придерживаться стратегии *«безопасного отставания»*. Такая концепция помогает существенно экономить на венчурном инвестировании, исследованиях и разработках, она была опробована и оправдала себя во времена гонки вооружений. Она помогла СССР сохранять паритет в военной сфере при гораздо меньших затратах, чем на Западе.

Литература

1. Ахметова И.Г., Алтынбаева Э.Р., Юдина Н.А., Современные проблемы энергетики / Казань: Изд-во КГЭУ. – 2012. – 122 с.
2. Мухаметова Л.Р., Ахметова И.Г., Зацаринная Ю.Н. Дорожные карты в энергетике // Вестник КНИТУ. – 2014. – Т. 17. – № 3. С.81–84.
3. Петрушенко Ю.Я., Марченко Г.Н., Юдина Н.А., Ахметова И.Г. Водородная энергетика как альтернатива углеводородному и иным энергообогатенным видам сырья // Энергетика Татарстана. – 2007. – № 4. – С. 49–61.
4. Марченко Г.Н., Юдина Н.А., Ахметова И.Г. Наступление на водород // Энергетика Татарстана. – 2010. – № 4. – С. 50–56.
5. 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. *Solid State Ionics*, 2005. 176:1319–1326.
6. 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.
7. Girishkumar G., Rettker 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.
8. Lin Q., Harb J.N. Implementation of a Thick-Film Composite Li-Ion Microcathode using Carbon Nanotubes as the Conductive Filler. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 151/ A1115.
9. 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.
10. Ахметова И.Г., Марченко Г.Н. Миндубаева Л.М., Моисеева М.А. Исследование эффективности применения гранулированного хитозана в комплексной технологии водоподготовки ТЭС // Электрические станции. – 2006. – № 4. – С. 33–37.
11. Ахметова И.Г., Миндубаева Л.М. Исследование некоторых условий, обеспечивающих высокую сорбционную активность хитозана в процессах водоподготовки на тепловых электростанциях // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2005. – № 7–8. – С. 76–79.
12. <http://www.rusnano.com/>
13. <http://nanort.ru/>

2. ПРИРОДА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. НАНОТРИБОЛОГИЯ

2.1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ СПЕЦИФИКИ ПРИРОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

О.С. СИРОТКИН

2.1.1. Проблемы и перспективы изучения и применения наноструктурированных систем

Несмотря на резко возросший поток информации (включая и исключительный рост числа научных публикаций) по наноматериалам и нанотехнологиям до сих пор существует первоочередная проблема по объективной оценке природы наноэффекта и уровня структурной организации вещества, обеспечивающего это уникальное явление [1–32].

Целью настоящей главы является попытка оценки фундаментальных основ специфики природы и свойств наноструктурного уровня организации вещества, определяющего причины и возможности развития технологий для получения качественно новых материалов без изменения их химического элементного состава. Это позволит, в частности, снизить температуры переработки материалов в изделия. Соответственно, данные технологии являются более энергосберегающими или энергоэффективными и включают возможность создания принципиально новых технологий прямого превращения химической энергии – в ее электрическую разновидность и другие качественно новые «высокие технологии» [14–26].

Перспективы применения наноструктурированных систем

Современный всплеск интереса к наноструктурированным материальным системам или нанообъектам в виде веществ, фаз, материалов и наноконструкций или наноустройств на их основе, связан, прежде всего, с перспективной возможностью придания материалам и системам комплекса новых химических, физических и механических свойств при сохранении их химического состава. В качестве яркого примера влияния химической структуры на свойства материала (при сохранении атомного состава вещества) можно привести широкий диапазон изменения физико-химических свойств гомоядерных соединений углерода в виде алмаза, графита, графена, фуллерена, карбена, или карбина

и т.д. (диэлектрик – проводник – полупроводник; твердое и пластичное вещество и т.д.). Еще большего эффекта можно достичь путем варьирования наноструктуры вещества, так как в этом случае придание новых свойств материалам достигается уже за счет управления особым уровнем его организации – наноструктурным, характеризуемым промежуточным физико-химическим состоянием вещества. В этом случае ввиду наноразмерной величины частицы вещества, она, по мнению автора данного раздела, находится в метастабильном состоянии. Очевидно, что в данном состоянии вещество находится в «кентавроподобном» состоянии, промежуточном между чисто физическим (атомарным) и химическим (молекулярным и немоллекулярным) его разновидностями [4–9, 25, 26, 41–45]. Ниже мы более подробно рассмотрим особенности специфики природы наноструктурированного состояния вещества.

Область науки и техники, связанная с изучением наноструктурированных материальных систем или нанообъектов в виде веществ, фаз, материалов, наноустройств и нанотехнологий их получения и применения, появилась сравнительно недавно [18, 19, 27, 28–40].

2001 год считается переломным этапом в оценке роли нанотехнологий в развитии науки и техники. Они стали неотъемлемой частью жизни человечества. Это подтверждается двумя знаковыми событиями: влиятельный научный журнал *Science* назвал нанотехнологии «прорывом года», а влиятельный бизнес-журнал *Forbes* – «новой многообещающей идеей». Ныне по отношению к нанотехнологиям периодически употребляют выражение «новая промышленная революция» [31].

Однако до настоящего времени, к сожалению, не до конца получен ответ на главный вопрос этого раздела науки и технологии: в чем же заключается основная причина уникальности свойств наноструктурированного состояния вещества и наносистем на его основе в нормальных условиях Земли, в отличие от веществ, характеризуемых другими уровнями структурной организации материи? Любому грамотному человеку понятно, что без ответа на этот вопрос говорить о наличии сегодня строгой фундаментальной научной основы у этой отрасли науки пока не имеет никакого смысла. Это относится также и к отсутствию в этом случае возможности системного проектирования структуры синтетических (не существующих в природе) наносистем нового поколения, зрячего управления нанотехнологиями и достижения качественного скачка в росте их экономической эффективности.

В 2003–2011 годах у автора настоящей главы в рамках развития парадигмы многоуровневой организации материи, вещества и материальных тел в целом впервые появилась возможность определить

положение нановещества и его производных (наноматериал и т.д.) в рамках единой материалистической системы мироздания [1, 2, 25, 26]. Рассмотрим этот вопрос ниже.

Однако исторически именно коллоидная химия (ультрадисперсные системы) и явилась основоположницей нанотехнологического направления развития науки и технологии, так как именно эта наука давным-давно вскрыла специфику коллоидно-дисперсных систем, характеризуемых как раз наномасштабным размером частиц (1–100 нм), которые имеют самую высокую удельную поверхность при 1 нм ($6 \cdot 10^7 \text{ см}^2$) [23, 26, 45]. В СССР на этой базе было создано новое научное направление «Ультрадисперсные системы» [23]. Причем ниже этой размерной величины наноструктурированное коллоидно-дисперсное состояние вещества, в виде гетерогенной системы, состоящей из индивидуальных наночастиц, со свойствами отдельной термодинамической фазы (дисперсная фаза) переходит в гомогенную систему (истинный раствор), в которой межфазная поверхность исчезает. При этом были отмечены и аномальные свойства этих ультрадисперсных систем по сравнению с микрогетерогенными системами, характеризующимися более крупными по размеру частицами вещества (в среднем от 100 до 10000 нм). Это повышенная реакционная и сорбционная способность наночастиц, минимальное влияние на них гравитационных сил, то есть они практически не осаждаются со временем и т.д. Фактически, данное научное направление является современной попыткой усиления практического применения достижений коллоидной химии с введением системы таких новых терминов как «наноматериал», «нанотехнология» и т.д.

Практическую значимость развития технологий получения наноматериалов можно проиллюстрировать следующими данными. Например, прогноз развития рынка наноматериалов только в США к 2015 году составит суммарно порядка 1150 млрд долларов с соответствующим распределением по различным отраслям. При этом по оценкам американских экспертов потребность мировой промышленности в специалистах по нанотехнологии к 2015 году составит 2 млн человек в различных областях промышленности, науки и техники, включая энергетику.

Приведем примеры некоторых перспективных направлений практического использования наноматериалов в энергетике и промышленности в целом. Это технологии прямого получения электрической энергии из химической, опирающиеся на использование в качестве

высокотемпературного топливного элемента наноструктурированного твердого оксидного электролита. Они позволяют осуществлять прямое одностадийное превращение химической энергии в электрическую ее разновидность, что не присуще традиционной многостадийной технологии, опирающейся на горение углеводородов. Разрабатываются электрохимические генераторы для обеспечения индивидуальных домов электрической и тепловой энергией. Показано, что применение наноструктурированного материала на основе меди для электрических контактов обеспечивает ликвидацию в их составе серебра, повышению ресурса из работы в 1,5–2,0 раза и экономический эффект более 20 млн руб. в год. Представлены варианты комплексного решения проблем водородной энергетики с использованием наноструктурированных материалов.

Перечислим основные современные направления применения наноматериалов в энергетике, приведенные в работе [25]: электроэнергетика: наноструктурные контактные провода, микропровода, нанокомпозиты, суперконденсаторы; наноматериалы в топливно-энергетическом комплексе: топливные элементы с углеродными нанотрубками, нанодобавки в топливо, смазочные изделия; наночастицы и мембраны; функциональные материалы в атомной энергетике: радиационно-стойкие наноструктурированные материалы, наножидкость на основе углеродных нанотрубок в качестве теплоносителя, фильтро-элементы из многослойной керамики, сорбционные материалы; возобновляемые источники энергии и энергосбережение: наноматериалы для хранения водорода на основе углеродных нанотрубок и графена, топливные элементы для электрохимического генератора тока, солнечные батареи.

Основные направления развития наноэнергетики. Моделирование процессов переноса заряда, энергии и вещества в наноструктурированных системах. Изучение процессов энергонакопления и энергопереноса в неорганических материалах с нанослоевой и кластерной структурой. Фотопреобразователи на основе пленочных и кластерных композиций. Наноэлектрохимия. Микромеханические источники энергии и движения. Механизмы переноса энергии в биоструктурах. Системы сопряженных ионно-водородных связей. Биоэнергетика. Фоторецепция. Биофоторецепция. Фотосинтезирующие мембраны. Механизмы фотосинтеза. Транспортные процессы в биосистемах. Классификация транспортных АТФ-аз и механизмы их работы. Механохимические процессы переноса вещества на клеточном и тканевом уровнях. Биотехнические системы рекуперации энергии и движения.

В настоящее время наиболее перспективными для электронной аппаратуры являются микромощные картриджные водородно-воздушные источники тока, совместимые с кремниевыми микрочипами. Это касается, прежде всего, военной и космической техники, медицины и биологии, транспортной и промышленной электроники, мобильных устройств.

Энергетика открывает новые перспективы своего развития в результате появления оригинальных значимых разработок функциональных материалов для всех типов двигателей, топливных элементов и транспортных средств. Наряду с информационными и биотехнологиями, нанотехнологии являются фундаментом научно-технической революции в XXI веке, одним из наиболее перспективных и востребованных направлений науки, технологий и промышленности во всех странах мира.

Основные проблемы и терминология

Отметим, что ввиду той же новизны этого научного направления необходимо выделить ряд следующих основных проблем в его развитии.

1. Терминологические проблемы, заключающиеся в отсутствии общепринятой и корректной терминологии в области наноматериалов и технологий их получения. При этом часто исследователями такие ключевые понятия данного раздела науки как «наноструктура», «наноматериал», «нанотехнология», «наноструктура» и так далее трактуются по-разному. А это приводит в итоге к недопониманию друг друга исследователями разных научных школ. Например, в одной и той же монографии [32] после попытки создания «всестороннего» определения нанотехнологий как «применение научных знаний для измерения, производства, моделирования, манипулирования отдельных или входящих в целое материалов и компонентов в пределах наношкалы» автор пытается обосновать корректность отнесения к ним и атомной сборки. При этом он пытается оторвать нанотехнологии от химии на основании того, что якобы в первой, в отличие от химии, делается акцент на контроль манипуляций в производстве наноматериалов [31]. Такой подход в мировой и отечественной науке в соответствии с редукционизмом физики по отношению к химии, биологии и т.д. достаточно традиционен [1–2], но при этом очевидно субъективен и бесперспективен. Это связано с тем, что он искажает современный взгляд на понимание разницы в состоянии веществ разных уровней структурной организации (или состоянии различных типов веществ) и на строение материи в целом,

затрудняя в итоге развитие нанотехнологий [1, 25]. В ответ химики тоже открывают новые, но нежизненноспособные науки, типа нанохимии [20]. А ведь уже давно в рамках «Атомно-молекулярного учения» о строении вещества, принятого в 1860 г. в Карлсруэ (Германия), атомарный (физический) и молекулярный (химический) его уровни стали рассматривать как отдельные унитарные материальные системы. И поэтому ответ на вопрос о специфике нанотехнологий следует начинать искать именно с уточнения нижней границы nanoшкалы, определяющей переход от размеров химических (в виде гомо- и гетероядерных молекулярных и немолекулярных соединений) к атомарным – физическим веществам. То есть нижняя граница nanoшкалы должна начинаться где-то в районе 1 нм. А точнее, в верхней части переходной области (атом – химическое вещество), характеризуемой интервалом размеров от самых крупных атомов (диаметр цезия и рубидия составляет около 0,5 нм) до размеров их химических соединений (химических веществ), подпадающих под термин – коллоидно-дисперсные системы ($10^{-9} \leq d \leq 10^{-7}$ м). Так как, именно последние характеризуются появлением фазы и наличием межфазных границ с высокой удельной поверхностью. Естественно, что в зависимости от химического состава, определяющего размер элементов, и типа химической связи, формирование и появление нанофазы, характеризуемой значительной поверхностью и межфазными границами, а также наноэффектом ее свойств в веществах и материалах на основе разных химических соединений будет начинаться в различных областях диапазона nanoшкалы. Например, ввиду большего размера химических элементов, образующих металлы, и большей делокализацией электронов в преимущественно металлических связях появление нанофазы следует ожидать в более широком интервале nanoшкалы, включая возможность проявления наноэффекта у частиц с большим размером фазы, чем у ковалентных высокомолекулярных соединений.

Согласно «Концепции развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий на период до 2010 года» нанотехнология определялась как совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба. Нанопродукция – это материалы, товары, существенным элементом качества и потребительских свойств которых являются процессы взаимодействия частицами на уровне

10^{-9} м. Уникальные свойства этой продукции обусловлены именно тем, что их молекулярная структура подверглась обработке на наноуровне [27].

Приведем некоторые наиболее важные базовые определения, используемые автором в настоящей главе этой работы для раскрытия специфики данного научного направления [25, 26, 41–44]. Общая же классификация и иерархия усложнения наносистем, как основного объекта исследования в данном научном направлении, будет рассмотрена нами ниже в разделе 2.2.

Нановещество (наночастица, нанофаза) – это вид материальной системы, характеризуемой размерно-массовыми характеристиками вещества с наноинтервалом размера его частиц (фаз), находящихся в метастабильном физико-химическом состоянии в нормальных условиях Земли, промежуточном между физическим – атомарным – и индивидуальным химическим его разновидностями.

Наноэлемент – это нановещество или нанофаза, характеризующееся (вследствие метастабильного состояния) комплексом специфических свойств (высокая реакционная способность и т.д.), обеспечивающих возможность его использования в качестве базового элемента в получении наноструктурированных систем. Это могут быть нанопорошки, нановолокна, нанопленки, нанотрубки и т.д.

Под наноструктурой сегодня будем понимать многоядерную физико-химическую систему (фазу) размером порядка 1–100 (1000) нм или $10^{-9} \leq d \leq 10^{-7}$ (10^{-6}) м, в которой число элементов внутри этой фазы (100 % химически связанных) становится соизмеримым с числом элементов, находящихся на поверхности. То есть частично свободных от химической связи, в пределе стремясь к превращению в индивидуальный атом – физическое вещество.

Наноматериал (ультрадисперсный материал, наноструктурный материал), по определению «Роснано» – это разновидность продукции в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Наноматериаловедение – раздел общего материаловедения, исследующий влияние специфики состава и типа связи элементов (нанофаз) наноструктурного уровня организации материалов на их свойства и области применения.

Под наноэффектом предлагается понимать результат существования в природе или конструирования структуры вещества или материала в определенном нанометровом диапазоне составляющих его частиц (элементов), обеспечивающем количественный скачок или качественно новый результат в его свойствах при неизменности его химического состава.

Например, разница в интервале изменения прочности и пластичности металлов (по А.М. Глезеру) определяется, прежде всего, не их составом, а различием размера зерен (фаз) – крупно- и нанозернистой структурой (рис. 2.1.1). Этот вывод подтверждается и разницей в твердости исходного сплава «железо-хром-никель-алюминий» и сплава со структурой наномартенсита (рис. 2.1.2). Разница в некоторых механических свойствах крупнозернистого и наноструктурного материала крепежа (гайка и болт) на основе сплава титана BT1-0 достигает 50 и более процентов, подтверждая перспективность использования последнего.

Тоже самое можно сказать и о разнице в реакционной способности, температурах плавления, плотности и других свойствах обычных и наноструктурированных веществ и материалов. В ряде случаев эти свойства на порядок превышают свойства традиционных материалов и приближаются к их теоретическому максимуму [14–20]. Особо следует подчеркнуть, что наноэффект максимально экономически эффективен на практике в случае образования наноструктур при сохранении химического элементного состава материала. Примером, демонстрирующим определяющее влияние структуры на свойства материала при сохранении элементного состава, являются различные модификации гомоядерных углерода (карбин или карбен, графит – графен, фуллерен, алмаз) или железа [2, 3]. Причем именно этот наноэффект и определяет специфику, эффективность (включая и энергетическую) и перспективность нанотехнологий.

Нанотехнология – это совокупность и последовательность методов, операций и технологических параметров процесса (давление, температура и т.д.), определяющих возможность получения исходных наноструктурированных веществ (элементов), их модификации (легирования) и далее переработки в наноматериал или наноустройство (наноконструкцию).



Рис. 2.1.1. Разница в интервале изменения механических свойств металлов (по А.М. Глезеру) с крупно- и нанозернистой структурой



Рис. 2.1.2. Разница в твердости исходного сплава железо-хром-никель-алюминий и со структурой наномартенсита

Наноиндустрия – интегрированный комплекс научных, образовательных, финансовых и производственных организаций, осуществляющих целенаправленную деятельность по созданию интеллектуальной и промышленной конкурентноспособной продукции, относящейся к сфере нанотехнологий [22–28].

Общий же вид системы основных понятий, раскрывающих специфику объекта и предмета исследования наноматериаловедения как раздела общего материаловедения, можно раскрыть через первую базисную инновацию понятий общего материаловедения (рис. 2.1.3) [24, 44]. При этом просто необходимо понятия «материал», «элемент», «структура» и «технология» заменить на понятия с приставкой «нано», типа «наноматериал» и т.д. (см. выше). А далее эта базисная инновация позволит не только системно раскрыть специфику предмета

наноматериаловедения, но и показать основы системной классификации наноматериалов по различным признакам (происхождению, структуре, свойствам и т.д.), а также уровни возможного управления наноструктурой на различных этапах получения наноматериала, нанои изделия или наноконструкции и наносистемы в целом.

2. Размерные проблемы, заключающиеся в неопределенности определения «истинного» интервала размеров частиц наноструктурного уровня организации вещества (1–100 нм, менее 100 или 1000 нм, около 1 нм и т.д.). Особенно в плане включения в этот интервал частиц менее 1 нм, так как в нем начинают преобладать размеры индивидуальных атомов, а не химических веществ и коллоидно-дисперсных систем;

Существующие мнения об интервале размеров частиц, для которых якобы присущ наноэффект, разнятся. Первый – от 1–100 нм, принятый в американской литературе [15–18], второй – от 0,1–100 нм [16], а у большинства этот диапазон достаточно произволен: около 1 нм [15], менее 100 нм [14] или 10 нм [20] хотя бы в одном измерении и т.д. А подчас в одной и той же работе приводится сразу несколько интервалов: 1–100 нм, 1–10 нм и менее 1 нм [19]. Или, несмотря на указание интервала 1–100 нм, к нанотехнологиям вдруг относят набор методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами [18]. А ведь даже самый крупный атом не попадает в этот наноинтервал, а по своей физической природе имеет качественно другую структуру и свойства по сравнению со структурой реальных наночастиц, являющихся по своей природе многоядерными (многоостовными) химическими веществами, структурная организация и свойства которых определяются, прежде всего, типом химической связи между этими элементами. Например, размер даже самых крупных атомов (цезия и рубидия) составляет около 0,5 нм, то есть не попадает даже в нижний общепризнанный нанометровый интервал (1–100 нм).

А это свидетельствует о недостаточной проработке этого фундаментального вопроса, ответ на который, несомненно, должен позволить вскрыть природу наноэффекта в различных веществах и материалах и указать способы управления им.

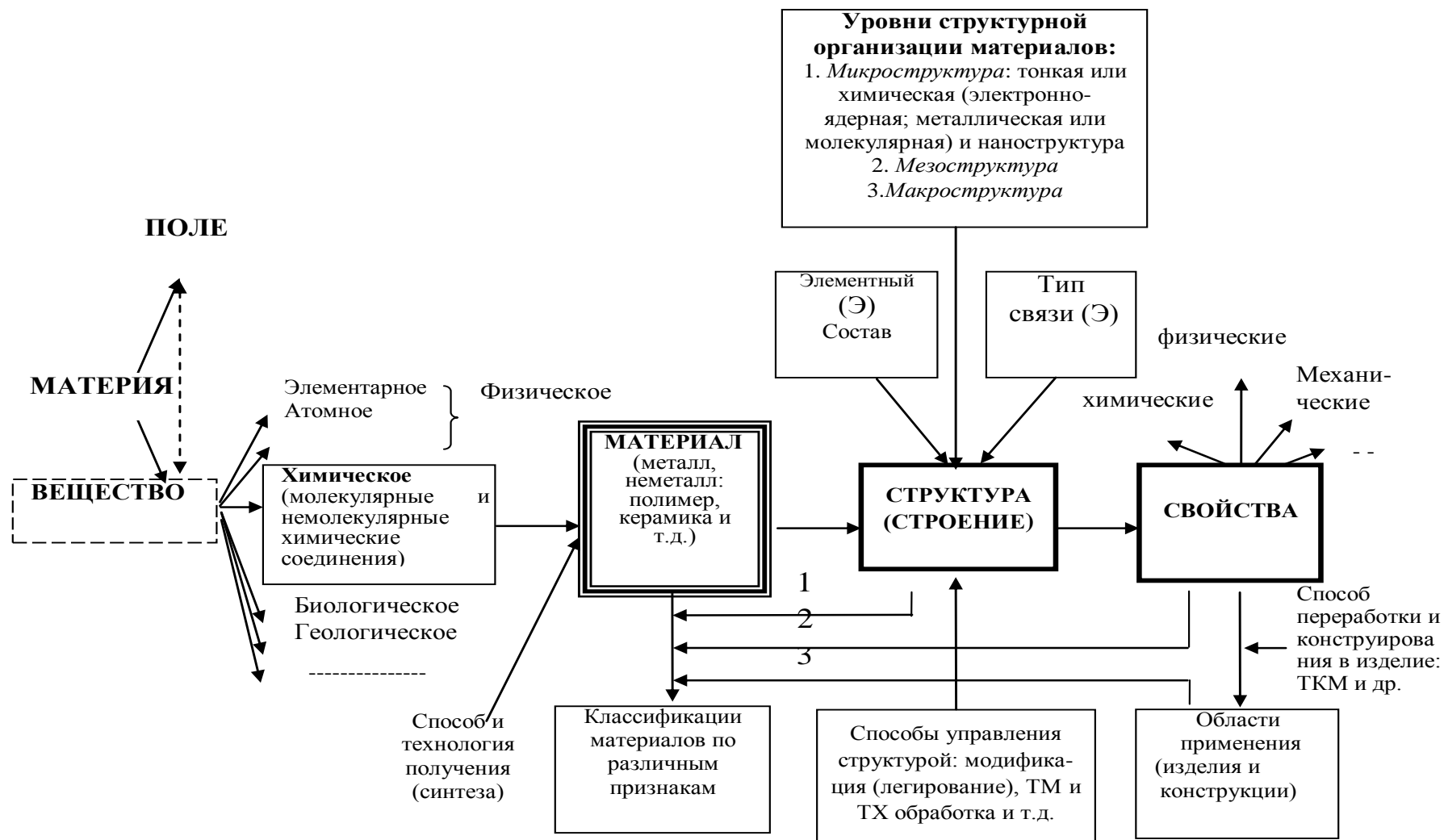


Рис. 2.1.3. Инновационная система базовых (основных и производных) понятий материаловедения (раскрывающая место наноуровня в общей характеристике структуры материала, специфику предмета материаловедения и единство подхода в характеристике металлов и неметаллов) [24, 25, 44]

3. Проблема объективной оценки экономической и энергетической эффективности широкомасштабного внедрения нанотехнологий ввиду традиционной переоценки возможностей нанотехнологий, особенно в плане провозглашения преимуществ перехода от технологий «сверху – вниз» к технологиям «снизу – вверх» [25, 26].

Хотелось бы выразить сомнение по поводу экономической, энергетической и технологической эффективности провозглашаемых сегодня многими сторонниками развития нанотехнологий преимуществ перехода от технологий «сверху – вниз» к технологиям «снизу – вверх». Эти «многие» почему-то забыли (а может и не поняли?), что технологии «сверху – вниз» – это более естественный путь, так как макро-, мезо- и даже химические микроуровни строения вещества реально более распространены, устойчивы и доступны в нормальных условиях. Наночастицы же, получаемые в основном искусственно, в силу причин, которые мы попытаемся рассмотреть ниже, являются более реакционноспособными, чем даже некоторые отдельные молекулы меньших размеров. Что же касается индивидуальных атомов (помимо их «непопадания» в наноуровневый диапазон и т.д.), то не следует забывать, что перспективы скорейшего перехода к технологиям «снизу – вверх» при атомарной сборке материалов крайне преувеличены ввиду отсутствия этих атомарных веществ в виде индивидуальных частиц в нормальных условиях Земли [1]. За исключением инертных одноатомных благородных газов подгруппы гелия в периодической системе атомов Д.И. Менделеева. А их выделение в виде индивидуальных атомов (для дальнейшего использования в этих технологиях) из реальных химических веществ (где они в результате химического связывания превращены в атомные остовы, объединенные обобществленными электронами) технологически не так легко осуществить. Фактически для этого необходимо: а) вначале разложить химическое макротело в виде соответствующего минерала и далее химического вещества до уровня индивидуального атома (то есть осуществить технологию «сверху – вниз»); б) создать условия для транспортировки этого крайне реакционноспособного вещества к точке дальнейшей технологической цепочки; в) и только затем осуществить этап «снизу – вверх». Понятно, что это далеко не просто как энергетически и технологически (включая ограниченность ассортимента получаемых изделий), так и очевидно не всегда целесообразно экономически.

Поэтому области практического использования нанотехнологий всегда следует привязывать к наукоемким процессам и технологиям для получения изделий минимальных размеров (электроника, полупроводники,

диоды и другие электротехнические и медицинские системы и т.д.). Развитие современной электроники идёт по пути уменьшения размеров устройств. С другой стороны, классические методы производства подходят к своему естественному экономическому и технологическому барьеру, когда размер устройства уменьшается ненамного, зато экономические затраты возрастают экспоненциально. Нанотехнология — следующий логический шаг развития электроники и других наукоёмких производств.

4. Проблемы экологии и безопасности нанотехнологий ввиду высокой реакционной способности наночастиц, их биологической активности, социальные проблемы (биоэтика, нанотерроризм...) и т.д.

5. Проблема дефицита теоретических обобщений по вскрытию специфики природы наноструктурированного состояния вещества. Данная проблема заключается в отсутствии признанной универсальной теории, раскрывающей фундаментальные основы природы наноэффекта. Особо следует отметить непонимание значительной частью исследователей, начинающих работать в данной области, индивидуальности и разницы между структурой и свойствами атомарных физических и химических (молекулярных и немолекулярных соединений элементов) веществ. Что приводит к последующей недооценке этого фактора при анализе причин специфики природы (структуры и свойств) или наноэффекта в наноструктурированных системах, определяющих в итоге энергетическую, технологическую и экономическую эффективность нанотехнологий.

Попытку дать достаточно объективный ответ на вопросы последней проблемы рассмотрим ниже в подразделе 2.1.3.

2.1.2. О возможных подходах к системной классификации наносистем

Вопросы классификации и установления иерархии в расположении наносистемных объектов следует начинать с общей характеристики, материальных объектов, подпадающих под этот термин.

Наносистемы – это совокупность материальных объектов, в виде самоупорядоченных или упорядоченных природных или искусственных образований, характеризующихся наличием в их структуре наноэлементов, образующих соответствующие материалы, изделия (включая само изделие или устройство нанометрических размеров) и т.д., с комплексом новых свойств, определяемых наноэффектом.

Термин «наносистема» включает в себя в зависимости от структуры и уровня приближенности к практическому использованию ряд следующих нанообъектов. Иерархию этих объектов и уровней их сложности, раскрывающих содержание понятия «наносистема» и подпадающих под этот термин, можно представить следующим образом:

- нановещество (наночастица или нанофаза) – наноматериал – наноизделие (нанодеталь) – наноконструкция (наноустройство или нанотехника).

Уточним и рассмотрим более глубоко содержание дефиниций (определений), отличающих вышерассмотренные понятия друг от друга, включая некоторые приведенные выше в разделе 2.1.1.

Нановещество (наночастица, нанофаза) – это вид материальной системы в виде дискретной частицы различной мерности (1-, 2- и 3-мерной размерности), характеризуемой размерно-массовыми характеристиками вещества, не превышающей наноинтервала (1–100 или 1000 нм) размера ее частиц (фаз) в любом направлении. В силу рассмотренных выше причин оно (они) находятся в метастабильном физико-химическом состоянии в нормальных условиях Земли, промежуточном между физическим – атомарным – и индивидуальным химическим его разновидностями. Причем нановещество это базовый сырьевой уровень для последующих более сложных наносистем, который следует рассматривать, прежде всего, как наноэлемент или нанофаза для более сложных наносистем в предложенной выше иерархии.

Особо отметим, что для понятия нановещества, несмотря на возможность расширения верхнего предела нанодиапазона до 1000 нм [4, 24–26], необходимо ввести ограничение на использование в его формулировке «хотя бы в одном направлении». То есть этот наноинтервал применяется во всех направлениях для частиц и нанофаз вещества любой мерности. Ведь очевидно, что если речь идет о нанообъектах в виде усюв, проволок или листов толщиной не более 100 (1000) нм, то при их размерах более 1000 нм называть их частицей вещества уже некорректно. По сути это уже нанообъект второго уровня в вышеприведенной иерархии, к которому больше подходит понятие «сырье» или «наноматериал», из которого возможно получение уже готовых наноизделий и наноконструкций, например их плетением или склеиванием в многослойные детали.

При этом к наноэлементам структуры наноматериалов в целом можно отнести как нановещества в виде нульмерных дисперсных порошков, одномерных нановолокон и нанопроволок и двумерных тонких пленок (типа графена) и трехмерных объемных химических соединений

(типа фуллерена или нанотрубок), так наноматериалы этой же геометрической формы, но с размерами превышающими верхнюю величину наноинтервала, хотя бы в одном направлении.

Наноматериал (ультрадисперсный материал, наноструктурный материал), по определению «Роснано» – это разновидность продукции в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов. При этом часто отмечают, что основным критерием возможности отнесения материала к наноструктурному уровню классификации является обязательное наличие в нем элементов, геометрический размер которых хотя бы в одном измерении лежит в нанометровом (1–100 нм) или не превышает 100 (1000) нанометров [25, 26]. При этом следует уточнить, что в традиционном практическом аспекте материал или его разновидность – наноматериал, это тот вид вещества или совокупность нескольких его типов (фаз) в виде одной материальной системы (материального тела), предназначенные для получения продукции в виде сырья, изделия или конструкции [36]. Сырье – вид вещественной материи, предназначенный для дальнейшей переработки или использования в виде элемента соответствующего изделия или конструкции.

Наноизделие – материальный продукт с нанометровым размерным интервалом или предмет человеческой деятельности (вещь или товар) с конкретной функциональной направленностью и областью использования, в том числе и в качестве составной части конструкции (машины, сооружения). Например, отдельные составные узлы наноробота.

Наноконструкция (наноустройство или нанотехника) – состав и взаимное расположение частей или элементов (изделий) нанометрового размерного интервала какого-либо построения, сооружения, механизма, аппарата, машины, а также само такое построение, сооружение, механизм или устройство. Например, нанороботы и т.д.

Наноробот – кибернетическое устройство нанометрических размеров, обладающее функциями выполнения заданных программ, движения, обработки и передачи информации.

В работе [37] приведены основные объекты наноматериаловедения и наносистем в целом, в соответствии с их размерами в рамках нанодиапазона и области традиционного знания или науки, к которым они принадлежат исторически. Однако вызывает сомнение правомочность

отнесения к нанообъектам на основании сугубо формальных размерных критериев не только их разновидностей с размером менее 1 нм, но и, самое главное, невещественных полевых форм материи (УФ- и рентгеновского излучений ввиду длин волн, соответственно 10–100 и 0,01–10 нм) или волновой функции электронов (10–100 нм) [37]. Вариант общей классификации наноматериалов, используемых как в виде индивидуальных элементов – наноизделий, так и в виде объемных (массивных) наноматериалов с добавками наночастиц или полностью фрагментированных (наноструктурированных) систем [22, 23] приведен в работе [22]. При этом авторы работы [22], к сожалению, не уловили разницы между понятиями «наноматериал» и «наноизделие», фактически ставя между ними знак равенства, что, по мнению автора данного раздела, не совсем корректно в рамках системы понятий приведенной нами выше (рис. 2.1.3). Ведь очевидно, что наноматериал – это то, из чего далее изготавливается изделие или конструкция. Еще более к настоящему времени недоработана классификация структур наноматериалов, приведенная в работах [37, 38]. Поэтому системную классификацию материалов, включая и наноматериалы, по различным признакам наиболее в полном варианте можно представить в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.1.3, и разновидностями отличий их характеристик [24]. Причем вначале необходимо различать наноматериалы по происхождению: природные, искусственные и синтетические. К первым относят значительную часть минералов [33] и органических природных полимеров; к искусственным наноматериалам, те, которые получены модификацией природных – ситаллы, некоторые стекла, керамика и т.д., и к синтетическим – полученные синтетическим путем из низкомолекулярных соединений и т.д., которые не могут быть созданы природой без помощи человека. Далее рассмотрим классификацию структур наноматериалов в зависимости от доли и роли поверхности наноструктурного элемента в материале и изделии, которая должна начинаться с разделения их на три основных группы. Разместим их в последовательности по мере роста влияния доли и роли поверхности наноэлемента на свойства материала:

- первая группа: наноматериалы, характеризующиеся одно-, двух или трехмерной структурой частиц в интервале размеров в одном, двух и трех измерениях от 1–100 (1000) нм в виде нанопорошка, нановолокна или наночешуек, которые используются непосредственно с конкретной функциональной целью (модификационной, антифрикционной, электроизоляционной или электропроводящей и т.д.);

- вторая группа: наноматериалы, характеризующиеся двух- и трехмерной структурой, размером, находящимся в интервале от 1–100 (1000) нм (волокна, проволоки, пленки, покрытия и т.д.), которые используются индивидуально с конкретной функциональной целью (электротехнической, оптической, защитной, антифрикционной и т.д.);

- третья группа: материалы, характеризующиеся распределением в их объеме (трехмерная структура) наноразмерных элементов различной мерности (порошки, волокна, проволоки и т.д.). Их иногда называют объемными и, фактически, ввиду наличия между отдельными наноэлементами, их составляющими, поверхности раздела их можно отнести к композиционным материалам. Причем наночастицы в их структуре играют роль добавок или армирующих элементов, модифицирующих структуру исходной матрицы обычного материала. В целом же классификация третьей группы объемных наноматериалов как разновидности композиционных материалов (КМ) рассмотрена в работе [39]. По аналогии с иерархией уровней классификации веществ и материалов можно далее провести и дальнейшую классификацию наноматериалов в соответствии с разными признаками, например, по однородности состава, областям применения и т.д.

Матрицей композиционных материалов служат полимеры (КМ на полимерной основе), углеродные и керамические материалы (КМ на неметаллической основе), металлы или сплавы (КМ на металлической основе). В матрице равномерно распределены элементы в виде армирующих компонентов или наполнителей. Матрица определяет технологию получения КМ и его эксплуатационные характеристики: рабочую температуру, сопротивление усталостному разрушению и воздействию окружающей среды, плотность и удельную плотность. Роль армирующих компонентов – улучшение свойств матрицы (увеличение прочности и пластичности, уменьшение горючести и т.д.). По форме наполнителя КМ разделяют на дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые. В первых в качестве армирующего наноэлемента применяют высокодисперсные частицы различных веществ. Во вторых – волокна, проволоку или монокристаллы нитевидной формы. В третьих – металлическую фольгу, бумагу, ткани. КМ с матрицами, состоящими из нескольких веществ, например, из чередующихся слоев алюминия и титана, называются полиматричными. КМ, содержащие два и более наполнителя, называются полиармированными.

2.1.3. Физико-химические основы специфики природы и свойств наноструктурированных веществ и материалов

Для ответа на вопрос о специфике природы и свойств наноструктурированных веществ и материалов на их основе необходимо вспомнить, что такое вещество и разобраться в его разновидностях в рамках целостного материалистического взгляда на строение материи и его основных форм (поле, вещество, материальное тело и т.д.). А затем необходимо определить положение наноструктурного уровня организации вещества в системе материальных объектов и мироздания в целом [1–7], так как только в этом случае можно максимально объективно приблизиться к решению проблемы о причинах наноэффекта у этой разновидности вещества. И поэтому именно решение этой проблемы, опирающейся на понимание единства природы и специфики структуры и свойств металлов и неметаллов и является наиболее важной и перспективной задачей данного научного направления. Ведь только после ее комплексного решения возможно грамотное конструирование наноструктур и развитие нанотехнологий.

Одна из наиболее важных особенностей XXI века во взаимоотношениях науки и образования заключается в том, что, несмотря на очевидный прогресс науки в отдельных отраслях знания, в образовании во взглядах на строение вещества и устройства мироздания в целом подчас используют давно устаревшие парадигмы [1, 26]. Например, такие некорректные сегодня догмы как: «все вещества состоят из атомов», «химическая связь и химическое вещество не отличается от физического атомарного», «атом это тоже что и химический элемент», «периодическая система атомов Д.И. Менделеева является химической» и т.д. [1–3, 26].

И самое главное, ошибка некоторых научных школ в том, что они до сих пор опираются на устаревшую идеологию – интегрального («нужно все объединять») этапа развития научного знания, в то время как современным этапом в XXI веке является интегрально-дифференциальный [1]. Этот этап опирается на единую материалистическую макросистему – систему мироздания (интегральная компонента знания) как совокупность индивидуальных материальных микросистем разных уровней (дифференциальная компонента) структурной организации материи (системы атомов, химических соединений, полей, элементарных частиц и т.д.), переход между которыми определяется закономерным изменением соотношения массы и энергии [1–3]. Ведь сегодня уже очевидно, что периодическая система

Д.И. Менделеева объединяет индивидуальные атомы (физические вещества в виде соединений элементарных частиц), а система химических связей и соединений (СХСС) в виде «химического треугольника» (автора данной главы) объединяет базовые индивидуальные гомо- (простые) и гетероядерные химические вещества [1–3]. Поэтому разные уровни материи и системы, их объединяющие, составляют дифференциальную компоненту знания. И именно при грамотном разделении материального объекта исследования химии и физики и далее нахождении общих (суммарных) факторов, определяющих природу наноструктур и можно найти ответ о специфике нановещества и наноэффекта [24–26, 41–44], как промежуточного физико-химического состояния материи.

Наноструктурированные объекты в системе мироздания

С позиций науки и научного знания в целом любой объект системы мироздания (поле, вещество, материальное тело и их разновидности или их совокупность) имеет единую фундаментальную основу – он материален. Под материей сегодня понимают не просто философскую, а уже естественнонаучную категорию, в виде объективной реальности, лежащей в основе всего мироздания, характеризуемую двумя фундаментальными характеристиками – массой (m) и энергией (E) [1]. А далее по мере закономерной обратной зависимости изменения размерно-массовых и энергетических характеристик материальных объектов современная парадигма многоуровневой организации материи и разновидностей вещества (физические элементарные и атомные, химические, минералогические, биологические и т.д.) [1–3] предполагает строгую их иерархию. Она определяется закономерным изменением соотношения массы (или размера) и энергии взаимодействия элементов, составляющих конкретное материальное тело. В результате специфика структуры и свойств различных материальных объектов может быть оценена через соотношение этих двух фундаментальных характеристик (m и E), определяющих, в частности, при преобладании одной из них существование материи в виде двух фундаментальных форм: поля и вещества.

В общем виде энергия внутрискруктурного взаимодействия элементов различных уровней организации вещества и материи в целом (то есть взаимодействия или связи элементов или частиц, их составляющих), отнесенная к единице их массы (удельная энергия), уменьшается по мере роста последней. Это можно представить следующим образом [1–3, 24–26]:

$$E / m = K, \quad (2.1.1)$$

где K — коэффициент пропорциональности, учитывающий закономерный характер обратной зависимости энергии внутрискрутурного взаимодействия элементов соответствующего материального уровня от массы объекта, его образующего.

При этом при переходе от их низших форм к высшим, в природе последних в большей или меньшей мере присутствуют остаточные рефлексии первых. В результате, в разумном (но не на уровне редукционизма) смысле, возможна оценка вклада предшествующего (более низкого уровня структурной организации) в более высоком. Например, атомарного физического вещества (более простого), в химическом веществе — более сложном (по числу уровней), но не наоборот. Таким образом, учет влияния характеристик или факторов более низких уровней структурной организации вещества на соседние последующие (более высшие), которые естественно характеризуются при этом специфическими (фундаментальными) различиями в структуре и свойствах, сегодня приобретает особое значение [1–3, 25, 26]. Очевидно, что данная идеология имеет перспективы и для вскрытия причин наноэффекта, диапазона его проявления в различных веществах, а также в становлении и совершенствовании теории и практики наноматериалов, включая эффективность нанотехнологий (и провозглашаемого обычно как крайне перспективного технологического процесса получения материалов — «снизу — вверх»).

Сегодня же, в современных условиях, целесообразно рассматривать строение материи, вещества и мироздания в целом в виде разных, последовательно переходящих друг в друга уровней их структурной организации [1–3, 24–26]. А сама система мироздания (макросистема) [1] представляется как совокупность таких микросистем разных материальных уровней структурной организации объектов, ее составляющих, как периодическая система атомов Д.И. Менделеева, система химических связей и соединений (СХСС), Солнечная система и т.д. [1–3]. Разветвленный вариант представлен на рис. 2.1.4. При этом система мироздания достаточно условно разбита на четыре группы миров (ультрамикро-, микро-, макро- и мега-), в каждом из которых существуют различные материальные объекты, различающиеся структурой, свойствами и преобладающим типом взаимодействия элементов, их составляющих. То есть, если в ультрамикром мире и в начале микромира (рис. 2.1.4) преобладают законы квантовой механики, ядерные и электромагнитные

взаимодействия, а в мегамире – законы классической механики и гравитационные взаимодействия, то в микромире на уровне химических веществ или коллоидно-дисперсных систем (10^{-9} – 10^{-7} м) все меняется. Здесь гравитационными силами можно пренебречь и наибольшее значение приобретает химическое, вандерваальсовое и водородное взаимодействие. Отметим, что размер коллоидно-дисперсных систем (10^{-9} – 10^{-7} м) как раз и отвечает интервалу наноструктурного уровня организации вещества.

Рассматривая систему мироздания (рис. 2.1.4), мы, как обычно принято, выделяем в ней материальные объекты (универсальное понятие) в виде двух основных форм существования материи: поля и вещества. Разновидности материальных полей в системе мироздания образуют ультрамикромир, то есть мир существования материи, характеризуемый, прежде всего, энергией в виде поля со свойством непрерывности. А далее мы переходим в микромир, где материя обладает свойством дискретности и существует в виде вещества. Под веществом обычно понимают индивидуальную форму существования материи, характеризуемую массой покоя, в виде частиц. В макро- и мегамире материальные объекты также обладают свойством дискретности, но их размер начинает резко увеличиваться. В начале макромира их еще можно назвать частицами и веществом (клетка крови, кристалл, минерал и т.д.). Однако с позиций накопленного человеческого знания трудно (рис. 2.1.4.) с учетом точки отсчета от размера или роста человека (рис. 2.1.4, точка 0 в системе мироздания) назвать частицей или веществом камень или еще более объемное образование в виде тела животного, скалы, метеорита, планеты и т.д. То есть с определенного размера материального вещественного объекта вместо понятия «вещество» логичней использовать понятие «материальное (или твердое) тело» [1].

Схема усложнения частиц вещественной материи (вещества), представляющих разные уровни его структурной организации, может быть представлена в виде строго определенной последовательности основных уровней организации материи микромира (рис. 2.1.4 и 2.1.5). Из представленной схемы (рис. 2.1.5) следует, что каждому уровню вещественной формы материи соответствует своя основная частица вещества. Причем в ряду: элементарная – атомная – химическая частица (многоядерное химическое вещество) происходит их усложнение и переход количества составляющих частиц в новое качество на каждом уровне. Это выражается в специфике их природы, связи, структуры, то есть в появлении отличных друг от друга свойств.



Рис. 2.1.4. Система мироздания как совокупность микросистем разных уровней структурной организации материальных объектов (по О.С. Сироткину, разветвленный вариант, 2009)

Что же касается ассоциатов, агрегатов, конгломератов и т.д., то этот уровень организации материи представляет собой особый качественный переход к новому уровню материальных систем. Здесь индивидуальные химические вещества при значительном сохранении своей индивидуальности образуют новые материальные объекты (надмолекулярные соединения, немолекулярные кристаллы и их механические смеси), обеспечивающие переход от вещественной материи к материальным телам (рис. 2.1.5), представляющим собой, по сути, композиционные системы.

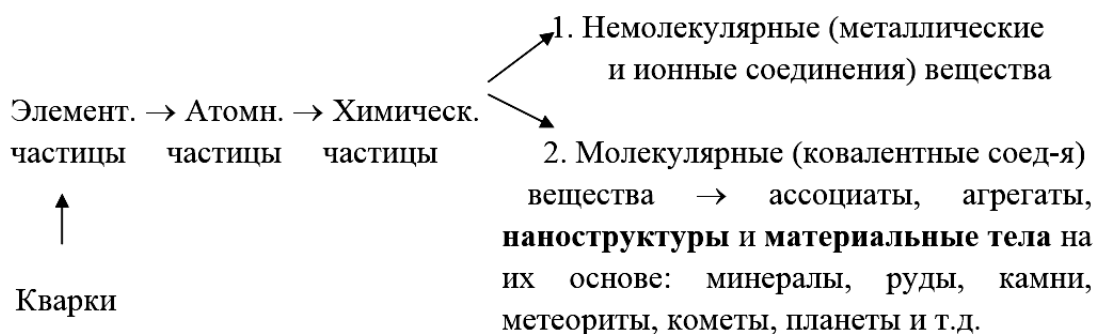


Рис. 2.1.5. Схема усложнения частиц вещественной материи, вплоть до их перехода в категорию материальных тел

Последние имеют относительно большие размеры (приблизительно 10^{-2} м, или 1 см, и выше), а также элементы, их составляющие, могут быть объединены в материальные тела уже не только химическими или физическими связями, но и механическим взаимодействием, то есть «ограничением, налагаемым на положение элементов механической материальной системы в процессе их контакта» [26]. В результате, по нашему мнению, условной границей между веществом и материальным телом в рамках системы мироздания может служить размер материального объекта порядка 10^{-2} м и больше (рис. 2.1.5). При этом важно отметить, что интервал размера частиц, начиная с 10^{-9} м (молекула сахара и т.д., 10^{-8} м – макромолекула) по 10^{-7} м (1–100 нм) характеризуется появлением понятия дисперсной фазы, то есть имеет межфазную границу с высокой удельной поверхностью. Отметим также, что к индивидуальным веществам относят и свободные элементарные частицы и атомы (физические вещества), молекулы или немолекулярные металлические или ионные кристаллы (химические вещества) и клетки (биологическое вещество). Материальные же тела (а также достаточно большие ассоциаты и агрегаты индивидуальных химических соединений, коллоидно-дисперсные и нанострук-

турированные системы), по существу в большинстве случаев (за исключением химических монокристаллов большого размера, типа SiO_2) являются уже своеобразными композиционными системами. То есть характеризуются границей раздела фаз, где индивидуальность элементов (веществ), их составляющих, сохраняется благодаря границе раздела и скачкообразному изменению структуры и свойств вещества при ее переходе.

Именно необходимость опоры в современном материаловедении на вторую базисную инновацию в виде (табл. 2.1.1) универсальной классификации многоуровневой структурной организации металлических и неметаллических материалов: (микро-: электронно-ядерная и молекулярная тонкая, и наноструктура; мезо- и макроструктура) и послужила основой для вскрытия глубинных причин единства их базовой электронно-ядерной (химической) природы и различий в структуре последующих уровней строения и свойств [1–3, 24, 25].

Интерес к нанотехнологиям сегодня достаточно обоснован как с практической, так и с теоретической точки зрения. Для материаловедов он крайне важен и перспективен, так как традиционные технологические приемы конструирования структуры вещества на макро- и мезоуровнях, особенно без изменения элементного состава на уровне ядер или атомных остовов, уже практически себя исчерпали и не могут решить проблему получения материалов с комплексом качественно новых свойств, требуемых современной промышленности. Ведь по сути нанотехнологии опираются на уровень регулирования структуры и свойств вещества и материала на более глубоком уровне – наноструктурном (см. табл. 2.1.1), когда размер элемента становится значительно меньшим. Таким образом, наноструктура уже вплотную приближается к еще более глубокой микроструктуре – тонкой электронно-ядерной молекулярной (полимеры) или немолекулярной (металлы и соли) – химической. А именно этот уровень строения вещества, по сути, и определяет теоретическую прочность бездефектной структуры реального материала и потенциальный диапазон его основных физико-химических свойств. Но это дальнейшая перспектива [1–3, 24].

Таблица 2.1.1

Классификация основных уровней структурной организации металлических и полимерных материалов [2–5]

Уровни структуры и их размерный интервал		Структурные элементы в металлах	Структурные элементы в полимерах
1. Микроструктура:			
Т о н к а я	1а) электронно-ядерная; $\sim 1 - 5 \text{ \AA} (1-5 \cdot 10^{-10} \text{ м})$	Атомные остовы и обобществленные электроны, которые осуществляют химическую связь (преимущественно металлическую в металлах и преимущественно ковалентную в полимерах); точечные дефекты: вакансии и т.д. (0,0001–0,0005 мкм)	
	1б) молекулярная; $\sim 5-10 \text{ \AA}$ $(0,5-1 \cdot 10^{-9} \text{ м})$	Молекулы в металлах отсутствуют, поэтому структурными элементами данного уровня в них могут быть дефекты соответствующих размеров (0,0005–0,001 мкм)	Фрагменты макромолекул (атомные группировки) и единичные межзвенные (вандерваальсовы (ВДВ) и водородные) связи и низкомолекулярные вещества
1в) наноструктура; $\sim 10-10\,000 \text{ \AA}$ $(10^{-9}-10^{-6} \text{ м})$		Наночастицы (0,001–0,1 мкм) и поверхности раздела; фрагменты, блоки, полигоны (0,1–1 мкм) и область когерентного рассеивания (0,001–0,01 мкм); линейные дефекты: дислокации и дисклинации (0,1–1 мкм)	Макро(олиго-)молекулы, внутри- и межмолекулярное ВДВ и водородное взаимодействие; надмолекулярные структуры (НМС): наночастицы и поверхности раздела; кристаллиты, ламели и границы раздела; линейные дефекты
Мезоструктура $\sim 10^4-10^7 \text{ \AA}$ $(10^{-6}-10^{-3} \text{ м})$		Субзерна (1–100 мкм) и субграницы; зерна (100–1000 мкм) и границы между ними; поверхностные дефекты (дислокационные ансамбли)	НМС: небольшие аксиалиты, эдриты и сферолиты диаметром до нескольких десятков мкм; поверхностные и небольшие объемные дефекты (поры и т.д.)
3. Макроструктура $\sim 10^7-10^9 \text{ \AA} (10^{-3}-10^{-1} \text{ м})$		Структуры, образованные зернами (волокна, дендриты и т.д.) и поверхность раздела; крупные объемные дефекты (усабочные раковины, поры, трещины и т.д.)	НМС: крупные надмолекулярные образования в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов (от нескольких десятков мкм и выше); объемные дефекты (трещины и т.д.)

Примечание: Если в полимерных материалах на основе линейных макромолекул наличие наноструктурных элементов является практически естественным (размеры индивидуальных макромолекул реально чаще всего равны 40–80 нм), то в металлах появление таких элементов обычно определяется особенностями нанотехнологических процессов их получения

А сегодня крайне важно разобраться в границе между нано- и тонкими химическими (электронно-ядерным и молекулярным) уровнями (см. табл. 2.1.1) структурной организации веществ. Это связано с тем, что в современной литературе интервал размерных значений наноуровня их структуры трактуется достаточно вольно, без глубокого анализа влияния природы вещества (физическое или химическое) и материала (металл или неметалл) на наноэффект, диапазона его проявления, специфику их свойств и т.д. [14–20].

Интересно, что многоуровневая организация материала (табл. 2.1.1) представляет собой, по сути, часть шкалы системы мироздания (рис. 2.1.4), которая начинается в микромире с размера химического элемента (атомного ядра или атомного остова: $\sim 10^{-14}$ м), далее через молекулярный, нано- и мезоструктурный уровни заканчивается макроструктурой ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-1} м), относящейся к началу макромира.

Особо следует отметить, что состояние и свойства разновидностей вещества (элементарного, атомного, химического и т.д.), располагающихся в различных точках шкалы системы мироздания (рис. 2.1.4) находящихся в нормальных термодинамических условиях Земли, будет различным [1, 25]. Их реакционная способность по мере увеличения массы падает, обеспечивая рост устойчивости более крупных материальных систем. И поэтому применение понятия «метастабильность» для характеристики наноструктурированного состояния (структуры и свойств) вещества здесь наиболее уместно. В результате наночастицу можно образно представить как кентавроподобное материальное образование, являющееся промежуточным между атомным – физическим и химическим разновидностями вещества. Поэтому наночастица и характеризуется двойственной природой, представляя собой «полуфизический – полухимический» вещественный объект, который характеризуется своеобразным равновесием физического и химического вкладов в специфику его структуры и свойств.

Обобщение же физико-химических основ специфики природы и свойств наноструктурного уровня организации вещества [1–3, 24–26] позволяет сделать ряд следующих выводов по ключевой проблеме данной главы.

Факторы, определяющие специфику свойств наноматериалов

Рассмотрим факторы, определяющие специфику структуры и свойств нанофаз и наноматериалов на их основе, отличающих их от индивидуальных химических и физических – атомарных веществ

и наноструктурированного состояния вещества в целом. Общая характеристика физических причин специфики свойств наноматериалов приведена в работе [22]. При этом традиционно говорится о росте доли «атомов» (реально же химические вещества состоят не из атомов, а из атомных остовов или ядер) для наночастиц, находящихся в тонком поверхностном слое (~1 нм) по сравнению с мезо- и микрочастицами, приводящем к ненасыщенности их связей и искажению или даже смене типа кристаллической решетки. Другим аспектом является факт концентрации на свободной поверхности наночастиц точечных и линейных кристаллических дефектов (вакансий и дислокаций) [22], причем процессы деформации и разрушения (с возникновением таких физических эффектов, как физические пределы текучести и усталости) протекают в тонком поверхностном слое быстрее, чем в объеме металлического материала. Далее необходимо учитывать объемную долю границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах, которую можно рассчитать по формуле:

$$\Delta V_{ГР} = 1 - [(D-L)/D]^3, \quad (2.1.2)$$

где D – размер зерна или кристаллита, а L – толщина границ раздела (~1 нм).

Объемную долю границ зерен определяют по формуле:

$$\Delta V_{ГЗ} = [3L(D-L)^2]/D^3, \quad (2.1.3)$$

а объемную долю тройных стыков как разность двух первых:

$$\Delta V_{ТС} = \Delta V_{ГР} - \Delta V_{ГЗ} \quad (2.1.4)$$

Рассчитанные по этим формулам объемные доли свидетельствуют, что с уменьшением размера зерна с 1 мкм до 1 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается с 0,3 до 87,5 %. Причем объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают якобы одинакового значения (по 50 %) при размере зерна порядка 5 нм [22]. Причем при уменьшении размера зерна менее 10 нм начинает резко возрастать доля тройных стыков, с которыми связывают аномальное падение твердости металлических материалов. Однако авторы не указывают, о зернах какого материала (но, по-видимому, металлического), идет речь, а поэтому, учитывая разницу в типе связей и структуре

металлов, органических полимеров и керамик, эти зависимости должны отличаться. То есть границы зерен характеризуются неравновесностью или метастабильностью состояния, высокой плотностью дефектов, искажением кристаллической решетки, вплоть до потери дальнего порядка в расположении элементов, приводящего в итоге к повышению микротвердости [22]. Здесь же отмечена важность учета фактора более легкой миграции атомных остовов или групп элементов вдоль поверхности и по границам раздела, приводящего (в силу увеличения обменного взаимодействия) к росту сил притяжения между нанофазами, по сравнению с зернами и субзернами в структуре традиционных материалов. Особо следует отметить, что для материалов с размерами кристаллитов $D < 10$ нм некоторые ученые указывают на возможность проявления квантовых размерных эффектов, так как размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны (λ_B) для электрона. Причем для металлов $\lambda_B \sim 0,1-1$ нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений $\lambda_B \sim 10-100$ нм [22]. А это однозначно свидетельствует о разнице химической природы металлических и неметаллических материалов, которую нужно учитывать при оценке наноструктурированного состояния вещества в целом. К сожалению, в выше рассмотренной работе этот важнейший аспект упущен и традиционно сделан упор на поиск физических причин специфики свойств наноматериалов. Такой подход сегодня представляется несколько упрощенным и устаревшим. Ведь уже давно пора понять, что разница в структуре и свойствах металлических и неметаллических материалов, определяется, прежде всего, законами химии, а не физики, так как исходные вещества и конечные вещества в процессах их получения (углеводороды, оксиды и т.д.) являются не физическими, а химическими гомо- и гетероядерными соединениями, специфика которых определяется типом химической связи элементов в виде атомных остовов по А.М. Бутлерову (а не атомов) их составляющих [1-3, 25]. Хотя понятно, что именно атомы и определяют специфику химического состава материалов. При этом еще Д.И. Менделеев отмечал: «Он (периодический закон) выражает свойства элементов (атомов), а не простых тел (гомоядерных металлических и неметаллических химических соединений)». Однако ведь именно химические, а не физические превращения определяют возможность получения различных металлических и неметаллических разновидностей вещества. В результате, эффективность наноматериалов и нанотехнологий имеет значительный резерв, в плане дальнейшего развития при ликвидации вышеуказанного недостатка в подходах фундаментальной оценки природы наноэффекта и явления наноструктурированного состояния вещества в целом.

Попытка оценки природы наноэффекта Г.М. Волкова привела к разработке классификационных критериев нанотехнологий [14, 23], вводя так называемый «критический параметр нанотехнологии» $d_{кр}$. Он представляет собой такой размер частицы, при котором дальнейшее ее уменьшение приводит к тому, что влияние периферийных атомных остовов (находящихся на поверхности) начинает преобладать над внутренними (находящимися внутри частицы). Резкое отличие свойств наноразмерных частиц вещества от дисперсных частиц макроскопических размеров традиционно пытаются списать либо на законы квантовой механики [14–19, 22] без реального раскрытия механизма этого влияния, либо на их высокую удельную поверхность. Хотя понятно, что последняя – скорее формальная характеристика, через которую, конечно, можно оценивать и прогнозировать реакционную способность частиц, но без учета разницы причин наноэффекта в металлах и неметаллах. Попытки связать этот критический параметр нанотехнологии или наноэффект в виде верхнего предела размера частицы с такими физическими параметрами, как длина свободного пробега носителя, диаметр петли Франка – Рида для скольжения дислокаций, размер домена и, наконец, длина волны электрона де Бройля не увенчались успехом [16]. Что, по нашему мнению, и связано, прежде всего, с отсутствием учета специфики химической природы широчайшей гаммы реальных металлических и неметаллических материалов, используемых для производства наночастиц и материалов на их основе, а также комплексного учета баланса химических и физических факторов в характеристике структуры и свойств частиц вещества нанометрового диапазона [24–26, 41–43].

Попытка комплексного ответа на поставленные выше вопросы о природе наноэффекта [7–10, 24–26, 41–43] позволил автору сделать ряд следующих основных выводов, определяющих основные факторы, вскрывающие специфику структуры и свойств наноструктурированных веществ и материалов.

Первым универсальным фактором, определяющим возможность появления наноэффекта в материальных объектах следует считать стерический или размерный.

Если верхний размер частиц вещества порядка 100 нм, позволяющий классифицировать вещество как наночастицу, обычно не вызывает возражений, то нижний диапазон реально должен быть ограничен размером выше самого крупного индивидуального атома. Это связано с тем, что атом и любое реальное химическое вещество (молекула или металлический, или ионный кристалл) – это два принципиально разных качественных уровня структурной организации вещественной материи –

физический и химический [1]. В результате, к индивидуальному атому не могут быть реально применены такие понятия индивидуальной частицы, как удельная поверхность, фаза, металлическое или неметаллическое вещество, химическое соединение, кристалл или аморфное образование, молекула и т.д. Химия коллоидно-дисперсных систем на примере коллоидных растворов уже давно показала [45], что появление фазы, характеризуемой межфазной границей и огромной удельной поверхностью, возможно лишь на уровне частиц размером именно 1–100 нм. Поэтому к фазе можно отнести и индивидуальную макромолекулу, которая чаще всего соответствует 40–80 нм, т.е. размеру высокодисперсных частиц, но не атом [25].

Таким образом, наиболее строго интервал размера наночастиц или нанообъектов должен варьироваться в диапазоне 1–100 нм хотя бы в одном направлении. То есть в других направлениях он может быть несколько большим, вплоть до 1000 нм (см. таблицу 2.1.1). Причем этой же точки возможности расширения верхнего предела нанодиапазона до 1000 нм придерживаются и ученые в области минералогии [33]. Хотя очевидно, что если речь идет о нанообъектах в виде усов, проволок или листов, то при размерах более 1000 нм назвать их частицей не совсем корректно. По сути это уже нанообъект, к которому больше подходит понятие «материал», из которого возможно получение уже готовых изделий и конструкций, например, их плетением или склеиванием в многослойные детали.

Данный наноинтервал достаточно широк, позволяя учесть естественную разницу в проявлении наноэффекта для частиц с различающейся природой химической связи элементов (металлы, неметаллы: полимеры, керамика, соли и т.д.). У различных по типу химической связи и структуре частиц вещества (например, металлов и неметаллов) наноэффект должен проявляться при различном критическом параметре нанотехнологии, то есть при меньшем или большем их размере. Например, у дисперсных частиц графита критический параметр нанотехнологии ($d_{кр}$) равен 10 нм, у углеродного нанокомпозита $d_{кр} = 9,2$ нм [14], платины, серебра и калия 20–100 нм [19], а уменьшение размера кристаллитов до 500, 110 и 50 нм в алюминии и нихроме сопровождается значительным ростом термоэдс и уменьшением теплопроводности, приводя к росту добротности термоэлектрических материалов [14].

Зависимость величины удельной поверхности дисперсных систем от размера частиц, его составляющих, $S_{уд} = f(d)$ графически выражается равносторонней гиперболой (рис. 2.1.6) [45].

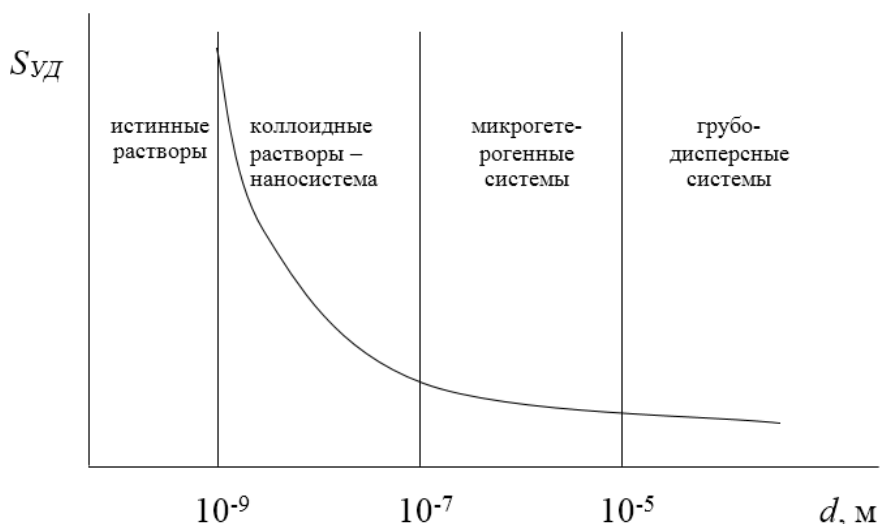


Рис. 2.1.6. Зависимость величины удельной поверхности от размеров частиц

Удельная поверхность дисперсных систем выражается уравнением

$$S_{уд} = S_{1,2}/V, \quad (2.1.5)$$

где $S_{1,2}$ – поверхность между фазами 1 и 2 (межфазная поверхность); V – суммарный объем дисперсной фазы. Из графика (рис. 2.1.6) видно, что с уменьшением поперечных размеров частиц величина удельной поверхности существенно возрастает. Если кубик с размером ребра 1 см измельчить до кубических частиц с размерами $d = 10^{-6}$ см, величина общей межфазной поверхности возрастает с 6 см^2 до 600 м^2 . Причем при $d \leq 10^{-7}$ см ($\leq 10^{-9}$ м или 1 нм) гипербола (рис. 2.1.6) обрывается, так как частицы уменьшаются до размеров отдельных низкомолекулярных веществ и гетерогенная система становится гомогенной, в которой межфазная поверхность отсутствует. По степени дисперсности дисперсные системы делятся на: – грубодисперсные системы, $d \geq 10^{-3}$ см; – микрогетерогенные системы, $10^{-6} \leq d \leq 10^{-3}$ см; – коллоидно-дисперсные системы или коллоидные растворы, $10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см; – истинные растворы, $d \leq 10^{-7}$ см. Необходимо подчеркнуть, что самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах, представляющих собой наноструктурированные системы. Влияние поверхностных явлений на процесс формирования свойств материала при взаимодействии дискретных элементов его структуры всегда достаточно хорошо понимали передовые представители советского

научно-технического сообщества [14, 23]. В СССР на базе коллоидной химии было создано новое научное направление «Ультрадисперсные системы», которое изучало теорию и практику реализации в материаловедении необычных свойств дисперсных частиц. Были обнаружены уникальные сочетания механических, электрических, тепловых, магнитных, оптических и других свойств в диспергированном веществе. Осознанное понимание решающей роли в нем поверхностной энергии привело к необходимости трансформации названия данного научного направления в «энергонасыщенные ультрадисперсные среды». Это позволяет существенно улучшить физико-технические параметры изготовленных из них наноматериалов и открывает большие перспективы в развитии новой техники и технологий в электро- и теплоэнергетике [23].

Понимая разницу в степени химической связанности атомных остовов, находящихся на поверхности и внутри частицы химического вещества, особый смысл приобретает критический параметр нанотехнологии [23], который, по сути, отражает баланс между полноценно (100 %) химически связанными (внутри частицы) и не полностью связанными (на поверхности частицы) атомными остовами. При этом понятно, что последние являются, по сути частично физическими и частично химическими веществами, так как в области поверхности частицы они фактически освобождены от химического связывания, что приводит к частичному восстановлению их самостоятельности и атомарной (то есть физической) индивидуальности. В результате, от поверхностных атомных остовов действительно можно ожидать роста вклада квантово-механических факторов в свойства частиц. В пределе дальнейшего дробления химической частицы количество полноценно химически связанных атомных остовов может стать равным нулю, то есть количество химически неуравновешенных атомных остовов, находящихся на поверхности, превратится в 100 %, которые станут полностью самостоятельными, превратившись в индивидуальные атомы – чисто физические вещества. Но здесь наноэффект уже невозможен, так как это уже не частица, фаза, кристалл и т.д. И речь может лишь идти о технологии атомной сборки структуры вещества, что является качественно другим уровнем технологии, определяемым чисто физическими законами, а не физико-химическими (смешанными), лежащими в основе нанотехнологий.

То есть вторым фактором, определяющим возможность появления наноэффекта и его величину, следует считать специфичность материального состояния вещества, находящегося в нанодиапазоне его размеров от 1 до 100 (1000) нанометров, которое можно характеризовать

как физико-химическую метастабильность [25, 41–43]. Она заключается в том, что в этом состоянии вещество находится как бы в промежуточном состоянии между индивидуальным атомарным – физическим и химическим. В первом случае свойства частицы (атома) определяются чисто физическими факторами (состав, типы связи и энергетические характеристики), а во втором, когда частица представляет собой гомо- или гетероядерное химическое (молекулярное или немоллекулярное металлическое или ионное) соединение или монокристалл, ее свойства определяются уже прежде всего химическими факторами. И в случае с наночастицей, имеет место комплексное влияние как физических, так и химических факторов. Это связано с промежуточным физико-химическим состоянием вещества, промежуточным между физическим и химическим, так как количество химических элементов (в виде атомных остовов), лежащих внутри этой частицы и являющихся по природе полностью химически связанными, в этом случае становится соизмеримым с количеством элементов, находящихся на поверхности частицы (~ на 50 % освобожденных от химической связи). Последние уже качественно отличаются от элементов, находящихся внутри частицы, так как не являются полностью химически связанными, а в значительной степени свободными от химических связей, что повышает вклад в их свойства физических факторов, включая и рост их реакционной способности. В результате, именно этот баланс вклада химических и физических факторов (в определенном диапазоне) в структуру и свойства частиц вещества в интервале порядка 1–100 нм и позволяет получить технологический наноэффект и управлять им при создании материалов нового поколения. Отметим, однако, что дальнейшее уменьшение частиц до уровня отдельных атомов уже означает переход материальной системы в новое физическое качество, где говорить о наноэффекте не имеет смысла. Ведь к индивидуальному атому не могут быть применены такие понятия как поверхность, фаза, кристалличность и т.д. и следовательно, он не может быть использован в качестве базового элемента наноструктурированной материальной системы и материала.

Третьим фактором, определяющим появление и величину наноэффекта в материальных объектах в разном наноразмерном диапазоне частиц является его зависимость от их состава и специфики природы химической связи между ними.

Предварительная качественная оценка влияния специфики природы вещества в рамках единой модели химической связи как совокупности двух или трех ее предельных компонент [2, 7–10, 24–26, 41–44] в виде гомоядерного соединения преимущественно металлического (Fe---Fe) или

неметаллического, преимущественно ковалентного, типа (C–C) позволяет сделать следующие выводы. В первом случае преобладание степени металличности над ковалентностью обеспечивает меньшую энергию связи обобществленных электронов с атомными остовами катионов Fe, а соответственно и большую делокализацию и подвижность обобществленных электронов, то есть большую вероятность проявления волновых свойств, квантово-механических эффектов и повышенную реакционную способность.

Этот эффект, естественно, будет дополнительно усиливаться атомными остовами, находящимися на поверхности частицы. То есть можно предполагать, что достижение наноэффекта в веществах, характеризующихся преобладанием металличности над ковалентностью, будет достигаться при большем размере частиц ($d_{кр}$ более 50 нм), чем у полимеров ($d_{кр}$ менее 50 нм), характеризующихся повышенной степенью ковалентности химической связи атомных остовов [24–26]. При этом в отличие от металлов, отдельные макромолекулы в полимерном материале связаны еще более слабым, чем даже химические металлические связи, физическим вандерваальсовым межмолекулярным взаимодействием, позволяющим рассматривать макромолекулу как равновесную, достаточно стабильную фазу с невысокой реакционной способностью. Другое дело, если наночастица полимерного материала будет получена не из раствора в виде индивидуальной макромолекулы (40–80 нм), а в процессе механохимического разрушения монолитного полимера, сопровождающегося механохимической деструкцией ковалентных связей элементов в отдельных макромолекулах. В этом случае мы можем получить крайне реакционную наночастицу и при достаточно больших размерах (больше 50 нм), ввиду того, что на ее поверхности будут находиться неуравновешенные атомные остовы углерода, азота, кислорода и т.д. Но это будет уже результат механодеструкции более высоких по энергии (по сравнению с металлическими и вандерваальсовыми) ковалентных химических связей между цепеобразующими элементами макромолекул, которые при разрыве образуют радикалы или ионы, увеличивающие реакционную способность частицы полимера.

Особо следует отметить необходимость учета природы материала для получения наночастиц радикального или ионного характера, так как это определяется, прежде всего, составом и типом химической связи исходного вещества (гомолитический или гетеролитический разрыв связей) и далее влияет на реакционную способность частицы и на порог достижения наноэффекта в целом [25, 41–43].

В результате именно эти особенности микроструктуры наночастиц различных веществ (характеризующие реакционную способность, возможность проявления наноэффекта и необходимость сохранения их индивидуальности в материале) и требуют комплексной оценки химического и физического факторов в технологической энергоэффективности нанотехнологий.

Основная цель учета всех вышеперечисленных факторов, определяющих природу наноэффекта – повышение эффективности нанотехнологий через эффективное управление свойствами наносистем и оптимизации процесса совмещения этапов получения нановеществ и переработки их в изделие (компактирование) в едином энерго-сберегающем технологическом процессе.

Литература

1. Сироткин О.С. Интегрально-дифференциальные основы унитарной концепции естествознания (Парадигма многоуровневой организации материи как естественная основа многообразия и единства природы объектов системы Мироздания) / О.С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2011. – 268 с.
2. Сироткин О.С. Начало единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки) / О.С. Сироткин. – Казань: Изд-во АН РТ «ФЭН», 2003. – 252 с.
3. Сироткин О.С. Теоретические основы общего материаловедения / О.С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2007. – 348 с.
4. Сироткин Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах) / Р.О. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2007. – 240 с.
5. Сироткин Р.О. Единство и различие структуры и свойств полимерных и металлических материалов / Р.О. Сироткин // Технология металлов. – 2008. – № 7. – С. 38–44.
6. Сироткин О.С. О природе специфических свойств наночастиц металлических и неметаллических материалов и их практическом использовании / О.С. Сироткин // Материалы 14 межд. симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред». М.: МАИ, 2008. – С. 184–186.
7. Сироткин О.С. Наноструктура в многоуровневой организации металлических и неметаллических материалов / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин // 2 межд. научно-практический семинар «Новые материалы

и изделия из металлических порошков». Йошкар-Ола: ООО «ПП Центр Принт», 2008. – С. 17–19.

8. Сироткин О.С. О балансе химических и физических факторов в природе и структуре наночастиц вещества как основы возникновения «наноэффекта» в технологии и свойствах материалов: сборник статей Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и ТКМ «Научно-методические и научные аспекты в области нанотехнологий» / О.С. Сироткин // Ростов-Зерноград: АЧГАА, 2008. – С. 74–84.

9. Шибяев П.Б. О химической основе причин уникальности свойств наночастиц: сборник трудов межд. конф. «Новые перспективные материалы и технологии их получения» / П.Б. Шибяев, Р.О. Сироткин, О.С. Сироткин // Волгоград: ВГТУ, 2007. – С. 88–89.

10. Сироткин О.С. Базисные инновации современного материаловедения: материалы докладов Международной научно-технической конференции «Энергетика-2008: инновации, решения, перспективы» / О.С. Сироткин // Казань: КГЭУ, 2008. – С.109–114.

11. рубачева А.М. Металличность в гетероядерном взаимодействии элементов тонкой структуры материалов на основе бинарных соединений и их свойства: автореферат на соискание ученой степени к.т.н. по специальности 05.02.01 – Материаловедение (машиностроение) / А.М. Трубачева. – Казань: КГЭУ, 2005. – 16 с.

12. Иванова С.Н. Специфика гомоядерных связей элементов тонкой структуры материалов и ее влияние на некоторые свойства металлов: автореферат на соискание ученой степени к.т.н. по специальности 05.02.01 – Материаловедение (машиностроение) / С.Н. Иванова. – Казань: КГЭУ, 2006. – 16 с.

13. Шибяев П.Б. Особенности взаимодействия элементов тонкой структуры полимерных материалов и их физико-механические свойства: автореферат на соискание ученой степени к.т.н. по специальности 05.02.01 – Материаловедение (машиностроение) / П.Б. Шибяев. – Казань: КГЭУ, 2006. – 16 с.

14. Волков Г.М. Классификационные критерии нанотехнологии материалов / Г.М. Волков // Научн. труды Всероссийского совещания материаловедов России. – Ульяновск: УлГТУ. – 2006, С. 10–14.

15. Тарасенко Л.В. О возможности применения наноструктур для деталей и конструкций машиностроения / Л.В. Тарасенко // Научные труды Всероссийского совещания материаловедов России. – Ульяновск: УлГТУ, 2006. – С. 54–57.

16. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

17. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
18. Кобаяси Г.Н. Введение в нанотехнологию / Г.Н. Кобаяси. – М.: Бином, 2005. – 134 с.
19. Сайфуллин Р.С., Сайфуллин А.Р. Наука и нанотехнология. Общий взгляд – из прошлого в будущее / Р.С. Сайфуллин, А.Р. Сайфуллин // Вестник казанского государственного технологического университета. – 2008. – №1. – С. 5–19.
20. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М: изд-во КДУ, 2007. – 336 с.
21. Сироткин О.С. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, А.М. Трубачева. – Казань: КГЭУ, 2009. – 302 с.
22. Колмаков А.Г. Особенности классификации и свойства наноматериалов / А.Г. Колмаков, Г.С. Бурханов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2009. – № 7. – С.12–22.
23. Волков Г.М. Объемные наноматериалы / Г.М. Волков. – М: КНОРУС, 2011. – 168 с.
24. Сироткин О.С. Основы инновационного материаловедения / О.С. Сироткин. – М: ИНФРА-М, 2011. – 158 с.
25. Сироткин О.С. Фундаментальные основы специфики природы и свойств наноструктурного уровня организации вещества / О.С. Сироткин // Нанотехнологии. Экология. Производство. – 2011. – № 12. – С. 102–107.
26. Сироткин О.С. Физико-химические основы специфики природы и свойств наноструктурного уровня организации вещества / О.С. Сироткин // Материалы пленарного докл. на VII межд. научной конференции «Тинчуринские чтения», под общ. ред. Э.Ю. Абдуллазянова. – Казань: КГЭУ, 2012. – С. 6–14.
27. Бакеева Р.Ф. и др. Сертификация лиотропной нанопродукции с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов / Р.Ф. Бакеева и др. – Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2012. – 90 с.
28. Балабанов В.И. Нанотехнологии / В.И. Балабанов, И.В. Балабанов. – М.: Эксмо. – 2010, 384 с.
29. Третьяков Ю.Д. Фундаментальные исследования в интересах развития нанотехнологий / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Вестник РФФИ. – 2011. – № 4 (72). – С. 18–33.
30. Сироткин О.С. Введение в материаловедение (Начала общего материаловедения) / О.С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2002. – 184 с.; 2-е изд., доп. – 2004. – 212с.

31. Крушенко Г.Г. История, состояние и перспективы развития нанотехнологий (nano - curriculum vitae) / Г.Г. Крушенко. – Нанотехника. – 2006. – № 8. – С. 16–22.
32. Рамсден Дж. Физико-технические основы бионанотехнологий и наноиндустрии / Дж. Рамсден. – Долгопрудный: изд. дом «Интеллект», 2013. – 336 с.
33. Наноминералогия (ультра- и микродисперсное состояние минерального сырья) / под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова и В.И. Ракина. – СПб.: Наука, 2005. – 581 с.
34. Головин Ю.И. Наномир без формул / Ю.И. Головин. – М.: БИНОМ. – 2012, 543 с.
35. Гусев А.И. Нанотехнологии. Наноструктуры. Наноматериалы / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
36. Сироткин О.С. Теоретические основы общего материаловедения: учеб. пособие / О.С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2007. – 348 с.
37. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение, 2003. – 112 с.
38. Алымов М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, В.А. Зеленский. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
39. Сухарников А.Е. Конструкционные материалы в электроэнергетике: конспект лекций / А.Е. Сухарников. – Казань: КГЭУ, 2006. – 195 с.
40. Антоненко С.В. Технология наноструктур: учебное пособие / С.В. Антоненко. – М.: МИФИ, 2008. – 116 с.
41. Сироткин О.С. «Наноэффект» как функция особого уровня структурной организации материала и равновесия в нем химического и физического факторов / О.С. Сироткин // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2009. – Т. 1. – № 1. С. 28–36.
42. Сироткин О.С. О роли баланса химических и физических факторов в наноматериалах и нанотехнологиях / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 26–33.
43. Сироткин О.С. Электронно-ядерный и наноструктурный уровни организации неорганических металлических веществ как современная фундаментальная основа совершенствования технологий придания им новых заданных свойств / О.С. Сироткин, А.В. Калашников, В.А. Довыденков, Р.О. Сироткин, П.Б. Шибаев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 7. – С. 15–20.
44. Сироткин О.С. Основы материаловедения / О.С. Сироткин. – М.: КНОРУС, 2014. – 262 с.
45. Воютский С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воютский. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

2.2. НАНОТРИБОЛОГИЯ

П.Б. ШИБАЕВ

Наука о трении, или трибология (от греческого *tribos*, что дословно переводится как «тереть»), является чрезвычайно важной как с научной, так и с практической точек зрения. Сразу отметим, что если в одних ситуациях желательно максимально снизить трение, то в других – наоборот, достичь максимально большого трения.

При этом проблема сбережения энергетических и материальных ресурсов на современном этапе научно-технического прогресса является крайне актуальной. Установлено, что приблизительно от одной трети до половины вырабатываемых в мире энергетических ресурсов теряется в процессе их использования из-за трения. Столь же внушительными являются потери различных материалов на замену изношенных деталей машин.

Данная проблема так же не обошла стороной и энергетику, где трение является причиной износа подшипников, что снижает ресурс ТЭС, а также способствует быстрому разрушению и выходу из строя скользящих и разрывных контактов. Скользящие контакты обеспечивают непрерывную коммутацию тока между подвижной и неподвижной частями электрических машин, аппаратов и приборов. К скользящим контактам относятся, например, коллектор, кольца и щетки в электрических машинах, обмотки и ползунки в реостатах и потенциометрах. Разрывные контакты периодически коммутируют цепи электрического тока – производят их замыкание, размыкание, переключение.

Работа большого числа электрических приборов (реле, контакторов, выключателей) основана на использовании разрывных контактов.

Поэтому знание и понимание законов трения на макро-, мезо-, микро- и особенно наноуровне позволит прогнозировать мероприятия по уменьшению изнашивания деталей машин и увеличить срок их эксплуатации.

2.2.1. История развития трибологии

Первая формулировка законов трения принадлежит Леонардо да Винчи (1452–1519 гг.), который утверждал, что сила трения, возникающая при контакте тела с поверхностью другого тела, пропорциональна силе прижатия, направлена против направления движения и не зависит

от площади контакта, затем Гийом Амонтон (1663–1705 гг.) показал, что сила трения прямо пропорциональна нагрузке, т.е. весу скользящего блока. Леонард Эйлер (1707–1783 гг.) отметил, что надо различать статическое трение, которое изучал да Винчи, и кинетическое трение, исследованное Амонтоном. Наконец, Шарль Кулон (1736–1806 гг.) обнаружил, что кинетическое трение (трение бывает статическим и кинетическим. Сила статического трения f_s – это сила, которую необходимо приложить к системе, чтобы сдвинуть ее из состояния покоя в режим скольжения. Именно благодаря статическому трению возможны ходьба и движение автомобиля, а также держатся конструкции из болтов и гаек. Сила кинетического трения f_k – это сила, необходимая для поддержания плавного скольжения с заданной скоростью v . При этом в единицу времени выделяется энергия $f_k v$, которая превращается в тепло и в конечном итоге идет на нагрев атмосферы.) не зависит от скорости скольжения.

Однако эти законы, получившие название законов Амонтона, оставались сугубо эмпирическими пока Боудер и Табор не предприняли первую попытку их объяснения с физической точки зрения. Они обратили внимание на то, что контактирующие поверхности практически всегда шероховаты, поэтому в действительности контакт осуществляется только на «бугорках».

Новая эра в изучении трения началась только около 25 лет назад с создания новой области науки о трении – нанотрибологии, что стало возможным благодаря развитию новых экспериментальных методик (прежде всего «острийных» технологий, пришедших из физики поверхности – сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и его последующих усовершенствований – атомного силового микроскопа (АСМ) и фрикционного силового микроскопа (ФСМ)), а также огромному прогрессу компьютерной техники, позволившей выполнять расчеты методом молекулярной динамики (МД) для реальных трибосистем.

Нанотрибология или молекулярная трибология (англ. nanotribology) – направление в трибологии, связанное с теоретическим и экспериментальным изучением процессов адгезии, трения, износа и разрушения в атомных и молекулярных масштабах взаимодействия поверхностей.

Предметом изучения нанотрибологии являются процессы сцепления-скольжения поверхностей контактирующих тел, влияние пленки смазки нанометровой толщины, электрические и механические свойства контактов в атомном и молекулярном масштабе и др. Эти процессы

характеризуются ультрамалыми контактными давлениями, и их исследование, важное для построения нано- и микромеханических систем, стало возможным благодаря значительному развитию в последнее время экспериментальных методик и теоретических моделей [1].

С помощью АСМ с начала 1990-х годов проводятся систематические исследования силы трения микрозондов при их скольжении вдоль различных поверхностей и зависимости этих сил от силы прижатия. Оказалось, что для обычно используемых зондов, сделанных из кремния, микроскопическая сила трения скольжения составляет около 60÷80 % от прижимающей силы, которая составляет не более 10 нН. Как и следовало ожидать, сила трения скольжения растёт с размером микрозонда, так как количество атомов, одновременно его притягивающих, увеличивается [1].

Таким образом, сила трения скольжения микрозонда зависит от площади его контакта с поверхностью, что противоречит классическому закону трения. Оказалось также, что сила трения скольжения не становится нулевой при отсутствии силы, прижимающей микрозонд к поверхности. Что объясняется тем, что окружающие микрозонд атомы поверхности так близко к нему расположены, что притягивают его даже в отсутствие внешней силы сжатия. Поэтому и основное предположение классического закона – о прямой пропорциональной зависимости силы трения от силы сжатия – тоже не соблюдается в нанотрибологии.

Однако все эти расхождения между классическим законом и данными нанотрибологии, полученными с помощью АСМ, легко устраняются. При увеличении силы, прижимающей скользящее тело, увеличивается количество микроконтактов, а значит, увеличивается и суммарная сила трения скольжения. Поэтому никаких противоречий между только что полученными данными учёных и старым законом нет.

Долгое время было принято считать, что, принуждая одно тело скользить по-другому, мы ломаем малые неоднородности одного тела, которые цепляются за неоднородности поверхности другого, и для того, чтобы ломать эти неоднородности, и нужна сила трения. Поэтому старые представления часто связывают возникновение силы трения с повреждением микровыступов трущихся поверхностей, их так называемым износом. Нанотрибологические исследования с использованием АСМ и других современных методик показали, что сила трения между поверхностями может быть даже в тех случаях, когда они не повреждаются. Причиной такой силы трения служат постоянно возникающие и рвущиеся связи между трущимися атомами [2].

2.2.2. Природа сил трения

Задача нанотрибологии заключается в объяснении и моделировании трения на атомарном масштабе. В отличие от микротрибологии, применяющей представления и терминологию теории сплошных сред, в данном случае используются более фундаментальные понятия, основанные на взаимодействиях отдельных атомов [1, 2].

Микротрибология в отличие от нанотрибологии, рассматривает трение тела не только с позиции сплошных сред но и не учитывает атомарную структуру вещества. Размер эффективной контактной площадки, характерной для микротрибологии, составляет 100 нм. При этом в молекулярном взаимодействии участвуют тысячи атомов и периодические особенности потенциала кристаллической решетки, играющие важную роль на наномасштабе, в микротрибологии несущественны, они становятся неразличимы [3–5].

При взаимодействии зонда с поверхностью помимо нормальных сил возникают также боковые (латеральные) силы. АСМ позволяет измерять эти силы, что существенно расширяет возможности для исследования свойств поверхностей различных образцов. Соответствующая методика носит название метода латеральных сил (МЛС).

Существуют две основные силы, которые имеют горизонтальную составляющую – это сила трения F_t и нормальная реакции образца N , которая из-за локальных неровностей поверхности отклоняется от вертикали (рис. 2.2.1). Последняя всецело определяется рельефом поверхности. Таким образом, латеральные силы несут информацию о топографии, что при наличии других методов исследования, вряд ли имеет большую экспериментальную ценность.

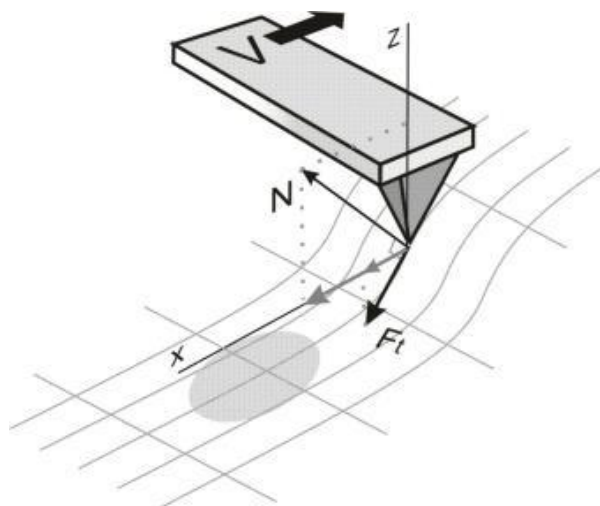


Рис. 2.2.1. Латеральные силы

С другой стороны, возможность изучения силы трения способна дать новые сведения о свойствах поверхности. Это сделало АСМ важным экспериментальным инструментом трибологии – раздела физики, изучающего природу трения.

В зависимости от масштаба, на котором изучается трение, в современной трибологии принято выделять три раздела:

- макротрибологию (или просто трибологию)
- микротрибологию
- нанотрибологию

Лишь с возникновением сканирующих микроскопов появилась возможность экспериментального изучения микро- и нанотрибологии.

Сила трения – это совокупный эффект, возникающий в результате самых различных физических явлений: упругости, адгезии, вязкости, капиллярных сил, химических особенностей, фононного и электростатического взаимодействий и проч. В зависимости от условий может преобладать то или другое явление.

Каждый из разделов трибологии исследует трение на своем масштабе. Макротрибология имеет дело с большими объектами и не рассматривает особенностей строения вещества. С другой стороны, задачей нанотрибологии является объяснение трения на уровне взаимодействия отдельных атомов. Микротрибология является переходным разделом.

В макротрибологии считается, что геометрическая площадь контакта двух тел равна (или не сильно отличается) реальной площади контакта на атомарном уровне. Разумеется, это некоторое приближение, т.к. на самом деле даже самые гладкие поверхности на меньшем масштабе оказываются неровными и фактический контакт двух тел происходит по гораздо меньшей площади – соприкасаются только выступающие части. Контакт в макромасштабе – это множество микроконтактов (рис. 2.2.2). Макроскопическая сила трения при этом есть усредненная микроскопическая сила трения отдельных микроконтактов, которая может сильно варьироваться.

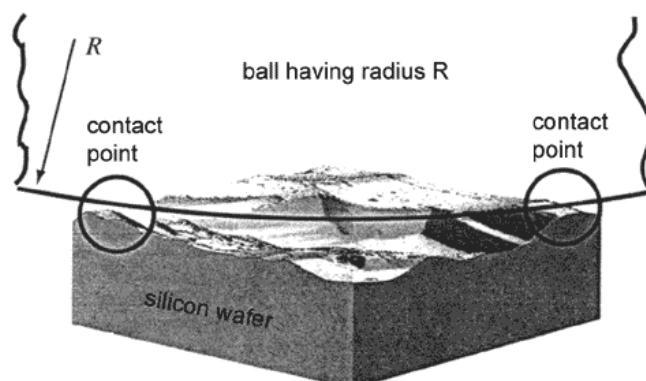


Рис. 2.2.2. Контакт в макромасштабе шарика и кремниевой пластины [6]

Микротрибология занимается исследованием таких элементарных контактов. Как правило, подразумевается, что небольшой выступ взаимодействует с некоторой поверхностью. Именно такая модель и сделала АСМ наиболее привлекательной экспериментальной методикой микротрибологии.

Трение является диссипативной силой. При скольжении поверхностей друг по другу происходит рассеяние механической энергии. И, например, для поддержания постоянной скорости скольжения внешней силе необходимо совершать работу. Поэтому каждый из эффектов, приводящих к трению, имеет механизм диссипации энергии. В рамках обсуждения микротрибологии перечислим некоторые из них.

Трение подразделяется на два основных типа: сухое и жидкое. Причем жидким трение считают даже тогда, когда на поверхности образуется очень небольшая (в несколько атомарных слоев) пленка жидкости. В результате адсорбции это происходит практически всегда, исключения составляют следующие случаи:

- гидрофобные поверхности зонда и образца,
- трение в вакууме,
- а также случаи, когда в результате большой нормальной нагрузки слой жидкости вытесняется из площади контакта, поверхности вступают в непосредственный контакт и фактически реализуется механизм сухого трения.

В случае сухого трения считается, что при скольжении трущихся поверхностей микронеровности задевают друг за друга. При преодолении препятствий возникают атомарные вибрации, которые в виде фононов рассеиваются, унося энергию. Кроме того, при разрыве адгезионных связей, возникающих между выступами соприкасающихся поверхностей, в металлических образцах образуются пары электрон-дырка, на возникновение которых также затрачивается энергия (этот эффект значительно слабее, чем фононное рассеяние). В случае мягких образцов возможно и разрушение микронеровностей, так называемое «пропахивание», в этом случае механическая энергия расходуется на разрушение атомарных связей.

Жидкое трение существенно зависит от толщины слоя жидкости. При пленке в один мономолекулярный слой трение мало отличается от сухого. Если монослоев два-три, то рассеяние энергии в фононном канале уже заблокировано и основную роль играет вязкость жидкого слоя. Для более толстых пленок начинают преобладать капиллярные эффекты, в результате которых неровности соприкасающихся поверхностей притягиваются друг к другу, если их попытаться сдвинуть.

Аналогом закона Амонтона-Кулона здесь является формула (модель) Баудена-Табора, которая записывается так:

$$F_{\text{тр}} = \tau A_{\tau}, \quad (2.2.1)$$

где τ – касательное напряжение, A_{τ} – реальная площадь элементарного контакта (в отличие от геометрического контакта в макротрибологии). Эта площадь зависит от степени взаимного проминания контактирующих выступов обеих поверхностей. Площадь такого контакта дает решение задачи Герца.

Зависимость силы трения от нормальной нагрузки N носит нелинейный характер. В случае наличия жидкой пленки к N необходимо прибавить адгезионный член, связанный с наличием капиллярной силы. Воспользуемся моделью DMT:

$$F_{\tau} = 4\pi\gamma R, \quad (2.2.2)$$

где γ – коэффициент поверхностного натяжения, R – радиус закругления зонда.

Эта сила дополнительно прижимает друг к другу соприкасающиеся поверхности.

Модель Баудена-Табора хорошо подтверждается на опыте. На рисунке 2.2.3 приведены экспериментальные данные [6] в вакууме (жидкая пленка и капиллярный эффект отсутствуют), на воздухе и изображена для сравнения теоретическая кривая.

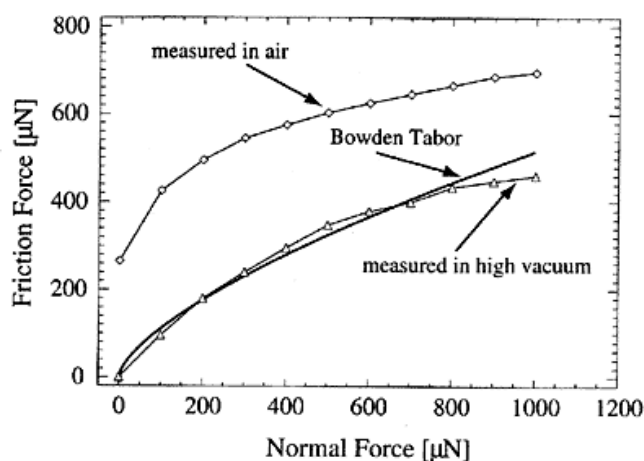


Рис. 2.2.3. Зависимость силы трения от нормальной силы на воздухе и в вакууме. Жирной линией изображена теоретическая зависимость по Баудену-Табору [6]

В микротрибологии часто встречается так называемый эффект прилипания-скольжения. Сила трения при движении поверхности

относительно другой силы трения имеет пилообразный профиль (рис. 2.2.4), она неравномерна. Прилипнув к одной «точке» на соседней поверхности, выступу в результате адгезии, капиллярных сил и т.п., сложно оторваться от нее, для это требуется преобладающая сила. Оторвавшись, выступ перескакивает к другой такой точке, возле которой снова прилипает на некоторое время и т.д.

Эффект прилипания-скольжения существенно зависит от скорости сканирования (рис. 2.2.5). Для исследования зависимости силы трения от скорости скольжения был проведен эксперимент, описанный в работе [6], в котором измерялась сила трения между кремниевым шариком радиусом 0.5 мм и плоской кремниевой поверхностью с шероховатостями 0.2 нм для шарика и 0.17 нм для пластины. При этом оба твердых тела были гидрофильны. При низкой скорости эффект прилипания-скольжения выражен более ярко, частота скачков меньше, а их амплитуда больше. С ростом скорости частота повышается, а амплитуда, наоборот, понижается. Существует некоторая максимальная критическая скорость скольжения, после которой эффект пропадает и сила трения становится регулярной. В эксперименте критическая скорость 0.4 мкм/с достигалась при нормальной силе придавливания, равной 70 мкН.

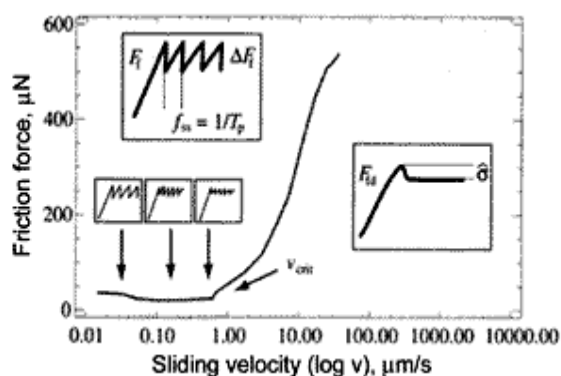


Рис. 2.2.4. Зависимость силы трения от скорости скольжения [6]. В квадратах изображено поведение силы трения при скоростях скольжения, больших и меньших критической

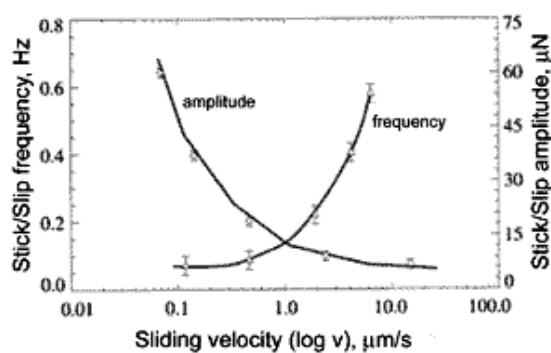


Рис. 2.2.5. Зависимость амплитуды и частоты силы трения в эффекте прилипания-скольжения от скорости сканирования [6]

На тех же образцах была изучена зависимость силы трения от температуры и влажности [6]. Сначала оба твердых тела были гидрофильны. Затем, чтобы убрать оксидную пленку и сделать их гидрофобными, в течении двух минут их травили в плавиковой кислоте HF.

Таким образом, сила трения измерялась как функция относительной влажности при различных температурах для гидрофильных и гидрофобных образцов. Температура была изменяемым параметром.

Измерительную систему помещали в камеру с регулируемой влажностью и температурой. Влажность изменяли от 85 % до 20 %. Нормальная сила поддерживалась постоянной и была равна $N = 2000$ мкН. На рисунке 2.2.6 приведены экспериментальные результаты для высоких и низких температур [6].

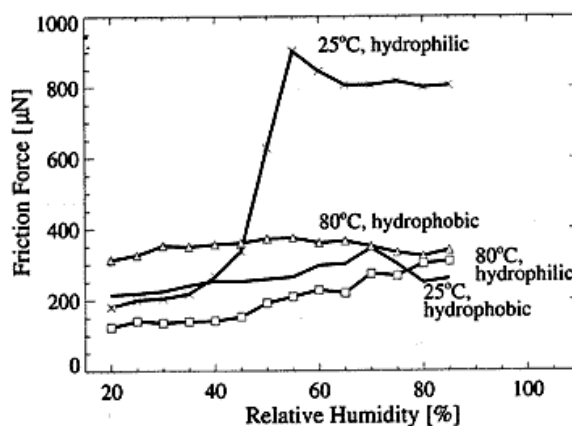


Рис. 2.2.6. Зависимость силы трения от влажности при разных температурах для гидрофильных и гидрофобных систем [6]

На поверхности гидрофильного образца может адсорбироваться большое количество воды. Таким образом, чем больше влажность окружающей среды, тем больше жидкости может адсорбироваться и тем больше сила трения. При росте температуры десорбция начинает превышать адсорбцию и трение уменьшается. Чем выше температура, тем более энергетичны молекулы воды и тем легче они покидают поверхность и возвращаются к ней. Поэтому зависимость трения от влажности слабая.

Гидрофобный кремний, в отличие от гидрофильного, показывает слабую зависимость трения от влажности при любых температурах. При росте температуры трение слабо возрастает. Это означает, что в результате десорбции твердые поверхности приходят в более тесный контакт и между ними начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса и возникают химические связи.

Нанотрибология имеет дело со взаимодействием отдельных атомов. Представим, что поверхностный атом одной поверхности движется при скольжении в периодическом потенциале поверхностных атомов другой (рис. 2.2.7), отсутствует механизм диссипации энергии.

Неконсервативность вводится следующим образом. Достигнув верхней точки потенциала, атом, который можно смоделировать подвешенным на пружинке, отрывается от контактируемой поверхности и падает в точку минимума потенциала (или ее окрестность).

Атом переходит в точку с другой энергией, то есть потенциал становится «непотенциальным». Мгновенная сила трения при этом:

$$F_{\text{тр}}(x) = \frac{\partial V(x)}{\partial x}, \text{ if } 0 < x < \frac{\Delta x}{2}, \quad (2.2.3)$$

$$F_{\text{тр}}(x) = 0, \text{ if } \frac{\Delta x}{2} < x < \Delta x, \quad (2.2.4)$$

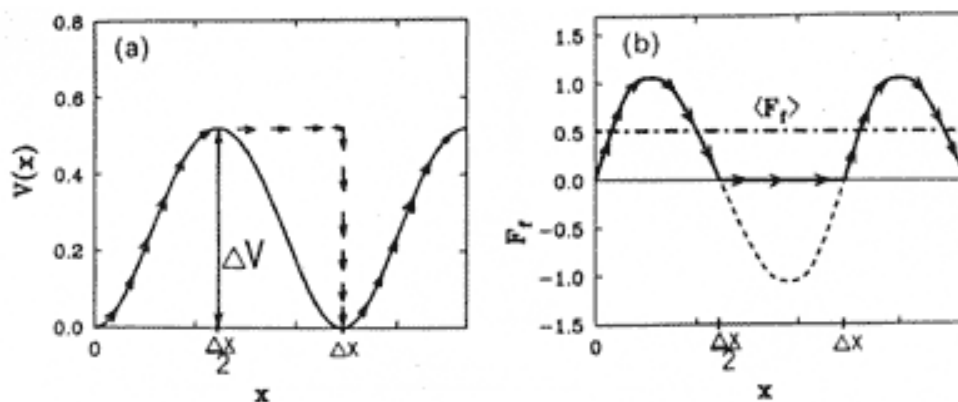


Рис. 2.2.7. Слева: потенциальная энергия и траектория зонда; справа: мгновенная и средняя сила трения [7]

Можно считать, что энергия благодаря упругому подвесу атома передается вглубь тела, то есть, с наноскопической точки зрения, диссипируется. Такая модель приводит к неконсервативной (в среднем) силе, показанной на рисунке 2.2.7, которая и является силой трения в микротрибологии. В качестве примера приведем результаты эксперимента из работ [8], [9] (рис. 2.2.8) на высокоориентированном пиролиитическом графите (HOPIG).

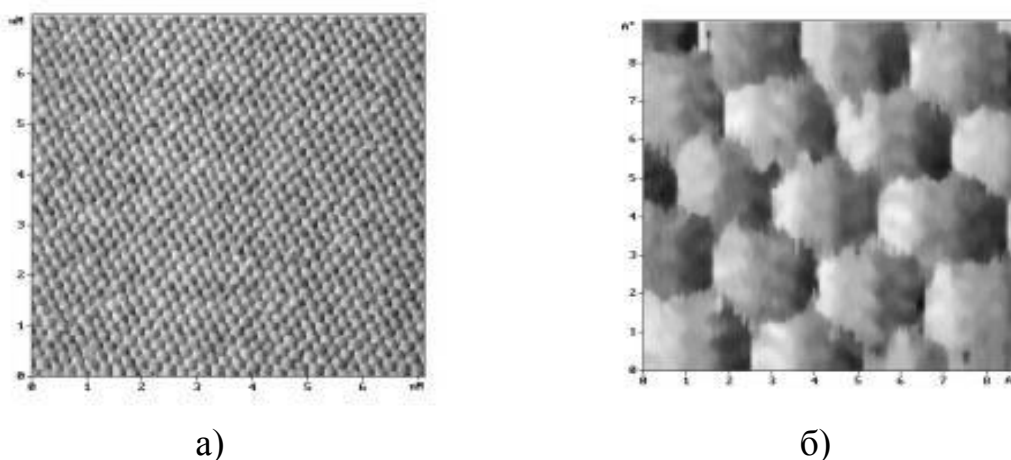


Рис. 2.2.8. Распределение латеральных сил на высокоориентированном пиролиитическом графите (ВОПГ). Изображения латеральных сил получены с помощью прибора SOLVER P47 (сканер $14 \text{ мкм} \times 14 \text{ мкм}$) на воздухе, размеры сканируемых участков составляли: (а) $7 \text{ мкм} \times 7 \text{ мкм}$; (б) $9 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$ [8, 9]

Обратим внимание, что поверхность HOPG должна быть сухой. Адсорбция воды играет значительно большую роль, чем на микромасштабе. Из-за капиллярных сил прилипание-скольжение демпфируется, что приводит к получению нерезкого изображения.

Таким образом можно сделать предварительные выводы:

- наука о силе трения – трибология – подразделяется на макротрибологию, микротрибологию, нанотрибологию. На разных масштабах используют различные модели для описания трения.

- трение существенно зависит от влажности, температуры, адсорбции, других факторов и подразделяется на сухое и жидкое.

- основное уравнение макротрибологии – закон Амонтона-Кулона. Считается, макроскопическая площадь соприкосновения тел состоит из элементарных контактов, имеющих гораздо меньшую суммарную площадь.

- сухое трение в элементарном контакте описывается моделью Баудена-Табора. Она использует герцевское представление об упругой деформации в месте контакта, а в качестве параметра трения служит напряжение сдвига.

- в жидком трении основную роль играют капиллярные силы.

- в микротрибологии часто встречается эффект прилипания-скольжения, в результате которого сила трения непостоянна и имеет пилообразный профиль.

- нанотрибология описывает трение как взаимодействие атомов. Рассматривая движение атомов одного тела в потенциале атомов другого, можно ввести неконсервативную силу, описывающую трение.

2.2.3. Направления научных исследований в нанотрибологии

В работе [10] делается вывод о том, что современный уровень знаний о механизмах металлоплакирования и безызносности при трении связан с нанотехнологическим подходом при объяснении уникальных триботехнических характеристик и синергетическим поведением открытых трибологических систем, что позволяет объяснить сверхантифрикционность и безызносность при использовании металлоплакирующих смазок и технологий протеканием в зоне трения самоорганизующегося процесса микромодифицирования поверхности первичными нанопорошками, в роли которых могут выступать любые металлсодержащие продукты, образующие на дефектах поверхности трения под воздействием выделяемой при трении энергии новые активные центры зарождения и роста нанокристаллических структур в виде микропокрытий,

существенно отличающихся по свойствам от исходного материала поверхности. Свойствами таких покрытий можно управлять с помощью состава и свойств первичных нанопорошков так, что они могут сочетать одновременно сверхпластичность с износостойкостью или обладать другими заранее контролируемыми параметрами. Таким образом, металлоплакирующие смазки, добавки и присадки являются эффективным средством улучшения триботехнических свойств различных смазочных материалов, но не могут быть и не являются панацеей от всех бед при трении металлов, а их популярность на рынке связана с не всегда надежно обоснованными рекламными заявлениями их производителей, обусловлена недостаточной компетентностью потребителя и снобизмом специалистов, считающих недостойным своего внимания исследование продуктов, полученных в полукустарных условиях [10].

Перспективы развития работ по получению плакированных материалов и компонентов плакирующих слоев, особенно для использования в триботехнике, в ближайшем будущем, несомненно, будут связаны с созданием интеллектуальных материалов и покрытий, что может быть обеспечено за счет использования синергетического подхода при разработке технологий металлоплакирования с использованием нанотехнологий и наноматериалов, в том числе и ультрадисперсных порошков металлов в качестве плакирующих компонентов [10].

В работе [11] делается предположение, что более разработанным теоретическим подходом в нанотрибологии в настоящее время является метод молекулярной динамики (МД). Несмотря на то что взаимодействие атомов не подчиняется законам классической механики и при изучении нанотрибологических процессов, строго говоря, следует использовать методы квантовой механики, в случае больших систем, состоящих из десятков тысяч и более атомов, вполне применим, как показывает практика, классический подход. МД представляет собой, по сути, метод вычисления равновесных и транспортных свойств системы многих тел, для которой справедливы законы классической механики, при заданных потенциалах взаимодействия.

Одна из важных трибологических задач, решаемых с помощью МД, – изучение граничной смазки. В этом случае типичной является следующая модель (рис. 2.2.9). Две контактирующие поверхности разделены тонким слоем смазочного материала. Нижняя поверхность неподвижна, а к верхней приложена сдвигающая сила F . Каждая из поверхностей и слой смазки имитируются набором из большого числа атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда-Джонса (или его модификациями) [11].

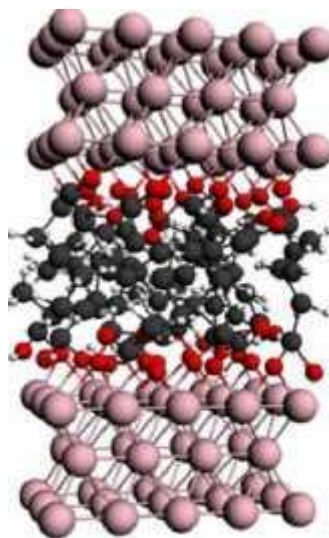


Рис. 2.2.9. Модель скольжения [11]

Приведем некоторые важнейшие результаты, полученные с помощью метода МД. Если межатомное взаимодействие в смазке слабее взаимодействия атомов смазки с поверхностями, то трибологическая система считается мягкой. Смазка в такой системе плавится сразу после начала движения. В противоположном случае жесткой трибосистемы более сильным является взаимодействие атомов смазки между собой и смазка может оставаться твердой в процессе скольжения [11].

В рамках модели установлено, что температура плавления T_c твердой смазывающей пленки может быть существенно выше, чем температура плавления T_v объемной смазки. Для монослойной пленки отношение T_c/T_v может достигать 3. Расплавленная смазка, состоящая из нескольких слоев, имеет ярко выраженную слоистую структуру [11].

Если обе поверхности и смазка имеют идеальную кристаллическую структуру и периоды их решеток не совпадают, то трение в такой системе чрезвычайно мало. Именно этим объясняются низкие коэффициенты трения графитовых смазок и других слоистых материалов (типа MoS_2 или Ti_3SiC_2). Однако эти достоинства твердых смазок исчезают, если контактирующие поверхности неидеальны. В случае дефектной (аморфной или стеклообразной) структуры твердой пленки трение становится большим – больше, чем для жидкой смазки, характерной для мягкой трибосистемы.

С помощью метода МД в настоящее время изучается ряд идей, позволяющих снизить коэффициент трения. В частности, рассматривается возможность использования в качестве смазки молекул фуллеренов

и нанотрубок, что позволит перейти от трения скольжения к трению качения. Изучаются также методы контроля и целенаправленного управления трением с помощью добавок к смазке специально подобранных молекул [11].

Метод МД оказывается эффективным при рассмотрении относительного движения только в тех случаях, когда можно пренебречь перестройкой электронной структуры и изменением химических связей в системе. В противном случае необходимо использовать принципы квантовой механики. Для решения ряда задач трибологии вполне применимы приближенные методы квантовой химии, которые в настоящее время широко используются при изучении химических взаимодействий в различных явлениях: адсорбции молекул на поверхности твердых тел, гомогенного и гетерогенного катализа, биохимии и др. Столь же широкое применение квантовой химии в трибологии сдерживается тем фактом, что число атомов в системах, рассматриваемых квантово-химическими методами, относительно мало. Оно обычно не превышает нескольких сотен, т.е. гораздо меньше, чем в системах, изучаемых методом МД. Тем не менее прогресс в разработке квантово-химических методов, а также экспоненциальный рост скорости вычислений и объема памяти современных компьютеров позволяют уже в настоящее время проводить глубокие квантово-химические исследования в области трибологии [11].

В первых работах, в которых применялся квантово-химический подход, использовались достаточно простые полуэмпирические методы.

С их помощью исследовали состав пленок фрикционного переноса полимерного композита на основе нетканого материала из волокон политетрафторэтилена [11].

Анализ рентгеноэлектронных спектров пленки, проведенный с помощью расширенного метода Хюккеля [12], позволил изучить процесс образования пленки во времени и определить типы возникающих в пленке химических соединений.

Современные квантово-химические методы, к которым относятся методы Хартри-Фока, конфигурационного взаимодействия [13] и наиболее часто используемый сегодня метод теории функционала плотности (DFT) [14], дают возможность достаточно точно оценить энергию межатомных взаимодействий, определить равновесные расстояния между атомами, установить направление химических процессов и т.д. Важно отметить, что точный квантово-химический анализ даже простейших взаимодействий (атом + атом) в случае, если одним из атомов является атом тяжелого элемента, упирается в сложнейшие технические трудности. Поэтому обязательным этапом в исследовании межатомных взаимодействий на поверхности является моделирование [11].

Практика расчетов показывает, что при выборе модели исследуемого соединения, необходимой для проведения вычислений, достаточно рассмотреть небольшой фрагмент поверхности (в данном случае поверхности трения) и имитировать его многоатомным кластером. Такой фрагмент (кластер) должен быть по возможности малым, чтобы расчеты не были слишком сложными и их можно было провести в разумное время. С другой стороны, он должен быть достаточно большим, чтобы передавать основные свойства поверхности. Увеличение размеров кластера ведет к более точному описанию химической связи, но резко увеличивает объем вычислений. Практика квантово-химических расчетов показывает, что во многих случаях кластеры сравнительно малых размеров на качественном и полуколичественном уровнях могут воспроизводить особенности изучаемого явления [15].

Размеры модельных кластеров, вид граничных условий и конкретные методы решения зависят от поставленной задачи. Оптимальным на сегодняшний день методом квантово-химических расчетов, с помощью которого получают результаты для многоатомных систем, согласующиеся с экспериментом, является метод DFT [11].

Одной из причин разрушения поверхностных слоев поликристаллов, указываемой в литературе, является зернограничная сегрегация, в ходе которой из объема зерен на границу между ними выходят атомы примесных и легирующих элементов. Существуют различные точки зрения на то, каким образом сегрегированные атомы влияют на механизм изнашивания. Одна из гипотез базируется на том, что в процессе зернограничной сегрегации связь «металл – металл» заменяется на более слабую или более сильную связь «металл – сегрегированный атом». В работах [16–18] проведено исследование химической связи атомов различных элементов с поверхностью зерен стали. Предварительно показано, что кластеры с числом атомов порядка 18 и более позволяют на качественном и полуколичественном уровнях исследовать изменения энергии связи между сегрегированными атомами и поверхностью зерен железа, происходящие в процессе сегрегации. Расчеты проводились с помощью пакета программ ADF [19], основанного на методе DFT. Этот пакет дает возможность изучать соединения переходных металлов, что существенно для анализа явлений, происходящих на поверхности стали. Установлено, что выход элемента X на границы зерен повышает износостойкость стали, если энергия связи Fe-X по модулю больше, чем энергия связи Fe-Fe. Если же энергия связи Fe-X меньше, чем энергия связи Fe-Fe, то износостойкость понижается. Таким образом, степень

прочности связи сегрегированных атомов с атомами железа в поверхностном слое металла является существенным фактором, влияющим на износостойкость [20].

Рассмотренные подходы – методы молекулярной динамики и квантовой химии – позволяют в настоящее время решать широкий круг задач нанотрибологии. Очевидно, эти методы взаимно дополняют друг друга. Как отмечалось выше, метод МД позволяет рассмотреть системы из большого числа атомов, что дает возможность изучать коллективные эффекты в нанотрибосистемах, в т.ч. влияние упорядоченности в расположении атомов на протекание процессов, перенос тепла между различными частями системы и т.п [20].

Методы квантовой химии позволяют исследовать квантовые и химические эффекты в относительно малых системах: трибохимические реакции, изменение формы молекул в результате трибологических процессов и т.д. В настоящее время, согласно работе [20], отсутствуют исследования, в которых эти методы были бы объединены при решении конкретных трибологических задач, но, очевидно, появление подобных работ в ближайшем будущем приведет к более глубокому пониманию механизмов процесса трения.

В работе [21] предполагают, что открытие избирательного переноса (ИП) при трении или так называемого «эффекта безысносности» позволило изменить сложившееся представление о механизме изнашивания и трения и открыло дорогу для использования наноматериалов в триботехнических задачах. Названный эффект (эффект Гаркунова) возникает в результате протекания химических и физических процессов на поверхности контактирующих тел, приводящих к образованию на них самоорганизующихся систем толщиной около 100 нм, которые обеспечивают автокомпенсацию износа и снижение коэффициента трения. Сущность ИП при трении медных сплавов о сталь в условиях граничной смазки, исключаяющей окисление меди, состоит в том, что происходит явление избирательного переноса меди из твердого раствора медного сплава на сталь и обратного ее переноса со стали на медный сплав, сопровождающееся уменьшением коэффициента трения до жидкостного и приводящее к значительному снижению износа пары трения. Реальная толщина образующейся защитной металлической пленки не превышает 100 нм. Обсуждаемое явление можно отнести к проявлению нелинейных эффектов. Один из аспектов нелинейности состоит, очевидно, в том, что утоньшение смазочно-защитной пленки на твердых поверхностях при их трении может привести к снижению силы трения на порядок [21].

В работе [22] рассмотрены вопросы создания диагностической системы для исследования скользящих электрических контактов у турбогенераторов и машин постоянного тока большой мощности. Предложено два способа измерения тока, протекающего через узел скользящего токосъема: аналоговый и цифровой. Создана функциональная схема системы измерения с применением ОЭВМ, ПК и программного обеспечения. Сформулированы задачи для научных исследований.

Научным коллективом [23] был выявлен синергетический эффект, связанный с повышением антифрикционных свойств после смесевой обработки поверхности металла парами катионактивных ПАВ (алкамоном и триамоном). При использовании Al-пудры, модифицированной в смесевом режиме, и добавлении ее к смазке интегральный показатель трения (сила терния) в стандартной трибологической паре, по данным акустического метода, снижается в несколько раз по сравнению со случаем, когда применяют Al-пудру, модифицированную только одним компонентом (алкамоном или триамоном). Аналогично, после смесевой обработки поверхности стальных шариков, одинаковых по массе и диаметру, скорость их равномерного движения в установке Стокса, заполненной касторовым маслом, возрастает, в среднем, на 30 %. Это свидетельствует о снижении сопротивления жидкой среды. Предложена интерпретация наблюдаемых эффектов.

В работе [24] приводится ретроспективный обзор исследования в области нанотрибологии – трибологии объектов микро- и наноразмеров. Актуальность этого направления в последнее десятилетие вызвана широким распространением разработок и исследований в области микроэлектромеханических и наноэлектромеханических систем (МЕМС и НЕМС), компьютерной техники, медицинской техники и т.д. Основное внимание уделено развитию теоретических и экспериментальных методов исследования в области нанотрибологии.

Большинство из описанных выше результатов, как и много других, не вошедших в данный обзор из-за ограниченности его объема, были получены буквально в последние 10–20 лет, что говорит о стремительном прогрессе нано-, микро-, мезо- и макротрибологии в настоящее время. Однако по-прежнему чрезвычайно актуальным остается дальнейшее усовершенствование экспериментальных методик, способных фиксировать не только усредненную силу трения, но и давать детальную информацию о процессах внутри пленки смазки. В этом плане представляется перспективным использование методик, уже хорошо разработанных в физике поверхности. Например, важную информацию о процессах энергообмена в адсорбированной пленке удастся получить с помощью

метода кварцевых микровесов, или QCM (quartz crystal microbalance, [25]). Из других интересных новинок отметим методики, использованные в работах [26 – 28], а также недавно развитую в Институте физики НАНУ технику «левитирующей» подложки, где скользящий блок удерживается над подложкой с помощью магнитного поля [29].

Из проблем, не рассмотренных в данном обзоре, можно отметить проблему поиска методов контроля и целенаправленного управления трением как химическими методами с помощью добавок к смазке специально подобранных молекул [30], так и механическими, например, с использованием специально нано-гофрированных (nanopatterned) поверхностей [31] или приложением к системе внешней осциллирующей силы [32].

Также в связи с ограничением объема данного обзора мы не смогли рассмотреть важную проблему для энергетики и не только по созданию износостойких токосъемных подвижных контактов (коллекторов) (на основе медных сплавов в том числе и наноструктурированных) электрических машин, деталей для аппаратов контактной сварки и т.д., решение которой лежит в области нано-, мезо- и микротрибологии и понимании электронно-ядерного и наноструктурного уровней организации материалов [33].

Мы не касались также важного вопроса формы молекул смазки. Как было показано выше, минимальное трение достигается в случае контакта двух идеальных кристаллических поверхностей. Форма молекул твердой смазки в этом случае несущественна, поскольку основную роль играет только структура ее поверхности. В случае же традиционной, или мягкой трибосистемы, сила кинетического трения прямо пропорциональна вязкости жидкой смазки; поэтому чем меньше вязкость, тем меньше должно быть и трение. В качестве спекулятивного примера упомянем использование воздуха в качестве смазки между вращающимся диском и считывающей головкой в компьютерных дисках, где головка «парит» над диском подобно аэроплану. Другой пример, известный со времен Древнего Египта, но приобретший особую актуальность в последнее время в связи с разработкой нано-механических устройств – это использование в качестве смазки обыкновенной воды [34, 35] или водных растворов [36]. Хорошо известно, насколько скользкой является поверхность льда, покрытая тонкой пленкой воды. Отметим также, что в процессе эволюции природа избрала именно водные растворы в качестве смазки в живых организмах. Однако ежедневный опыт говорит об обратном: если смазать руки маслом, то они будут намного более скользкими, чем если их просто намочить, то есть опыт подсказывает,

что часто жидкость с большой вязкостью является лучшей смазкой. Связано это с выдавливанием (squeezing) смазки из зоны контакта: чем больше вязкость, тем медленней идет процесс выдавливания. Более строго, в случае граничного трения важна не столько вязкость смазки, сколько длина молекул смазки L : чем длиннее молекула, тем большим числом своих атомов она держится за подложку и тем труднее удалить ее из зоны контакта [37]. В некоторых системах, однако, зависимость $\mu(L)$ может быть немонотонной. Интересной является и идея использования преимуществ трения качения при использовании в качестве смазки шарообразных молекул C_{60} (фуллеренов) [38, 39] – как хорошо известно, в макроскопической системе коэффициент трения качения в 10^2 – 10^3 раза меньше, чем трения скольжения. Актуальным в последнее время стала разработка нано- и микромеханических элементов и машин, например, микроподшипников, использующих в качестве роликов или шариков углеродные нанотрубки или фуллерены, а также «микроавтомобилей», способных перевозить «грузы» по поверхности кристалла [40].

В заключение отметим, что проблема трения является многоплановой и требует тщательно скоординированных междисциплинарных усилий – со стороны физиков, химиков, материаловедов и механиков, и тогда можно ожидать серьезного научного прогресса в трибологии и нанотрибологии в ближайшее десятилетие.

Литература

1. Holscher H., Schwarz U.D., Zwomer O. Wiesendanger R. Consequences of the stick-slip movement for the scanning force microscopy imaging of graphite // *Physical Review B*. – 1998. – V. 57. – P. 2477–2481.
2. S. Morita, S. Fujisawa, Y. Sugawara. Spatially quantized friction with a lattice periodicity // *Surface Science Reports*. – 1996. – V. 23. – P. 1–41.
3. Meurk A. Microscopic stick-slip in friction force microscopy // *Tribology Letters*. – 2000. – V. 8. – P.161–169.
4. Handbook of micro /nano tribology/ Ed. by Bhushan Bharat. – Second Edition. CRC press. – 1998. – 880 p.
5. Batista A.A., Carlson J.M. Bifurcations from steady sliding to stick slip in boundary lubrication // *Physical Review E*. – 1998. – V. 57. – P. 4986–4996.
6. Scherge M. Biological micro- and nanotribology / Scherge M., Gorb S. Nature's solutions. Springer. – 2001. – P. 305
7. Wiesendanger R. Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods. / Wiesendanger R. and Güntherodt H.-J. (eds.). – Springer Berlin, Heidelberg – 1993. – P. 357.

8. N.P. D'Costa, J.H. Hoh. Mussel adhesive protein as a novel substrate for atomic force microscopy // *Review of Scientific Instruments*. – 1995. – V. 66. – P. 5096–5097.

9. Bhushan B. Nanoscale tribophysics and tribomechanics // *Wear*. – 1999. – V. 225–229. – P. 465–492.

10. Кужаров А.С., Кужаров А.А. Ещё раз и несколько иначе о металлоплакировании, фобо и безызносности // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2011. – Т. 13. – № 4(3). – С. 772–775.

11. Кравченко В.Н., Козаков А.Т., Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Никольский А.В. Исследование образования пленки фрикционного переноса антифрикционного самосмазывающегося композита на основе волокон политетрафторэтилена // *Динамика и прочность подвижного состава*. Ростов н/Д: РИИЖТ. – 1986. – № 185. – С. 75–80.

12. Hoffmann R. An Extended Huckel Theory. I. Hydrocarbons // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – V. 39. – № 6. – P. 1397–1412.

13. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия / А.И. Ермаков. – М.: Изд-во Юрайт. – 2010. – 555 с.

14. Jones, R.O. The density functional formalism, its applications and prospects / R.O. Jones, O. Gunnarsson // *Reviews of Modern Physics*. – 1989. – V. 61. – P. 689–746.

15. Лебедев М.В. Механизм адсорбции молекул H_2S на поверхности GaAs(100): квантовохимический анализ из первых принципов / М.В. Лебедев // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – С. 152–158.

16. Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Мижирицкая С.Н., Доронькин В.Н. Квантово-химическое исследование влияния зернограничной сегрегации на износостойкость стали // *Трение и износ*. – 2008. – Т. 29. – № 2. – С. 134–143.

17. Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Доронькин В.Н. Квантово-химический анализ межатомных взаимодействий на зернограничных поверхностях в стали // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. – 2010. – № 12. – С. 8–13.

18. Колесников В.И., Козаков А.Т., Мигаль Ю.Ф. Исследование процессов трения и изнашивания в системе «колесо – рельс» с помощью методов рентгеноэлектронной, оже-электронной спектроскопии и квантовой химии // *Трение и износ*. – 2010. – Т. 31. – № 1. – С. 24–37.

19. Chemistry with ADF / G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler // *Journal of Computational Chemistry*. – 2001. – V. 22. – P. 931–967.

20. Колесников В.И., Мигаль Ю.Ф., Новиков Е.С., Колесников И.В. Моделирование процессов трения и изнашивания на атомном уровне // Вестник РГУПС. – 2012. – № 3. – С. 162–168.

21. Быстров Д.С., Сырков А.Г., Пантюшин И.В., Вахренева Т.Г. Антифрикционные свойства индустриального масла с присадками наноструктурированных металлов // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11. – №4. – С. 462–466.

22. Плохов И.В., Андрусич А.В., Ильин А.В., Исаков А.Н., Бандурин И.И., Козырева О.И. Диагностическая система для исследования скользящих электрических контактов // Вестник ПГУ. Серия: Экономические и технические науки. – 2012. – № 1. – С. 204–210.

23. Камалова Т.Г., Сырков А.Г., Быстров Д.С. Проявление синергетического эффекта антифрикционных свойств в поверхностно-модифицированных металлах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – №2. – С. 155–157.

24. Левченко В.А., Буяновский И.А., Матвиенко В.Н. Этапы развития нанотрибологии // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2005. – № 2. – С. 36–45.

25. Krim J., Solina D.H., Chiarello R. Nanotribology of a Kr monolayer: A quartz crystal microbalance study of atomic-scale friction // Physical Review Letters. – 1991. – V. 66. – P. 181–184.

26. Budakian R., Putterman S.J. Correlation between charge transfer and stick-slip friction at a metal-insulator interface // Physical Review Letters. – 2000. – V. 85. – P. 1000–1003.

27. Mukhopadhyay A., Zhao J., Bae S.C., Granick S. Contrasting friction and diffusion in molecularly thin confined films // Physical Review Letters. – 2002. – V. 89. – P. 136–103.

28. Rubinstein S.M., Cohen G., Fineberg J. Detachment fronts and the onset of dynamic friction // Nature. – 2004. – V. 430. – P. 1005–1008.

29. Kulik V.S. Physics, chemistry and application of nanostructures. / V.S. Kulik, A.A. Marchenko, A.G. Naumovets, J. Cousty, V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. – World Scientific, Singapore. – 2005. – P. 74–77.

30. Mosey N.J., Muser M.H., Woo T.K. Molecular mechanisms for the functionality of lubricant additives // Science. – 2005. – V. 307. – P. 1612–1615.

31. Gang O., Alvine K.J., Fukuto M., Pershan P.S., Black C.T., Ocko B.M. Liquids on topologically nanopatterned surfaces // Physical Review Letters. – 2005. – V. 95. – P. 217–801.

32. Zaloj V., Urbakh M., Klafter J. Modifying friction by manipulating normal response to lateral motion // Physical Review Letters. – 1999. – V. 82. – P. 4823–4826.

33. Сироткин О.С., Калашников А.В., Довыденков В.А., Сироткин Р.О., Шibaев П.Б. Электронно-ядерный и наноструктурный уровни организации неорганических металлических веществ как современная фундаментальная основа совершенствования технологий придания им новых заданных свойств // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 7. – С. 15–20.

34. Raviv U., Laurat P., Klein J. Fluidity of water confined to subnanometre films // *Nature*. – 2001. – V. 413. – P. 51–54.

35. Paliy M., Braun O.M., Consta S. The friction properties of an ultrathin confined water film // *Tribology Letters*. – 2006. – V. 23. – P. 7.

36. Raviv U., Klein J. Fluidity of bound hydration layers // *Science*. – 2002. – V. 297. – P. 1540–1543.

37. Sivebaek I. M., Samoilov V.N., Persson B.N.J. Squeezing molecular thin alkane lubrication films between curved solid surfaces with long-range elasticity: Layering transitions and wear // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 119. – P. 2314–2321.

38. Braun O.M. Simple model of microscopic rolling friction // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95. – P. 126–104.

39. Loktev V.M., Pogorelov Yu. G. Boundary friction on molecular lubricants: rolling mode? // *Low Temperature Physics*. – 2004. – № 30 (4). – P. 317–320.

40. Porto M., Urbakh M., Klafter J. Atomic scale engines: Cars and wheels // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84. – P. 6058–6061.

3. НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ

3.1. НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

О.С. СИРОТКИН, Р.О. СИРОТКИН

3.1.1. Общая характеристика наноматериалов и нанотехнологий их получения

Наноматериалы и нанотехнологии для энергетики относятся к наиболее важным отечественным разработкам, имеющим перспективу масштабного освоения [1–12].

Наноматериалы и нанотехнологии для энергетики и энерго-сбережения включают в себя: нанопорошки; наноструктурные цветные металлы и сплавы с особыми свойствами и характеристиками; композиционные материалы, армированные, в том числе, высокопрочными наночастицами тугоплавких соединений Al_2O_3 , SiC, ZrO_2 ; высокопрочные, хладо- и коррозионностойкие наноструктурные стали для магистральных нефтегазопроводов высокого давления; дисперсно-упрочненные наночастицами жаропрочные стали; наноструктурные магнитные материалы; аморфные металлы и сплавы, в том числе для использования в качестве припоев; новые термопластичные нанокomпозиционные материалы с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

С 2007 года в России налажено производство сверхпроводящих наноструктурных проводов и кабелей для атомной техники, а также наноструктурных электротехнических проводов, сочетающих высокую прочность и электропроводность.

Общая характеристика наноструктурированных материалов электроэнергетики

Проводящие наноматериалы. Проводники применяются во всех областях энергетики. Большое применение они находят в электро-энергетике, где они являются составной частью подавляющего большинства устройств и изделий: провода, силовые, специальные и радиочастотные кабели, шнуры, кабельная арматура, части электрических установок, машин, трансформаторов, реакторов, бытовых электроприборов и других изделий. Чаще всего в качестве проводников используются металлы.

Пленки и низкоразмерные кристаллы металлов широко используют в качестве электропроводящих материалов. Пленки металлов в твердом состоянии получают разнообразными способами: термическим напылением в вакууме (легкоплавкие металлы и соединения), магнетронным, ионным и электронно-лучевым способами (тугоплавкие металлы и сплавы), лазерным осаждением и т.д. Лазерным осаждением были получены наноразмерные кристаллические пленки V_i и Ta . На таких пленках наблюдался помимо классического размерного эффекта и квантовый размерный эффект осциллирующей зависимости удельного электросопротивления от толщины пленки. Этот эффект обуславливается скачкообразным изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми при изменении толщины пленки.

Металлические стекла (метглассы) – металлы, которые не имеют дальнего порядка в пространственном расположении атомов. Их изготавливают в виде пленок, лент и проволок закалкой из расплава со скоростью охлаждения $\sim 10^6$ К/с или напылением пленок на подложки, находящиеся при низких температурах. Метглассы, состоящие из ферромагнетиков (Fe , Co , Ni до 85 %) и неметаллов (B , Si , P – остальное), используют в качестве магнито-мягких материалов, которые применяются в датчиках, преобразователях, модуляторах и т.д. Метглассы из пленок $\text{Gd} - \text{Co}$, $\text{Gd} - \text{Fe}$ изготавливаются катодным напылением и используются для создания устройств с памятью на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД).

Аморфные металлы – твердые некристаллические металлы и их сплавы. Изготавливаются так же, как и метглассы, а также с помощью электрохимического осаждения пленок или облучением пленок металлов до полного разупорядочения. Аморфные металлы обладают уникальными магнитными свойствами и высокой прочностью. Они используются в электронике, для производства магнитной ленты, сотовых телефонов и высоковольтных понижающих трансформаторов.

Двумерные проводники – тонкие пленки, ленточные и пластинчатые кристаллы металлов и слоистые проводники (графит, TaS_2). Электрофизические характеристики тонких пленок сравнимы с такими же параметрами объемных образцов, но в ряде случаев заметно их превосходят за счет более высокого качества приготовления пленок и малого количества дефектов и примесей. Используются двумерные проводники в электронике, электротехнике и системах связи. Примером двумерного проводника является графен – двумерный кристаллический углеродный материал. Графен очень прочен и гибок, так как его структура

в пересчете на всю площадь образца, образованного прочными сигма-связями sp^2 -гибридных электронных орбиталей, имеет очень мало дефектов.

Диэлектрические наноматериалы. Пленки диэлектриков часто используют в качестве защитных или изолирующих покрытий.

Наноструктурированные пленки диэлектриков представляют собой совокупность гранул диэлектрического материала размером порядка десятков нанометров либо композит из диэлектрической основы с нанодисперсными добавками. В качестве нанодисперсных добавок выступают как диэлектрики, так и металлы, полупроводники и полуметаллы. Свойства наноструктурированных пленок диэлектриков существенно зависят от термической обработки, совершенства, примесного состава и наличия нанодисперсных добавок.

Полупроводниковые материалы. По структуре полупроводники делятся на кристаллические, аморфные, стеклообразные и жидкие. Особый класс составляют твердые растворы полупроводников, в которых атомы разных сортов хаотически распределены по узлам правильной кристаллической решетки. По химическому составу полупроводники могут быть в виде элементов (Ge, Si, Se, Te) и соединений. Существуют полимерные и органические полупроводники. Полупроводниковые функциональные наноматериалы обеспечивают более высокие характеристики по сравнению с параметрами традиционных изделий.

Общая характеристика нанотехнологий

Технологии синтеза пленочных наноматериалов. Основными методами формирования тонких пленок являются:

1. Преимущественно физические способы – напыление пленок в вакууме или в газовых средах, проходящее практически без протекания химических реакций. В основе этих методов лежат два основных физических процесса: испарение атомов или молекул с поверхности конденсированного материала или выбивание атомов из мишени, изготовленной из необходимого вещества, под действием потоков высокоэнергетических частиц.

2. Химические способы – приготовление пленок при протекании химических реакций. Такие химические реакции могут быть как гетерогенными, так и гомогенными. Как правило, они проводятся в химических реакторах или других установках. Химические реакции могут протекать при дополнительном воздействии тепла, света, плазмы и т.д.

3. Механические способы – формирование образцов, связанное с механическим нанесением пленки на подложку. Это может быть механохимический синтез пленки, создание монофазных, гетерофазных, коллоидных покрытий и т.д. на поверхности подложки.

4. Керамические способы – приготовление пленок по керамической технологии. По данному методу производится смешивание и спекание оксидных порошков с формированием покрытия.

Технологии получения объемных наноматериалов. По своей структуре объемные наноматериалы могут представлять собой кристаллы с нанодобавками, наноструктурированные кристаллы, нанокристаллические материалы, полимеры, нанокомпозиты, квазикристаллы, керамику, гранулированные материалы, ультрадисперсные порошки, материалы, полученные прессованием, спеканием нанодисперсных порошков, нанопористые тела, нанопены, твердые гетерогенные системы, твердые золи, капиллярные системы, жидкокристаллические системы, гели, суспензии, золи, взвеси, лиозоли, пасты, нанодисперсные порошки в жидкости, кремы, эмульсии, жидкости с нанодобавками и т.д.

По функциональному назначению объемные наноматериалы для энергетики могут относиться к электротехническим наноматериалам, конструкционным наноматериалам, топливу, радиоактивным материалам и т.д.

Существует два основных метода получения объемных наноструктурированных материалов – кристаллизация аморфных сплавов и интенсивная пластическая деформация.

Получение керамических и композитных наноматериалов. Ожидается, что в будущем одно из направлений развития энергетики, скорее всего, будет связано с заменой твердых видов топлива на водород, который необходимо будет аккумулировать в специально создаваемых устройствах, и именно в этом наноматериалы (например, сложные фуллерены) могут оказаться исключительно полезными.

Наиболее простым и экономичным способом производства таких материалов является перемешивание полимера в расплавленном состоянии с многослойным силикатом. Для создания нанокомпозитов с помощью этой технологии с успехом использовалось большое количество полимерных матриц, таких как полистирол, полиацетат, этиленвинилацетат, сополимер этилена и винилового спирта.

В последнее время многослойные нанокомпозиты на силикатной основе привлекают наибольшее внимание, поскольку изготавливаются с помощью простого и рентабельного метода, позволяющего совершенствовать свойства полимеров за счет добавления небольшого

количества подходящих специально подобранных наполнителей (органоглин). За счет этого образуются композитные материалы, в которых армирующие частицы распределяются в полимерной матрице на наноразмерном уровне. В зависимости от того, как наполнитель распределяется внутри матрицы, морфология получаемых нанокомпозитов может различаться от так называемых внедренных (интеркалированных) нанокомпозитов с регулярно перемежающимися слоистыми силикатами и монослоями полимеров до расслаивающихся (деламинированных) типов нанокомпозитов, в которых слои силиката беспорядочно и однородно распределяются внутри полимерной матрицы.

Помимо нанокомпозитов на основе силикатов, основными видами композитных наноматериалов являются:

Металлополимеры – композиционные материалы, содержащие частицы металла в полимерной матрице. Их получают несколькими методами: термическим разложением металлсодержащих соединений в растворе или расплаве полимера, конденсацией паров металла на полимерную подложку, капсулированием наночастиц политетрафторэтиленом, электрохимическим осаждением металлических наночастиц в полимерах. На основе металлополимерных композитов уже производятся коммерческие продукты, например электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей.

Углеродные волокна применяют для армирования композиционных, теплозащитных, химостойких в качестве наполнителей в различных видах углепластиков. Из них изготавливают электроды, термопары, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, изделия для электро- и радиотехники. На основе углеродных волокон получают жесткие и гибкие электронагреватели, обогреваемую одежду и обувь. Нетканые углеродные материалы служат высокотемпературной изоляцией технологических установок и трубопроводов. Благодаря химической инертности углеволокнистые материалы используют в качестве фильтрующих слоев для очистки агрессивных жидкостей и газов от дисперсных примесей, а также в качестве уплотнителей и сальниковых набивок. Углеродные волокна и углеволокнистые ионообменники служат для очистки воздуха, а также технологических газов и жидкостей, выделения из последних ценных компонентов, изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания. В настоящее время углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей, теплопроводящих устройств, для энергетических установок и производства

активированных углеродных волокон (например, в накопителях электроэнергии, аккумуляторах, батареях, устройствах-модулях по очистке газов, где требуются новые, в частности, токопроводящие углеродные волокна-сорбенты).

Композиты с углеродными волокнами. По сравнению с обычными конструкционными материалами, например, алюминием или сталью, композиты с углеродными волокнами обладают некоторыми весьма полезными свойствами: они имеют исключительно высокую термостойкость, большую активную поверхность, высокую прочность. Это предопределяет возможность применения углеродных волокон в качестве тепловых экранов и теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике. Благодаря высокой химической стойкости углеродные волокна применяют для фильтрации агрессивных сред, очистки газов, изготовления защитных костюмов и др.

Наноструктурные керамики. Применение деталей из наноструктурных керамик повышает ресурс оборудования, межремонтный срок эксплуатации в 3–5 раз. Разработаны основы метода получения тонкостенных керамических труб из наноразмерных порошков и показана их высокая эффективность. Также отработаны основы технологии получения толстостенных труб из керамик на основе Al_2O_3 с добавками TiO_2 и MgO .

Нанобетон. Группа исследователей из «Наноцентра» МЭИ (Москва), ООО «Нанотроника» и НПО «Синтетика-Строй» (Новочеркасск), и НТЦ «Прикладные технологии» (Санкт-Петербург) разработали новый бетон с применением специальных добавок – наноинициаторов (фуллеренов C_{60} , C_{70} и углеродных нанотрубок), которые существенно улучшают физические качества бетона. Механическая прочность нанобетона на 150 % выше прочности обычного, морозостойкость выше на 50 %, а вероятность появления трещин в три раза ниже. Немаловажно и то, что вес конструкции, изготовленной из такого бетона, снижается примерно в шесть раз.

Нанокompозиты и углепластики с наномодификаторами. Одно из перспективных направлений деятельности ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» – это применение нанокompозитов и углепластиков с наномодификаторами в триботехнике. При создании данного класса материалов в качестве наномодификаторов могут использоваться полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа со средним размером частиц 60–200 нм (астралены), ультрадисперсные фторопласты с размером частиц до 100 нм, а также высокодисперсные металлические порошки никеля, меди, баббита.

В гидротурбиностроении, насосостроении и тяжелом машиностроении нанокompозиты будут использоваться: в подшипниках скольжения направляющих аппаратов гидротурбин, в торцевых уплотнениях, в щелевых уплотнениях вала, в подшипниках и торцевых уплотнениях вала насосов поддержания пластового давления на нефтяных месторождениях, в насосах атомных ледоколов. Уже имеется успешный опыт эксплуатации торцевых уплотнений из нанокompозитов для гидротурбин ГЭС «ТЭРИ» (Индия, Tata Energy Research Institute).

Углеродный композиционный материал на основе наноалмаза. Разрабатываются углеродные материалы с трехмерной структурой для создания катодов полевой эмиссии электронов для дальнейшей разработки сверхъёмких накопителей энергии (суперконденсаторов), аккумуляторов водорода – для нужд водородной энергетики. На основе фундаментальных исследований, выполненных в ФГУП «ЦНИИМ» (г. Санкт-Петербург), разработаны и используются оригинальные методы получения углеродных наноматериалов на основе наноалмаза. Получен новый углеродный композиционный материал (NDC), в котором частицы алмаза связаны пироуглеродной матрицей. Тем самым, в одном углеродном материале сочетаются две его аллотропные модификации – диэлектрический алмаз и проводящий графит. Толщина слоя пироуглерода может варьироваться от долей нанометра до нескольких нанометров, что позволяет изменять свойства нанокompозита в очень широких пределах.

Полимерные композиционные наноматериалы. Направленное регулирование структуры и свойств органических и элементоорганических полимеров позволяет значительно улучшить комплекс их физико-механических и эксплуатационных свойств (теплостойкость, электроизоляционные свойства), сохранять их при повышенных и пониженных температурах, а также расширить области применения нанокompозитов на основе органических и элементорганических полимеров.

3.1.2. Наноматериалы в электроэнергетике

В целом ряде современных исследовательских проектов используются импульсные магнитные поля предельно высокой интенсивности, с индукцией более 50 Тл. Это потребовало создания нового класса обмоточных материалов с уникальным сочетанием высоких прочностных и электропроводящих свойств. В ВНИИНМ разработаны технологии производства высокопрочных медно-ниобиевых обмоточных проводов прямоугольного сечения (предел прочности – 1100–1250 МПа;

электропроводность – 70–80 % от проводимости чистой меди), технические высокопрочные медно-ниобиевые тонкие провода диаметром от 0,4 мм до 0,05 мм с пределом прочности 1300–1600 МПа, показана принципиальная возможность создания контактных проводов нового поколения с существенно более высоким комплексом свойств за счет использования наноструктурных компонентов. Медно-ниобиевые провода разработки ВНИИНМ им. Бочвара лидируют среди подобных микрокомпозитов, изготавливаемых фирмами других стран (США, Японии, Франции).

Основные прочностные и электропроводящие свойства: от уровня прочности 800 – 900 МПа при электропроводности на уровне 80–85 % IACS (IACS – международный стандарт отожжённой меди, где 100 % IACS = 1,72 мкОм·см) до уровня прочности стали 1100–1500 МПа при электропроводности на уровне 55–75 % IACS.

Области применения:

- микропровода – в устройствах резонансной передачи электроэнергии;
- индукторы – для магнитоимпульсных штамповки и сварки;
- фольга – в электронике для гибких печатных плат и проводов;
- крупные магнитные системы на 50–100 Тл;
- высокопольные криогенные синхронизаторы промышленной частоты.

Применение медно-ниобиевых проводов для создания основных узлов (электромоторов, динамо-машин) высокопольных криогенных синхронизаторов промышленной частоты большой мощности позволит эффективно решить одну из сложнейших инженерных проблем в области электротехники – обеспечить высокие точность и качество поддержания промышленной частоты, избежать резких скачков напряжения в линиях электропередач и электросиловых кабелях.

Синхронизаторы промышленной частоты должны размещаться около всех крупных потребителей энергии, что обуславливает высокую потребность в подобных устройствах.

К настоящему времени выполнено более 10 зарубежных контрактов на изготовление и поставку коммерческих партий высокопрочных, высокоэлектропроводных микрокомпозиционных медно-ниобиевых проводов для научных центров и фирм США, Бельгии, Великобритании, Нидерландов, Польши, Литвы, Германии.

Также во ФГУП ВНИИНМ разработаны высокопрочные провода с повышенной электропроводностью, использующиеся в производстве обмоток высокопольных импульсных магнитов, а также для тяжело-нагруженных линий электропередач. Сущность изобретения заключается

в следующем: высокопрочный провод с повышенной электропроводностью содержит продольно расположенные элементы, в каждом из которых в медной матрице расположены равномерно распределенные, вытянутые вдоль продольной оси провода, ленточные волокна из металла или сплава на основе этого металла, не образующего с медью интерметаллических соединений, причем толщина ленты ленточного волокна находится в интервале от 20 до 1000 нм, а расстояния между волокнами в поперечном сечении элемента составляют от 10 до 1000 нм. Также в матрице расположена, по крайней мере, одна непрерывная по всей длине провода высокоэлектропроводная продольно расположенная вставка из высокочистой меди, имеющая в поперечном сечении размер не менее 300 мкм, и наружную оболочку из меди, сплава на ее основе или стали толщиной от 10 до 200 мкм. Электропроводность полученных проводов составила 70 % от электропроводности чистой меди. Достигнутый уровень свойств провода позволяет изготавливать импульсные магнитные системы, рассчитанные на предельно высокие магнитные поля (70 Тл), а также получать провода для линий электропередач, имеющие предел прочности на все сечение не менее 1000 МПа, при высоких значениях электропроводности (RU 2074424 С1 от 27.02.1997, ФГУП ВНИИНМ).

Ниже приводятся некоторые примеры других разработок в области электроэнергетики, в которых используются наноматериалы.

В Токийском университете создан самый гибкий на сегодняшний день электропроводящий материал. Он представляет собой углеродные нанотрубки, помещенные в полимерную основу. Нанотрубки обладают электропроводимостью. При протекании по ним электричества, возникающие силы притяжения магнитной природы заставляют их слипаться. Подобный эффект может вызвать разрыв полимерной основы. Чтобы избежать этого, нанотрубки подвергли специальной обработке. Их помещают в жидкость с высоким содержанием ионов (более 99 процентов). Это приводит к ухудшению магнитных свойств трубок. Полученное вещество названо «упругим гелем». Далее в этот гель добавляют фторосодержащий полимер. Полученную смесь помещают на стеклянное основание и дают ей подсохнуть. Таким образом, нанотрубки в новом материале обеспечивают проводимость, а полимер – эластичность. По внешнему виду он напоминает нейлон. Без нарушения проводимости линейные размеры материала можно увеличивать на 38 процентов. Это в четыре раза больше предыдущего рекорда для проводников. Новый материал может быть использован, например, для создания искусственной кожи.

Способ получения твердофазных наноструктурированных материалов. Изобретение может быть использовано при получении катализаторов, нанопроводников, нанополупроводников. На образующую матрицу – мезопористые молекулярные сита с упорядоченной структурой, например молекулярные сита MCM-41, FSM-16, наносят вещество, содержащее углерод, нитрид бора или углерода, карбид металла или кремния. При получении непористых материалов вещество наносят в количестве, достаточном для полного заполнения мезопор матрицы. При получении пористых материалов вещество наносят в количестве, недостаточном для полного заполнения мезопор матрицы. При получении полых или сплошных наноструктурированных материалов, например, углеродных нанотрубок, образующую матрицу удаляют в кислотной или щелочной среде. При получении углеродных наноструктурированных материалов углерод после нанесения на матрицу подвергают дополнительно графитизации. Полученные материалы имеют постоянные и контролируемые размеры: внешний диаметр 3–150 нм в зависимости от размера пор образующей матрицы, внутренний диаметр 0–140 нм. (RU 2179526 С2 от 29.11.1999, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

Разработка устройства, размером около одного нанометра, способного преобразовывать постоянный ток в переменный, проведена в университете Лиона. Многие электромеханические системы нуждаются в своеобразном синхронизаторе, источнике переменного тока, который генерирует колебания, задающие ритм. Нанoeлектромеханическая система (НЭМС) включает в себя нанотрубку из карбида кремния, на которую подается постоянный ток. За счет этого начинается так называемая полевая эмиссия: нанотрубка теряет электроны. Это создает неустойчивость, которая приводит к колебаниям трубки. Колебания влияют на интенсивность эмиссии и возникают автоколебания. Новое устройство повышает возможности НЭМС, обеспечивая им независимость от внешнего источника переменного тока.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок, такие как возможность почти свободного относительного движения слоев и металлическая проводимость большинства типов слоев позволяют использовать слои нанотрубок в НЭМС одновременно в качестве подвижных элементов и элементов электрической цепи. Примером таких НЭМС являются недавно созданные наномоторы. В литературе описаны следующие типы НЭМС: наноподшипники, наношестерни, нанопружина, нанопереклю- чатель и гигагерцовый осциллятор и другие НЭМС.

В Центре атомных проводников и слоёв (Center for Atomic Wires and Layers) южнокорейского университета Йонсеи (Yonsei University) созданы самые тонкие в мире металлические проводники для микросхем – их толщина не превышает 2 нанометра. Профессор Ёеом Хан Вон (Yeom Han-Woong) и его команда начали работу над сверхтонкими проводниками ещё в 2003 году. Новая технология позволит создавать чипы, способные обрабатывать большее количество данных на большей скорости. В настоящее время, к примеру, самые передовые чипы памяти производят по техпроцессу с размером деталей в 70 нанометров.

Исследования механизма образования капель жидкостей, проведенные учеными Университета Пердью и из Чикагского университета, позволили разработать методику получения сверхтонких волокон из материалов, проводящих электричество. Были проведены эксперименты по образованию капель в сверхвязких силиконовых гелях, чья вязкость в несколько раз больше, чем у воды. В результате удалось получить сверхтонкий канал, толщиной всего в 100 нанометров. Если образовывать капли из специального вещества, которое полимеризуется на свету, то можно получать из него тончайшие волокна. Этим способом можно будет получать тончайшие сверхминиатюрные проводники электричества, например, из специальных полимеров. Планируется создать проводники с диаметром меньшим, чем длина волны электрона, что позволит значительно снизить тепловыделение и увеличить проводимость, получив некий аналог сверхпроводимости.

Наноматериалы и соответствующие технологии находят применение и в атомной энергетике. Перспективы развития атомной энергетики связаны со снижением удельного потребления природного урана, в основном за счет увеличения глубины «выгорания» ядерного топлива. Для этого необходимо создание крупнокристаллических структур ядерных материалов с контролируемой пористостью, удерживающих продукты деления и препятствующих транспорту осколков деления к оболочке тепловыделяющего элемента и ее внутреннего повреждения. Активация процесса спекания за счет добавок нанометрового размера – одно из направлений создания новых видов уран-плутониевых оксидов и нитридов для ядерной энергетики.

Наиболее эффективный способ обеспечения радиационной стойкости – образование в твердом растворе наноструктурной подрешетки кластеров ближнего упорядочения – ловушек вакансий и интерстиций с периодом 5–10 нм, соизмеримым с длиной свободного пробега радиационных точечных дефектов. В отличие от обычной деградации реакторных материалов, связанной с появлением хрупкости при радиационном воздействии, высокодозное облучение подобных сплавов

приводит к повышению их прочности при сохранении вязкости. Они уже используются для особо ответственных элементов: систем управления реакторов АЭС, конструкционных материалов активных зон транспортных реакторов нового поколения. Сейчас обнаруженный эффект исследуется применительно к другим системам и это может положить начало новому направлению радиационного материаловедения – созданию конструкционных материалов, положительно реагирующих на фактор радиации.

3.1.3. Оптимизация физико-механических характеристик металлов

Рассмотрим некоторые результаты совместной работы кафедры МВТМ КГЭУ и ООО «Наномет» (г. Йошкар-Ола) по оценке природы наноэффекта и некоторых перспективных наноструктурированных электропроводящих материалов, получаемых с использованием окислительно-восстановительных реакций [13–39]. Ранее [19, 20] были рассмотрены особенности многоуровневой структурной организации металлических и полимерных материалов и была показана важнейшая роль электронно-ядерного и наноструктурного уровней на специфику общей структуры и свойств этих важнейших для электро- и теплоэнергетики материалов.

Природа наноэффекта, определяющего скачок в свойствах материалов, может быть объяснена существованием равновесия химических и физических факторов в частице вещества наноструктурного уровня его организации [13]. При этом специфика химического (электронно-ядерного) микроструктурного уровня организации является важнейшим фактором, так как реальная частица вещества, характеризуемая понятиями фазы, поверхности и так далее относится, прежде всего, к химическому соединению, а не к индивидуальному атому – физическому типу вещества.

Получение электропроводящих материалов для энергетики в значительной мере связывается с медью. Главным преимуществом чистой меди является ее малое удельное электрическое сопротивление и высокая тепло- и электропроводность, что позволяет использовать этот материал в качестве экономически выгодных и технически эффективных проводников в энергетике, а основным недостатком – относительно низкая прочность (табл. 3.1.1).

Характеристика связей и свойств металлических гомоядерных соединений меди и железа

№ п/п	Свойства	Единица измерения	Величина	
			железо	медь
1	Длина связи:			
	– абсолютная	Å	2,43	2,48
	– относительная*	–	1,8	1,77
2	S_K	%	46	49,3
3	S_M	%	56	50,7
4	Энергия связи	кДж/моль	63,35	41,7
5	Плотность	кг/м ³	7874	8960
6	Теплопроводность	Вт/(м·К)	80,2	401
7	Удельное электрическое сопротивление	Ом·м 10 ⁻⁸	9,71	1,673
8	Тип кристаллической решетки	–	ОЦК	ГЦК
9	Твердость по Моосу	Нм	4	3
10	Температура плавления ($T_{пл}$)	К	1808	1356
11	Электроотрицательность	–	1,95	1,74

Последнее можно объяснить относительно невысоким значением энергии связи Cu---Cu (порядка 41 кДж/моль). А высокую электропроводность тем, что, несмотря на относительно невысокое значение средней степени металличности (S_M) связи Cu---Cu (50,67 %) [14] (практически равной ковалентности, $S_K = 49,33$ %), характер распределения электронной плотности в межъядерном пространстве между атомными остовами (катионами) меди представляется неравномерным (рис. 3.1.1). Можно полагать, что подобный эффект повышенной электропроводности меди связан с достаточно резким понижением электронной плотности (ρ) в межъядерном пространстве в результате роста делокализации ее максимума вдоль оси металличности, перпендикулярной оси ковалентности (соединяющей центры ядер) [15, 16]. Это приводит к понижению энергии связи, соответствующему росту подвижности обобществленных электронов в межъядерном пространстве, то есть затраты энергии при переходе электронов от одного атомного остова Cu к другому в центре гомоядерной связи минимальны, а электропроводность материала максимальна.

Длина связи, приведенная в относительных единицах, определяется как отношение атомных радиусов Ван-дер-Ваальса к металлическому или ковалентному (в зависимости от природы элемента периодической системы (ПС) – металл или не металл). С ростом этой величины связь укорачивается.

Длина связи, приведенная в относительных единицах, определяется как отношение атомных радиусов Ван-дер-Ваальса к металлическому или ковалентному (в зависимости от природы элемента периодической системы (ПС) – металл или не металл). С ростом этой величины связь укорачивается.

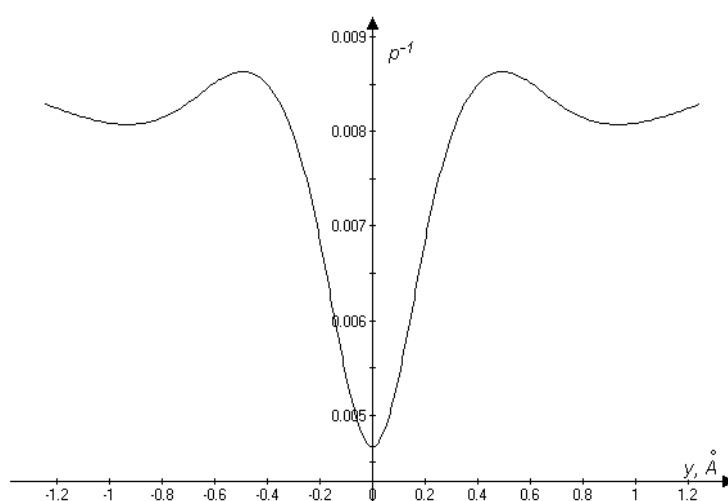


Рис. 3.1.1. Распределение электронной плотности в междоузельном пространстве меди

Ранее Сироткиным О.С. и Сироткиным Р.О. [19, 20] было показано, что максимум физико-механических свойств материала или его теоретическая прочность определяется, прежде всего, его тонкой электронно-ядерной или наноструктурой. И, следовательно, изменяя тип химической связи в тонкой структуре металла можно достичь увеличения его прочности, в сочетании с высокой электропроводностью, без изменения его химического элементного состава. При этом особое значение приобретает активация процесса получения модифицированного (легированного) материала путем воздействия на медную матрицу легирующими элементами с дисперсностью частиц на наноуровне, в силу их повышенной реакционной способности.

Традиционные металлургические процессы, включающие операции плавления или высокотемпературного спекания, не могут обеспечить формирование нанодисперсной структуры. Сегодня в мире появились новые энергосберегающие технологии, принципиально отличающиеся

от традиционных тем, что технологические процессы формирования фазового состава и структуры этих материалов осуществляются в них при достаточно низких температурах (вдвое меньших температуры плавления металлической матрицы). Это стало возможно за счет использования в этих технологиях окислительно-восстановительных реакций, протекающих при механохимическом взаимодействии между исходными высокодисперсными компонентами. Особенно наглядно преимущества внутреннего окисления-восстановления демонстрируются на примере материалов на основе меди. В данном случае, в качестве основного компонента применяется порошок чистой меди марки ПМС-1, углерод вводился в виде графита, алюминий – в виде порошка алюминия марки ПП-1, и в качестве окислителя в небольших количествах вводится оксид меди.

Для решения поставленной задачи готовили исходную смесь на основе порошков меди с добавлением около 3 % порошков модифицирующих веществ, типа алюминия, графита и оксида меди. Образующиеся оксиды алюминия, а также углерод, имеют дисперсность порядка 20–60 нанометров. Получаемые в результате механохимической активации гранулы подвергаются отжигу в нейтральной среде с целью полного окисления алюминия и восстановления меди. Отожженные гранулы компактируются в прутки путем экструзии при температуре 600–700 °С из холоднопрессованных брикетов.

В результате получают материалы, существенно отличающиеся повышенной пластичностью, жаропрочностью и электропроводностью. Следует также отметить, что столь существенное увеличение прочности и температуры рекристаллизации при столь малом содержании легирующих компонентов не может быть объяснено на основе классических представлений о дисперсном упрочнении. По всей видимости, в данном случае необходимо применять представления об изменении структуры исследуемого материала на двух уровнях: электронно-ядерного взаимодействия (межъядерная химическая связь) и межфазового взаимодействия за счет появления нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода. На первом уровне происходит появление фаз, резко отличающихся по своей электронно-ядерной химической структуре от чистой меди. Так связь Al–O характеризуется повышенной степенью ковалентности ($C_K = 46,75 \%$) и наличием ионной компоненты ($C_{И} = 30,19 \%$) при пониженной степени металличности ($C_M = 23,06 \%$) по сравнению со связью Cu---Cu. ($C_M = 50,67 \%$). В результате, связь Al–O является более короткодействующей (1,75 Å) и прочной (438 кДж/моль), чем связь Cu---Cu (соответственно, 2,56 Å и 41 кДж/моль),

что, несомненно, повышает физико-механические свойства материала. Аналогичный эффект достигается и за счет появления фаз на основе карбидов алюминия и т.д. Дополнительный эффект достигается и за счет второго структурного уровня организации исследуемых материалов при появлении нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода и их влияния на межфазовое взаимодействие в этих системах.

Также следует учитывать при механохимической активации время размола частиц меди, так как в первые десять минут обработки размер гранул меди уменьшается с 100 мкм до 10 мкм (частицы наноуровня), а дальнейшее воздействие в атриторе монотонно увеличивает диаметр гранул меди [17]. Именно более неравномерный характер распределения ρ и обеспечивает не только большую электропроводность меди, но и одновременно меньшую энергию связи Cu-Cu [18], обеспечивая меньшую твердость этого материала и высокую скорость его размола. Одновременно с этим реакционная способность наночастиц меди должна быть достаточно высокой ввиду большей делокализации обобществленных электронов (ОЭ) в центре связи и соответственно более значительной неуравновешенностью атомных остовов, лежащих на поверхности наночастиц. А это приводит к более резкой агрегации наночастиц меди.

Особый интерес представляет сравнение наноэффекта для различных металлов, с целью оценки влияния разницы в их химической природе на нанотехнологии. Известно, что целый ряд физико-химических свойств металлов определяется особенностями их тонкой химической микроструктуры. Это влияние оценивалось нами ранее [14] через степень металличности (C_M) и степень ковалентности (C_K) (%). При этом выяснилось, что несмотря на правильность общего хода изменения этих характеристик при переходе от типичных неметаллов к металлам (C_K падает, а C_M монотонно растет), для ряда свойств эта монотонность внутри групп элементов (*s*-, *p*- и *d*-) часто нарушается. Например, для двух таких важных металлов как железо и медь, значения электропроводности противоречат таким их характеристикам как C_M : у меди она ниже (50,7 %), а у железа выше (56 %), в то время как электропроводность меди значительно выше электропроводности железа.

Поэтому особое значение приобретает анализ характера распределения электронной плотности (ρ) в межъядерном пространстве химически связанных элементов. Тем более что ранее максимальная энергия связи C-C была объяснена [21] именно через максимальную равномерность распределения электронной плотности в межъядерном пространстве. То есть у этой связи средняя C_M , полученная нами ранее,

характеризуется отсутствием перепадов от максимума к минимуму. В то время как связи слева и справа от этого элемента в периодах периодической системы (ПС) будут характеризоваться перепадом в распределении электронной плотности, то есть наличием минимума и максимума. Разница между этими значениями определяется через ΔC_M (3.1.1):

$$\Delta C_M = C_{M1} - C_{M2}, \quad (3.1.1)$$

где C_{M1} – максимум, C_{M2} – минимум отклонения (делокализации) ρ .

С помощью метода Хартри-Фока-Рутана (МО ЛКАО) определили характер распределения ρ в межъядерном пространстве меди (рис. 3.1.1) и железа (рис. 3.1.2).

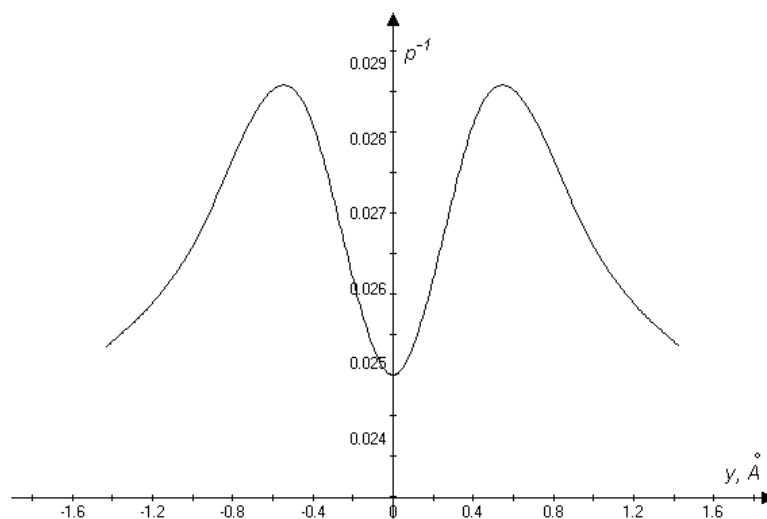


Рис. 3.1.2. Распределение электронной плотности в межъядерном пространстве железа (α -Fe)

Из сравнения рисунков 3.1.1 и 3.1.2 следует, что по абсолютной (средней) величине ρ в железе более делокализована, чем в меди. Отсюда следует, что средняя степень металличности в железе больше чем в меди, а длина связи Fe–Fe является более короткой (см. табл. 3.1.1). Поэтому энергия связи Э–Э больше у железа, чем у меди. Этим можно объяснить его превосходство в прочности и температуре плавления (кипения). Электрическое же сопротивление больше у железа, а следовательно, большими значениями электропроводности и теплопроводности обладает медь. Тип кристаллической решетки меди (ГЦК) объясняет ее большую плотность по сравнению с плотностью железа (решетка ОЦК для α -Fe).

Таким образом, противоречие между большим значением S_M и меньшим значением электропроводности у железа по сравнению с медью, можно объяснить не средним значением S_M , а разницей (ΔS_M) связей (3.1.1) этих элементов (см. рис. 3.1.1 и 3.1.2). У меди она равна приблизительно 0,0039, а у железа – 0,0035. То есть именно через большую разницу ΔS_M (характеризующую разницу в равномерности распределения ρ) для меди и можно объяснить превышение электропроводности меди над железом, так как с ростом этой разницы степень делокализации обобществленных электронов в центре связи у меди будет выше. Данные выводы находят свое подтверждение и в разнице характера распределения электронной плотности в гомосвязях этих элементов, полученных нами расчетами по программе Hyper Chem 7 Evaluation (см. рис. 3.1.3 и 3.1.4).

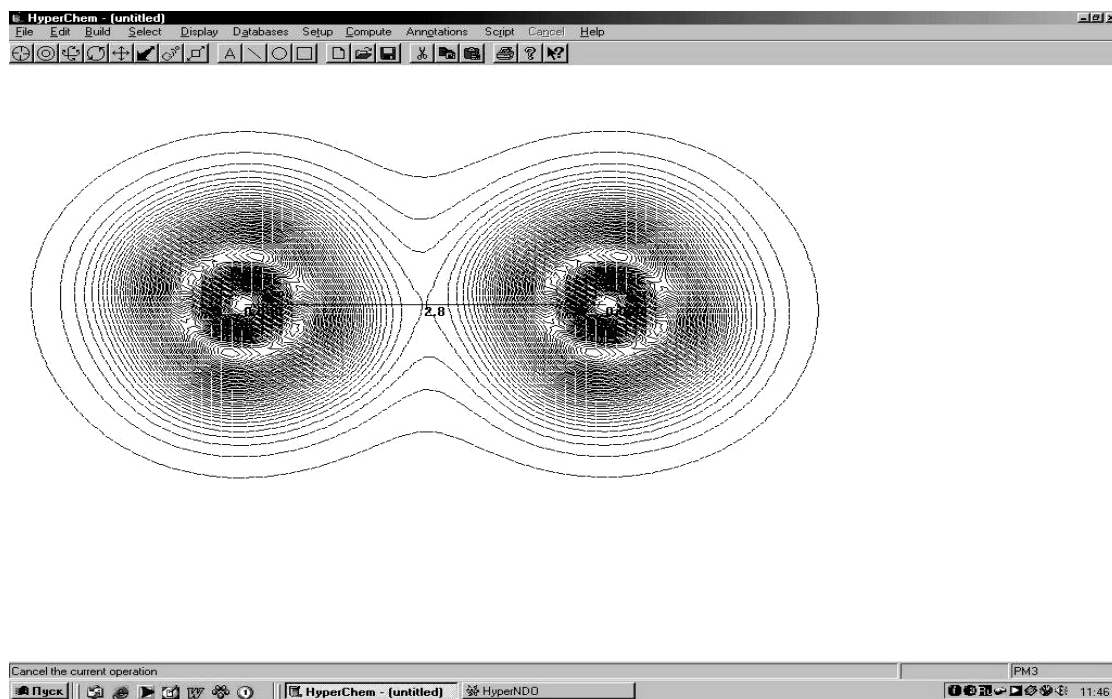


Рис. 3.1.3. Распределение электронной плотности в железе

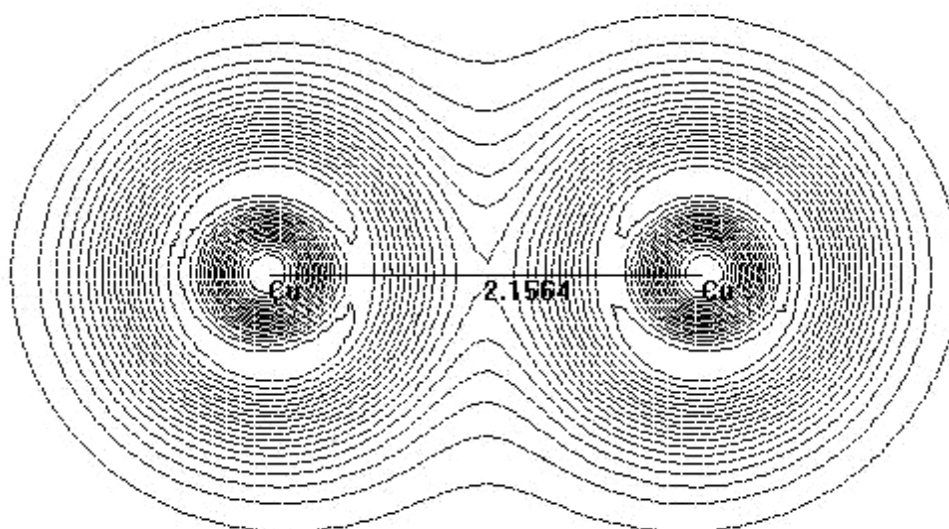


Рис. 3.1.4. Распределение электронной плотности в меди

В рамках практического приложения развиваемых подходов к данным системам [17] следует реальная возможность объяснения разницы в меньшем времени размола на атриторе образцов меди, по сравнению с железом, до частиц наноуровня (см. рис. 3.1.5). Именно более неравномерный характер распределения ρ и обеспечивает не только большую электропроводность меди, но и одновременно меньшую энергию связи Cu–Cu [17], обеспечивая меньшую твердость этого материала и более высокую скорость его размола. Одновременно с этим реакционная способность наночастиц меди должна быть значительно большей, по сравнению с железом, ввиду большей делокализации обобществленных электронов (ОЭ) в центре связи и, соответственно, более значительной неуравновешенностью атомных остовов, лежащих на поверхности наночастиц. А это приводит к более резкой агрегации наночастиц меди, по сравнению, с железом (см. рис. 3.1.5). Причем теперь становятся более очевидными причины, определяющие максимальную прочность связи С–С и ее минимальную реакционную способность по сравнению с типичными металлами и неметаллами. Это объясняется в первую очередь через отсутствие для этой связи разницы в перепаде ρ в межъядерном пространстве, то есть $\Delta C_M = 0$.

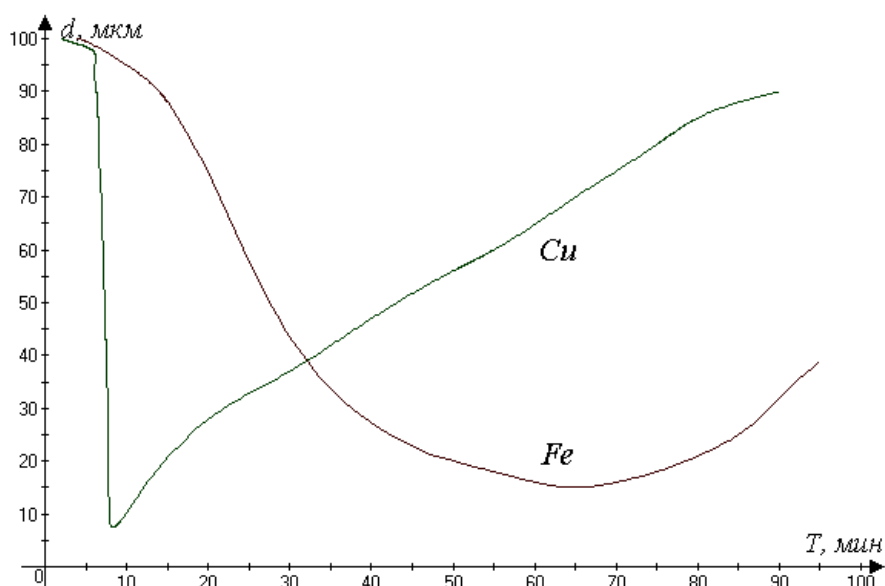


Рис. 3.1.5. Характер зависимости величины исследуемых частиц меди и железа от времени размолотия в атриторе (T , мин)

Современный взгляд на строение веществ и материалов предполагает возможность выделения в их многоуровневой структуре микро- (электронно-ядерная, молекулярная и наноструктуры), мезо- и макроструктурных уровней [19, 22, 23]. Ранее было показано, что максимум целого ряда физико-механических свойств материала, или его теоретическая прочность, определяется, прежде всего, его тонкой электронно-ядерной (химической) структурой [14, 24–26]. И, следовательно, изменяя тип химической связи в тонкой структуре металла и минимизируя число дефектов на электронно-ядерном уровне можно достичь увеличения его прочности без изменения элементного состава. Однако получение бездефектной электронно-ядерной (химической) структуры, по сравнению с наноструктурой, осуществить на практике значительно сложнее, так как размер элементов (атомных остовов) в этом случае в среднем от одного до трех порядков меньше размеров наночастиц. Кроме того, вследствие меньшей реакционной способности наночастиц в н.у. по сравнению с индивидуальными атомами формирование регулярной бездефектной наноструктуры практически более достижимо. Однако в большинстве случаев (за исключением полимеров, построенных из индивидуальных макромолекул размером 40–80 нм, или компонентов, составляющих целый ряд минералов) получение наноструктурированных материалов требует применения специальных приемов и дополнительных технологических операций или химических превращений в их объеме. При этом

реакционная способность наночастиц (фаз) является функцией баланса физического и химического факторов [13, 20], определяя далее порог нанотехнологий [28].

Именно поэтому сегодня особое внимание привлекают технологические процессы, приводящие к наноструктурированию материалов с целью повышения и оптимизации их физико-механических характеристик.

Традиционные металлургические процессы, включающие операции плавления или высокотемпературного спекания, не могут обеспечить формирование нанодисперсной структуры. Сегодня в мире появились новые энергосберегающие технологии, принципиально отличающиеся от традиционных тем, что технологические процессы формирования фазового состава и структуры этих материалов осуществляются в них при достаточно низких температурах (вдвое меньших температуры плавления металлической матрицы). Это стало возможно за счет использования в этих технологиях окислительно-восстановительных реакций, протекающих при одновременном механохимическом взаимодействии между исходными высокодисперсными компонентами. Например, с использованием размолла порошков в высокоэнергетических шаровых мельницах – атриторах [32, 33]. Особенно наглядно преимущества активированного деформацией внутреннего окисления-восстановления демонстрируются на примере материалов на основе меди. При этом особое практическое значение приобретает активация процесса получения модифицированного (легированного) материала с повышенными эксплуатационными характеристиками путем воздействия на металлическую матрицу легирующими элементами с дисперсностью частиц на нано-уровне, в силу их повышенной реакционной способности.

Покажем возможность оценки возможности получения наноструктурированных дисперсно-упрочненных электропроводящих материалов, сочетающих прочность и электропроводность, и выяснение причин, определяющих получение данного результата.

Медь является сегодня важнейшей основой для получения электропроводящих материалов. Главным преимуществом чистой меди является ее высокая электропроводность, а основным недостатком – относительно низкая прочность. Последнее можно объяснить невысоким значением энергии связи Cu---Cu (порядка 41 кДж/моль). А высокая электропроводность объясняется тем, что, несмотря на относительно невысокое значение средней степени металличности (C_M) связи Cu---Cu (50,67 %) (практически равной ковалентности, $C_K = 49,33$ %), характер

распределения электронной плотности в межъядерном пространстве между атомными остовами (катионами) меди является более неравномерным. При этом наибольшая делокализация обобществленных электронов (ОЭ) наблюдается в середине связи Cu---Cu, в сравнении со связью Fe---Fe, имеющей большую среднюю металличность (56 %) [17]. Можно полагать, что подобный эффект повышенной электропроводности меди связан с достаточно резким понижением электронной плотности (ρ) в межъядерном пространстве в результате роста делокализации ее максимума вдоль оси металличности, перпендикулярной оси ковалентности (соединяющей центры ядер). Это приводит к понижению энергии связи Cu---Cu и соответствующему росту подвижности обобществленных электронов в межъядерном пространстве [17]. Повышение же прочности медных материалов при максимальном сохранении их электропроводности невозможно без регулирования их структуры на электронно-ядерном (химическом) и наноуровнях с использованием соответствующих химических реакций. Роль химической связи и влияния ее разновидностей на реакционную способность частиц вещества, включая порошки и т.д., их свойства и технологические процессы формирования материалов и изделий оцениваются по-разному [30, 31]. Так Андриевский [30] в процессах уплотнения при прессовании порошков отводит превалирующую роль дисперсности. В то же время в процессах спекания ведущая роль отводится природе химической связи, хотя здесь же велика и роль дисперсности. Очевидно, что эти же закономерности будут иметь место и при горячем прессовании. Автор работы [30] подчеркивает необходимость дифференцированного подхода к роли природы химической связи и дисперсности в формировании порошковых материалов и указывает на многоаспектность и важность рассматриваемой проблемы, разрешение которой будет способствовать созданию научных основ современного порошкового материаловедения. Впервые задачи создания единого подхода с точки зрения электронно-ядерной (химической) структуры материалов для описания процессов спекания, горячего и холодного прессования, диффузионно-вязкого течения, рекристаллизации, диффузии сформулированы в работе Самсонова [31]. В этой же работе подчеркивается активирующая роль повышения дисперсности структуры за счет уменьшения степени локализации на большой поверхности высокодисперсных порошков и интенсификации электронного обмена. Отсюда следует, что появление наночастиц в структуре меди и в других материалах должно влиять на изменения их свойств.

В качестве объекта исследования нами выбраны дисперсно-упрочненные материалы на основе меди ряда марок, рекомендуемые для износостойких токосъемных подвижных контактов (коллекторов) электрических машин, деталей для аппаратов контактной сварки и так далее [34, 35], свойства которых приведены в табл. 3.1.2. В данном случае, в качестве основного компонента применяется порошок чистой меди марки ПМС-1, углерод вводился в виде графита, алюминий – в виде порошка алюминия марки ПП-1, а в качестве окислителя в небольших количествах вводится оксид меди. Для решения поставленной задачи готовили исходную смесь на основе порошков меди с добавлением около 3 % порошков модифицирующих веществ, в виде алюминия, графита и оксида меди. Получаемые в результате механохимической активации или реакционного размола (РР) гранулы подвергаются отжигу в нейтральной среде с целью полного окисления алюминия и восстановления меди. Отожженные гранулы компактируются в прутки путем экструзии при температуре 600–700 °С из холоднопрессованных брикетов. Материалы, отмеченные (*), перед компактированием не отжигались (табл. 3.1.2).

В результате получают материалы, существенно отличающиеся повышенной пластичностью, жаропрочностью и электропроводностью.

Из данной таблицы следует, что в первых четырех материалах в зависимости от состава с уменьшением содержания меди (ПМС-1) и увеличением содержания в исходной смеси оксида меди (CuO), графита (ГК-3) и порошкового алюминия (ПП-1) монотонно падают их плотность, электро- и теплопроводность, а также относительное удлинение.

Таблица 3.1.2

Состав и свойства дисперсно-упрочненных материалов

№	Материал	Исходный состав материала, %				Плотность, г/см ³	Электропроводность, %	Теплопроводность, Вт/м·К	Предел текучести, Н/мм ²	Относ. удлинение, %	Твердость, HRB (НВ)	Предел прочности, Н/мм ²
		Al	C	CuO	Cu							
1	CO98M1	0,25	0,15	1,1	98,5	8,57	88	339	300	18	70	400
2	CO99	0,4	0,2	2,1	97,3	8,56	85	326	320	15	72	460
3	CO98	0,5	0,25	2,8	96,5	8,55	84	319	340	12	74	500
4	CO98M	0,6	0,3	3,2	95,9	8,55	79	308	350	10	79	540
5	CO70*	0,5	0,25	–	99,3	8,50	45	–	–	6	79	590
6	CO94*	3,0	0,9	–	96,1	8,10	30	65	–	2	(210)	770
7	Медь	–	–	–	100	8,92	100	401	70	47	21	–

При этом параллельно растет твердость, предел текучести и предел прочности. Исходя из общей зависимости влияния химической связи на эти свойства [14, 19, 29], можно предположить, что в данном ряду материалов растет относительный вклад ковалентной компоненты (C_K) и уменьшается вклад в структуру и свойства фаз материала металлической (C_M) связи, что основывается, прежде всего, на монотонном росте содержания неметаллических фаз (углерода и оксида меди) и уменьшении доли самой меди. При этом особо стоит отметить, что составы CO70 и CO94, не содержащие в исходной смеси оксид меди (CuO), обладают более низкой электропроводностью и плотностью.

Из всех вышерассмотренных объектов табл. 3.1.3 материал CO98 обладает наиболее удачным сочетанием физических (электропроводность) и механических (твердость, предел прочности и т.д.) свойств.

Эти свойства можно объяснить тем, что с появлением в исходном составе CO98 оксида меди, являющегося окислителем, в отличие от состава CO70 (табл. 3.1.3), увеличивается доля чистой меди до 98,68 % (табл. 3.1.4) и доля кислорода (0,44 %) в конечном материале (табл. 3.1.3). А это можно связать (табл. 3.1.4) с превращением металлического алюминия (0,5 %) в его оксид (0,95 %). В обоих случаях присутствуют дисперсные фазы Al_2O_3 , углерод, CuO . Состав 1 – матрица содержит растворенный алюминий $\sim 0,2 \div 0,3$ %. Состав 2 – матрица – чистая медь.

Таблица 3.1.3

Исходный и конечный состав материалов CO70 и CO98

Компоненты		Материал CO70	Материал CO98
I. Исходный состав, %			
1.1	Графит ГК-3	0,25	0,25
1.2	Порошок алюминия ПП-1	0,5	0,5
1.3	Порошок оксида (II) меди	–	2,64
1.4	Порошок меди ПМС-1	остальное	остальное
	ИТОГО	100	100
II. Конечный состав в прутке, %			
2.1	Углерод	0,05–0,1	0,05–0,1
2.2	Алюминий	0,5	0,5
2.3	Кислород	0,2	0,44
2.4	Медь	остальное	остальное
	ИТОГО	100	100

Фазовый состав материала СО98 на стадиях его получения

Фазы	Содержание фаз, % масс.		
	Исходная рецептура	После реакционного размола (РР)	После отжига
Cu	96,45	95,88	98,68
CuO	2,8	3,24	0,25
Al (своб.)	0,5	–	–
Al (в тв. растворе)	–	0,3	0,04
γ -Al ₂ O ₃	–	0,38	0,95
C	0,25	0,20	0,08
Итого	100	100	100

Из данных табл. 3.1.4 следует, что процесс превращения исходных неорганических веществ в конечный материал протекает в две стадии по реакциям окисления – восстановления, где в качестве окислителя выступает CuO, а восстановителя Al. Технологическая схема для получения материала СО70: механохимическая активация (реакционный размол) – холодное прессование – нагрев – горячая экструзия. Технологическая схема получения материала СО98: механохимическая активация (реакционный размол) – отжиг гранул – холодное прессование – нагрев – горячая экструзия.

Ответ же на вопрос, каким образом изменение состава материала, начиная с чистой меди и СО70 до СО98, обеспечивает последнему (см. табл. 3.1.2–3.1.4) наиболее хорошее сочетание прочностных и электропроводящих характеристик, возможен лишь при исследовании его структуры.

Для структурного анализа двух материалов (табл. 3.1.3) были изготовлены образцы, полированная поверхность которых протравливалась 7 % раствором азотной кислоты. А далее с аншлифов этих образцов на электронном микроскопе РЭМ-100У были получены фотографии исследуемых структур. Кратность увеличения варьировалось в диапазоне от 250 до 6000.

Анализ полученных фотоизображений показал, что в основном структура по месту распила исследуемых материалов, а значит и по всему объему образцов СО70 (рис. 3.1.6) и СО98 (рис. 3.1.7), – однородная, субмикроструктурная. Математическими расчетами определили, что

размер этих зерен фаз составляет в среднем $10^{-6} \div 10^{-8}$ м. Исходя из того, что обычно нанодиапазон варьируется в интервале $10^{-9} \div 10^{-7}$ (10^{-6} [19, 23]) м, значения размеров частиц в структуре исследуемых материалов попадают в данный интервал. Можно предположить, что эффект резкого увеличения их механических свойств, по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии, можно отнести к появлению в них эффекта наноструктурирования.

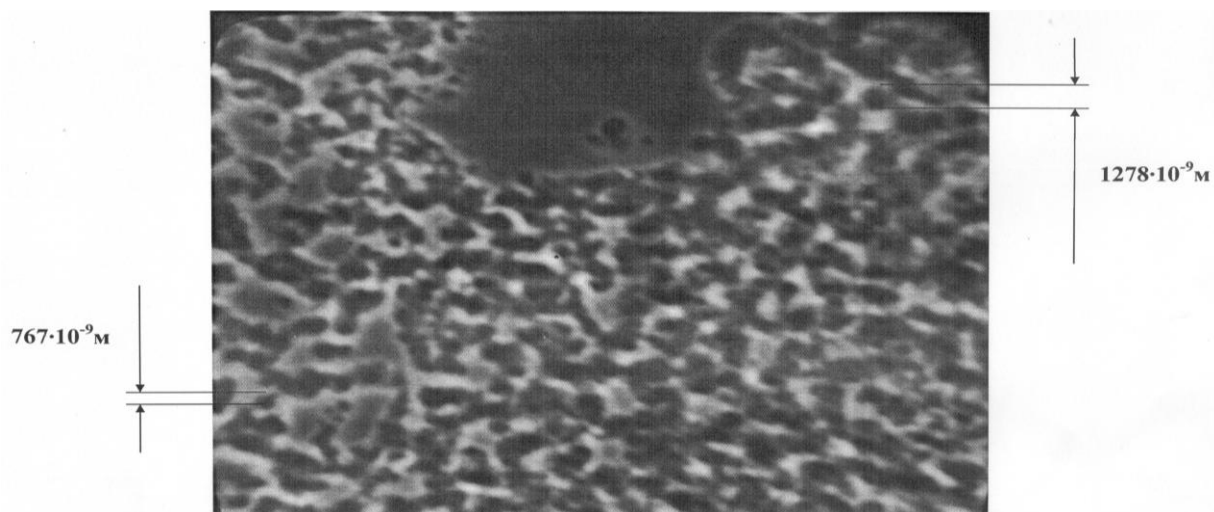


Рис. 3.1.6. Образец SO70. Увеличение 5000.
Диапазон наночастиц от 10^{-7} м до 10^{-9} м

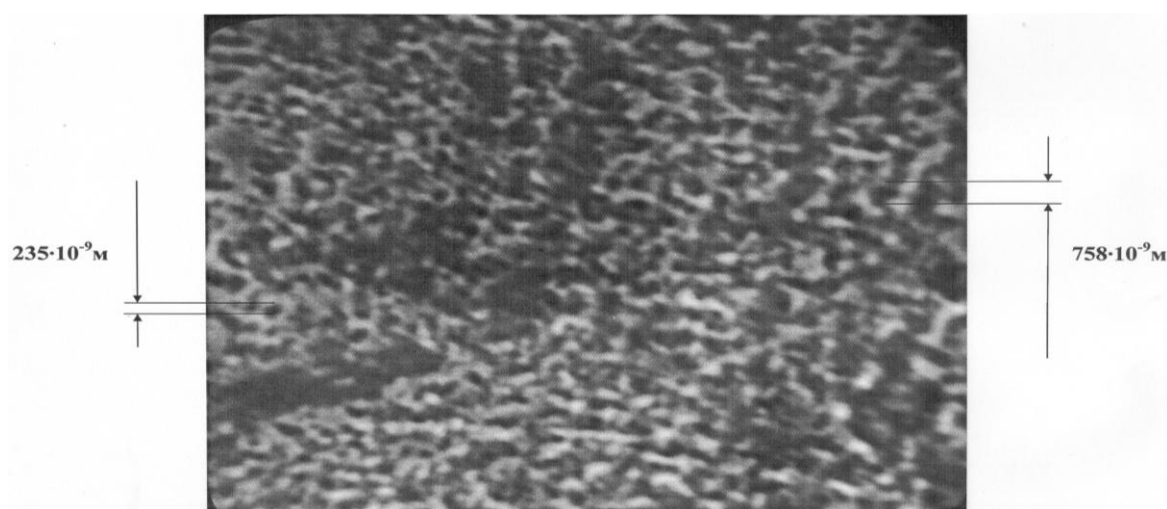


Рис. 3.1.7 Образец SO98. Увеличение 5000.
Диапазон наночастиц от 10^{-7} м до 10^{-9} м

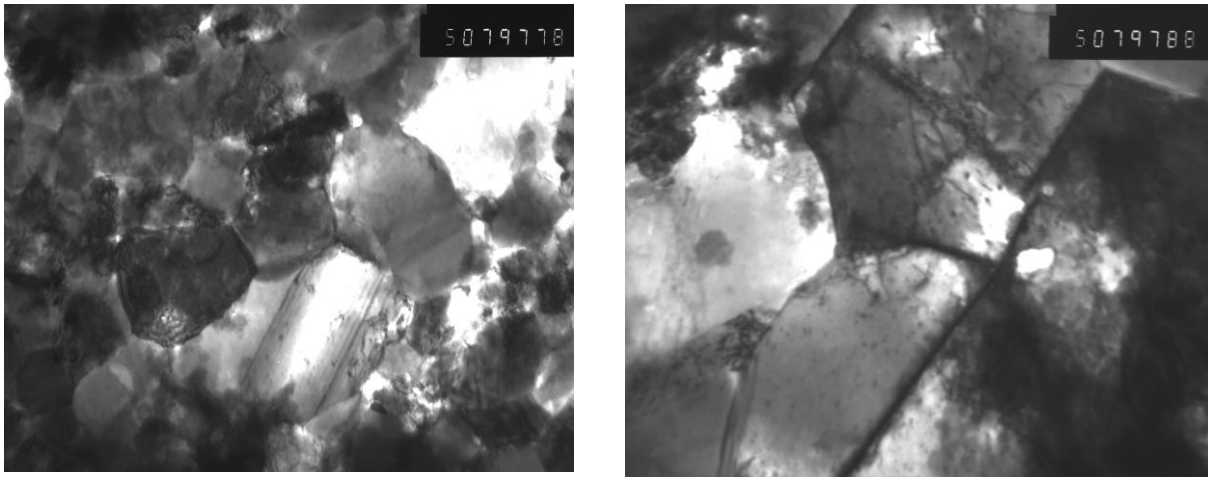


Рис. 3.1.8. Типичная структура материала CO98. Увеличение 50000

Однако при этом данные электронной микроскопии по этим двум образцам (CO70 и CO98) свидетельствуют, что дисперсность наночастиц второго образца выше, чем первого (рис. 3.1.6, 3.1.7) и составляет, соответственно, $2,35 \cdot 10^{-7}$ м и $7,67 \cdot 10^{-7}$ м. Этим можно объяснить повышенные температуру рекристаллизации и электропроводность материала CO98 по сравнению с CO70 (см. табл. 3.1.2). Исследования, проведенные при увеличении в 50000 раз с применением просвечивающей электронной микроскопии на тонкой фольге, показали (рис. 3.1.8), что размер зерна медной матрицы составляет 150–300 нм, а по границам зерен матрицы расположены наноразмерные (30–60 нм) выделения фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Именно наличием более высокодисперсных наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и углерода можно объяснить наличие у него сочетания комплекса таких положительных свойств как высокая электропроводность, твердость, предел прочности и износостойкость по сравнению с чистой медью или с составом CO70. А это позволяет расширить область использования материалов на основе меди, в том числе в качестве износостойких токосъемных подвижных контактов (коллекторов) электрических машин, деталей для аппаратов контактной сварки и т.д. [34, 35, 39].

Поверхность образцов CO98 и CO70 была изучена также с помощью сканирующей зондовой микроскопии (метод атомно-силовой микроскопии). Атомно-силовой микроскоп зондирует поверхность образца тонкой иглой, длина которой составляет, как правило, несколько микрометров, а диаметр острия менее 10 нанометров, после чего результаты сканирования через вычислительное устройство преобразуются в трехмерное графическое изображение исследуемого рельефа поверхности [36].

В процессе сканирования иглой поверхности образцов получили изображения (рис. 3.1.9 и рис. 3.1.10), измеряемые в микрометрах. При этом 1 нанометр соответствует 0,001 микрометра. Анализируя изображения рис. 3.1.9 и рис. 3.1.10, можно сделать вывод, что образцы CO98 и CO70 наноструктурированные. А образец CO98 обладает более мелким зерном в сравнении с образцом CO70.

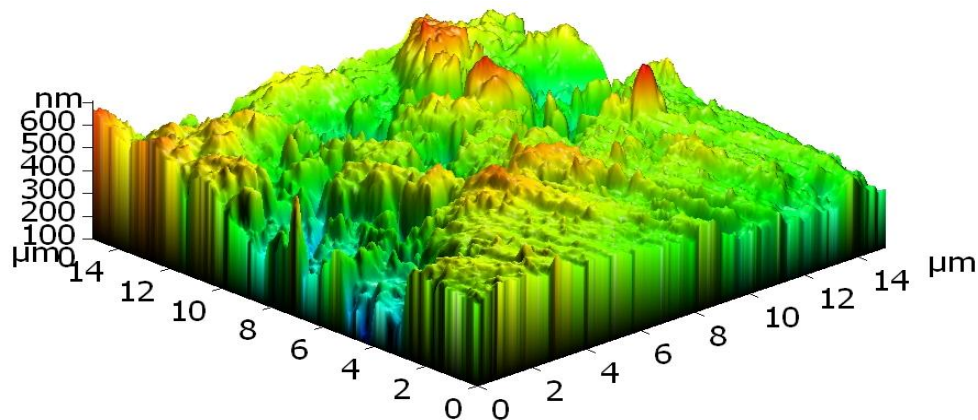


Рис. 3.1.9. Графическое изображение поверхности материала CO70

Особо следует отметить, что помимо существенного увеличения прочности наноструктурированные материалы характеризуются почти двухкратным увеличением температуры рекристаллизации. При столь малом содержании легирующих компонентов в исследуемых материалах этот эффект не может быть объяснен на основе классических представлений о дисперсном упрочнении. По всей видимости, в данном случае необходимо использовать представления об изменении структуры исследуемого материала на двух уровнях [19, 23]: электронно-ядерного взаимодействия (межъядерная химическая связь) и межфазового взаимодействия за счет появления нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода.

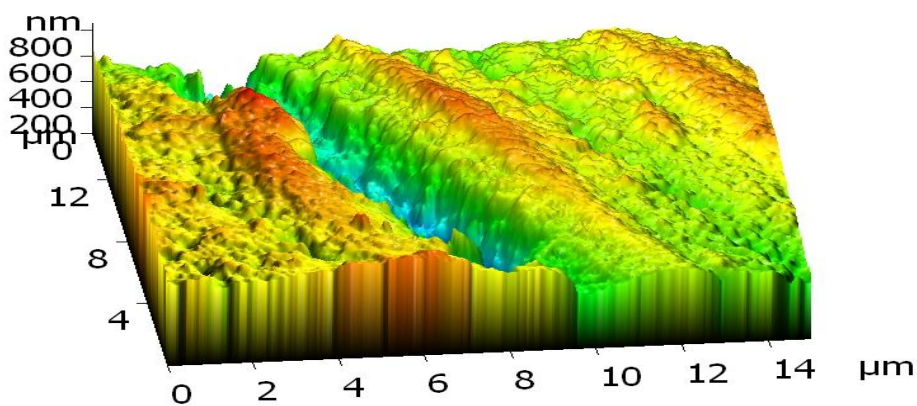


Рис. 3.1.10. Графическое изображение поверхности материала CO98

Особо следует отметить, что помимо существенного увеличения прочности наноструктурированные материалы характеризуются почти двухкратным увеличением температуры рекристаллизации. При столь малом содержании легирующих компонентов в исследуемых материалах этот эффект не может быть объяснен на основе классических представлений о дисперсном упрочнении. По всей видимости, в данном случае необходимо использовать представления об изменении структуры исследуемого материала на двух уровнях [19, 23]: электронно-ядерного взаимодействия (межъядерная химическая связь) и межфазового взаимодействия за счет появления нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода. На первом уровне происходит появление фаз, резко отличающихся по своей электронно-ядерной химической структуре от чистой меди. Так связь Al–O характеризуется повышенной степенью ковалентности ($C_K = 46,75\%$) и наличием ионной компоненты ($C_{И} = 30,19\%$) при пониженной степени металличности ($C_M = 23,06\%$) по сравнению со связью Cu---Cu ($C_M = 50,67\%$), связь Al–O является более короткодействующей ($1,75 \text{ \AA}$) и более прочной (438 кДж/моль), чем связь Cu---Cu (соответственно, $2,56 \text{ \AA}$ и 41 кДж/моль), что, несомненно, повышает физико-механические свойства материала. Этот эффект может усилиться и за счет появления фаз на основе карбидов алюминия, углерода и т.д. Дополнительный эффект упрочнения достигается и за счет второго структурного уровня организации исследуемых материалов при появлении нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода и их влияния на межфазовое взаимодействие в этих системах. Он связан с тем, что частицы наноразмерного уровня обладают наивысшей удельной поверхностью (удельная площадь $S_{уд} = 6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, $S_{уд}$ – отношение площади поверхности к объему наночастицы) [37] и реакционной способностью, так как природа этих фаз характеризуется промежуточным физико-химическим состоянием, когда достигается «критический параметр нанотехнологии» [20, 28, 38]. Смысл данного промежуточного физико-химического состояния наночастицы заключается в определенном равновесном соотношении атомных остовов, лежащих на ее поверхности (то есть частично освобожденных от химической связи, или «офизиченных», так как в пределе ниже 1 нм частица переходит из разряда фазы в разряд физических частиц в виде индивидуальных атомов) и внутри (100 % химически связанных) [13, 20]. А далее эти наночастицы даже при небольшом их содержании в материале, ввиду своей повышенной реакционной способности, играют роль упрочняющего связующего более

крупных частиц структуры (зерна, субзерна и т.д.). При этом можно прогнозировать достижение еще большего роста прочностных характеристик материала пропорционально росту содержания в нем фаз наноструктурного уровня. Таким образом, ответ на причины улучшения прочностных характеристик исследуемых материалов следует искать во вкладе двух факторов: в изменении типа электронно-ядерной микроструктуры (химической связи) фаз, составляющих материал, и появлении дополнительного наноструктурного уровня их организации.

Литература

1. Информационно-аналитическая система продвижения образовательных продуктов, <http://nano.fcior.edu.ru>
2. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: учебное пособие / С.В. Антоненко. – М.: МИФИ, 2008. – 104 с.
3. Антоненко С.В. Технология наноструктур: учебное пособие / С.В. Антоненко. – М.: МИФИ, 2008. – 116 с.
4. Физическая энциклопедия. В 5 томах. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1988–1998 гг.
5. Технология тонких пленок: Справочник в двух томах / Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. – М.: Сов. радио, 1977. – 664 с. и 770 с.
6. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж.И. Алферов // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 1. – С. 3–18.
7. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
8. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – С. 945–972.
9. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение / С.П. Губин. – М.: Наука, 1987. – 263 с.
10. Мартинес-Дуарт Дж. М. Нанотехнология для микро- и оптоэлектроники / Дж. М. Мартинес-Дуарт, Р. Дж. Мартин-Палма, Ф. Агулло-Руеда. – М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
11. Менушенков А.П. Лазерная технология. Часть I / А.П. Менушенков, В.Н. Неволин. – М.: МИФИ, 1992. – 160 с.
12. Черноплеков Н.А. Состояние работ по сильноточной прикладной сверхпроводимости / Н.А. Черноплеков // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 6. – С. 716–722.

13. Сироткин О.С. О балансе химических и физических факторов в природе и структуре наночастиц вещества как основы возникновения «нанозффекта» в технологии и свойствах материалов: сборник статей Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и ТКМ / О.С. Сироткин // Зерноград: АЧГАА, 2008. – С. 74–84.

14. Сироткин О.С. Влияние изменения характера связи элементов электронно-ядерной структуры металлических и неметаллических материалов на основе гомоядерных соединений на их некоторые физические и деформационные свойства / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, С.Н. Иванова, П.Б. Шibaев // Технология металлов. – № 3. – 2007. – С. 32–37.

15. Сироткин Р.О. Квантово-механическая оценка характера распределения электронной плотности гомоядерных связей различных модификаций железа и полиморфных форм углерода / Р.О. Сироткин, А.В. Калашников, О.С. Сироткин // Технология металлов. – № 4. – 2008. – С. 29–35.

16. Сироткин О.С. Специфика электронной плотности гомоядерных связей элементов, образующих металлы и неметаллы / О.С. Сироткин, А.В. Калашников // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2010. – №7. – С. 35–44.

17. Сироткин О.С. Особенности тонкой электронно-ядерной структуры и свойства меди и железа: сборник трудов 2 межд. н/п семинара «Новые материалы и изделия из металлических порошков» / О.С. Сироткин, А.В. Калашников, В.А. Довыденков, П.Б. Шibaев // Йошкар-Ола, 2008. – С. 115–118.

18. Довыденков В.А. О формировании нанодисперсных структур с применением процессов низкотемпературного внутреннего окисления – восстановления механоактивированных композиций / В.А. Довыденков, О.С. Сироткин // Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики «АНТЭ-07». – 2007. – Т. 1. – С. 123–125.

19. Сироткин Р.О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах) / Р.О. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2007. – 240 с.

20. Сироткин О.С. Фундаментальные основы специфики природы и свойств наноструктурного уровня организации вещества / О.С. Сироткин // Нанотехнология. Экология. Производство. – 2011. – № 5 (12). – С. 102–107.

21. Сироткин О.С. Влияние соотношения компонентов гомоядерных и гетероядерных связей на энергии химического и межмолекулярного взаимодействия, свойства низко- и высокомолекулярных веществ и материалов на их основе / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, П.Б. Шibaев // Материаловедение и металлургия. – 2006. – Т. 57. – С. 101–108.

22. Тушинский Л.И. Структурная теория конструктивной прочности материалов / Л.И. Тушинский. – Новосибирск: НГТУ, 2004. – 400 с.
23. Сироткин О.С. Теоретические основы общего материаловедения: учеб. пособие / О.С. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2007. – 348 с.
24. Арзамасов Б.Н. материаловедение / Б.Н. Арзамасов. – М.: Машиностроение, 2002. – 648 с.
25. Лахтин Ю.М. материаловедение / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
26. Сироткин О.С. Анализ соотношения компонент гомоядерной химической связи элементов Периодической системы и разделение соединений на их основе на металлы и неметаллы / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, С.Н. Иванова, А.М. Трубачева // Технология металлов. – 2007. – № 2. – С. 32–37.
27. Сироткин О.С. О роли баланса химических и физических факторов в наноматериалах и нанотехнологиях / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 26–34.
28. Волков Г.М. Классификационные критерии нанотехнологии материалов / Г.М. Волков // Всероссийское совещание материаловедов России: сб. научн. трудов. – Ульяновск: УлГТУ, 2006. – С. 10–14.
29. Сироткин О.С. Особенности тонкой электронно-ядерной структуры и свойства меди и железа: сборник трудов 2 межд. науч.-пр. семинара «Новые материалы и изделия из металлических порошков» / О.С. Сироткин, А.В. Калашников, В.А. Довыденков, П.Б. Шibaев // Йошкар-Ола, 2008. – С. 115–118.
30. Андриевский Р.А. Роль природы химической связи и дисперсности в формировании порошковых материалов / Р.А. Андриевский // Порошковая металлургия. – 1998. – № 8. – С. 40–47.
31. Самсонов Г.В. Электронная теория спекания / Г.В. Самсонов // Сб.: Теория и технология спекания. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 10–32.
32. Довыденков В.А. Исследование процессов получения тонких порошков железа путем размолла в атриторе и его формуемости инъекционным методом / В.А. Довыденков, М.В. Ярмолык, Н.В. Андреева // Технологии получения и применения порошковых и композиционных функциональных материалов: материалы докладов науч.-техн. конф. Ростов-на-Дону 16–18 сентября 2003 г. – Ростов-на-Дону, 2003. – С. 88–89.
33. Довыденков В.А. Гранулирование композиций на основе меди при реакционном размолла в атриторе / В.А. Довыденков, М.В. Ярмолык // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – № 3. – С. 18–22.

34. Шалунов Е.П. Высокоресурсные электроды контактной сварки из медных композиционных материалов с нанодисперсными упрочняющими фазами / Е.П. Шалунов, В.А. Довыденков // Электрические контакты и электроды: тр. Института проблем материаловедения АН Украины. – Киев, 2004. – С. 190–201.

35. Довыденков В.А. Применение нанодисперсно-упрочненных композиционных материалов для изготовления направляющих втулок и седел клапанов бензиновых и дизельных двигателей / В.А. Довыденков, Е.П. Шалунов // Порошковая металлургия в автотракторном машиностроении. Сварка и резка металлов: материалы, технология и оборудование для нанесения функциональных защитных покрытий: материалы докладов науч.-техн. конф. Минск 28–30 марта 2007 г. – Минск, 2007. – С. 83–84.

36. Мошников В.А. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики / В.А. Мошников, Ю.М. Спивак. – СПб: СРБЭТУ «ЛЭТИ», 2009. – 81 с.

37. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

38. Волков Г.М. Объемные наноматериалы / Г.М. Волков. – М.: Кнорус, 2011. – 168 с.

39. Сироткин О.С. Электронно-ядерный и наноструктурный уровни организации неорганических металлических веществ как современная фундаментальная основа совершенствования технологий придания им новых заданных свойств / О.С. Сироткин, А.В. Калашников, В.А. Довыденков, Р.О. Сироткин, П.Б. Шибяев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 7. – С. 15–20.

3.2. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Е.В.ШМИДТ

Энергетика, являясь технической основой цивилизации, напрямую определяет уровень и темпы социально-экономического развития стран современного мира. В нашей стране всегда было полное понимание определяющей роли энергетики для экономики и безопасности страны. Энергетика всегда была в центре внимания, развивалась опережающими темпами и получала масштабные инвестиции. Этому способствовали стратегические государственные решения о развитии отрасли – от знаменитого плана ГОЭРЛО до организации крупнейшей в мире Единой энергетической системы страны. Однако в последние годы энергетика России столкнулась с самым серьезным вызовом за всю свою историю, ибо более чем в 10 раз сократился ввод новых мощностей, а износ энергетического оборудования достиг угрожающих размеров. Все это требует принятия самых энергичных и продуманных мер по срочному техническому перевооружению и наращиванию производственной базы отрасли, что возможно только на базе последних достижений науки и техники [1].

Большую роль в техническом перевооружении энергетики могут сыграть нанотехнологии, а одним из важнейших предметов исследования нанотехнологий являются углеродные наноматериалы (УНМ). С момента своего открытия (1985–1991 гг.) они стали объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований их удивительных механических, химических и электрических свойств. Количество фундаментальных исследований и практических разработок, использующих УНМ, постоянно растет. Актуальность исследования УНМ обусловлена их многофункциональностью, следовательно, потенциальной возможностью применения в различных областях современной техники (особенно это актуально для фуллеренов, углеродных нанотрубок и их близкого аналога – углеродных нановолокон).

3.2.1. Краткая история открытия и строение фуллеренов

Авторами открытия фуллеренов (1985) являются англичанин Г. Крото и группа американцев под руководством Р.Е. Смолли, которые пытались определить химическую форму межзвездного углерода,

моделируя условия в атмосфере красных гигантов [2]. В своей работе они исследовали масс – спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (абляции) твердого образца, и обнаружили пики, соответствующие 720 и 840 атомным единицам массы. Они предположили, что данные пики отвечают молекулам C_{60} и C_{70} и выдвинули гипотезу, что молекулы C_{60} имеют форму усеченного икосаэдра симметрии I_h , а C_{70} – более вытянутую эллипсоидальную форму симметрии D_{5h} . Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов, а наиболее распространенная молекула C_{60} – бакминстерфуллерена (сокращенное название – бакибол) по имени американского архитектора и изобретателя Ричарда Бакминстера – Фуллера, получившего в 1954 году патент на строительные конструкции в виде фрагментов многогранных поверхностей, составляющих полусферу или полусфероид. Фуллерены – молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие – алмаз, карбин и графит).

В 1990 г. была обнаружена кристаллическая аллотропная модификация углерода, состоящая из молекул C_{60} , получившая название фуллерит. С этого времени появилось огромное количество работ, направленных на выяснение структуры замкнутых молекул и кластеров углерода, изучение их физических свойств и методов получения и т.д. Вскоре выяснилось, что фуллерены могут образовывать различного рода соединения и комплексы как с простыми элементами, так и с химическими соединениями. Такие материалы стали называться фуллеридами. Особый интерес к этим объектам поддерживается открывшимися перспективами практического применения фуллеренов, фуллеритов и фуллеридов в различных областях современной техники [3–7].

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести – и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов – фуллерен C_{60} , в котором углеродные атомы образуют многогранник, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч (рис. 3.2.1.).

Однако не все связи $C - C$, имеют одинаковую длину. Связь $C = C$, являющаяся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 1,39 Å, а связь $C - C$ общая для шести – и пятиугольника, длиннее и равна 1,44 Å. Кроме того, связь первого типа является двойной, а второго – одинарной, что существенно для химии фуллерена C_{60} .

Следующим по распространенности является фуллерен C_{70} , отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C_{60} , в результате чего молекула C_{70} оказывается вытянутой и напоминает своей формой мяч для игры в регби.

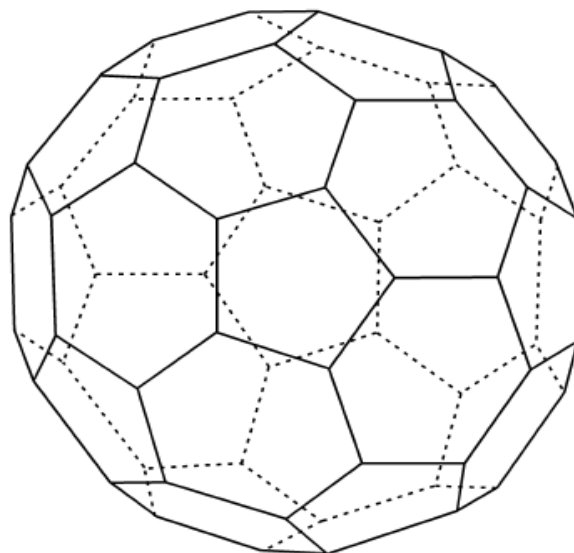


Рис. 3.2.1. Молекула C_{60} – бакминстерфуллерена

Так называемые высшие фуллерены, содержащие большое число атомов углерода (до 400), образуются в значительно меньших количествах и часто имеют довольно сложный изомерный состав. Среди наиболее изученных высших фуллеренов можно выделить C_n , где $n = 74, 76, 78, 80, 82$ и 84 . Исследования кристаллов высших фуллеренов затруднены сложностью их получения.

За открытие фуллеренов Г. Крото, Р.Е. Смолли и Р.Ф. Керл в 1996 г. были удостоены Нобелевской премии.

Методы получения фуллеренов. Известно несколько способов получения фуллеренов: сжигание углеводородов, резистивный и высокочастотный нагрев графита в атмосфере инертных газов, испарение графитовых микрочастиц в термической плазме при атмосферном давлении и др. Чаще всего для получения фуллеренов используется разряд с графитовыми электродами в атмосфере инертных газов. Основы метода следующие: между двумя графитовыми электродами зажигается электрическая дуга, в которой испаряется анод. Электрическая дуга горит в атмосфере гелия или других инертных газов. На стенках камеры, окружающей дугу, осаждается графитовая сажа, содержащая от 2 до 100 %

фуллеренов. При получении фуллеренов C_{60} и C_{70} этим методом содержание фуллеренов в саже достигает 25 %. Лабораторный вариант процесса был описан В. Кретчмером и Д.Р. Хуффманом с соавторами [8]. Позднее он был воспроизведен с видоизменениями в десятках лабораторий мира.

При всех способах синтеза фуллеренов образуется сажа, содержащая наряду с фуллеренами аморфный и графитизированный углерод. Поэтому проблема выделения фуллеренов и разделения их на индивидуальные фракции является одной из важнейших. Для отделения фуллеренов от графитовой сажи ее растворяют в экстрагирующей жидкости и помещают в экстрактор (Сокслета) – аппарат для разделения и извлечения компонентов смеси путем их перевода из одной фазы в другую. Наиболее трудоемким процессом является разделение фуллеренов, которые отличаются друг от друга только количеством атомов углерода в молекуле. Вследствие схожести структур все свойства фуллеренов (в том числе растворимость и адсорбируемость) очень близки. Разделение удастся провести только хроматографическим методом. Низкая растворимость фуллеренов обуславливает использование для этих целей больших объемов растворителей. Для повышения растворимости проводят функционализацию фуллеренов. В настоящее время в развитых странах фуллерены производятся в относительно крупных масштабах. В России производство фуллеренов ведется несколькими организациями, в основном этими организациями являются институты РАН.

Физические и химические свойства фуллеренов. При комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении фуллерены C_{60} находятся в конденсированном состоянии в виде кристалликов, имеющих ГЦК решетку с постоянной 1,417 нм. Элементарная ячейка содержит 8 тетраэдрических и 4 октаэдрические пустоты, каждая из которых окружена соответственно 4 и 6 молекулами C_{60} . Расстояние между ближайшими соседними молекулами равно 1,002 нм. Координационное число молекул фуллерена в ГЦК фазе равно 12. С учетом того, что радиус молекулы C_{60} равен 0,353 нм, расстояние между ближайшими соседними атомами углерода равно 0,294 нм, что значительно меньше, чем расстояние между гексагональными сетками в графите (0,335 нм). Установлено, что межмолекулярные силы являются ван – дер – ваальсовскими, что согласуется с измерениями изотермической сжимаемости.

При понижении температуры фуллерита в диапазоне температур 255 – 260 К происходит фазовый переход первого рода и ориентационно

разупорядоченная ГЦК решетка перестраивается в простую кубическую решетку. При фазовом превращении постоянная решетки фуллерита почти не изменяется. Детальное исследование фазового перехода осуществлено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Давление насыщенного пара при $T = 300$ К ничтожно мало и значительно возрастает при $T = 600\text{--}800$ К. Высокая энергия связи атомов углерода в молекулах фуллеренов (7 эВ на один атом) и свойства симметрии этих молекул определяют аномально высокую термическую стабильность. Наиболее исследованный фуллерен C_{60} устойчив в инертной среде до температур около 1200 К. Температура плавления фуллерита C_{60} оценивается в 1180°C . Его плотность при нормальных условиях равна $1,69\text{ г/см}^3$, что существенно меньше плотности графита ($2,3\text{ г/см}^3$) и алмаза ($3,5\text{ г/см}^3$). Он является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ и его свойства во многом аналогичны свойствам других полупроводников. Энергия ионизации фуллерена C_{60} составляет 7,58 эВ, сродство к электрону – 2,67 эВ. Теплоемкость C_{60} при 298,15 К равна 525,6 Дж/(моль·К). Электропроводность C_{60} близка к электропроводности графита вдоль оси c , т.е. перпендикулярно графитовым плоскостям. Электросопротивление равно $1014\text{ Ом}\cdot\text{м}^{-1}$.

Фуллерит C_{60} обладает свойствами фотопроводимости. Показатель преломления составляет 2,2 (длина волны 600 нм). Удельная поверхность невелика ($10\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$). Теплопроводность при температуре 300 К очень мала и равна $0,4\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Фуллерены нерастворимы в воде. Вместе с тем при контакте органических растворов с водой в условиях УЗ – воздействия они способны образовывать устойчивые в воде агрегаты, концентрация которых доходит до 100 м.д. (100 мг/л , или $\sim 10^{-2}\%$).

Все атомы углерода в фуллерене C_{60} эквивалентны, поэтому спектр ЯМР ^{13}C имеет единственную линию при 142,7 м.д., как и следовало ожидать для высокосимметричного усеченного икосаэдра. В ИК-спектре C_{60} содержатся четыре полосы. В спектре ЯМР ^{13}C фуллеренов C_{70} содержатся пять линий, интенсивность которых подчиняется соотношению 10:10:20:20:10. Это соотношение характеризует долю энергетически различных атомов С. Магнитная восприимчивость фуллерена C_{60} невелика ($0,35\cdot 10^{-9}\text{ А}\cdot\text{м}^2$). Фуллерены обладают нелинейно-оптическими свойствами.

Было установлено, что легирование твердого C_{60} небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах

переходит в сверхпроводящее состояние. Легирование C_{60} производят путем обработки кристаллов парами металлов при температурах в несколько сот градусов Цельсия. При такой обработке образуется структура типа X_3C_{60} (X – атом щелочного металла). Величина критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние оказалась пропорциональна параметру кристаллической решетки: для соединения K_3C_{60} (параметр решетки $a_0 = 1.424$ нм) $T_C = 18$ К, для Rb_3C_{60} ($a_0 = 1,4384$ нм) $T_C = 30$ К, для Cs_3C_{60} критическая температура $T_C = 40$ К. Внедрение в пустоты молекул, размер которых превышает размер атомов щелочных металлов, приводит к еще большему увеличению параметров решетки и к повышению критической температуры T_C .

Молекулы фуллеренов обладают окислительной способностью и проявляют свойства ароматических соединений. Однако в отличие от бензола, где электроны полностью делокализованы, в фуллеренах C_{60} имеются локализованные двойные и одинарные связи. Одним из уникальных свойств молекул фуллеренов является их способность заключать внутри своего углеродного каркаса атомы и молекулы. Получающиеся таким образом химические соединения называют эндоэдрическими, в отличие от экзоэдрических производных фуллеренов, в которых не входящие в углеродный каркас атомы находятся снаружи. Кроме того, возможно частичное замещение атомов С на атомы других элементов. Образование экзоэдрических соединений часто называют функционализацией фуллеренов.

Среди соединений, которые обычно относят к эндоэдрическим фуллеренам, выделяются две основные группы. Первая из них – эндоэдрические металлофуллерены, содержащие внутри углеродного каркаса один или более атомов металла. К настоящему времени известно немало таких химических соединений с более чем двумя десятками различных металлов, относящихся к различным группам периодической системы.

Ко второй, значительно меньшей группе относятся эндоэдрические соединения фуллеренов с атомами инертных газов и азота. Эти соединения менее интересны, чем металлофуллерены, поскольку взаимодействие между эндоэдрическим атомом и углеродным каркасом незначительно и получающиеся соединения не обладают новыми специфическими свойствами. В литературе для эндоэдрических фуллеренов принято специальное обозначение $X@C_y$, где X – внедренный атом или группа атомов.

Как оказалось, синтез эндоэдрических металлофуллеренов приводит совсем к другому распределению продуктов по массе углеродного каркаса, чем у пустых фуллеренов. При синтезе пустых фуллеренов с наибольшим выходом образуются соединения C_{60} и C_{70} , а доля высших фуллеренов, среди которых преобладают C_{84} и C_{76} , составляет около одного процента. Однако среди монометаллофуллеренов с наибольшим выходом, как правило, образуется соединение состава $M@C_{82}$ и с меньшими выходами – близкие к нему по числу атомов углерода в молекуле. Среди диметаллофуллеренов в наибольших количествах образуются производные C_{80} , C_{84} , C_{74} или C_{82} в зависимости от того, атомы какого металла заключены внутри молекулы. Известен также триметаллофуллерен $Sc_3@C_{82}$. К настоящему моменту круг возможных применений фуллеренов в основном обозначен [9–11].

3.2.2. Структура и классификация углеродных нанотрубок

Немногим более двадцати лет прошло с того момента, когда японский исследователь С. Ишима [12], изучая осадок, образующийся на катоде при распылении графита, обнаружил в нем микроскопические нити и волокна, диаметр которых не превышал нескольких нанометров, а длина – от десятых долей до нескольких микрон. На продольном разрезе было обнаружено, что каждая нить является трубкой и состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита. Основу такой сетки составляют шестиугольники, в вершинах углов которых расположены атомы углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, т.е. такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Углеродная нанотрубка (УНТ) представляет собой скрученный в полый цилиндр графеновый лист. Верхние концы трубок, как правило, закрыты одно или многослойными полусферическими крышечками. На рис. 3.2.2 показан вид однослойной нанотрубки из гексагональной сетки графита.

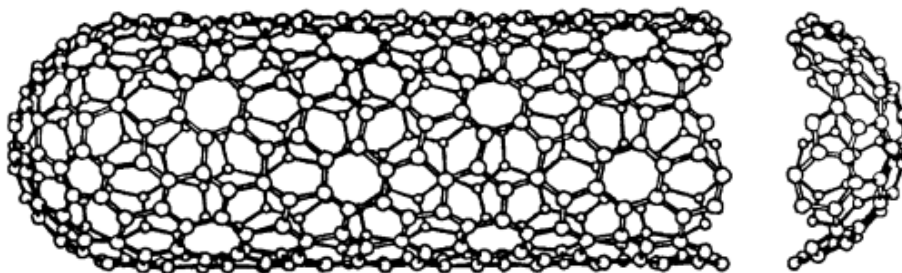


Рис. 3.2.2. Идеализированная модель однослойной нанотрубки

Нанотрубки образуются на поверхности катода, при этом ось роста направлена к аноду. При современной технологии получения УНТ выход годного продукта составляет несколько десятков процента от массы осадка на катоде. Нанотрубки демонстрируют целый набор самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками, и полуметаллами, и полупроводниками, им также свойственна сверхпроводимость.

Целый класс возможных применений нанотрубок связан с заполнением их внутренних полостей теми или иными веществами. Так, было продемонстрировано использование нанотрубок в качестве контейнера для газообразного водорода. Промышленная реализация этой разработки поможет созданию экологически безопасного автомобиля на водородном топливе. Необычные электрические свойства нанотрубок делают их одним из основных материалов наноэлектроники. Наконец, возможно применение нанотрубок в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Обычно длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон, однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается. Есть основания надеяться, что в будущем научатся выращивать нанотрубки длиной несколько сантиметров и более. Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии.

Классификация нанотрубок проводится по способу сворачивания графитовой плоскости. Его определяют два числа n и m , позволяющие разложить направление сворачивания на векторы трансляции графитовой решетки. Хиральность нанотрубки может быть также однозначно задана углом α , образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

По значению параметров (n, m) различают: 1) нанотрубки типа «кресло», или «зубчатые» (armchair) $n = m$ и угол 30° ; 2) зигзагообразные (zigzag) $n = 0$ или $m = 0$ и угол хиральности $\alpha = 0$; 3) спиральные (хиральные) нанотрубки при других отношениях параметров и угле хиральности от 0 до 30° .

На рис. 3.2.3 показан пример сворачивания нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло», а на рис. 3.2.4 – пример сворачивания нанотрубки общего вида.

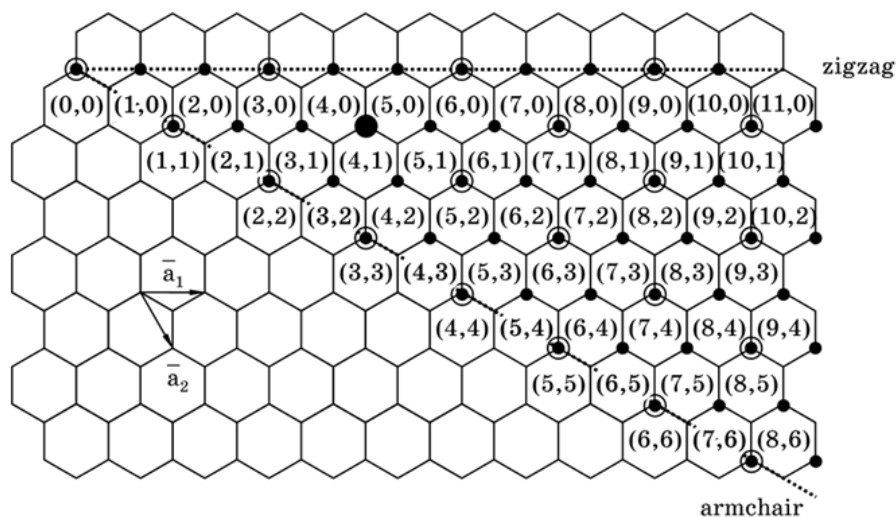


Рис.3.2.3. Направления сворачивания нанотрубок типа «зигзаг» (zigzag) и «кресло» (armchair)

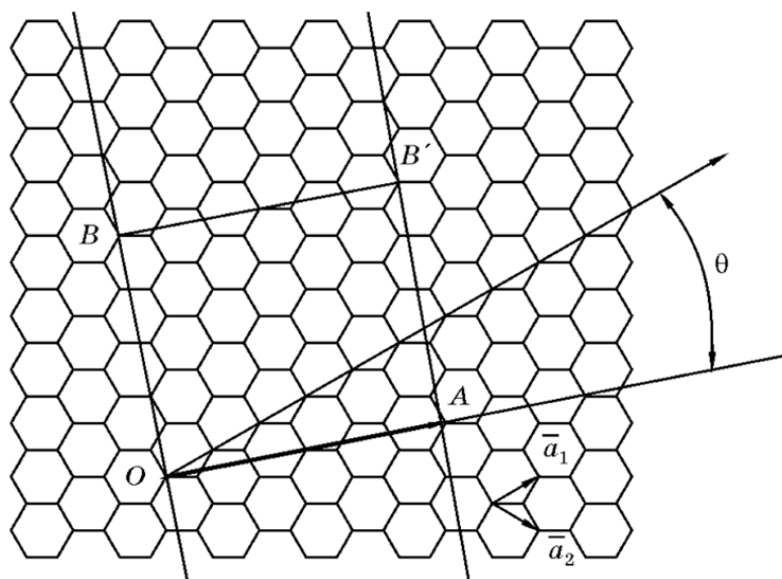


Рис. 3.2.4. Сворачивание нанотрубки общего вида с хиральностью

Вектор хиральности (направление сворачивания) определяется как $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ где \hat{a}_1 и \hat{a}_2 являются единичными векторами, а m и n – целыми числами. Точка B совмещается с B' , а точка O с точкой A . Полученная объемная фигура показана на рис. 3.2.5 (справа).

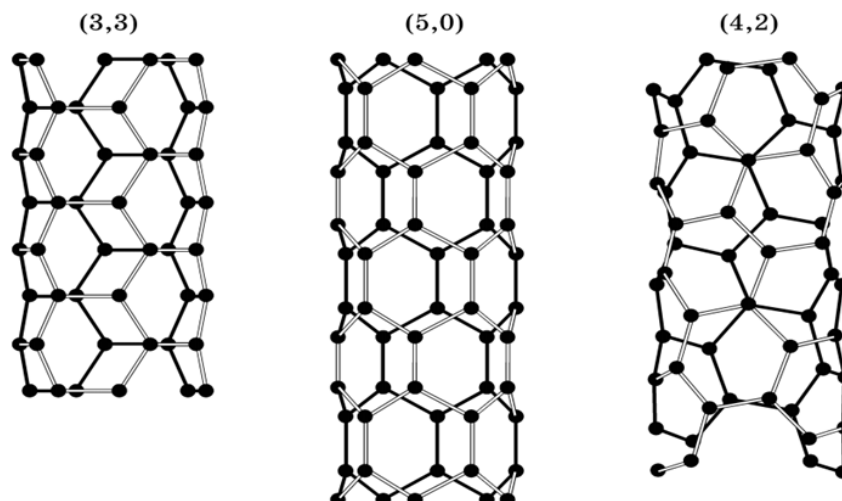


Рис. 3.2.5. Виды нанотрубок в зависимости от направления «сворачивания» – «кресло» (слева), «зигзаг» (в середине) и хиральная (справа)

Индексы хиральности однослойной нанотрубки определяют ее диаметр D и угол хиральности. При подстановке значения расстояния между атомами углерода в гексагональной сетке графита может быть получена удобная формула вычисления диаметра трубки в нанометрах непосредственно по индексам:

$$D = 0,0782 (m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}} \text{ нанометров.}$$

Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью $(10, 10)$. Проведенные расчеты показали, что нанотрубки с подобной структурой должны обладать металлическим типом проводимости, а также иметь повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с трубками других хиральностей. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена в 1996г., когда впервые был осуществлен синтез нанотрубок с $D = 1,36$ нм, что соответствует хиральности $(10, 10)$.

Различают металлические и полупроводниковые нанотрубки. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры. Если использовать техническую терминологию, у полупроводниковых трубок есть энергетическая щель на поверхности Ферми. Трубка оказывается металлической, если $(n - m)$, деленное на 3, дает целое число. В частности, металлическими являются все трубки типа «кресло».

К 2006 г. углеродные нанотрубки вышли на первое место среди наиболее интенсивно исследуемых объектов физики. Они продолжают распространяться на различные области науки и техники, причем практическая направленность работ усиливается.

Получение и модификация углеродных нанотрубок. Для получения УНТ используются различные методы и подходы, они подробно рассмотрены в работах [13–16]. На начальном этапе наиболее широко распространенным методом было получение УНТ термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере инертного газа [17]. Этот метод продолжает активно использоваться и в настоящее время.

При использовании для получения нанотрубок электрической дуги с графитовыми электродами образуются многостенные нанотрубки. Такие нанотрубки отличаются различной хиральностью, что определяет различие их электронной структуры и электрических характеристик. Распределения нанотрубок по углу хиральности и размерам главным образом зависят от условий горения дуги и не повторяются от эксперимента к эксперименту. Это обстоятельство не позволяет рассматривать данный материал как вещество с определенными свойствами. Преодолеть частично эту проблему можно, если использовать процедуру обработки данного материала сильными окислителями.

Углеродные нанотрубки, получаемые в дуговом разряде, обычно имеют относительно небольшую длину (менее 1 мкм). Это обстоятельство, а также относительно высокая стоимость данного материала, обусловленная низкой производительностью его синтеза, затрудняют практическое использование нанотрубок. Указанные недостатки нанотрубок удается в значительной степени преодолеть в рамках дальнейшего развития технологии получения нанотрубок с заданными характеристиками в дуговом разряде, которое связано с применением катализаторов [17]. Этот подход хорошо себя зарекомендовал в технологии получения полых углеродных волокон, обладающих высокими механическими характеристиками.

Параметры нанотрубок, относительное содержание частиц, форма и размеры оболочек, а также химический состав и кристаллическая структура заключенного в них материала определяются типом металла, используемого в качестве катализатора, а также параметрами дугового разряда. Так, металлы группы железа в качестве катализаторов способствуют получению однослойных нанотрубок. При этом отмечается, что в то время как обычно многослойные нанотрубки отрастают

от поверхности катода, однослойные нанотрубки образуются в газовой фазе, полученной в электрической дуге в присутствии катализатора. Наиболее высокая эффективность получения однослойных нанотрубок достигается при использовании смешанных катализаторов, в состав которых входит два металла группы железа.

Как и фуллерены, углеродные нанотрубки получают в результате термического распыления графита. При этом наряду с газоразрядным нагревом для этой цели эффективно используются также и другие методы концентрации энергии на графитовой поверхности. При синтезе нанотрубок в результате термического воздействия лазерного излучения использование металлических катализаторов приводит к такому же качественному эффекту, как в рассмотренном выше случае электродугового синтеза. Содержание нанотрубок в саже резко возрастает, а их качество существенно улучшается. При этом вместо многослойных нанотрубок, характеризующихся значительным разбросом в диаметрах, образуются преимущественно однослойные трубки, диаметр которых изменяется в относительно узком интервале.

Наиболее ярко высокие возможности метода лазерного испарения графита при селективном получении нанотрубок с заданными характеристиками были продемонстрированы в недавних экспериментах [18], в которых графитовая мишень с примесью никелевого катализатора облучалась одновременно двумя лазерами различной длины волны видимого диапазона. При этом происходит преимущественное (с выходом до 90 %) образование одностенных нанотрубок определенного диаметра (1,38 нм), что соответствует определенной хиральности (10, 10).

На кафедре физики КГЭУ синтез углеродных нанотрубок осуществляется золь-гель методом на установке CV Domna [19–26].

Для многих технических приложений используются суспензии синтезированных углеродных наноматериалов в чистой воде или в растворах поверхностно – активных веществ. На рис. 3.2.2.6 в качестве примера приведено изображение суспензии УНТ (концентрация 5 мг/мл) в растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 50 мМ. Анализ суспензий УНТ в растворах ДСН проводился на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия) в междисциплинарном центре аналитической микроскопии КФУ [27]. Предварительно на препараты наносился тонкий проводящий слой Ag/Pd методом катодного распыления в высоковакуумной установке. Толщина напыления 15 нм. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 15 кВ.

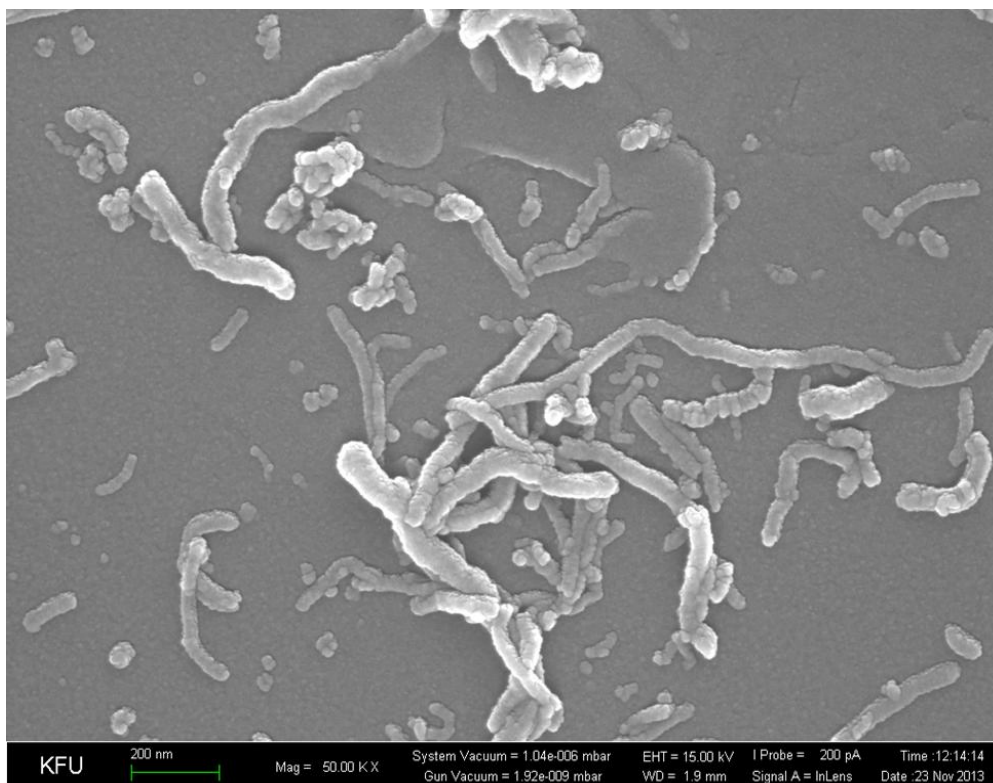


Рис. 3.2.2.6. Изображение нанотрубок, полученное на сканирующем электронном микроскопе

Электрические и магнитные свойства углеродных нанотрубок.

Электропроводность углеродных нанотрубок является одной из их основных характеристик, от величины которой зависит использование этих объектов в современной технике. На начальном этапе исследования электропроводности УНТ измерения проводились не столько на индивидуальных нанотрубках, сколько в материалах, содержащих большое число нанотрубок, обладающих различными характеристиками. Например, в одной из первых работ [28] детально исследовались электрические характеристики пленки из продольно ориентированных нанотрубок. Было обнаружено, что величина сопротивления, измеренного в направлении, совпадающем с направлением ориентации нанотрубок, изменяется в диапазоне от 1 до 0,08 Ом·см, а характер температурной зависимости электрического сопротивления близок к зависимости $T^{-1/2}$. Такой же функцией описывается и температурная зависимость сопротивления, измеренного в поперечном направлении. При температурах ниже 0,1 К обе зависимости выходят на насыщение. Экспериментальные данные, полученные для индивидуальных нанотрубок, оказались близки к соответствующим значениям для графита и существенно ниже значений, характерных для пленок УНТ. Оказалось, что удельное сопротивление пленки УНТ определяется

не столько самими нанотрубками, сколько точками контакта между отдельными нанотрубками, так что за перенос заряда ответственен прыжковый механизм проводимости. Обнаруженное падение сопротивления с ростом температуры указывает на активационный характер прыжкового переноса заряда. При очень низких температурах основным механизмом проводимости остается квантовое подбарьерное туннелирование, которое ограничивает сопротивление (высота потенциального барьера – 10 мэВ, длина прыжка – 10 нм).

В работе [28] измерялись температурные зависимости коэффициента Холла как для продольной, так и для поперечной ориентаций нанотрубок в пленке. По результатам измерений, проведенных в том же температурном интервале, этот параметр плавно спадает примерно от 0,4 до 0,1 см³·Кл⁻¹ при незначительной анизотропии. По этим данным получена верхняя оценка для концентрации носителей $1,6 \cdot 10^{19}$ см⁻³, которая позволяет считать, что пленка УНТ относится, как и графит, к полуметаллам. Следует отметить детальные измерения электропроводности углеродных нанотрубок, выполненные в работе [29]. Результаты этих измерений, выполненных четырехзондовым методом, указывают на изменение сопротивления УНТ в значительных пределах. Температурные зависимости сопротивления УНТ также отличались значительным разнообразием. Следует отметить, что результаты некоторых работ носят противоречивый характер, что указывает на многообразие типов нанотрубок с отличающимися свойствами, заметно зависящими от условий их получения.

Одно из особых свойств УНТ состоит в ярко выраженной зависимости их электропроводности от магнитного поля. В большинстве экспериментов обнаружен рост проводимости с магнитным полем. Полученные результаты находятся в соответствии с модельными представлениями, согласно которым магнитное поле, приложенное перпендикулярно оси образца, приводит к образованию уровня Ландау в точке пересечения валентной зоны и зоны проводимости [30]. В результате плотность состояний на уровне Ферми увеличивается, вследствие чего проводимость возрастает. Большой интерес представляет поведение электрических и магнитных свойств при легировании УНТ атомами металлов. Интерес к этому вопросу вызван обнаружением высокотемпературной сверхпроводимости кристаллических фуллеренов, допированных атомами щелочных металлов, и ожиданием на обнаружение аналогичных явлений в случае УНТ.

Важным параметром, характеризующим магнитные свойства материала, является его магнитная восприимчивость. Этот параметр для жгута УНТ определялся в работе [31]. Большая отрицательная магнитная восприимчивость нанотрубок свидетельствует об их диамагнитных свойствах. Относительно большое значение магнитной восприимчивости указывает на то, что, по крайней мере, в одном из направлений эта величина сравнима с соответствующим значением для графита или превышает его.

3.2.3. Применение УНМ в современных энергетических технологиях

Применение УНМ в водородной энергетике. Углеродные наноматериалы рассматриваются в настоящее время в качестве одного из перспективных материалов для решения проблемы хранения и транспортировки водорода [19–26]. Возможность использования углеродных наноструктур для хранения водорода и других газов определяется целым рядом обстоятельств. Во-первых, рассматриваемые материалы имеют чисто поверхностную структуру. Это позволяет рассматривать их как наиболее подходящий объект для заполнения газообразным веществом посредством поверхностной физической сорбции. Тем самым количество поглощенного вещества оказывается пропорциональным не объему, а поверхности данной структуры, и наиболее высокой сорбционной способностью характеризуются системы с максимальной удельной поверхностью. Во-вторых, углеродные наноматериалы обладают, как правило, хорошей электрической проводимостью, что в сочетании с высокой удельной поверхностью позволяет использовать их в основе электрохимических устройств. Наконец, отметим, что эти материалы обладают внутренними полостями, которые при благоприятных условиях могут быть обратимо заполнены газообразным веществом.

Фуллериты предполагалось использовать в качестве аккумуляторов водорода. Содержание водорода в $C_{60}H_{60}$ составляет около 7,7 мас. %, и, если бы образование этого соединения протекало в относительно мягких условиях и было полностью обратимо, оно вполне отвечало бы сегодняшним требованиям к аккумуляторам водорода. Насыщение углеродных нанотрубок водородом может осуществляться с использованием техники высокого давления, при которой молекулярный водород под высоким давлением подается в камеру, где находятся образцы углеродных нанотрубок. При применении электрохимического метода

наводороживание углеродных нанотрубок происходит в водных растворах щелочных и кислотных электролитов в электрохимических ячейках при наложении электрического потенциала. В этом случае процесс наводороживания осуществляется в результате электрохимической диссоциации электролита и образования в нем положительных ионов водорода – протонов.

Среди различных типов углеродных нанотрубок большое внимание привлекают так называемые конические углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна. Характерной особенностью конических углеродных нанотрубок является то, что они имеют центральный канал, а стенки их построены из объединенных конических сегментов с открытыми концами. Теоретически максимальная сорбционная способность графитовой плоскости (из совокупности которых состоят нанотрубки) в отношении молекулярного водорода в случае ее двухстороннего покрытия составляет около 6,4 вес. % [32]. Однако обзоры [32, 33] показывают, что многочисленные экспериментальные данные 1997–2005 гг. по сорбционной емкости (в отношении водорода) углеродных наноматериалов, полученные разными лабораториями, имеют разброс до нескольких порядков величины. Кроме того, отсутствует воспроизводимость другими лабораториями наиболее интересных экспериментальных результатов. Различие значений сорбционной емкости в большой степени зависит от ряда факторов, таких как удельная поверхность углеродного наноматериала, присутствие остаточных частиц катализатора, тип наноматериала, его морфология и размеры, наличие функциональных групп, условия проведения эксперимента, степень открытости графитовых поверхностей и других. На основе анализа литературных данных можно сделать вывод, что экспериментально воспроизводимую различными авторами сорбционную емкость УНТ по водороду выше 1 вес. % получить не удастся.

Литиевые источники постоянного тока на основе УНМ. С помощью углеродных нанотрубок было создано новое поколение материалов для литиевых источников тока, что позволило на порядок повысить мощность батарей и сделало возможным их применение в ряде новых приложений, например, таких как двигатели электромобилей [34]. В своей работе группа ученых под руководством профессора Яна Шао-Хорна (Yang Shao-Horn) из Массачусетского технологического института в США разработала новый принцип создания электродов для литиевых батарей, способных, благодаря своей структуре, быстро принимать и отдавать ионы лития, обеспечивая тем самым высокую мощность.

Известно, что любой литиевый аккумулятор состоит из трех наиболее важных элементов: двух электродов – анода, отдающего ионы лития в процессе разряда аккумулятора, катода, эти ионы принимающего, и литиевого электролита, пропускающего ток ионов между электродами и не проводящего ток электронов, направляемых во внешнюю электрическую цепь для питания электронных устройств. Количество запасаемой энергии таким аккумулятором определяется количеством ионов лития, способных войти в структуру электродов, а мощность – скоростью, с которой в ходе работы батареи эти ионы могут покинуть анод, пройти через электролит и войти в катод. Несмотря на то, что учеными и инженерами уже достигнуты большие успехи в деле создания литиевых источников тока большой емкости, их небольшая мощность в значительной степени ограничивает применение таких батарей. Например, использовать такие батареи для питания двигателей автомобилей нельзя – такие автомобили будут обладать слишком низкой скоростью разгона.

В работе [34] показано, что значительного повышения мощности литиевых батарей можно добиться с помощью использования углеродных нанотрубок. Для этих целей была модифицирована поверхность этих нанотрубок двумя различными типами химических функциональных групп – несущими на себе положительный и отрицательный заряд. Установлено, что в ходе последовательных процедур нанесения таких углеродных нанотрубок чередующимися слоями происходит самопроизвольное формирование углеродного материала, который может быть использован в качестве электрода в батареях. Такой электрод за счет специфической геометрии длинных и тонких нанотрубок обладает высокой емкостью по ионам лития и в то же самое время имеет высокую электропроводность, что способствует скорости реакции обмена ионами между электродом и электролитом. Собранные на основе таких электродов литиевые батареи, где в качестве отрицательного электрода использовался металлический литий или оксидный материал LiTiO_2 , а в качестве положительного – новый углеродный электрод, ученые показали, что такие источники тока обладают мощностью, на порядок превышающей мощность самых современных литиевых источников тока.

Суперконденсаторы с использованием УНМ. Потребности современной энергетики и электротехники привели к появлению совершенно нового класса устройств – суперконденсаторов, или ионисторов. Так называются конденсаторы большой емкости, которые накапливают энергию в двойном электрическом слое на поверхности

высокопористой проводящей структуры. В отличие от обычных конденсаторов в суперконденсаторе вторым электродом фактически является электролит, позволяющий при напряжениях порядка 1 В формировать на поверхности электрода слой ионов в сольватной оболочке, состоящей из молекул воды, с характеристическим расстоянием около 1 нм.

В настоящее время в литературе приведены результаты ряда исследований углеродных сетей из углеродных нанотрубок и нанослоев графена в качестве материала электродов для изготовления гибких суперконденсаторов и батарей [35–39]. Из фуллеренов и их композитов с ними также можно делать электроды суперконденсаторов. Известно, что электрическая емкость простейшего конденсатора прямо пропорциональна площади обкладок и обратно пропорциональна расстоянию между ними. В результате того, что в суперконденсаторе расстояние между заряженной поверхностью электродов и слоем ионов электролита очень мало, а удельная поверхность пористого проводника (например, активированного угля) достигает 1000–1500 м²/г, емкость такого устройства может превышать 100 Ф/г. Известно, что обычные электролитические конденсаторы имеют удельную электрическую емкость на три порядка меньше. Для суперконденсаторов характерны высокая мощность и низкие токи утечки, они выдерживают десятки тысяч циклов заряд-разряд и могут быть заряжены за короткое время. Для обеспечения большой электрической емкости суперконденсатора материал электрода должен обладать следующими свойствами: хорошая электропроводность, высокая удельная поверхность, химическая и термическая стойкость. В последнее время перспективными материалами для изготовления электрохимически-активных электродов стали однослойные и многослойные углеродные нанотрубки. Они по целому ряду показателей превосходят традиционные материалы.

Применение УНМ в термоэлектрических и фотоэлектрических преобразователях энергии. Для получения высокой эффективности термоэлектрических преобразователей энергии (ТПЭ) необходимо создать материалы с максимальным значением безразмерной термоэлектрической добротности (figure of merit) $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, где σ – удельная электропроводность материала, S – его термоэдс (коэффициент Зеебека), κ – удельная теплопроводность материала, T – абсолютная температура. Из приведенной формулы для ZT видно, что высококачественный термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термоэдс и низкую теплопроводность,

а так как все эти параметры определяются концентрацией носителей заряда и взаимосвязаны, оптимизация величины термоэлектрической добротности оказалась сложной проблемой [40].

Перспективным направлением в решении этой проблемы является получение термоэлектрических материалов с наноразмерными элементами структуры и их синтез с использованием методов нанотехнологий [41]. Изучение термоэлектрических свойств в наносистемах сосредоточено на объектах двух типов: истинно наноразмерных частицах, структурах и сверхрешетках, а также объемных нанокompозитах. Термоэлектрический нанокompозит представляет собой или материал со случайным распределением наночастиц двух химических соединений, или наночастицы активной добавки, помещенные в матрицу потенциального термоэлектрического вещества. В настоящее время появились исследования, в которых для получения термоэлектрических нанокompозитов активно используются углеродные нанотрубки. Так, например, в работе [42] показано, что путем введения в диэлектрическую матрицу многослойных углеродных нанотрубок в количестве до 0,5 мас. % электропроводность получаемого композита возрастает на 7 порядков, в то время как теплопроводность увеличивается не более чем на 3 %. При наполнении одностенными углеродными нанотрубками теплопроводность композита оказывается даже ниже теплопроводности матричного материала. Интересные результаты получены в работе [43], в которой применялись различные технологические приемы введения многослойных и однослойных углеродных нанотрубок. Исследование зависимости коэффициента теплопроводности от концентрации углеродных нанотрубок показало, что полученные экспериментальные данные по теплопроводности композитов значительно ниже расчетных оценок. Можно уверенно сказать, что наноразмерное состояние вещества предоставляет новое направление поиска эффективных термоэлектрических материалов.

В настоящее время у массового производства углеродных наноматериалов появились перспективы серьезного удешевления, что, понятно, накалило обстановку вокруг их потенциальной эффективности. Из фуллеренов и композитов с ними можно изготавливать акцепторы электронов в гибких солнечных батареях на основе полимерных пленок. Рассматривается возможность создания фотонных устройств на основе фуллеренов. Например, теоретический КПД солнечных элементов на основе УНТ может достигать немислимых 75 % – в несколько раз выше, чем у нынешних кремниевых солнечных батарей. Майкл Арнольд (Michael Arnold) из Висконсинского университета в Мэдисоне (США) вместе с коллегами создал базисную единицу такой солнечной батареи –

однослойный фотоэлемент из углеродных нанотрубок [44]. В отличие от большинства попыток решить эту проблему, в которых нанотрубки используются для передачи электрического заряда основному фотоэлементному материалу, исследователи пошли по принципиально иному пути. Они создали ультратонкий лист (скорее, плёнку из углеродных нанотрубок), уложенный на поверхность тонкого листа фуллерена C_{60} . В такой схеме нанотрубки, поглощающие солнечный свет, получают положительный заряд, а фуллерен удерживает отрицательный. В итоге была достигнута практическая эффективность конвертирования солнечной энергии в электрическую, составляющая от 0,95 до 1,02 %. Полученный результат очень мал, но, подчёркивают разработчики, толщина их двухслойной плёнки из нанотрубок и фуллерена не превышала нескольких атомов. И, само собой, солнечный свет в действительности в основном проходит через неё незахваченным, а если учитывать только поглощённое плёнкой излучение, то эффективность его преобразования как раз и равна где-то 75 %. «Из поглощённого света удалось конвертировать основную часть», – утверждает в работе, и если это так, то уверения теоретиков о большом потенциале нанотрубок в фотоэлементах, наверное, следует принимать за правильный вывод [44].

3.2.4. Графен

Графен – многоатомный слой углеродных атомов с гексагональной упаковкой – теоретически был изучен за долго до его получения и экспериментального исследования.

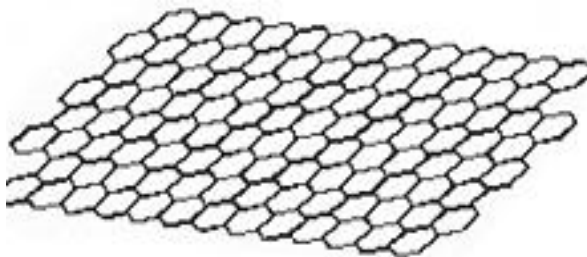


Рис. 3.2.4.1. Схема строения графена

Это и не удивительно, поскольку плоский многоатомный слой атомов углерода, состоящий из гексагональных элементарных ячеек, является отправной точкой всех расчетов атомных и электронных свойств графита, нанотрубок и других углеродных структур (рис. 3.2.4.1). Наиболее популярный способ получения графена до удивления прост – это

микромеханическое расслаивание объемного кристалла графита, второй же способ основан на испарении атомов кремния с поверхности монокристаллического карбида кремния (SiC).

Первые публикации о получении и экспериментах с графеном появились в 2004 году. Они принадлежат К.С. Новоселову и А.К. Гейму. За свои работы в области физики графена К.С. Новоселов и А.К. Гейм были удостоены в 2010 году Нобелевской премии. В графене сразу же удалось пронаблюдать и баллистические явления, и квантовый эффект Холла, и другие интересные особенности в транспортных свойствах. На его основе можно создать полевые баллистические транзисторы нанометровой толщины, спиновые транзисторы, сверхвысокочувствительные газовые сенсоры и другие устройства, что позволяет думать о графене как о материале нанoeлектроники следующего поколения. Однако для этого необходимо провести многоэтапную работу – от лабораторных опытов в хорошо оснащенном научном центре до наладки промышленной технологии [45].

Итак, последние годы оказались весьма успешными для нанотехнологической отрасли. Прежде всего, здесь стоит отметить прогресс в производстве новых углеродных наноматериалов (УНМ) [46, 47]. Увеличение выпуска привело к снижению себестоимости, что позволило потребителям УНМ начать поиск новых областей их применения, в первую очередь в направлении новых энергетических технологий. Результаты исследований в области УНМ смогут обеспечить технологический прорыв во многих областях науки и техники, аналогично широкому использованию полупроводников (начало 1950 г.), ставшему основой современных информационных технологий.

Работы по экспериментальному изучению углеродных нанотрубок в растворах поверхностно – активных веществ поддержаны грантом РФФИ 13-02-97055-р_повожье_a.

Литература

1. Фортов В.Е., Фаворский О.Н. Состояние и основные проблемы энергетики России // Энергетика России: проблемы и перспективы. Труды научной сессии Российской академии наук. – 2006. – С. 2.
2. Смоли Р.Е., Керл Р.Ф., Крото Г. Открывая фуллерены. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза. Симметрия, космос, звезды и C_{60} // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168. – № 3. – С. 323–358.
3. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физ. наук. – 1993. – Т. 163. – № 2. – С. 33–60.

4. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физ. наук. – 1995. – Т. 165. – № 9. – С. 976–1009.
5. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физ. наук. – 1997. – Т. 167 – № 7. – С. 751–774.
6. Осипьян Ю.А., Кведер В.В. Фуллерены – новые вещества для современной техники // Материаловедение. – 1997. – № 1. – С. 2–6.
7. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // Успехи физ. наук. – 2000. – Т. 170. – № 2. – С. 113–142.
8. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354–358.
9. Сидоров Л.Н., Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др. – М.: Экзамен. – 2005. – 687 с.
10. Макаров В.Л. Экономика знаний: уроки для России // Вестник РАН. – 2003. – Т. 73. – № 5. – С. 450–456.
11. Терехов А.И., Терехов А.А. Об оценке развития нового направления в области нанотехнологии // Межотраслевая информационная служба. – 2004. – № 2. – С. 12–30.
12. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – V. 354. – P. 56–58.
13. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физ. наук. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945–961.
14. Ивановский А.Л. Моделирование нанотубулярных форм вещества // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 2. – С. 119–135.
15. Раков Э.Г. Нанотрубки неорганических веществ // Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44. – № 11. – С. 1827–1840.
16. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41–59.
17. Liu B., Wagberg T., Olsson E., Yang R., Li H., Yang H., Zhang S., Zou G., Sundqvist B. Synthesis and characterization of single-walled nanotubes produced with Ce as catalyst // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 320. – P. 365–372.
18. Ball P. The perfect nanotube // Nature. – 1996. – V. 382. – P. 207–208.
19. Suleimanov N.M., Khantimerov S.M., Kukovitsky E.F., Matukhin V.L. Electro oxidation of ethanol on carbon nanotubes-nickel nanoparticles composites in alkaline media // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2008. – Т. 12. – № 7–8. – С. 1021–1023.
20. Петрушенко Ю.Я., Матухин В.Л., Сулейманов Н.М., Хусаинов М.Г., Сахратов Ю.А., Хантимеров С.М. Нанотехнологии в энергетике // Энергетика Татарстана. – 2011. – № 1. – С. 16–24.

21. Петрушенко Ю.Я., Сулейманов Н.М., Матухин В.Л., Сахратов Ю.А., Хантимеров С.М. На пути к водородной энергетике // Энергетика Татарстана. – 2007. – № 1. – С. 16–23.

22. Матухин В.Л. Физика твердого тела / В.Л. Матухин, В.Л. Ермаков. – М.: Лань. – 2010. – 218 с.

23. Сулейманов Н.М., Матухин В.Л., Куковицкий Е.Ф., Хантимеров С.М. Применение углеродных наноструктурных материалов в топливных элементах // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – № 6. – С. 89–90.

24. Suleimanov N.M., Khantimerov S.M., Loschin A.A., Gnezdilov O.I., Scheuermann R., Herlach D. In situ muSR and NMR investigations of methanol dissociation on carbon supported nanoscaled catalysts // В сборнике: CHISA 2008 – 18th International Congress of Chemical and Process Engineering. – 2008.

25. Khantimerov S.M., Shustov V.A., Kurbatova N.V., Kukovitsky E.F., Suleimanov N.M., Matukhin V.L., Sakhratov Y.A. Effect of electrochemical treatment on structural properties of conical carbon nanotubes // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2013. – С. 1–6.

26. Suleimanov N.M., Khantimerov S.M., Loschin A.A., Gnezdilov O.I., Scheuermann R., Herlach D., Sakhratov Y.A., Matukhin V.L. In situ muSR and NMR investigation of methanol dissociation on carbon-supported nanoscaled Pt-Ru catalyst // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – С. 2115–2121.

27. Зуева О.С., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф. Углеродные нанотрубки в растворах ПАВ и их использование в энергетике // «Энерго-ресурсоэффективность и энергосбережение». Труды XIV международного симпозиума. – Казань: Изд-во ООО «ТаГраф». – 2014. – С. 598–601.

28. De Heer W. et. al. Physical Properties of Aligned Carbon Nanotube Films // Fullerenes and Fullerene Nanostructures. – 1996. – P. 215–225.

29. Ebbesen T. W. et. al. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes // Chemical Physics Letters. – 1993. – V. 209. – P. 83–90.

30. Ajiki H., Ando T. Electronic States of Carbon Nanotubes // J. Phys. Soc. Jpn. – 1993. – V. 62. – P. 1255–1266.

31. Ramirez A.P. Magnetic Susceptibility of Molecular Carbon: Nanotubes and Fullerite // Science. – 1994. – V. 265 – P. 84–86.

32. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физ. наук. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1191–1231.

33. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // Успехи физ. наук. – 2006. – Т. 176. – № 6. – С. 581–610.

34. Seung Woo Lee, Naoaki Yabuuchi, Betar M. Gallant, Shuo Chen, Byeong-Su Kim, Paula T. Hammond, Yang Shao-Horn. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – P. 531–537.

35. Chmiola J.G. Yushin, Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // *Science*. – 2006. – V. 313. – P. 1760–1763.

36. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 1774–1785.

37. Levi M.D., Salitra G., Levy N., Aurbach D., Maier J. Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage // *Nat. Mater.* – 2009. – V. 8. – P. 872–875.

38. Liu W., Cholli A.L., Nagarajan R., Kumar J., Tripathy S., Bruno F.F., Samuelson L. The role of template in the enzymatic synthesis of conducting polyaniline // *JACS*. – 1999. – V. 121. – P. 11345–11355.

39. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 845–854.

40. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 1–19.

41. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* / New York. Springer-Verlag – 2001. – 293 p.

42. Gojny F.N., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Kinloch J.A., Bauhofer W., Windle A.H., Schulte K. Polymer evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 2036–2045.

43. Moisala A., Li O., Kinloch J.A., Windle A.H. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Compos // Sci. Technol.* – 2006. – V. 66. – P. 1285–1288.

44. Shea M.J., Arnold M. S. 1 % Solar Cells Derived from Ultrathin Carbon Nanotube Photoabsorbing Films // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V.102.

45. Головин Ю.И. Наномир без формул // Ю.И. Головин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2011. – 544с.

46. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82. – № 1. – С. 27–47.

47. Раков Э.Г. Материалы из углеродных нанотрубок «Лес» // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82. – № 6. – С. 538–566.

3.3. ОРГАНОНАПОЛНЕННЫЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

**З.Х. ИСРАФИЛОВ, М.М. ГАЛЕЕВ, М.В. КОРОТКОВА,
В.М. ГУРЕЕВ, Р.Р. КАЛИМУЛЛИН**

Потребности развития различных областей техники обусловили создание конструкционных композиционных материалов, обладающих высокой несущей способностью, долговременной стабильностью свойств в жестких условиях эксплуатации и в то же время достаточно прочных и легких. Это способствовало освоению и развитию отрасли полимерных композиционных материалов. Композиционные материалы (композиты) представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, различающихся по химическому составу, структуре и физическим свойствам. Изменение этих параметров позволяет получать композиты с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

В большинстве случаев компоненты композита различаются по геометрическому признаку: обычно один из них является непрерывным по всему объему композита (матрица), другой – разьединенным в объеме композита (армирующий компонент, или наполнитель). Матрица придает изделию из композита заданную форму и монолитность, обеспечивает передачу и перераспределение нагрузки по объему композита, защищает изделие от внешних воздействий. Матрица в значительной мере определяет плотность, механические, теплофизические, электрические и другие свойства композита. Роль наполнителя заключается в целенаправленном изменении этих свойств, позволяя значительно улучшить свойства полимерных материалов, уменьшить количество применяемого полимерного сырья и расширить области применения подобных материалов.

На сегодняшний день композиционные материалы получили широкое применение во многих областях науки и техники, в том числе и в энергетике. Происходит освоение все новых и новых видов композиционных материалов с использованием различных наполнителей. Наибольший интерес в последнее десятилетие прикован к достаточно новому на Российском рынке виду продукции – органонаполненным композиционным материалам на основе термопластичного связующего органического наполнителя и комплекса добавок, улучшающих эксплуатационные и технологические характеристики материалов

и изделий. Давно известные композиционные материалы на основе органического наполнителя и терморезактивных фенолформальдегидных и карбамидоформальдегидных смол (ДВП, ДСП) не обладают достаточной прочностью, влагостойкостью, к тому же они токсичны [1].

Полимерные композиционные материалы на основе органического наполнителя обладают улучшенными характеристиками по сравнению с ненаполненными пластмассами. В качестве термопластичной матрицы благодаря доступности сырья, хорошей технологичности и стоимости применяются, как правило, полиэтилен (для которого доля рынка органонаполненных композитов по различным оценкам составляет около 80–85 %), полипропилен (с 10–12 % от общего объема рынка) и поливинилхлорид (с долей, меньшей 10 % рынка). Температура переработки данных композиционных материалов с органическим наполнителем, как правило, не превышает 200–220 °С [2], что позволяет вводить в полимерную матрицу органический наполнитель без его деструкции.

Органический наполнитель как одна из важных составляющих органонаполненных композиций представляет собой, как правило, отходы производства. Органических отходов, требующих утилизации, в настоящее время имеется огромное количество, однако энергии, образующейся при их сжигании достаточно мало, чтобы ее использовать, например, для обогрева воды в отопительных системах или обогрева помещений. К тому же при сжигании образуется большое количество продуктов сгорания, которые необходимо нейтрализовать или утилизировать. Применение того или иного сырья в качестве наполнителя зависит от географического расположения и особенностей хозяйства страны. В России выбор в пользу древесного наполнителя объясняется хорошей сырьевой базой, доступностью сырья, отсутствием его токсичности, низкой стоимостью, поэтому здесь наиболее распространено применение древесной муки. Органический наполнитель, который вводится в больших количествах с целью удешевления композиции, выступает как армирующий компонент, что позволяет применять такие композиционные материалы в конструктивных элементах, деталях и изделиях, испытывающих высокие нагрузки, что недостижимо при использовании чистого полимера.

Полимерные композиционные материалы на основе органического наполнителя обладают рядом ценных свойств [3, 4], что делает органонаполненные композиты уникальным конструкционным материалом, отличным от всех подобных. Изделия из ДПК (древесно-полимерного

композита) могут впитывать небольшое количество влаги (0,1–3 %) не теряя при этом прочности и стабильности геометрических размеров, а при высыхании не коробятся и восстанавливают первоначальные характеристики. Данный конструкционный материал является прочным и долговечным: не гниет, не рассыхается, не трескается. Он стоек к воздействию света, влаги, различных вредителей, бактерий и грибов, не боится химических реагентов. Материал эластичен, возможна вторичная переработка.

Благодаря такому набору характеристик изделия из ДПК могут применяться в различных сферах:

– Промышленное строительство, в том числе в энергетической отрасли – опалубка для бетонных конструкций, половые настилы в производственных помещениях, трубы для водоснабжения и канализации, вентиляционные каналы и дымоотводы, быстровозводимые дома и т.д.

– Строительные элементы – стеновые конструкции, декинг (террасная доска), пирсы, балюстрады, сайдинг, штакетник, кровля, оконные и дверные профили, сэндвич-панели, соединительные элементы для ограждающих конструкций, элементы детских и спортивных площадок, опалубка, внешние трубопроводы, детские площадки, бассейны, фонтаны, скамейки, водоотводы и т.д.

– Железнодорожное строительство – элементы интерьерного салона и композитные маски поездов, железнодорожные мосты и платформы, шпалы, водоотводные лотки, шумозащитные экраны, волноотбойные стены и т.д.

– Судостроение – элементы интерьера салона, палубы и т.д.

– Автомобилестроение – элементы внутренней отделки салона, детали и узлы, бампера, корпуса зеркал, полы и т.д.

– Авиастроение – элементы внутреннего интерьера, крылья, фюзеляжи, двери, люки и т.д.

– Мебель – элементы шкафов, полки, столы, стулья, скамьи, корпусная мебель, элементы мягкой мебели, декоративные элементы и т.д.

– Потребительские товары и малые архитектурные формы – тара, различные емкости, уличные скамьи, беседки, перила, садовые и заборные конструкции, водоотводные лотки и т.д.

Для получения изделий высокого качества, отвечающих требованиям мировых стандартов, необходимо применение качественного сырья, работа на высокотехнологическом оборудовании, строгое соблюдение технологических параметров и режимов изготовления, соблюдение рецептуры [5].

В связи с ростом и развитием промышленности композиционных материалов к конструкционным элементам предъявляются все большие и большие требования. Из-за недостаточно высоких физико-механических характеристик полимерных композитов использование изделий из данного сырья в качестве конструктивных элементов ограничено.

Для увеличения прочности и долговечности изделий применяются различные модифицирующие добавки. При этом особое внимание уделяется нанотехнологическим процессам, т.е. введению в композит наночастиц – частиц малых размеров, обладающих высокой удельной поверхностью. В последнее время в мире началось промышленное освоение наноконструкционных материалов, темпы которого с каждым годом растут по мере того, как решаются сопутствующие проблемы получения и удешевления нанонаполнителей, разрабатываются технологии диспергирования наночастиц в полимерной матрице и снижается себестоимость конечной продукции.

Функционализация полимерных композиционных материалов модифицирующими добавками позволяет получать материалы с совершенно новым комплексом свойств. Использование наночастиц играет важную роль в полимерных композитах, так как позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками без потери производительности и технологичности. В первую очередь введение наноразмерных частиц влияет на физико-механические свойства и позволяет повысить прочность на разрыв, относительное удлинение, изгибную прочность, стойкость к ударным нагрузкам и т.д. Величина наноэффекта – скачка в росте физико-химических и механических свойств зависит от специфики природы применяемых нановеществ, характеристик наноматериала, концентрации в композите и т.д.

Углеродные нанотрубки (УНТ) давно рассматриваются в качестве эффективного материала, обеспечивающего повышение физико-механических характеристик полимеров [6]. Разработка нового класса наноконструкционных материалов в результате добавления УНТ в полимеры позволяет создать материалы, сочетающие в себе легкость и гибкость полимеров с высокой прочностью, электропроводностью и теплопроводностью УНТ.

Углеродные нанотрубки представляют собой полые цилиндрические структуры, длина которых во много раз превышает их диаметр. УНТ – это плоскость графита, свернутая в трубку и закрытая с обеих сторон полусферическими образованиями, причем угол ориентации графитовой решетки относительно оси трубки (хиральность) может меняться, в зависимости от этого выделяются различные типы нанотрубок.

От хиральности нанотрубок зависят их электрические свойства. УНТ могут быть однослойными и многослойными: однослойные нанотрубки представляют собой одну свернутую в трубку графитовую плоскость, многослойные УНТ – несколько вложенных друг в друга нанотрубок разного диаметра [7].

Особый интерес к нанотрубкам вызван их уникальными свойствами: высокой механической прочностью, термостойкостью, электропроводностью, химической стойкостью, низкой смачиваемостью, большой удельной поверхностью, пониженной горючестью, что позволяет применять их в различных сферах: электронике, оптике, медицине и т.д. Высокая прочность и электропроводность дают возможность использовать данный материал в сканирующих микроскопах в качестве зондов, что значительно увеличивает срок службы этих датчиков, снижает затраты и дает возможность исследовать более широкий спектр материалов. Высокая электропроводность позволяет даже при малых концентрациях заменить сажу, которая менее эффективна для получения материалов с высокой электрической проводимостью, необходимой для снятия электростатического эффекта. Высокая удельная поверхность дает возможность применения данного материала во многих отраслях химической технологии. Введение УНТ в композиционные материалы обеспечивает более высокую термостабильность и снижение горючести материалов

Полимерные нанокомпозиты, содержащие углеродные нанотрубки, обладают ценными физико-механическими свойствами, меньшим весом и при этом большей ударопрочностью и износостойкостью, хорошим сопротивлением к химическим воздействиям, уникальной комбинацией электрических, оптических, механических и сорбционных свойств, представляя собой материалы, необходимые для применения в различных областях техники, приборостроения, экологии. Свойства этих нанокомпозитов зависят от концентрации наночастиц в матрице и от свойств компонентов композита, поэтому в зависимости от цели применения конечного материала свойствами этих материалов можно управлять в процессе его получения. Свойства нанокомпозитов могут быть существенно усилены, если ансамбль наночастиц в матрице является структурно организованным. Описаны различные способы упорядочения наночастиц в матрице при воздействии на них внешними электрическими или магнитными полями [8, 9].

Все эти свойства УНТ делают их перспективным материалом для создания полимерных композиций с повышенными эксплуатационными характеристиками. Поскольку древеснонаполненные композиции являются относительно новым витком развития полимерной индустрии,

то изменение свойств композитов от введения в их состав наноструктурных материалов еще предстоит изучить.

Большое значение имеет взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей на молекулярном уровне, которое может приводить к синергизму полезных свойств органических и неорганических компонентов материала [10]. Свойства полимеров определяются не только молекулярной структурой, но также так называемой надмолекулярной структурой – способом пространственной упаковки макромолекул, зависящим от особенностей их взаимодействия. При этом молекулы могут объединяться, образуя упорядоченные области – ассоциаты. Встраивание наночастиц приводит к возникновению дополнительных связей и к упрочнению полимерной матрицы. При использовании углеродных нанотрубок упрочнение достигается также за счет большого отношения длины трубки к ее диаметру. Модифицирование проявляется в изменении механизма кристаллизации полимеров, что приводит к появлению различных надмолекулярных образований, структура, размер и степень упорядочения которых определяется не только природой полимера, но также особенностями структуры и свойств наполнителя.

Существуют различные механизмы упрочнения композитного материала с УНТ, в том числе и за счет создания ковалентной связи. Для разрушения композита потребуется затратить энергию на разрушение ковалентной связи и деформацию нанотрубок. Кроме того, наночастицы уже в довольно малых концентрациях способны весьма существенно влиять на свойства получаемых нанокомпозитов в отсутствие ковалентного связывания с матрицей за счет адгезионного взаимодействия.

Влияние наночастиц на свойства полимерных композиционных материалов эффективно при малых концентрациях, меньших 0,1 %. При этом во время охлаждения композиции индивидуальные наночастицы становятся так называемыми зародышами кристаллов. Функционализация полимерных композиционных материалов обеспечивает увеличение прочности при растяжении, изгибе и модуля упругости.

Главное условие для создания полимерного нанокомпозита с необходимыми свойствами заключается в полной совместимости основного материала и добавляемых к нему наночастиц, однако не менее важно для конечного результата правильно распределить наночастицы в полимере. Потому производство нанокомпозитов представляет собой высокотехнологичную отрасль и требует проведения серьезных научных исследований в области нанотехнологий. Основная проблема, стоящая на пути решения этой задачи, связана с трудностью сопряжения поверхности

нанотрубки с полимерной матрицей. При отсутствии такого сопряжения механическая нагрузка, сообщаемая материалу, не передается нанотрубкам и не приводит к упрочнению композита. Еще одна проблема, затрудняющая создание композитных материалов полимер/УНТ, связана с необходимостью однородного заполнения материала нанотрубками. В силу запутанной структуры, присущей большим объемам УНТ, однородность заполнения обычно невысока.

При модифицировании полимерного композитного материала наночастицами важным аспектом является равномерное распределение нанотрубок, что оказывает значительное влияние на свойства получаемого изделия. Агрегированные частицы препятствуют образованию монолитного слоя матрицы, тем самым создавая дефекты структуры. Вследствие высокого поверхностного натяжения, нанотрубки склонны к агрегированию, что затрудняет их распределение в материале. Для дезагрегирования наночастиц применяются различные химические и физические методы, позволяющие добиться индивидуализации частиц.

Физические методы осуществляют, например, с помощью ультразвуковых воздействий на раствор наночастиц в жидкости, используют метод капиллярного зонного электрофореза, возможен вариант разделения агрегатов наночастиц в червячном прессе в режиме упругой неустойчивости в расплаве полимера за счет создания особых режимов упруго-пластической деформации и т.д. Химические методы основаны на гидролизе, образовании коллоидного раствора наночастиц в растворителе. Наибольшее распространение получил золь-гель метод. Агломераты наночастиц разбиваются в органическом растворителе, полученную суспензию вводят в полимер и продолжают равномерно распределять с помощью ультразвукового диспергатора [11]. Один из подходов к решению проблемы сопряжения связан с функционализацией нанотрубок, т.е. с присоединением к их поверхности функциональных химических групп. Это может способствовать более эффективному взаимодействию УНТ с материалом полимера. Однако такой подход не обеспечивает равномерное заполнение полимера нанотрубками. Сочетание функционализации УНТ, обеспечивающей сопряжение, с сокращением их продольного размера, облегчающим равномерное заполнения полимера нанотрубками, является более эффективным методом решения данной задачи [12].

Практически все методы индивидуализации наночастиц обладают значительными недостатками. Коллоидные системы и системы индивидуализированных наночастиц в воздухе нестабильны и склонны к агрегированию. Органические растворители, применяемые, как правило,

для образования суспензий, отрицательным образом влияют на полимер. Большинство методов требует высокотехнологического оборудования, значительных затрат электроэнергии, длительное время для протекания процесса.

Поэтому был разработан новый метод индивидуализации наночастиц и введения его в полимерную матрицу. При его разработке были учтены все недостатки, присущие известным методам разбиения агломератов. Разбиение агрегатов наноразмерных частиц проводят посредством сухого шаржирования шаржирующей массой с последующей обработкой композитного материала разделенными наночастицами.

Для того чтобы максимально приблизить условия эксперимента к промышленным, образцы композитных материалов получали на промышленной линии для грануляции. Исходные компоненты применялись в порошковом и гранулированном виде. Термопластичной матрицей служил полиэтилен (ПЭ) низкого давления производства «Казаньоргсинтез», регранулят полиэтилена низкого давления, полипропилен (ПП) и регранулят полипропилена. Использовалась древесная мука по ГОСТ 16361-87 марки 180; комплекс добавок, включающий компатибилизатор, антиоксиданты фенольного и фосфитного типов, УФ-стабилизатор аминного типа, суперконцентрат красителя, лубриканты (внешние и внутренние смазки). Точность дозирования компонентов достигали применением установки автоматического взвешивания компонентов. Затем дозированный материал подавался в высокоскоростной смеситель периодического действия, который обеспечивал тщательное перемешивание исходных компонентов. Полученная смесь перерабатывалась на промышленном двухшнековом грануляторе с соосным вращением шнеков. Отбор проб образцов осуществлялся в начале процесса грануляции, в середине и в конце. Затем готовили усредненную пробу, которую делили на две части. Первая проба не подвергалась обработке наноразмерными частицами, а вторую навеску гранул модифицировали наноматериалом.

В качестве модифицирующего материала в виде наноразмерных частиц в работе использованы углеродные нанотрубки, производство которых налажено ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), углеродный наноматериал «Таунит», сертифицированный в Автономной некоммерческой организации «Центр сертификации продукции и систем менеджмента в сфере nanoиндустрии» (АНО «Наносертифика»), созданной Государственной корпорацией «Российская корпорация нанотехнологий». Углеродный наноматериал (УНМ) «Таунит»

представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы УНМ микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок. Способ получения: газофазное химическое осаждение (каталитический пиролиз-CVD) углеводородов (C_xH_y) на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре 580–650 °С. Время процесса 10–80 мин. Характеристики углеродного наноматериала «Таунит» приводятся в таблице 1, представленной фирмой-производителем.

Таблица 3.3.1

Характеристики углеродного наноматериала «Таунит»

Таунит	
Наружный диаметр, нм	20–70
Внутренний диаметр, нм	5–10
Длина, $\mu\text{м}$	2 и более
Общий объем примесей, %	до 5
Общий объем примесей после очистки, %	до 1
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,4–0,6
Удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	120–130 и более
Термостабильность, °С	до 600

Установка для дезагрегирования наночастиц (в нашем случае были использованы многослойные УНТ) представляла собой смеситель типа «пьяная бочка», куда загружалось расчетное количество наночастиц с помощью дозатора. Туда же помещалась шаржирующая масса из полых керамических шариков диаметром 30 мм, внутри имеется еще один керамический шарик. При вращении смесителя происходило механическое разбиение за счет удара шариков друг о друга и о стенки реактора. Процесс проводился в течение 3–5 минут, этого времени вполне достаточно, чтобы получить разделенные частицы. Затем в реактор с помощью весового дозатора загружали материал, который необходимо модифицировать. Снова включали вращение, а также обогрели смеситель до температуры высокоэластического состояния композиции. При этом также происходило механическое вбивание разделенных наночастиц в поверхность композитного материала за счет соударения частиц материала друг с другом, о стенки реактора и с шаржирующей массой.

Этот процесс продолжался в течение 7–10 минут. После этого в реактор впрыскивался водный раствор поверхностно-активного вещества, который способствовал закреплению частиц в материале. Вся масса продолжала перемешиваться, затем включался вакуумный насос для отвода паров воды из реактора. Весь процесс занимал примерно 15–20 минут. При этом получался материал с равномерным распределением наночастиц.

К основным преимуществам данного способа разделения агломератов наночастиц и модифицирования материала относятся: хорошее качество разбиения агломератов наночастиц, равномерное распределение частиц в модифицируемом материале, малая трудоемкость процесса, незначительные затраты электроэнергии, отсутствие дорогостоящего и сложного аппаратурного оформления, отсутствие необходимости применять органические растворители. Весь процесс автоматизирован и управляется с помощью компьютера.

Распределение частиц УНТ в матрице основы было изучено с помощью зондового микроскопа. Исследования показали, что распределение частиц является достаточно равномерным. Частицы индивидуализированы (размер разделенных частиц с поверхности сопоставлялся с размером исходных частиц). Наночастицы достаточно прочно удерживаются в модифицируемом материале.

Описанный способ разбиения агломератов наночастиц и модифицирования материала может найти широкое применение как в лаборатории, так и в промышленности. Кроме того, он позволяет получать концентрат, который в дальнейшем можно вводить в немодифицированную композицию с помощью весового дозатора при переработке, либо предварительно перемешать концентрат с немодифицированными гранулами и использовать для получения изделия.

Модифицированные композиции, полученные данным способом, испытывали по ряду физико-механических характеристик. Содержание наномодифицирующей добавки (в данном случае применялись многослойные углеродные нанотрубки «Таунит») составило 0,05 %. Результаты испытаний сопоставляли с результатами, полученными на образцах из немодифицированного материала.

Физические характеристики практически не изменились. Показатель текучести расплава, водопоглощение, разбухание по толщине, остались на том же уровне.

**Физико-механические характеристики
модифицированных композиций**

Марка материала Показатель	Исходный материал ОРНАКОМ				Модифицированный материал ОРНАКОМ			
	ПЭ1	ПЭ2	ПП1	ПП2	ПЭ1- Н	ПЭ2- Н	ПП1- Н	ПП2- Н
Плотность, г/см ³	1,09	1,15	1,078	1,064	1,04	1,15	1,087	1,136
Показатель текучести расплава, г/10 мин	10,7	10,7	9,56	4,32	10,7	10,7	9,56	4,32
Прочность при разрыве, МПа, не менее	16,5	16,8	18,2	14,4	16,5	17,1	39,1	27
Усадка при формовании, %, не более	0,28	0,01	0,19	0,21	0,32	0,01	0,04	0,05
Водопоглощение за 24 часа, %	0,011	0,011	0,003	0,025	0,011	0,011	0,003	0,025
Разбухание по толщине за 24 часа, %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Прочностные свойства модифицированной композиции значительно возросли по сравнению с немодифицированной. Модифицированные наноразмерными частицами образцы органонаполненной композиции на основе полипропилена показали превосходные результаты. Прочность при разрыве, изгибная прочность и модуль упругости увеличились, в среднем, для первичного материала на 110–113 %. а для материала на основе регранулята – на 78–80 %. Модифицированные образцы органонаполненной композиции на основе полиэтилена показали не такое значительное изменение свойств по сравнению с полипропиленом. Для первичного материала увеличение прочностных свойств составило 23 %, для материала на основе регранулята – на 13 %.

Еще большего эффекта от введения УНТ можно добиться присоединением функциональных групп, что обеспечит наличие химической связи с полимером. Функционализация нанотрубок связана с искажением валентных углов между связями С — С при «сворачивании» листа в цилиндр и приводит к увеличению общей поверхностной энергии и возможной локализации избыточной энергии в связи с появлением дефектов решетки, которые могут стать центрами высокой реакционной способности [13]. Присоединение функциональных групп дает возможность изменять свойства УНТ и применять в различных областях,

позволит создать прочные связи между нанотрубкой и полимерной матрицей, значительно увеличивая прочность композиционного материала.

В настоящее время проведено большое количество исследований в области упрочнения полимерного композиционного материала УНТ [14–18], но механизмы упрочнения, взаимодействия композита с нанотрубками до конца еще не изучены.

Результаты проведенных исследований показывают, что работа в данном направлении является весьма перспективной, а органо-наполненные наномодифицированные композиционные материалы на основе термопластичного связующего можно использовать для получения изделий, работающих в условиях высоких нагрузок, обладающих хорошей несущей способностью, долговечных и предпочтительнее товаров заменителей.

Литература

1. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. технических наук / А.И. Бурнашев. Казань. Изд-во КГАСУ. – 2011. – 159 с.
2. Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2009. – № 6. – С. 24–27.
3. Функциональные наполнители для пластмасс. / Под ред. М. Ксантоса. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
4. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. Пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
5. А.В. Аврамчик. Древесно-полимерный композит: на стыке технологий // Полимерные материалы. – 2010. – № 8. – С. 31–34.
6. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – С. 27–47.
7. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 968.
8. Латыпов З.З., Поздняков О.Ф., Попов Е.О. Структурно организованные полимерные нанокомпозиты, включающие многослойные углеродные нанотрубки // Научное приборостроение. – 2011. – Т. 21. – № 2. – С. 30–34.

9. Wang M.W., Hsu T.C., Weng C.H. Alignment of MWNTs in polymer composites by dielectrophoresis // *J. Appl. Phys.* 2008. – V. 42. – P. 241–246.

10. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // *Успехи химии.* – 2013. – Т. 82. – № 4. – С.303–332.

11. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Сб. трудов Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». М.: РОСНАНО, – 2008. – Т.1. – С. 385–386.

12. Chie Gau et al. Synthesis of functionalized carbon nanotubes/phenolic nanocomposites and its electrical and thermal conductivity measurements // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 48(6S). – 06FF10.

13. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79. – № 11. – С. 1027–1064.

14. Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G., Colbert D.T. & Smalley R.E. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature.* – 1996. – V. 384. – P. 147–150.

15. Москалюк О.А. «Разработка и исследование свойств композитных полипропиленовых волокон с углеродными нанонаполнителями»: автореферат / О.А. Москалюк. СПб., 2012. – 16 с.

16. Акатенков Р.В., Алдошин С.М., Алексашин В.Н., Аношкин И.В., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Повышение свойств эпоксидных полимеров малыми добавками функционализированных углеродных наночастиц. Сборник тезисов докладов на Международном форуме по нанотехнологиям «Rusnanotech 08», Москва, 3–5 декабря 2008 г. С. 410–412.

17. Гортышов Ю.Ф., Гуреев В.М., Галеев М.М., Исрафилов З.Х., Короткова М.В. Оценка состояния и стратегические вопросы развития рынка органонаполненных композиционных материалов // *Механизация строительства.* – 2013. – № 11 (833). – С. 11–13.

18. Галеев М.М., Гуреев В.М., Гильмутдинов А.Х., Исрафилов З.Х., Короткова М.В. Оценка конкурентоспособности продукции из органонаполненных наномодифицированных композиционных материалов // *Образование. Наука. Научные кадры.* – 2013. – № 6. – С. 184–187.

3.4. КОЛЛОИДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ

О.С. ЗУЕВА, В.С. РУХЛОВ, Ю.Ф. ЗУЕВ

Систематическое изучение частиц малых размеров началось с развития коллоидной химии, которая сформировалась как самостоятельная научная дисциплина еще в начале XX в. В последние годы достигнуты большие успехи в развитии как экспериментальных, так и теоретических методов исследования коллоидных систем [1–5], дисперсная фаза которых состоит из частиц с размерами, лежащими в диапазоне от 1 до 100 нм (хотя бы в одном измерении). Стала возможной тонкая регулировка состава, размера и формы дисперсных частиц. Сюда относятся, например, мицеллярные растворы, микроэмульсии – термодинамически устойчивые системы, в которых дисперсная фаза состоит из капель диаметром в несколько нанометров; коллоидные системы, содержащие кластеры металлов, оксидов и халькогенидов металлов и т.д. При определенных условиях коллоидные системы способны к самоорганизации, что позволяет их использовать для синтеза наноструктурированных материалов.

По одной из классификаций коллоидные наносистемы можно разделить на три группы [6]:

1. Трёхмерные (объёмные) наноструктуры, у которых все три пространственных размера находятся в наноинтервале. К этому типу относятся коллоидные растворы, золи, микроэмульсии, зародышевые частицы, образующиеся при фазовых переходах первого рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные мицеллы), везикулы [7, 8], нанокластеры в мицеллах, коллоидные кристаллы [9].

2. Двумерные наноструктуры (тонкие плёнки и слои), у которых только один размер (толщина) соответствуют нанометровой шкале, а два других (длина и ширина) могут быть сколь угодно велики. К таким системам относятся тонкие жидкие плёнки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе плёнки Ленгмюра-Блоджет [10], двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ. Тонкие жидкие плёнки подразделяются на пенные (между двумя ячейками пены), эмульсионные (между каплями прямых и обратных эмульсий) и смачивающие (разделяющие твёрдую поверхность и газ или другую жидкость).

3. Одномерные структуры, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика. К одномерным ультрадисперсным частицам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ и имеющие с ними достаточно большое сходство нанотрубки.

Следует отметить, что привязка к размерам является условной, поскольку свойства системы, обусловленные ее наноразмерным состоянием, более важны, чем сам размер. В случае, например, тяжелых металлов коллоидный раствор будет стабильным лишь тогда, когда размер частиц не будет превышать несколько нанометров, а для веществ с малой плотностью (например, полимеров) даже при размере частиц более ста нанометров раствор будет оставаться стабильным. Вообще говоря, частицы должны быть настолько малы, чтобы вклад силы тяжести в их поведение был сопоставим с вкладом теплового (броуновского) движения. В таких растворах под действием силы тяжести частицы либо совсем не оседают (стабильные коллоидные растворы), либо оседают очень медленно (расслаивание происходит в течение дней или даже месяцев, что в большинстве случаев позволяет рассматривать указанные растворы, как стабильные).

Дисперсные частицы занимают промежуточное положение между молекулами и макроскопическими объектами (фазами). Их физические и химические свойства, такие как прочность, теплоемкость, температура плавления, электрические и магнитные характеристики, реакционная способность отличаются от свойств структур с макроскопическими размерами. Здесь проявляется так называемый квантово-размерный эффект: кроме химической природы вещества, свойства наночастиц определяет их размер и форма.

Квантово-размерный эффект с одной стороны обусловлен проявлением квантовых закономерностей, а с другой стороны – значительным ростом относительного числа поверхностных атомов и молекул, окружение которых отличается от окружения атомов и молекул, находящихся в объеме. Наночастица оказывается состоящей из двух областей: внутренней со свойствами, присущими макросостоянию, и приповерхностной с сильно измененными свойствами. Кроме того, приповерхностные слои атомов в результате взаимодействия с окружением могут образовывать на поверхности дисперсной частицы псевдофазу, которая при достаточно малых размерах частицы может захватить весь её объем.

Размерный эффект связан с большими значениями удельной поверхности дисперсной фазы (Ω_d , м²/кг) – отношением общей площади поверхности всех дисперсных частиц (Ω_n , м²) к их суммарной массе (m , кг):

$$\Omega_d = \Omega_n / m.$$

Для дисперсных частиц сферической или кубической формы размером d , состоящих из вещества плотностью ρ_d , удельная поверхность дисперсной фазы, равная удельной поверхности одной частицы, обратно пропорциональна размеру d дисперсных частиц:

$$\Omega_d = 6 / (\rho_d d).$$

Удельная поверхность наноразмерных частиц при $d = 1-10$ нм составляет $10^2 - 10^3$ м²/г.

Большая удельная поверхность дисперсной фазы приводит к сильной зависимости свойств дисперсных систем от явлений, происходящих на поверхности дисперсных частиц. Поверхностные явления условно подразделяют на три группы: физические, химические и электроповерхностные [5].

В случае физических поверхностных явлений определяющую роль играет термодинамическая характеристика поверхности раздела – поверхностное (межфазное) натяжение (σ , Дж/м²). Поверхностное натяжение является мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое. Согласно одному из определений поверхностное натяжение – это избыточная свободная энергия поверхности (ΔF , Дж) приходящаяся на единицу площади, т.е. для дисперсных систем справедливо соотношение:

$$\sigma = \Delta F / \Omega_n.$$

Наличие избыточной энергии вызывает в дисперсных системах процессы, которые ведут к уменьшению поверхности. Например, капля жидкости ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие (стягивающие) эту поверхность. Эти силы называются силами поверхностного натяжения.

Химические поверхностные явления сопровождаются значительными изменениями состава и структуры тонких поверхностных слоев жидкостей и твердых тел. В коллоидной химии к ним, например, относится

адсорбция – самопроизвольное концентрирование вещества на границе раздела двух фаз. В результате адсорбции происходит значительное увеличение концентрации сорбента на поверхности жидкости или твердого тела. Адсорбция определенных веществ является самым эффективным и гибким регулятором поверхностных свойств, в первую очередь поверхностного натяжения. Вещества, способные к адсорбции на поверхности раздела фаз, называют поверхностно-активными. Следует отметить, что способность к адсорбции зависит не только от химической структуры адсорбирующегося вещества, но и от природы фаз, образующих данную поверхность. Поверхностная активность – это не индивидуальное свойство какого-либо вещества, а его свойство в определенной гетерогенной системе.

Основными характеристиками электроповерхностных явлений являются электрический заряд и электрический потенциал поверхности раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды. Вблизи поверхности раздела происходит распределение ионов: катионы и анионы разделяются на два отдельных слоя и образуют двойной электрический слой (ДЭС). Один слой образуют ионы, адсорбированные на поверхности дисперсных частиц. Эти ионы, образующие наружный слой поверхности и определяющие знак ее заряда, называются потенциалопределяющими. За счет кулоновского взаимодействия они притягивают к себе из раствора ионы другого знака, называемые противоионами. Противоионы находятся в жидкой дисперсионной среде и образуют второй слой ионов в ДЭС. Толщина плотной части ДЭС составляет доли нанометра, а ее диффузной части (в которой концентрация противоионов уменьшается до равновесной) – единицы-десятки нанометров. Наряду с противоионами в диффузной части ДЭС находятся ионы одного знака с потенциалопределяющими ионами. Их концентрация, наоборот, вблизи поверхности частицы меньше, чем в глубине раствора. ДЭС по составу и строению резко отличается от жидкой фазы. Двойной электрический слой представляет собой самоорганизованную упорядоченную структуру, в которой потенциалопределяющие ионы и протоионы располагаются определенным образом. Эта способность к самоорганизации имеет очень важное значение для образования и функционирования биологических структур.

Большая раздробленность дисперсных частиц обуславливает высокую удельную поверхность и, как следствие, избыток свободной поверхностной энергии. Многие коллоидные системы самопроизвольно не образуются, поскольку их образование – энергозатратный процесс.

Такие системы называются лиофобными. Они термодинамически (или агрегативно) неустойчивы и подвержены процессам, ведущим с течением времени к уменьшению поверхностной энергии. В процессе эволюции дисперсной системы могут происходить такие явления, как:

– увеличение размера частиц при неизменном поверхностном натяжении – коалесценция (слияние мелких дисперсных частиц в более крупные), характерная для систем с жидкой и газовой дисперсной фазой;

– уменьшение поверхностного натяжения в процессе коагуляции – слипания дисперсных частиц в крупные агрегаты, в которых исходные дисперсионные частицы разделены тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды.

Для стабилизации дисперсных систем необходимо создание энергетических барьеров, позволяющих предотвратить или сильно замедлить процессы коагуляции и коалесценции. Поскольку при одинаковых размерах частиц их термодинамическая неустойчивость пропорциональна поверхностному натяжению на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды, введение поверхностно-активных веществ в такие системы позволяет снизить значения поверхностного натяжения и резко повысить агрегативную устойчивость. Проблема стабилизации особенно важна для лиофобных дисперсных систем, характеризующихся большими значениями поверхностного натяжения. Без применения стабилизирующих методов продолжительность жизни лиофобных систем очень мала.

Кроме лиофобных дисперсных систем, существуют термодинамически устойчивые дисперсные системы, образующиеся самопроизвольным диспергированием и называемые лиофильными. Это дисперсии, образованные коллоидными (мицеллярными) поверхностно-активными веществами. Молекулы таких ПАВ не только адсорбируются на различных поверхностях раздела, что приводит, в частности, к снижению значений поверхностного натяжения воды и других жидкостей. При достижении определенной концентрации в различных растворителях, и прежде всего в воде, при определенных условиях происходит процесс самопроизвольного образования коллоидных растворов. При этом появляются наноразмерные частицы дисперсной фазы, называемые мицеллами, с упорядоченной самоорганизованной структурой, представляющие собой ассоциаты, состоящие из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (или ионов в случае ионных ПАВ). Строение мицелл, являющихся псевдофазными частицами, не имеет макроскопических аналогов и будет рассмотрено позднее. Мицеллярные системы обладают уникальными

свойствами, позволяя проводить солубилизацию (растворение внутри мицеллы веществ, плохо растворяемых в жидкой дисперсионной среде) и мицеллярный катализ (синтез и химические трансформации молекул с помощью реакций внутри или на поверхности мицелл).

Отметим, что существование мицелл не противоречит основным принципам термодинамики, поскольку наличие большой удельной поверхности дисперсной фазы приводит к неравновесности дисперсных систем, а эволюция таких систем может протекать с образованием упорядоченных структур. Процессы самоорганизации могут идти как внутри дисперсионной среды, приводя к появлению мицелл, так и на поверхностях раздела фаз, обуславливая упорядочение молекул в адсорбционных слоях. Мицеллярные растворы и микроэмульсии, образованные с помощью ПАВ, являются термодинамически устойчивыми лиофильными дисперсными системами.

К лиофильным коллоидным системам условно можно отнести и сверхкритические системы, в которых вещество находится в состояниях, при которых исчезает различие между жидкой и газовой фазой, а значение поверхностного натяжения ввиду исчезновения межфазных границ при приближении к критической точке устремляется к нулю. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении, превышающих их критические значения, является сверхкритической жидкостью или иначе сверхкритическим флюидом (СКФ) [11]. Вещество в сверхкритическом состоянии обладает промежуточными свойствами по сравнению с его свойствами в газовой и жидкой фазе: высокой плотностью, близкой к плотности жидкости, низкой вязкостью и газоподобными коэффициентами диффузии. Как и традиционные жидкости, СКФ обладают большой растворяющей способностью, которая может меняться при изменении температуры и давления. В качестве сверхкритических жидкостей чаще всего используются сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂) [12, 13].

Итак, свойства систем высокой дисперсности в значительной степени определяются поверхностными явлениями, а наиболее эффективными и гибкими регуляторами поверхностных свойств дисперсных систем являются поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные вещества классифицируют по нескольким признакам. Например, по диссоциации в воде выделяют пять групп ПАВ [5]:

– анионные ПАВ относятся к ионным ПАВ, при диссоциации образующим поверхностно-активные анионы. Они содержат карбоксильные, сульфэфирные, сульфогруппы и др.;

– катионные ПАВ относятся к ионным ПАВ, при диссоциации образующим поверхностно-активные катионы. К ним относятся алифатические и ароматические амины и их соли, пиридиниевые соединения и др.;

– неионогенные ПАВ, не диссоциирующие в воде. В качестве полярных групп они содержат полиэфирные или полигидроксильные фрагменты. К ним относятся, например, этоксилированные алифатические спирты;

– амфотерные (амфолитные) ПАВ. Включают в свой состав как кислотные группы (например, карбоксильные), так и основные группы (замещенные аминогруппы). Тип их диссоциации определяется значениями pH раствора;

– цвиттер-ионные ПАВ, занимающие промежуточное положение между ионными и неионогенными ПАВ. Содержат положительно заряженную (обычно аммониевую) и отрицательно заряженную (обычно карбоксилат-ион) группу.

Органические молекулы типичных ПАВ обладают определенными особенностями своего строения. Они содержат разнесенные в пространстве неполярную часть (углеводородную цепь, ароматические группы и т.п.) и полярную группу (обычно концевую). Такие молекулы называют дифильными (в зарубежной литературе – амфифильными), поскольку они состоят из двух частей, резко различающихся по молекулярной природе и свойствам, – полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). Поверхностная активность и другие свойства ПАВ зависят от соотношения вкладов этих частей во взаимодействие с окружением. Количественной мерой коллоидно-химических свойств ПАВ является значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), определяемого соотношением гидрофильной и гидрофобной частей их молекул. ПАВ с низкими значениями ГЛБ стабилизируют обратные эмульсии (вода/масло), а с высокими значениями – прямые (масло/вода).

Неполярный углеводородный радикал (в простейшем случае прямая насыщенная алкильная цепочка) имеет дипольный момент, равный или близкий к нулю, и проявляет сродство к близким по полярности фазам – углеводородам и другим нерастворимым или слаборастворимым в воде органическим соединениям («маслу»). Таковыми являются, например, жирные спирты и амины, карбоновые кислоты и их соли, разнообразные по составу и строению синтетические ПАВ. Мицеллообразование может наблюдаться в водных растворах дифильных соединений при длине их углеводородного радикала от 7–8 до 20 атомов углерода. В частности,

хорошо изученное анионное поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия (наиболее распространенный компонент любых моющих средств) [14–18] имеет химическую формулу $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$ и содержит в своей углеводородной цепи 12 атомов углерода.

Полярная гидрофильная группа имеет значительный дипольный момент и проявляет способность к гидратации, т.е. обеспечивает молекуле ПАВ гидрофильные свойства. При растворении дифильных молекул ионных коллоидных ПАВ в полярных жидкостях (например, в воде) происходят следующие процессы. Полярная часть молекулы ПАВ диссоциирует и удерживается в воде за счет силы кулоновского притяжения. Неполярная часть молекулы, будучи помещенной в воду, за счет разрыва сетки водородных связей вносит искажения в структуру воды, что приводит к ее выталкиванию на поверхность. Компромиссом является расположение молекулы на границе раздела жидкой и газовой фазы (пока граница не покрыта полностью). При этом углеводородный радикал находится в воздухе. Дальнейшее увеличение концентрации в сильно разбавленных растворах создаст на поверхности жидкости сплошной мономолекулярный слой дифильных молекул ПАВ.

Молекулярная растворимость поверхностно-активных веществ невелика, поэтому число мономерных ПАВ в объеме жидкости является небольшим. При добавлении новых порций ПАВ при достижении некоторой пороговой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты, названные мицеллами (Дж. Мак-Бен, 1913), в которых гидрофобный углеводородный радикал изолирован от воды гидрофильными частями молекул. Вообще говоря, ККМ – это не определенное значение, а сравнительно узкий интервал концентраций, ниже которого мицеллы практически не образуются, а выше которого практически все добавляемое ПАВ идет на образование мицелл. Образование мицелл ведет к освобождению части структурированной воды, что является термодинамически выгодным процессом, приводящим к увеличению энтропии системы. Процессу мицеллообразования присущи самопроизвольность и обратимость. В отличие от процесса самоассоциации молекул ПАВ в мицеллы, процесс диспергирования до отдельных молекул (ионов) – процесс термодинамически невыгодный.

Мицеллы термодинамически устойчивы и находятся в состоянии постоянного обмена с мономерными ПАВ, присутствующими в растворе. В дисперсионной среде выше ККМ концентрация молекул-мономеров остается неизменной, поэтому значение ККМ может рассматриваться как

мономерная растворимость. Благодаря образованию мицелл возникает возможность практически неограниченного растворения ПАВ в дисперсионной среде. Итак, мицеллярная система представляет собой ультрадисперсный лиофильный коллоидный раствор, одна из фаз которого – молекулярный раствор ПАВ, концентрация которого равна ККМ, а другая фаза – мицеллы.

Образование мицелл в растворе определяется по изменению электропроводности, поверхностного натяжения, светорассеяния, плотности, вязкости и т.д. в зависимости от концентрации растворенного ПАВ. В области ККМ многие свойства растворов ПАВ претерпевают существенные изменения.

Величина ККМ зависит в первую очередь от природы ПАВ. Для большинства ПАВ значения ККМ изменяются в интервале 10^{-4} – 10^{-1} моль/л. Экспериментально установлены определенные закономерности в зависимости ККМ от состава и строения молекул ПАВ, а также от добавок электролитов [5].

Для образования мицелл нужны достаточно высокие температуры, поскольку при низких температурах растворимость ПАВ в воде очень мала и достижение области ККМ невозможно. Температуру, соответствующую началу образования мицелл, называют точкой Крафта.

Самоассоциация дифильных молекул ПАВ в растворах, происходящая за счет противоположно направленных сил гидрофобного взаимодействия углеводородных радикалов и отталкивания полярных головных групп, приводит к появлению агрегатов, площадь контакта полярной или неполярной поверхности в которых минимизируется по отношению к жидкости противоположной полярности. В полярных жидкостях (например, в воде) молекулы ПАВ образуют прямые мицеллы (рис. 3.4.1) – сфероидальные ассоциаты, ядро которых сформировано углеводородными радикалами ПАВ, а оболочка состоит из полярных частей молекул, ориентированных от ядра. При такой структуре неполярные (гидрофобные) радикалы экранируются полярной оболочкой от прямого контакта с дисперсионной средой. В мицеллах ионных ПАВ оболочка представляет собой слой потенциалопределяющих ионов и несет электрический заряд. Кулоновское отталкивание одноименных зарядов оболочки компенсируется в результате появления двойного электрического слоя (ДЭС). Число противоионов в плотной части ДЭС составляет от 50 % до 90 % от числа ионов ПАВ в ассоциате [11]. Другие противоионы распределены в диффузной части ДЭС.

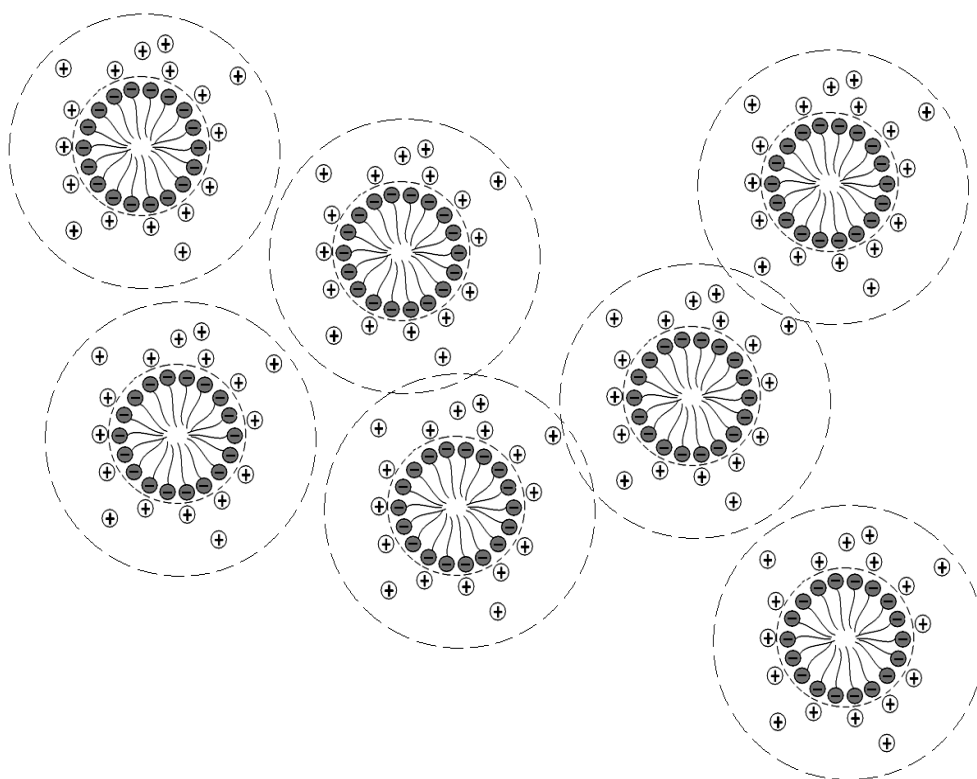


Рис. 3.4.1. Прямые мицеллы анионных ПАВ (пунктирными concentрическими линиями условно показан двойной электрический слой)

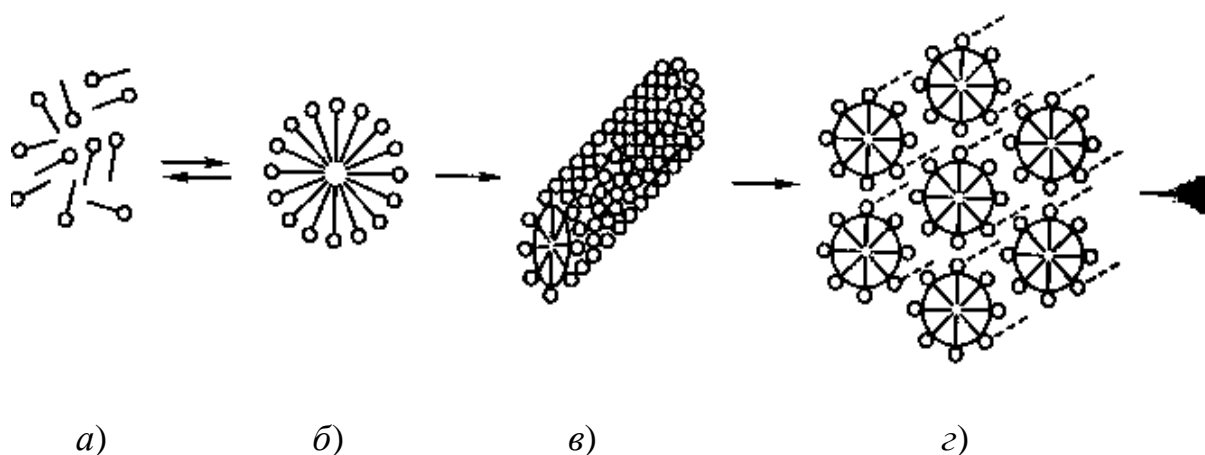
При растворении дифильных молекул поверхностно-активных веществ в неполярных жидких фазах при определенной концентрации ПАВ происходит образование обратных мицелл, структура которых диаметрально противоположна. Ядро обратной мицеллы состоит из полярных групп, а в сторону неполярной дисперсионной среды обращены углеводородные цепи.

Мицеллярные системы характеризуются не только самоорганизацией и термодинамической устойчивостью, но и наличием динамического равновесия между процессами непрерывного образования и распада мицелл. Так, период полураспада мицелл ПАВ лежит в интервале от нескольких миллисекунд до секунды, а время пребывания одной молекулы в мицелле составляет 10^{-7} – 10^{-5} с [19]. Поэтому ансамбль частиц, образующих мицеллы, должен рассматриваться как статистический. Это означает, что полярные группы прямых мицелл не образуют строго сферическую оболочку, противоионы ДЭС распределены в пространстве с некоторой вероятностью, а вещество ядра (из углеводородных цепей) следует считать жидким или жидкокристаллическим.

Вблизи ККМ и в достаточно широком интервале концентраций выше ККМ (примерно на один порядок) образуются мицеллы, форма которых близка к сферической. Диаметр мицеллы примерно равен удвоенной длине молекулы ПАВ, а радиус ядра прямой мицеллы близок к длине алкильной цепи (1,5–3 нм). Такие размеры мицелл обуславливают огромные значения удельной поверхности дисперсий ПАВ. Например, водный раствор додецилсульфата натрия при концентрациях 0,01–0,1 моль/л имеет удельную поверхность $(2-3)10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ [11].

Число молекул (ионов) ПАВ в одной мицелле – число агрегации – в прямых мицеллах составляет несколько десятков. Оно является важной количественной характеристикой мицелл и зависит от строения и размеров молекул ПАВ, а также от размеров мицеллы. Например, для сферических мицелл додецилсульфата натрия число агрегации равно 64. В обратных мицеллах оно в несколько раз меньше.

При дальнейшем повышении концентрации происходит изменение формы мицелл (рис. 3.4.2) [5]. Прямые мицеллы ПАВ в водном растворе сначала становятся цилиндрическими, с диаметром, по-прежнему равным удвоенной длине молекулы ПАВ. Стержни цилиндрических мицелл имеют различную гибкость, которую можно регулировать составом раствора ПАВ. При более высоких концентрациях цилиндрические мицеллы располагаются в виде гексагональной упаковки. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к появлению пластинчатых (ламеллярных) мицелл, разделенных тонкими пленками воды, – возникает самоорганизованная биконтинуальная дисперсная система.



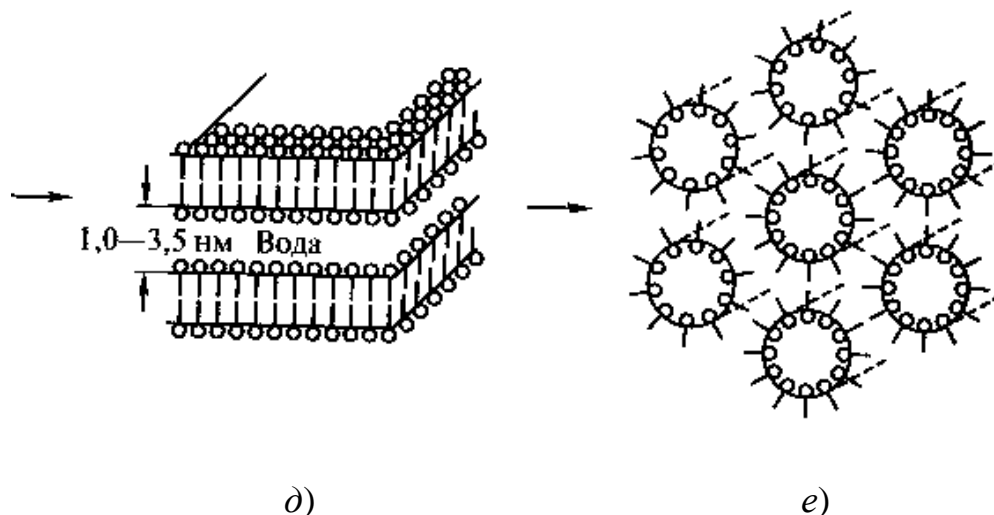


Рис. 3.4.2. Структуры, возникающие в растворах ПАВ: а) мономер, б) мицелла, в) цилиндрическая мицелла, г) гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы, д) ламеллярная мицелла, е) обратные цилиндрические мицеллы

Ламеллярная мицелла представляет собой двойной слой (бислой) молекул или ионов ПАВ, ориентированных гидрофильными частями в водную фазу, и может изгибаться подобно ленте. При этом бислой может свернуться, образуя везикулу – замкнутую структуру, внутри которой сохраняется вода. Этот процесс особенно характерен для ПАВ, молекулы которых обладают двумя углеводородными цепями.

Изменение формы мицелл может происходить и другим способом. При достаточно высокой концентрации ПАВ цилиндрические мицеллы могут ветвиться. В результате во всем объеме раствора формируется трехмерная сетка из стержневых мицелл. Объемная доля дисперсной фазы, при достижении которой начинается образование сетки, составляет примерно 10^{-3} . Дисперсная система в целом становится биконтинуальной, поскольку состоит из двух взаимно проникающих дисперсных фаз: непрерывной сетки из цилиндрических мицелл и жидкости, заполняющей наноразмерные поры и каналы внутри сетки. Итак, в концентрированных растворах ПАВ из ансамбля мицелл образуются различные самоорганизованные упорядоченные структуры, которые следует рассматривать как мезофазы. Некоторые из этих структур обладают оптической активностью, ценными электрооптическими и другими свойствами и благодаря этому применяются в технике [11].

Важным свойством мицеллярных растворов ПАВ является их способность к солюбилизации. Солюбилизацией называется коллоидное растворение – аккумуляция внутри мицелл веществ, не растворимых в жидкой дисперсионной среде. Прямые мицеллы солюбилизуют

неполярные вещества (рис. 3.4.3, *а*), а обратные мицеллы – полярные вещества (рис.3.4.3, *б*). В результате солюбилизации образуются равновесные термодинамически устойчивые изотропные растворы. Солюбилизирующая способность мицелл ПАВ зависит от нескольких факторов, в том числе от гидрофильно-липофильного баланса молекул ПАВ и формы мицелл. Солюбилизационная емкость может быть весьма значительной, т.е. коллоидная растворимость может быть больше истинной на несколько порядков.

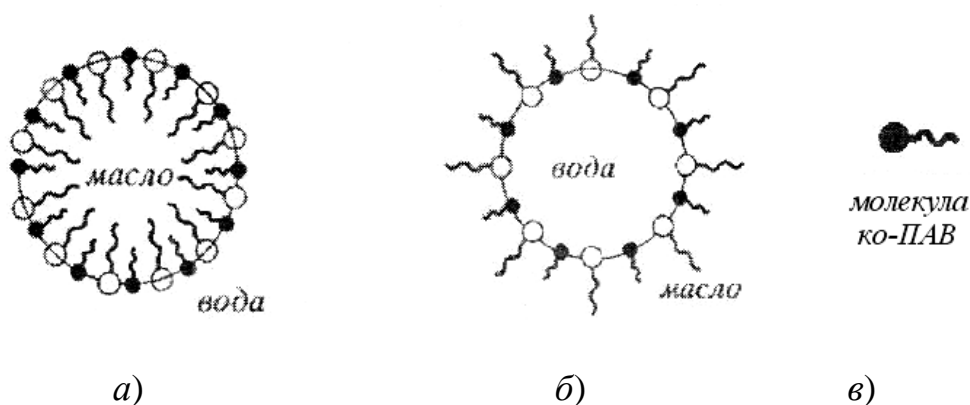


Рис.3.4.3. Схематическое изображение капли микроэмульсии
а) прямого типа (м/в); *б*) обратного типа (в/м); *в*) молекулы ко-ПАВ [19]

Размещение солюбилизированных веществ внутри мицелл зависит от их химической природы. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл. Вода в обратных мицеллах также аккумулируется ядром. В то же время молекулы некоторых веществ локализуются вблизи оболочки или внедряются в наружную оболочку мицелл. Свойства веществ, солюбилизированных в мицеллах, значительно отличаются от свойств их макроскопических аналогов. Сильно изменяется и их способность участвовать в химических реакциях. Кроме того, локальные концентрации солюбилизированных веществ в мицеллярных растворах и микроэмульсиях могут на несколько порядков превышать их средние объемные концентрации. Поэтому в мицеллярных растворах наблюдается явление ускорения химических реакций, называемое мицеллярным катализом.

Увеличенные (примерно на порядок) мицеллы, содержащие солюбилизированные вещества, образуют дисперсную фазу микроэмульсий. Будучи макроскопически пространственно однородными, микроэмульсии являются микрогетерогенными системами и обладают развитой внутренней микроструктурой. Они представляют собой

многокомпонентные системы, которые могут быть не только оптически изотропными (при наличии сферических и цилиндрических мицелл), но и оптически анизотропными (например, микроэмульсии, состоящие из ламеллярных или гексагонально упакованных цилиндрических мицелл).

Микроэмульсии относятся к лиофильным дисперсным системам и могут быть получены также путем самопроизвольного диспергирования двух несмешивающихся жидкостей в результате сильного снижения межфазного натяжения. Способностью очень сильного снижения поверхностного натяжения обладают определенные смеси ПАВ. В частности, к существенному увеличению термодинамической устойчивости микроэмульсий приводит добавление со-ПАВ (рис. 3.4.3, в) – алифатических спиртов или аминов с числом углеродных атомов в радикале от четырех до восьми (дополнительных гидрофильных соединений, не обладающих способностью самостоятельно образовывать мицеллы и встраивающихся между молекулами мицеллообразующих ПАВ). Термодинамическая стабильность микроэмульсионных систем обусловлена наличием межфазной прослойки из смесей ПАВ, обуславливающих низкое межфазное натяжение, которое по литературным данным [20] может составлять 10^{-5} мДж/м² для ионных ПАВ и 10^{-4} мДж/м² для неионогенных ПАВ. В зависимости от того, какая фаза является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии могут быть прямыми – масло в воде (м/в) – или обратными – вода в масле (в/м). Термин «масло» означает неполярную органическую жидкость. В обоих случаях капли дисперсной фазы, размер которых не превышает 100 нм, покрыты адсорбционным слоем молекул ПАВ и со-ПАВ. Отличие микроэмульсий от мицеллярных растворов является условным и связано с большим размером капель микроэмульсий. Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой компонент дисперсной фазы, а также свойствами межфазных адсорбционных слоев, образованных ПАВ и со-ПАВ.

Итак, в мицеллярных водных растворах за счет эффекта солюбилизации растворяются гидрофобные вещества, в результате чего образуются прямые микроэмульсии. В неполярных органических растворителях, наоборот, растворяется вода, что дает обратные микроэмульсии. В частности, бензин и воду в присутствии смесей ПАВ можно смешивать почти в любых соотношениях [19]. На добавлении водной фазы в жидкие углеводородные топлива основано приготовление водотопливных эмульсий.

Для исследования структуры мицеллярных растворов и микроэмульсий эффективно используются тензиометрия [21], ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [22, 23], электронный парамагнитный резонанс

(ЭПР) [24, 25], диэлектрическая спектроскопия [26], кондуктометрия [27, 28], малоугловое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей [29], динамическое светорассеяние [30] и пр. Особенно эффективно совместное использование взаимодополняющих методов [31, 32].

Практически все из перечисленных методов могут быть прямо или косвенно использованы для определения ККМ. Кроме того, физические особенности каждого из перечисленных методов могут быть полезны при изучении специфических свойств систем на основе ПАВ. Условно их можно разделить на 2 группы – одни используются для исследования статической структуры дисперсных систем или их фрагментов, вторая применяется для изучения процессов переноса вещества в дисперсных системах, определяемых строением и свойствами этих систем.

К первой группе можно отнести метод тензиометрии, который полезен для определения структуры тонких пленок на поверхностях раздела. Сюда же относятся методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, которые используются для определения формы и размеров мицелл и структуры их поверхностного слоя. Несмотря на то, что кондуктометрия в дисперсных системах фиксирует процессы движения ионов, ее скорее можно также отнести к первой группе, поскольку ее удачно используют для определения степени связывания противоионов мицеллами.

Ко второй группе в первую очередь относится метод ЯМР, который используется для изучения процессов диффузионного переноса молекул и ионов в дисперсных системах, степени связывания противоионов, других атомов и молекул с дисперсной фазой, оценки межмолекулярного взаимодействия, структуры и микроокружения отдельных молекул в дисперсных системах. Более ограниченную информацию о структуре дисперсных систем дает метод динамического светорассеяния, в алгоритмы которого заложены диффузионные характеристики исследуемых систем. Метод ЭПР спиновых зондов дает уникальную информацию о плотности упаковки и подвижности амфифильных молекул, формирующих различные поверхности раздела фаз, и позволяет зондировать полярность различных микрообластей мицеллярных агрегатов. Диэлектрическая спектроскопия полезна при изучении двойных электрических слоев и процессов миграции ионов в дисперсных системах.

В микроэмульсионной системе частицы дисперсной фазы находятся в динамическом равновесии, т.е. постоянно сталкиваются, коалесцируют и опять разделяются, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Обладая большой подвижностью и большой поверхностью

раздела между фазами, микроэмульсии и другие коллоидные наносистемы могут служить универсальной средой для проведения многих химических реакций и получения твёрдых наночастиц, в том числе нанокластеров (частиц упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащих до 1000 атомов) и нанокристаллов (имеющих размер от 5 до 100 нм и содержащих 10^3 – 10^8 атомов).

Синтез наночастиц в мицеллярных растворах. После того как в начале 80-х годов было обнаружено, что твердые частицы нанометровых размеров имеют особые механические, оптические, электрические и магнитные свойства, отличающиеся от аналогичных свойств макросистем, наночастицы стали интенсивно изучаться и широко использоваться в различных областях науки и техники. При этом возникла необходимость в разработке оптимальных способов их получения, позволяющих: 1) осуществлять синтез по возможности монодисперсных частиц, 2) иметь возможность контролировать их средний размер, меняя условия проведения реакции. В частности, было предложено большое количество методов синтеза наночастиц с использованием коллоидных наносистем, общие принципы проведения которых изложены в книгах [33, 34]. Реакции осаждения в микроэмульсионных системах широко применяются для синтеза наночастиц металлов, полупроводников, карбонатов и сульфатов бария, кальция, стронция, монодисперсных частиц кремния и высокотемпературной керамики.

Поскольку для многих технических приложений важен размер, форма и структура синтезируемых наночастиц, особое внимание было обращено на химические методы получения наночастиц в мицеллярных растворах и микроэмульсиях, изменение компонентов которых позволяет управлять реакциями синтеза нанообъектов [35], а их размер не может превысить размеров мицеллы (микрокапли). Чаще используют не прямые, а обращенные мицеллы, поскольку реагенты для синтеза применяемых в практических приложениях наночастиц обычно являются водорастворимыми. В таких микроэмульсионных системах дисперсная фаза представлена каплями воды (или другой полярной жидкости), окруженными молекулами ПАВ и распределенными в неполярной жидкой фазе («масло») (рис. 3.4.3, б). Размер капель воды в зависимости от условий получения микроэмульсий и природы стабилизатора, может меняться в широких пределах (от нескольких до десятков нанометров). В качестве стабилизаторов используют ПАВ разной природы. Нанокapли дисперсной фазы, стабилизированные адсорбционным слоем ПАВ, можно рассматривать как нанореактор, в котором образуется новая фаза.

Размер образующейся частицы ограничен внутренним объемом обратной мицеллы или микрокапли, а форма частицы повторяет форму капли.

Методы синтеза наночастиц в обратных микроэмульсионных растворах могут быть разделены на две группы. Первая из них основана на смешении обращенных мицеллярных растворов, содержащих необходимые реагенты во внутреннем пространстве мицелл. Из-за коалесценции в результате непрерывного обмена содержимым между микрокаплями внутри мицелл протекают химические реакции. При этом образуются наночастицы нового труднорастворимого соединения, которые либо выпадают в осадок, либо могут быть выделены из мицелл химическими способами. После окончания реакции полученные наночастицы стабилизируются добавлением аминов, тиолов или карбоновых кислот (олеиновая, лауриновая). В основе второго метода лежит реакция между веществами, содержащимися внутри мицеллы, и веществами, растворенными в дисперсионной среде, молекулы которых за счет динамических процессов проникают внутрь мицеллы и участвуют в создании наночастиц. Основы этих методов были заложены в работах [36, 37].

При протекании реакций образования наночастиц в обратных микроэмульсиях действует ряд факторов. Это соотношение водной фазы и ПАВ в коллоидной наносистеме, структура и свойства солубилизированной водной фазы, динамика мицелл, средняя концентрация реагирующих веществ и природа ПАВ. Размер частиц, образующихся в нанореакторе обратной мицеллы, контролируется ее величиной и зависит также от вида ПАВ [6, 9, 38].

Наноразмерные частицы солей и оксидов металлов получают чаще всего в реакциях обмена и гидролиза, при использовании, например, гидроксида натрия или аммония или при помощи диметиламина. Одними из первых в обратных мицеллярных растворах были синтезированы полупроводниковые частицы CdS [39, 40]. Для получения металлических наночастиц применяют реакции восстановления, при которых в качестве восстановителя используют алюмо- и борогидриды, тетрабораты, гипофосфиты и многие другие неорганические и органические соединения. Наночастицы металлов могут быть получены также при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, в качестве восстановителя водорода или гидразина или при пропускании газа (например, CO₂ или H₂S) через эмульсию. Именно таким способом впервые были получены монодисперсные металлические частицы Pt, Pd, Rh, Ir (с размером частиц 3–5 нм) [41]. Метод образования наночастиц

в мицеллярных растворах был использован для синтеза металлических частиц, например, Cu [42–44], Co [45], Pt [46, 47], Ag [48], Au [49]. Аналогичным образом были синтезированы наносплавы – биметаллические наночастицы кобальта и платины [50,51], платины и палладия [52], железа и меди [53], золота и серебра [54] и т.д. В обратных мицеллах также были получены кластеры металлов и полупроводников, такие, как CdS, CdSe, CdTe, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, MoS₂, HgS, InAs, GaP, GaAs, BiI₃ и др., а также SiO₂, кластеры высокотемпературной керамики [9, 55]. В работе [56] предложена модификация метода коллоидного синтеза наночастиц, позволяющая синтезировать почти строго монодисперсные частицы. Некоторые вопросы синтеза наночастиц в мицеллярных растворах рассмотрены в монографиях [57–60].

Замечательная особенность реакций в микроэмульсиях – возможность регулировать не только размер, но и форму наночастиц. Форма частиц зависит от вида мицеллярных фаз в микроэмульсии, а они могут быть изотропными (сферические мицеллы), или анизотропными (цилиндрические мицеллы, гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы, ламеллярные мицеллы и др.). Использование цилиндрических мицелл позволило получить нитевидные частицы BaCO₃ [61]. Структура выращиваемых наночастиц в значительной мере зависит от морфологии мицеллярной фазы, а ее можно тонко регулировать, изменяя молекулярную структуру ПАВ, состав микроэмульсии, вводя различные добавки, например, электролиты. В работах [42–44] показано, что при получении наночастиц меди в обратных мицеллах, размер и форма синтезированных частиц напрямую зависят от соотношения водной фазы и ПАВ в коллоидной наносистеме.

Получение наночастиц в виде нитей, дисков, эллипсоидов представляет большой научный и практический интерес. Проведение синтеза в обратных микроэмульсионных системах позволило получить асимметричные наночастицы различной структуры и формы с необычными магнитными свойствами [62–64]. Например, в работе [64] были получены наночастицы ферритов (CoFe₂O₄, ZnFe₂O₄, NiFe₂O₄) вытянутой стержнеобразной формы со структурой шпинели и толщиной порядка 22 нм.

Мицеллярный синтез нанообъектов может быть проведен и с использованием сверхкритических жидкостей. Для синтеза в качестве нанореакторов используются мицеллы, которые образует вода в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂). Поскольку СК-СО₂ является неполярным растворителем, он может заменять масло

в обращенных мицеллах. Растворяющая способность и плотность сверхкритического диоксида углерода зависят от температуры и давления, а растворимость ПАВ меняется в зависимости от плотности СК-СО₂, поэтому появляется дополнительная возможность управления размерами мицелл [65]. В частности, этот метод использовался для получения наночастиц серебра [66], галидов серебра [67], диоксида титана [68] и других соединений, более подробную информацию о которых можно почерпнуть в монографиях [12, 13]. Отметим, что в сверхкритических жидкостях из-за достаточно высоких температур и давлений процессы массообмена между мицеллами, а значит, и химические реакции в них протекают с гораздо большей скоростью.

Значительный прогресс был достигнут в синтезе наночастиц смешанных составов типа ядро–оболочка, полученных в результате контролируемого осаждения молекул одного типа (оболочка) на предварительно синтезированной наночастице другого типа (ядро). Синтез осуществлялся в коллоидном растворе методами, аналогичными методам синтеза однокомпонентных частиц. Подобным образом, в виде концентрических ядра и оболочки были получены наночастицы, объединяющие два различных полупроводника (CdS/ZnS; ZnSe/ZnS; CdSe/CdS; TiO₂/SnO₂; CdSe/ZnS и т.п.) [69–77], два металла (Au/Ag) [78] или металл и полупроводник Au/PbS [79]. Большой интерес представляет синтез нанокомпозитов, состоящих из частиц одного материала, покрытых тонкой диэлектрической оболочкой [80, 81]. Итак, метод синтеза в коллоидных нанореакторах позволяет получать наночастицы с очень узким и контролируемым распределением по размерам, с различной формой и анизотропией, в том числе частицы с покрытиями. Этот метод используют для получения практически всех классов наноструктур – от однокомпонентных металлических до многокомпонентных оксидных.

Синтезированные таким способом наноструктуры в электронике носят название квантовых точек. Квантовая точка – это наночастица проводника или полупроводника, в которой носители заряда (электроны или дырки) ограничены в пространстве по всем трём измерениям, что приводит к существенному проявлению квантовых эффектов [82]. Квантовые точки по своим размерам (2–10 нм) больше молекулярных кластеров, они содержат 10^3 – 10^5 частиц. Они могут состоять как из одно- или многокомпонентного ядра, так и иметь гетероструктуру типа ядро–оболочка. Квантовые точки, полученные с помощью коллоидного синтеза, для предотвращения агрегации и с целью пассивации поверхности покрыты стабилизирующим слоем адсорбированных амфифильных

поверхностно-активных молекул. Возможность существования в виде коллоидных золь обеспечивает широту возможностей манипулирования указанными объектами.

Такие нанобъекты обладают необычными физическими и химическими свойствами, обусловленными существованием квантовых размерных эффектов, а именно: с уменьшением размера из-за пространственного ограничения движения носителей заряда электронные состояния в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяются. Начинает проявляться квантовая дискретность уровней, зависящая от размеров и формы частиц, что в первую очередь отражается на электрических, магнитных и оптических свойствах наночастиц. Энергетический спектр квантовой точки принципиально отличается от спектра объемной частицы и для частиц, меньших 50 нм, начинает зависеть от размера частицы. Например, для полупроводников наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны с уменьшением размера частиц. Варьируя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять характеристиками материалов, сделанных на их основе [83]. В частности, даже незначительное изменение размера нанобъектов приводит к заметному сдвигу полосы поглощения или люминесценции в оптических спектрах как полупроводниковых, так и металлических частиц. Следовательно, можно варьировать цвет излучения изменением размера наночастиц. Например, квантовые точки CdTe, производимые фирмой PlasmaChem GmbH (Германия), в зависимости от диаметра люминисцируют зеленым (2,2 нм), желтым (3,1 нм), оранжевым (3,5 нм), красным (3,8 нм).

Многообразие квантовых точек позволяет применять их в качестве люминесцентных материалов во всех оптически важных диапазонах. Такие наноструктуры имеют огромный потенциал практического использования: в качестве светоизлучающих диодов и плоских светоизлучающих панелей, лазеров, ячеек солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей, а также как перспективные материалы для термоэлектрических устройств. Однако использование этого потенциала возможно только на основе создания макроскопических структур из нанобъектов.

Все виды наноразмерных частиц могут быть внедрены в различные органические или неорганические матрицы (монослои или пленки), что позволяет расширить их спектр применения. Например, на основе таких композиционных материалов могут быть изготовлены сенсоры – устройства, анализирующие перемещение объектов, ход процессов, физико-химическое состояние среды и т.д., преобразовывающие полученную информацию в сигналы и передающие их на внешние устройства [84].

Следующий этап – развитие нанотехнологий, связанных с объединением наночастиц в функциональные сети. Поскольку возможности манипуляции одиночными частицами весьма ограничены и неэффективны, необходимо использовать стремление наночастиц к самоорганизации (самосборке) для получения одномерных, двумерных и трехмерных упорядоченных структур. Наночастицы, стремясь уменьшить свою поверхностную энергию, способны спонтанно собираться в упорядоченные структуры, называемые сверхрешетками (superlattice). Впервые это было продемонстрировано на примере наночастиц золота диаметром 4 нм в оболочке алкилтиолов, сформировавших упорядоченный двумерный массив в результате медленного упаривания растворителя [85], а чуть позже удалось организовать трехмерную сверхрешетку из монодисперсных частиц селенида кадмия диаметром 5 нм, функционализированных ПАВ [86]. При этом увеличение однородности частиц по форме и размерам приводило к увеличению степени упорядочения получаемых структур.

На сегодняшний день синтезированы одно-, двух- и трехмерные организованные массивы из многих нанокристаллов, сплавов, структур «ядро-оболочка» и других наноструктур, стабилизированных поверхностно-активными веществами [87–94]. Однородные по размеру наночастицы могут быть собраны в пространственно упорядоченные структуры, представляющие собой одномерные «нити», двумерные плотно упакованные слои, трехмерные массивы или блоки, представляющие собой кластеры из нескольких наночастиц. Тип организации наночастиц в сверхрешетках и структура образующегося массива зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы поверхностно-активного вещества и даже от дисперсионной среды. Обеспечение оптимальных условий позволяет получить трехмерные сверхрешетки нанокристаллов с дальним порядком (до 100 мкм). Обзор возможностей коллоидного синтеза наночастиц, управления процессами их пространственной организации, создания сверхрешеток и применения организованных структур приводится в работе [95].

Термодинамическая стабильность коллоидных растворов и легкость в обращении с ними позволяют создавать сверхрешетки для производства устройств большой площади [95]. Перестраиваемая электронная структура в сочетании с небольшой энергией экситонной связи, высокой люминесцентной эффективностью и очень низкой теплопроводностью делают такие сверхрешетки особенно привлекательными для фотоэлектрических, осветительных и термоэлектрических приложений. Попытки использовать

квантовую управляемость полупроводниковых нанокристаллов привели к многочисленным успехам в оптических и оптоэлектронных приложениях, таких как светоизлучающие устройства, люминесцентные метки и лазеры.

Коллоидный синтез монодисперсных нанокристаллов может предложить удобный путь к недорогим и масштабируемым в процессе производства низкоразмерным термоэлектрическим материалам. Он обеспечивает точную настройку размеров нанокристаллов в диапазоне, обычно недоступном для выращивания квантовых точек с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии или для приготовления порошков на шаровой мельнице. Это открывает возможность для изучения и использования термоэлектрических свойств, обусловленных существенно квантовой природой материалов [95–97].

Одним из самых интересных аспектов коллоидного синтеза наноматериалов является возможность получения различных многокомпонентных наноструктур. Сложные наноструктуры существенно отличаются функциональностью, что открывает путь к созданию новых материалов с синергетическими свойствами, которыми не обладает ни один из компонентов по отдельности. Многокомпонентные наноструктуры могут быть получены путем многоступенчатого объединения наночастиц в блоки с использованием связывающих молекул [34] или осаждения наночастиц в нанопорах мезопористых структур для дальнейшего формирования упорядоченных структур методами темплатного синтеза [98–100].

Темплатный синтез мезопористых структур. Для получения упорядоченных пористых структур, обладающих большими значениями удельной поверхности, однородными по размеру порами и в связи с этим рядом уникальных свойств, применяется темплатный (матричный) синтез. Синтез мезопористых структур проводится с использованием наноразмерных темплатов, формирующих каркас, вокруг которого организуются основные структурные единицы материала. Удаление темплата посредством выжигания или растворения приводит к образованию полости такого же размера и формы. Данный подход позволяет получать контролируемую текстуру материала с заданным распределением пор по размерам. Мезопористые материалы находят применение в качестве катализаторов, матриц для получения проводящих полианилиновых и углеродных волокон, мини-реакторов для окислительно-восстановительных реакций, селективных мембран, адсорбентов с высокой площадью поверхности [34], а также в качестве матриц для формирования сверхрешеток из наночастиц.

Стандартная схема матричного синтеза включает в себя 4 основных стадии [101]:

1. Синтез матрицы (темплата);
2. Функционализация/модифицирование поверхности матрицы для создания необходимых поверхностных свойств;
3. Покрытие матрицы необходимым материалом или его прекурсором различными методами;
4. Селективное удаление матрицы для получения пористой структуры.

В частности, темплатный синтез применяется для получения мезопористого SiO_2 , на основе которого создаются материалы, представляющие большой интерес для науки и промышленности как носители катализаторов и матрицы для функциональных композитных материалов. В качестве темплата используются поверхностно-активные вещества, образующие жидкокристаллические фазы, а в качестве источника кремния – тетраэтоксисилан, тетраметоксисилан, реже силикат натрия. Темплат организует расположение требуемого вещества вокруг себя, придавая ему нужную наноструктуру [101–107].

Например, в качестве темплата может быть использована гексагональная жидкокристаллическая фаза, в которую в ходе реакции гидролиза тетраэтоксисилана совместно организуются SiO_2 и ПАВ. В результате гидролиза тетраэтоксисилана вокруг мицелл ПАВ в присутствии кислоты или щелочи при определенной температуре происходит образование инкапсулированных в силикат мицеллярных стержней, самопроизвольно выстроенных в гексагональную структуру [34]. Синтез проводится по схеме, изображенной на рис. 3.4.4 [108]. В результате прокаливании полученного композита органический темплат испаряется и остается только мезопористый диоксид кремния.

В растворе при еще более высоких концентрациях ПАВ можно получить не только гексагональную, но и трехмерную кубическую и ламеллярную фазы, которые тоже могут быть использованы в качестве темплата. Диаметр пор мезопористых структур можно контролировать путем варьирования длины неполярного углеводородного радикала ПАВ и введения неполярного органического растворителя в гидрофобную часть мицелл. Метод и условия, при которых происходит удаление темплата, не влияют на взаимное расположение пор, хотя и приводят к небольшому уменьшению их размера.

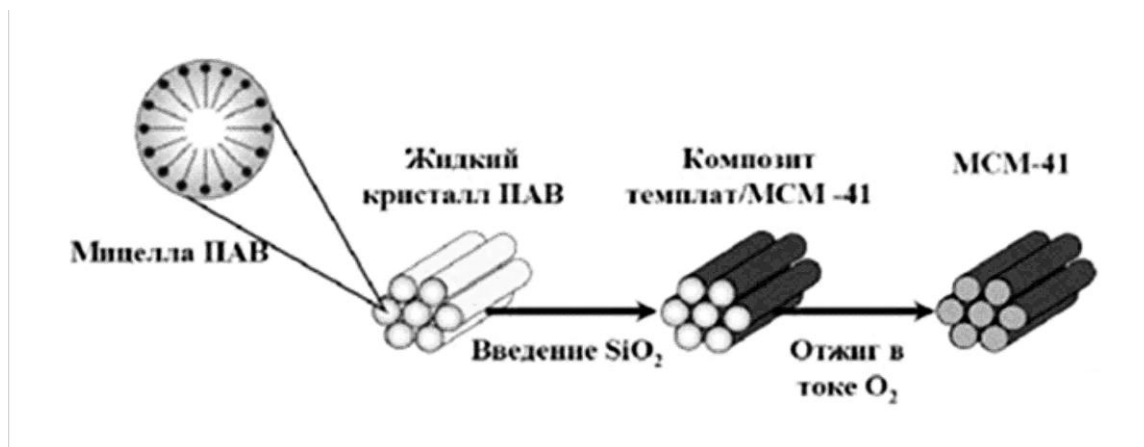


Рис. 3.4.4. Схема проведения темплатного синтеза мезопористых структур

Темплатный синтез является одним из наиболее успешных технологических приемов, позволяющих проводить направленный золь-гель-синтез нанокпозиционных материалов и при необходимости обеспечить: а) определенный размер и форму кристаллитов или кристаллов; б) узкое распределение размеров пор в заданном диапазоне; в) формирование на молекулярном уровне специфической структуры наноккомпозита, например, приготовление материалов с анизотропной организацией с определенным размером пор.

Коллоидный синтез неорганических наноструктур развивается в новую ветвь синтетической химии. Начиная с приготовления простых объектов, таких как монодисперсные сферические наночастицы, эта область в настоящее время движется в сторону все более и более сложных структур, где размер, форма и связность множества частей многокомпонентной структуры могут быть адаптированы независимым и предсказуемым способом.

Работы по экспериментальному изучению структуры и сольбилизационных свойств мицеллярных растворов поддержаны грантами РФФИ № 12-03-00701-а, № 13-02-97055-р_поволжье_а.

Литература

1. Ребиндер П.А. Успехи коллоидной химии / П.А. Ребиндер, Г.И. Фукс. – М.: Наука. – 1973. – 362 с.
2. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – М.: Наука. – 1978. – 368 с.
3. Израелашвили Д. Межмолекулярные и поверхностные силы. – М.: Научный мир. – 2011. – 431 с.

4. Микроэмульсии. Структура и динамика / Под ред. С.Е. Фриберга, П. Боторея. – М.: Мир. – 1990. – 320 с.
5. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. – М.: Издательский центр «Академия». – 2006. – 240 с.
6. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 11. – С. 995–1008.
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб: Химия. – 1992. – 280 с.
8. Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. L. – №2. – С. 145–151.
9. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». – 2013. – 592 с.
10. Блинов Л.М. Лэнгмюровские пленки Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – С. 443–480.
11. Мчедлов-Петросян Н.О., Лебедь А.В., Лебедь В.И. Коллоидные поверхностно-активные вещества. – Харьков: ХНУ им. Каразина. – 2009. – 72 с.
12. Arai Y, Sako T, Takebayashi Y. Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications. Berlin: Springer. – 2002. – 448 p.
13. Ya-Ping Sun. Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses: Properties and Applications // CRC Press. – 2002. – 600 p.
14. Зуев Ю.Ф., Гнездилов О.И., Зуева О.С., Усьяров О.Г. Эффективные коэффициенты самодиффузии ионов в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 79. – № 1. – С. 43–49.
15. Gnezdilov O.I., Zuev Yu.F., Zueva O.S., Potarikina R.S., Us'yarov O.G. Self-Diffusion of Ionic Surfactants and Counterions in Premicellar and Micellar Solutions of Sodium, Lithium and Cesium Dodecyl Sulfates as Studied by NMR–Diffusometry // Appl. Magn. Reson. – 2011. – V. 40. – P. 91–103.
16. Богданова Л.Р., Беневоленская Н.Н., Боровская А.О., Шарипова Э.А., Зуева О.С., Зуев Ю.Ф. Структура и сольубилизационные свойства водных растворов додецилсульфатов лития и натрия // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 35. – № 8. – С. 74–80.
17. Идиятуллин Б.З., Потарикина К.С., Зуев Ю.Ф., Зуева О.С., Усьяров О.Г. // Ассоциация додецилсульфата натрия в водных растворах по данным химического сдвига в спектрах ^1H ЯМР. Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75. – № 5. – С. 585–590.

18. О.С. Зуева, А.О. Боровская, Н.Н. Беневоленская, Э.А. Шарипова, Л.Р. Богданова, Б.З. Идиятуллин, Ю.Ф. Зуев. Эффекты переноса вещества в мицеллярных растворах алкилсульфатов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2014. – № 3. – С. 37-39.

19. Штыков С.Н. Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа. – 2009. – № 7. – С. 12–20.

20. Aveyard R., Lawless T. Interfacial tension minima in oil-water-surfactant systems. Systems containing pure non-ionic surfactants, alkanes and inorganic salts // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1986. – V. 82. – P. 2951–2963.

21. Langevin D. Polyelectrolyte and surfactant mixed solutions. Behavior at surfaces and in thin films // Adv. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 89–90. – P. 467–484.

22. Söderman O., Stilbs P. NMR studies of complex surfactant systems // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 1994. – V.26. – P.445–482.

23. Линдман Б. Молекулярная диффузия в микроэмульсиях / Б. Линдман, П. Стильбс // Микроэмульсии. Структура и динамика; под ред. С.Е. Фриберга, П. Ботореля. – М.: Мир. – 1990. – С. 177–227.

24. Вассерман А.М. Спиновые зонды в мицеллах // Успехи. химии. – 1994. – Т.63. – С. 391–401.

25. Fedotov V.D., Vylegzhanina N.N., Altshuler A.E. et al. An electron spin resonance study of the soy bean phosphatidylcholine – based reversed micelles // Appl. Magn. Res. – 1998. – V. 14. – P. 497–512.

26. Feldman Yu.D., Zuev Yu.F., Polygalov E.A., Fedotov V.D. Time domain dielectric spectroscopy. A new effective tool for physical–chemistry investigation // Colloid and Polym. Sci. – 1992. – V. 270. – P. 768–780.

27. Garcia–Rio E.L. et al. Effects of additives on the internal dynamics and properties of water/AOT/isooctane microemulsions // Langmuir. – 1994. – V. 10. – P. 1676–1683.

28. Усъяров О.Г. Заряд и потенциал диффузной части двойного слоя мицелл додецилсульфата натрия в растворах NaCl // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – С. 410–415.

29. Regev O., et al. A study of the microstructure of a four-component nonionic microemulsion by Cryo–TEM, NMR, SAXS, and SANS // Langmuir. – 1996. – V. 12. – P. 668–674.

30. Kurumada K, Shioi A, Harada M. Dynamical behavior and structure of concentrated water–in–oil microemulsions in the sodium bis(2–ethylhexyl)sulfosuccinate systems // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 1020–1026.

31. Зуев Ю.Ф., Миргородская А.Б., Идиятуллин Б.З., Хамидуллин Р.Н. Инверсия фаз в микроэмульсиях на основе цетилтриметиламмоний бромида // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2002. – № 2. – С. 70–77.

32. Zuev Yu.F., Vylegzhanina N.N., Idiyatullin B.Z., Mirgorodskaya A.B. Effects of solubilized dodecylamine on the microstructure of cetylpyridinium bromide–n–butanol–hexane–water system studied by pulsed–gradient spin echo NMR and ESR spin label methods // Appl. Magn. Res. – 2003. – V. 25. – P. 65–77.

33. Максимов А.И. Основы золь–гель–технологии нанокompозитов. А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб.: Изд-во СПб ГЭТУ "ЛЭТИ". – 2007. – 156 с.

34. Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2010. – 456 с.

35. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57. – № 10. – С. 1018–1028.

36. Pileni M.–P. Reverse Micelles as Microreactor // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 6961.

37. Brust M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R. Synthesis of Triol–Derivatised Gold Nanoparticles in a Two–Phase Liquid–Liquid System // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1994. – V. 7. – P.1994.

38. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестн. Моск. ун–та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42 – № 5. – С. 300–305.

39. Petit C., Pileni M.–P. Synthesis of Cadmium Sulfide in situ in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92. – P. 2282.

40. Petit C., Lixon P., Pileni M.–P. Synthesis of Cadmium Sulfide in situ in Reverse Micelles. 2. Influence of the Interface on the Growth of the Particles // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 1598.

41. Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Marie G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions // Colloids Surf. – 1982. – V. 5. – P. 209–225.

42. Tanori J., Gulik-Krzywicki T., Pileni M.–P. Phase Diagram of Copper (II) bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate, Cu(AOT)₂–Isooctan–Water // Langmuir. – 1997. – V. 13. – P. 632.

43. Pileni M.–P., Gulik-Krzywicki T., Tanori J., Filankembo A., Dedieu J.C. Template design of microreactors with colloidal assemblies: Control the growth of copper metal rods // Langmuir. – 1998. – V. 14. – P. 7359–7363.

44. Lisiecki I. Size, Shape, and Structural Control of Metallic Nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 2005. – V. 109. – P. 12231.
45. Petit C., Taleb A., Pileni M.-P. Self-Organization of Magnetic Nanosized cobalt Particles // *Adv. Matter.* – 1998. – V. 10. – P. 259.
46. Ingelstein H., et all. Kinetics of the Formation of Nano-Sized Platinum Particles in Water-in-Oil Microemulsions // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 241. – P. 104.
47. Ingelstein H., et all. Deposition of Platinum Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions, on Alumina Support // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 1811.
48. Petit C., Lixon P., Pileni M.-P. In Situ Synthesis of silver nanocluster in AOT Reverse Micelles // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 12974.
49. Salzeman C., Zhai W., Goubet N., Pileni M.-P. How to Turn the Au Internanocrystal Distance in Two-Dimensional Self-Ordered Superlattices // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 149.
50. Petit C., Ruspony S., Brune H. Magnetic Properties of Cobalt and Cobalt Platinum Nanocrystals Investigated by Magneto-Optical Kerr Effect // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 4251.
51. Demortiere A., Petit C. First Syntesis by Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetic $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$ Nanoalloys // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – P. 8575.
52. Yashima M., Falk L.K.L., Palmqvist A.E.G., Holmberg K. Structure and Catalitic Properties of Nanosized Alumina Supported Platinum and Palladium Particles Synthesized by Reaction in Microemulsion // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 268. – P. 348.
53. Duxin N., Brun N., Colliex C., Pileni M.-P. Synthesis and magnetic properties of elongated Fe-Cu alloys // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – P. 1984.
54. Wilson O.M., Scott R.W.J., Garsia-Martinez J.C., Crooks R.M. Synthesis, Characterization, and Structure-Selective Extraction of 1-3 nm Diameter AuAg Dendrimer-Encapsulated Bimetallic Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 1015.
55. Суздалев И.П., Суздалев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // *Успехи химии.* – 2001. – Т. 70. – С. 203–240.
56. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallies // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – P. 8706.
57. Ganguli D, Ganguli M. Inorganic Particle Synthesis Via Macro-and Microemulsions: A Micrometer to Nanometer Landscape. Springer. – 2003. – 207 p.

58. Rotello V.M. *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology*. Springer. – 2004. – 284p.
59. Sau T.K. *Complex-shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications* / T.K. Sau, A.L. Rogach. John Wiley & Sons. – 2012. – 582 p.
60. Alloyeau D, Mottet C., Ricolleau C. (Editors) *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*. London. Springer-Verlag. – 2012. – 412 p.
61. Qi L., Ma J., Cheng H., Zhao Z. Reverse micelle based formation of BaCO₃ nanowires // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101. – P. 3460–3463.
62. Duxin N., Brun N., Colliex C., Pileni M.-P. Synthesis and magnetic properties of elongated Fe–Cu alloys // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 1984.
63. Dixit S.G., Mahadeshwar A.R., Haram S.K. “Some aspects of the role of surfactants in the formation of nanoparticles // *Colloid Surf. A*. – 1998. – V. 133. – P. 69.
64. Cao X, Gu L. Spindly Cobalt Ferrite Nanocrystals: Preparation, Characterization and Magnetic Properties // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – P. 180–185.
65. Паренаго О., Покровский О., Устинович К. Сверхкритические флюиды для создания наноматериалов // *Наноиндустрия*. – 2013. – Т. 43. – № 5. – С. 62–72.
66. Cason J.P., Khambaster K, Roberts C.B. Supercritical Fluid and Compressed Solvent Effects on Metallic Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V.39. – P. 4749.
67. Ohde H, Rodriguez L.M., Ye X.-R., Wai C.M. Synthesizing Silver Halide Nanoparticles in Supercritical Carbon Dioxide Utilizing a Water-in-CO₂ Microemulsion // *Chem. Comm.* – 2000. – P. 2353.
68. Lim K.T., Hwang H.S., Lee M.S., Lee G.D., Hong S.-S., Johnston K.P. Formation of TiO₂ Nanoparticles in Water-in-CO₂ Microemulsion // *Chem. Comm.* – 2002. – P. 1528.
69. Guo H.Q., et al. Synthesis and luminescence of CdS/ZnS core/shell nanocrystals // *Mol Cryst A*. – 1999. – V. 337. – P. 197–200.
70. Nikesh V.V. and Mahamuni S. Highly photoluminescent ZnSe/ZnS quantum dots // *Semicond. Sci. Technol.* – 2001. – V. 16. – P. 687.
71. Peng X.G., Schlamp M.C., Kdavanich A.V., Alivisatos A.P. Epitaxial Grows of Highly Luminescent CdSe/CdS // *J. Am. Chem Soc.* – 1997. – V.119. – P. 7019.
72. Bedja I., Ramat P.V. Capped Semiconductor Colloids. Syntesis and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ Nanocrystallites // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 9182.

73. Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M., Weller H. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine – Trioctylphosphine Oxide – Trioctylphosphine Mixture // *Nano Lett.* – 2001. – V. 1. – P. 207.

74. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS–capped CdSe nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 10. – P. 468–471.

75. Kim S., Fisher B., Eisler H.J. Type-II quantum dots: CdTe/CdSe (core/shell) and CdSe/ZnTe (core/shell) heterostructures // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125 (38). – P. 11466–11467.

76. S. Cingarapu, Z. Yang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde. Synthesis of CdSe/ZnS and CdTe/ZnS Quantum Dots: Refined Digestive Ripening // *Journal of Nanomaterials.* – 2012. – V.2012. – Article ID 312087. – 12 p.

77. Chen O., et al. Compact high–quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking // *Nature Materials* – 2013. – V. 12. – P. 445–451.

78. Liu M., Guyot–Sionnest P. Synthesis and optical characterization of Au/Ag core/shell nanorods // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V.108. – P. 5882–5888.

79. Lee J.–S , Shevchenko E.V. and Talapin D.V. Au– PbS Core– Shell Nanocrystals: Plasmonic Absorption Enhancement and Electrical Doping via Intra-particle Charge Transfer. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. – V. 130 (30). – P. 9673–9675.

80. Dai Q., et al. Monodisperse Cobalt Ferrite Nanomagnets with Uniform Silica Coatings // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 17546.

81. Hardikar V.V., Matijevic E. Coating of Nanosize Silver Particles with Silica. // *J. Collid Interface Sci.* – 2000. – V. 221. – P. 133–136.

82. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. М.: МГУ. – 2007. – 34 с.

83. Shirasaki Y., Supran G.J., Bawendi M.G., Bulovic V. Emergence of Colloidal Quantum–Dot Light-Emitting Technologies // *Nature Photonics.* – 2013. – V. 7. – P. 13–23.

84. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // *Рос. хим. журн.* – 2008. – Т. 52. – № 2. – С. 92–100.

85. Brust M, Walker M, Bethell D., Schiffrin D.J, Whyman R. Synthesis of thiol–derivatised gold nanoparticles in a two–phase Liquid–Liquid system // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – P. 801–802.

86. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices // *Science*. – 1995. – V. 270. – P. 1335–1338.

87. Milliron D.J., et al. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology // *Nature*. – 2004. – V. 430. – P.190.

88. Buonsanti R, Milliron D.J. Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals // *Chemistry of Materials*. – 2013. – V. 25(8). – P. 1305 – 1317.

89. Cozzoli P. D., Pellegrino T., Manna L. Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – P. 1195.

90. Liu N., Prall B.S., Klimov V.I. Hybrid gold/silica/nanocrystal–quantum-dot superstructures: synthesis and analysis of semiconductor–metal interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 15362.

91. Llordes A., et al. Polyoxometalates and Colloidal Nanocrystals as Building Blocks for Metal Oxide Nanocomposite Films // *J. Mater. Chem.* – 2011 – V. 21. – 11631.

92. Mendelsberg R.J., Garcia G., Milliron D.J. Extracting reliable electronic properties from transmission spectra of indium tin oxide thin films and nanocrystal films by careful application of the Drude theory // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 063515.

93. Liu H., Sean Keuleyan S., and Guyot-Sionnest P. n and p-type HgTe Quantum Dot Films // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116. – P. 1344.

94. Tangirala R., Baker J.L., Alivisatos A.P., Milliron D.J. Modular Inorganic Nanocomposites by Conversion of Nanocrystal Superlattices // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 2878.

95. Talapin D.V., Lee J., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V. Prospects of Nanocrystal Solids as Electronic and Optoelectronic Materials // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110(1). – P. 389–458.

96. Snyder, G. J., Toberer E. S. Complex Thermoelectric Materials // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 105–114.

97. Zhang H., et al. Bi_{1-x}Sb_x Alloy Nanocrystals: Colloidal Synthesis, Charge Transport, and Thermoelectric Properties // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7(11). – P. 10296–10306.

98. Rauda I., et al. General Method for the Synthesis of Hierarchical Nanocrystal-Based Mesoporous Materials // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6 (7). – P. 6386–6399.

99. Rauda I.E., Saldarriaga-Lopez L.C., Helms B.A., et al. Nanoporous semiconductors synthesized through polymer templating of ligand-stripped CdSe nanocrystals // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25(9). – P. 1315 – 1322.

100. Milliron D.J., Buonsanti R., Llordes A., Helms B.A. Constructing functional mesostructured materials from colloidal nanocrystal building blocks // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47(1). – P.236–246.

101. Lou X.W., Archer L.A., Yang Z. Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3987–4019.

102. Zhang Q., Wang W., Goebel J, Yin Y. Self-templated synthesis of hollow nanostructures // *Nano Today.* – 2009. – V. 4. – P. 494–507.

103. Hu J., Chen M., Fang X, Wu L. Fabrication and application of inorganic hollow spheres // *Chemical Society Reviews.* – 2011 – V.40. – P. 5472–5491.

104. Imhof A., Pine D.J. Ordered Macroporous Materials by Emulsion Templating // *Nature.* – 1997. – V. 389. – P. 948–951.

105. Davis S.A., Burkett S.L., Mendelson N.H., Mann S. Bacterial Templating of Ordered Macrostructures in Silica and Silica–Surfactant Mesophases // *Nature.* – 1997. – V. 385. – P. 420–423.

106. Deng Y.H., Cai Y., Sun Z.K., Liu J., Liu C., Wey J., Li W., Liu C., Wang Y., Zhao D.Y. Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System // *J. Am. Chem. Society.* – 2010. – V. 132. – P. 8466–8473.

107. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Куликовская Н.А., Пармон В.Н.. Темплатный синтез 3–D структурированных макропористых оксидов и иерархических цеолитов // *Катализ в промышленности.* – 2012. – V. 4. – С. 23-31.

108. Князев А.В., Кузнецова Н.Ю. Нанохимия. Электронное учебное пособие. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун–т.

4. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

4.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

А.В. ГОЛЕНИЩЕВ-КУТУЗОВ, В.А. ГОЛЕНИЩЕВ-КУТУЗОВ,
Р.И. КАЛИМУЛЛИН

Электроника как самостоятельная область научных знаний и как отрасль промышленного производства возникла в первой половине XX века. В устоявшемся представлении это наука о взаимодействии электронов с электромагнитными полями и о методах создания электронных приборов и устройств (вакуумных, газоразрядных, полупроводниковых), используемых для передачи, обработки и хранения информации [1, 2].

Первоначально развивалась вакуумная электроника, на ее основе были созданы электровакуумные приборы. С начала 50-х годов XX века стала интенсивно развиваться твердотельная, главным образом, полупроводниковая электроника. С начала 60-х годов одним из самых перспективных направлений становится микроэлектроника, а с конца XX века и в наши дни – наноэлектроника. Сами названия подчеркивают переход от первых транзисторов с миллиметровыми размерами к микрометрическому диапазону, а уже сейчас к наноразмерным электронным приборам. После создания в середине XX века квантовых усилителей и генераторов началось развитие новой отрасли – квантовой электроники, а затем и других ее направлений. Простое их перечисление займет почти страницу. Основные перспективные направления современной электроники: наноэлектроника, квантовая электроника, оптоэлектроника, акустоэлектроника, информационная электроника.

Достижения электроники к концу XX века поражают воображение не только специалистов, но и простых граждан смелостью научных идей и технических решений, надежным воплощением новых замыслов в реальные изделия от компьютеров до электронных игрушек. Электронные приборы и устройства во многом определяют дальнейшее развитие большинства естественных наук: химии, биологии, медицины и многих технических наук: машиностроения, энергетики, металлургии. Без электронных устройств была бы невозможна безаварийная работа атомных электростанций, запуск ракет и спутников, не говоря уже о космических полетах человека. Несколько перечисленных и не перечисленных выше направлений электроники определяют сущность всемирной

коммуникационной «паутины» – Интернета. По-видимому, легче перечислить те области научного знания и производства, где не используются методы и приборы электроники, чем назвать электронные области человеческой деятельности.

Можно утверждать, что в XX веке не было такой области знаний и технических приложений, которая развивалась бы столь стремительно. Еще более грандиозно ее будущее. На заре развития микроэлектроники в 1965 г. основатель международной корпорации *Intel* Гордон Мур предсказал, что емкость, т.е. количество транзисторов одной микросхемы будет удваиваться каждые два года. И этот эмпирический закон до начала XXI века полностью реализовался.

Можно ожидать, что в недалеком будущем размеры транзисторов и других электронных элементов будут немногим отличаться от размеров отдельных атомов или молекул. И не случайно, что в бурном развитии нанотехнологий в XXI веке лидирующее положение занимает наноэлектроника [2–4], как по глубине физических представлений о наномире, так и по способам исследования структуры отдельных молекул и атомов, методам создания новых наноструктурированных материалов.

4.1.1. Основные тенденции развития электроники

К началу XXI века наметились и уже осуществляются две тенденции в развитии электроники, что связано с бурным ее развитием во второй половине XX века. Так в 2000 году объем продаж превысил триллион долларов, мировое потребление электронной продукции ежегодно увеличивается на 15–20 %. Главным стимулом развития электроники в последней четверти XX века явилось создание мощных компьютеров и оптоволоконных линий связи, что привело к развитию высоких информационных технологий. Эти информационные технологии будут и уже базируются на использовании квантовых полупроводниковых приборов и приборов функциональной электроники в основном неполупроводникового типа. Итак, первая тенденция в развитии электроники заключается в переходе от микро- к наноразмерной электронной схемотехнике, основанной на новом поколении полупроводниковых транзисторов. Основной тенденцией развития микроэлектроники во второй половине XX века явилось увеличение степени интеграции. В соответствии с законом Мура, число элементов, входящих в состав одной микросхемы, удваивается каждые 2 года.

Однако на пути продолжения этой тенденции в XXI веке встают барьеры: технологический, физический и энергетический. Так фотолитографическая технология, лежащая в основе производства интегральных схем, уже практически достигла своего предела. Сейчас на подходе рентгеновская и лазерная литографии. Литография на рентгеновских лазерах позволит получать разрешение элементов схемы не хуже 10 нм.

Поскольку все связи в интегральных схемах реализуются с помощью гальванических или емкостных связей, то проблема соединения элементов является одной из ключевых. В современных интегральных схемах лишь 10 % площади занято транзисторами, а 90 % межсоединениями.

Для наноэлектроники характерно применение новых физических явлений взаимодействия электронов с электромагнитными полями. В понятие наноэлектроники также входит совокупность способов и приемов создания элементов и приборов нанометровых размеров, в том числе из отдельных молекул и атомов.

В этом плане наноэлектроника является логическим развитием микроэлектроники с уменьшением размеров твердотельных приборов до соизмеримых с размерами атомов (порядка десятков и даже единиц нанометров). В последнем случае начинают проявляться квантовые свойства электронов. Если в микроэлектронных приборах поведение электрона определялось как свойство элементарной частицы, имеющей массу и заряд, то в наноэлектронных приборах поведение электрона определяется его волновыми свойствами. Поэтому в нанозаполнителе используются уже не электроны, как частицы, передающие электрический заряд, а их волновые функции. Процессы дрейфа и диффузии несущественны. В основе нанозаполнителей лежат полевые связи и сформированные потенциальные барьеры. Как правило, наноэлектронный элемент состоит из набора квантовых ям и потенциальных барьеров.

Второе направление в развитии электроники составляет функциональная электроника, в которой используются разнообразные динамические неоднородности различной физической природы. Это ансамбли заряженных частиц и квазичастиц (зарядовые пакеты), домены (сегнетоэлектрические домены, цилиндрические магнитные домены), динамические неоднородности волновой природы (поверхностные акустические волны, волны пространственного заряда, волны зарядовой плотности, магнитостатические волны и т.д.). Как правило, в функциональной электронике используются не наноструктуры, а обычные микроструктуры.

Различают следующие разделы функциональной электроники:

1. Полупроводниковая электроника
2. Магнитоэлектроника
3. Акустоэлектроника
4. Диэлектрическая электроника
5. Молекулярная электроника
6. Оптоэлектроника.

Отличительной чертой приборов функциональной электроники являются несхематические принципы их построения. Функции схемотехники выполняют те или иные физические процессы в твердом теле. Как правило, в функциональной электронике используются не наноструктуры, а микроразмерные структуры, что позволяет для их создания использовать уже хорошо разработанные методы формирования приборов по групповой технологии.

Функциональная электроника не противопоставляется традиционной и нанoeлектронике. Напротив, эти два направления в интегральной электронике будут развиваться, взаимно дополняя друг друга, создавая сложные функционально интегрированные системы и устройства. Более того, в ряде устройств функциональной электроники, например, в спинтронике, диэлектрической электронике, уже начинают внедряться наноразмерные компоненты, обеспечивающие их новые квантовые свойства.

4.1.2. Нанoeлектроника как продолжение микроэлектроники

Нанотехнологии можно определить как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами, т.е. способов регулирования структуры и состава вещества в масштабах 1-100 нм. Использование характерных особенностей веществ на расстояниях порядка нанометров создает дополнительные, а в ряде случаев и уникальные возможности для разработки новых технологических приемов, связанных с применениями не только в электронике, но и химии, биологии и других областях наук. По существу нанотехнологии – это новый подход к пониманию и освоению вещества в новом для человечества масштабе – наномасштабе, где стираются границы между чисто фундаментальными и техническими дисциплинами.

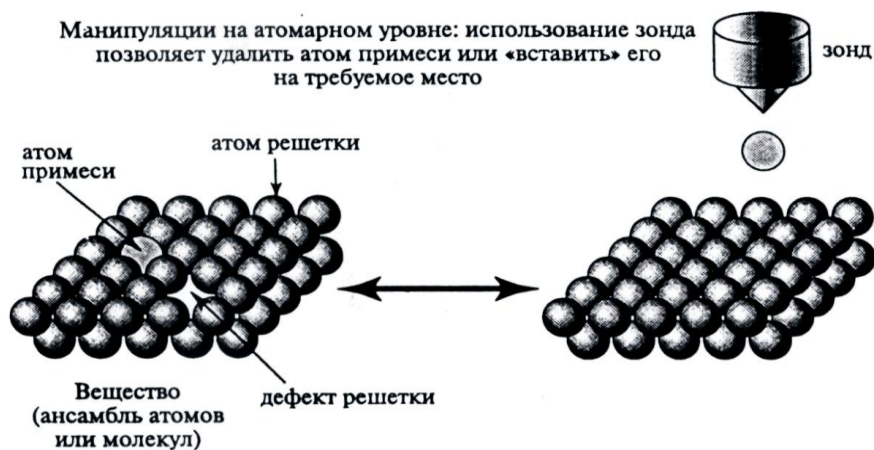
Нанотехнологии возникли в результате развития и слияния целого ряда научных направлений в физике и химии во-второй половине XX века. Историю нанотехнологии можно несколько условно начинать с 1959 г., когда знаменитый американский физик, лауреат Нобелевской премии Р.Ф. Фейнман прочитал лекцию под названием «Внизу полным-полно места», в которой впервые была рассмотрена возможность создания

веществ (а затем, естественно, отдельных элементов, деталей) совершенно новым способом, манипулируя нужными атомами поштучно, располагая их в требуемом порядке. Электронная нанотехнология зародилась вследствие развития электроники и информатики, а конкретно для целей увеличения емкости запоминающих устройств и повышения быстродействия в передаче и обработке информационных сигналов.

Основы современных информационных нанотехнологий были заложены работами нобелевских лауреатов: Ж.И. Алферовым (СССР), Дж. Килби и Г. Кремером (оба США).

Итак, для превращения нанотехнологий из инструмента только научных исследований в реальное применение в промышленном производстве, решении медицинских, биологических и экологических проблем в первую очередь необходимо развитие приборной базы и новых наноструктурированных материалов.

Одним из наиболее важных достижений в развитии нанотехнологий стала разработка сканирующих туннельных микроскопов и сканирующих атомно-силовых микроскопов сотрудниками фирмы ИВМ Г. Биннингом, Г. Рорером, Б. Куайтом и К. Гербертом в восьмидесятых годах XX века. С их помощью стало возможным не только изучать поверхности твердых тел с разрешением порядка межатомных расстояний, но и перемещать и заменять отдельные атомы (рис. 4.1.2.1).



Пример обработки вещества при помощи сканирующего туннельного микроскопа. На фотографии изображены самые маленькие буквы на свете (надпись из 35 атомов ксенона образует название фирмы ИВМ)

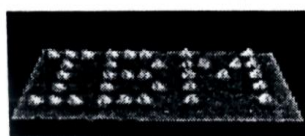


Рис. 4.1.2.1. Манипуляция на уровне атомов

Еще одним достижением нанотехнологии стало получение нового материала – третьей модификации углерода (после алмаза и графита), структура которого состоит из одномерных линейных цепочек. Наиболее стабильные и устойчивые кластеры C_{60} получили название фуллеренов по имени архитектора Р. Фуллера, предложившего строительные конструкции, состоящие из фрагментов многогранных поверхностей. Фуллерены уже нашли применение в нанoeлектронике в качестве резистов с высоким разрешением. Но наибольший интерес представляют фуллереновые нанотрубки диаметром в несколько нанометров и длиной до нескольких микрометров. Они обладают сверхвысокой прочностью, хорошей электропроводностью, высокой эмиссионной способностью и другими качествами, позволяющими их использовать в нанoeлектронике.

Однако развитие нанотехнологий не ограничивается их использованием в нанoeлектронике [5]. Уже давно основной проблемой энергетики и экологии стало снижение уровня потребления так называемого «ископаемого топлива» (нефти, газа и угля), что должно уменьшить объем выбрасываемых в атмосферу окиси углерода и других продуктов горения и сохранить потомкам запасы углеводородного сырья. Поэтому поиск альтернативных источников энергии и разработка более эффективных методов сохранения и передачи энергии стали важнейшей научно-технической задачей. Решению этой задачи могут способствовать более эффективные солнечные батареи и топливные элементы на основе водорода. Было обнаружено, что углеродные нанотрубки могут весьма эффективно адсорбировать большие количества водорода, что крайне важно для создания новых видов топливных элементов. В самое последнее время выяснилось, что применение углеродных нанотрубок может привести к значительному повышению коэффициента полезного действия существующих преобразователей солнечной энергии.

В целом для человечества не менее важно развитие нанотехнологий в области биологии и медицины. Так международный проект «Геном человека», заверченный в 2000 году, позволил ученым прочитать генетическую информацию, связанную с человеческим организмом. Это уже привело к созданию новых лекарств по новым принципам и на новой основе. Следующим этапом будет создание лекарств для каждого конкретного пациента на основе его генной информации. Дальнейшие исследования будут касаться изучения молекулярной структуры белков, особенностей их функционирования в живых организмах, механизмов их взаимодействия. Понимание и использование механизмов и процессов взаимодействия на молекулярном уровне составят, по-видимому, основу всех научных исследований XXI века. Поскольку такие исследования

невозможны без развития информационных технологий, то все это будет замыкаться на достижениях наноэлектроники и других смежных областей (биотехнологий и информационных технологий). В связи с достижениями упомянутых наук у японских исследователей возникло понятие «нанонаука», как междисциплинарная наука, относящаяся к фундаментальным физико-химическим исследованиям объектов и процессов с масштабами в несколько нанометров (рис. 4.1.2.2).

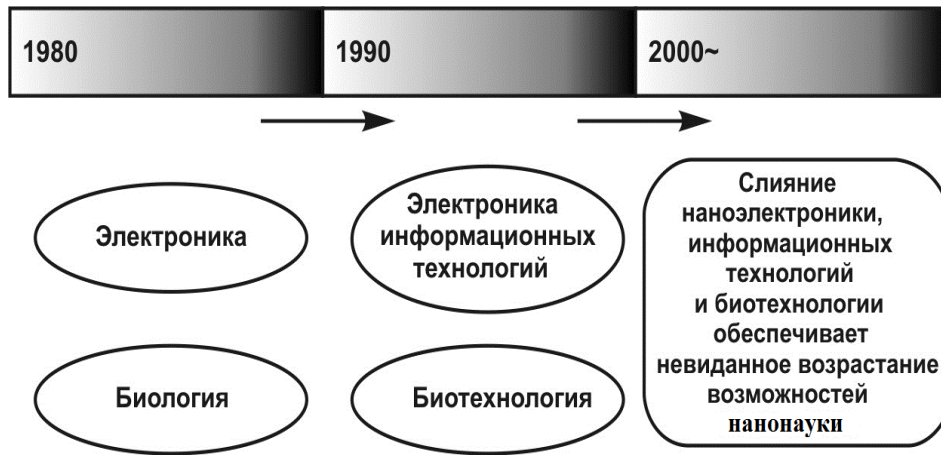


Рис. 4.1.2.2. Некоторые закономерности развития нанотехнологии

В развитие нанотехнологии положена концепция создания объектов по принципам «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

Подход «сверху-вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или иной обработкой, вплоть до получения объектов с ультрамикроскопическими, нанометровыми параметрами. В качестве примера можно указать на некоторые полупроводниковые устройства, структуры которых создаются фотолитографической обработкой. При фотолитографии полупроводниковая заготовка подвергается обработке лазерным пучком, что позволяет получить в ней заранее спланированную конфигурацию схемы. Разрешающая способность (т.е. минимальный размер элементов изготавливаемой схемы) определяется при этом длиной волны лазерного излучения.

Идея технологии «снизу-вверх» заключается в том, что сборка создаваемой конструкции осуществляется непосредственно из элементов «нижнего порядка» (атомов, молекул, кластеров), располагаемых в требуемом порядке. Примером подхода «снизу-вверх» может служить поштучная укладка атомов на кристаллической поверхности при помощи сканирующего атомно-силового микроскопа или других устройств подобного типа. Этот метод позволяет наносить на поверхность отдельные

атомы и даже слои атомов. Развитие этого метода важно не только для нанoeлектроники, но и более перспективно для биологических и химических объектов, где может быть возможным использование способности молекул или даже клеток самостоятельно объединяться в более сложные вещества и материалы (самоорганизация вещества).

4.1.3. Сканирующие зондовые микроскопы

К сканирующим зондовым микроскопам относятся: сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомно-силовой микроскоп (АСМ), сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП). Характерной особенностью этих микроскопов является то, что они сканируют поверхность исследуемого образца при помощи зонда или щупа, выполненного в виде иглы с острием микроскопических размеров. Такие микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью по отношению к вертикальной координате изучаемого объекта. В частности, они могут создавать изображение профиля поверхности твердого тела с точностью до размеров отдельного атома или молекулы.

В микроскопах типа СТМ атомарная структура изучается за счет регистрации туннельного тока, протекающего между зондом и изучаемым участком поверхности. Величина туннельного тока определяется структурными особенностями этой поверхности, имеющей атомарные размеры, вследствие чего по изменениям туннельного тока при сканировании можно построить соответствующий профиль поверхности (рис. 4.1.3.1).

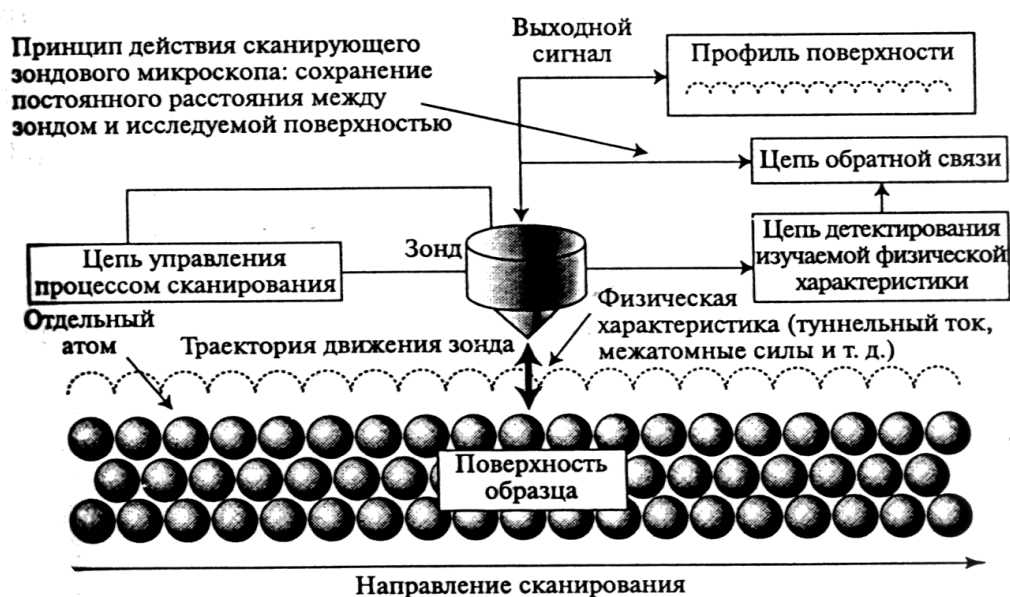


Рис. 4.1.3.1. Принцип работы сканирующего зондового микроскопа

Когда острие с малым радиусом закругления (~ 10 нм) подводится к поверхности на расстояние нескольких нм, то при приложении небольшого напряжения смещения ($0,01-10$ В) через промежуток начинает протекать ток порядка нА. Электроны из образца туннелируют через промежуток в иглу или, наоборот, в зависимости от знака приложенного напряжения. Полагая, что электронные орбитали локализованы на каждом атомном участке, при сканировании поверхности можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть изображена в двух режимах: путем измерения туннельного тока при сохранении постоянным расстояния от иглы до поверхности или, наоборот, измерении расстояния от острия до поверхности при постоянном туннельном токе. Управление процессом позиционирования зонда относительно поверхности осуществляется с помощью цепи отрицательной обратной связи. При приближении зонда к поверхности значение туннельного тока возрастает и в компараторе путем сравнения с опорным напряжением вырабатывается корректирующий сигнал, поступающий на управляющий пьезодвигатель, который отводит зонд от исследуемой поверхности. Благодаря этому сохраняется заданное расстояние от зонда до поверхности. Пространственное разрешение современных СТМ микроскопов составляет по нормали к поверхности порядка $0,02$ нм, а по плоскости образца $0,2$ нм. Сканирующие туннельные микроскопы предназначены для исследования поверхностей проводящих сред – металлов и полупроводников.

Для исследования поверхности диэлектрических материалов был создан новый тип электрического микроскопа – сканирующий атомно-силовой микроскоп, в котором используются измерения межатомных сил. В АСМ зонд прикреплен к концу плоской пружины (рис. 4.1.3.2) и его положение определяется величиной межатомных сил, возникающих между острием зонда и атомами поверхности.

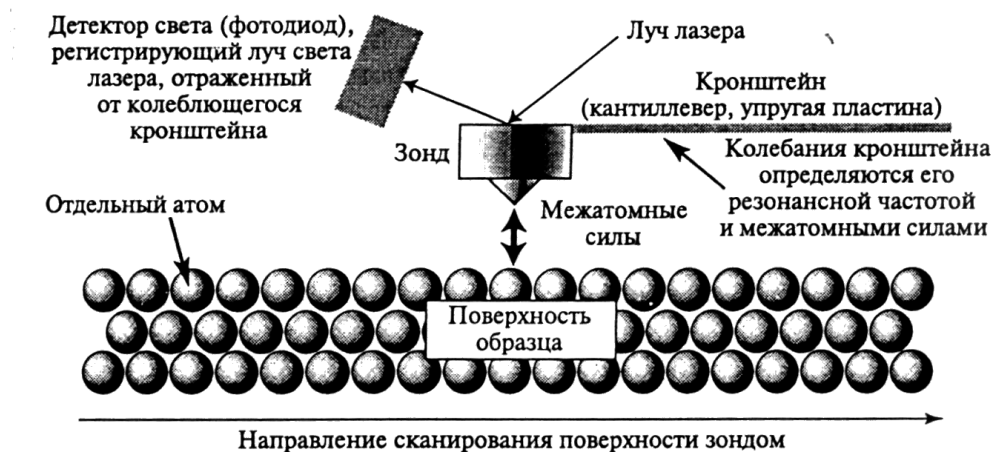


Рис. 4.1.3.2. Принцип работы атомно-силового микроскопа

Таким образом, в этом приборе измеряемой физической величиной выступают непосредственно силы взаимодействия между атомами, величина которых определяется «шероховатостью» конкретного участка поверхности в точке измерения. В процессе перемещения зонда, получившего название кантилевера, вдоль поверхности на него действуют силы, которые отклоняют его от положения равновесия. Для регистрации малых механических перемещений используется оптический датчик смещения, состоящий из полупроводникового лазера и квадрантного (четырёхсекционного) фотодиода. Излучение полупроводникового лазера с длиной волны 650–670 нм фокусируется объективом в пятно диаметром 5 мкм на отражающей поверхности кантилевера. Отраженный оптический пучок попадает на квадрантный фотодетектор. С помощью квадрантного фотодетектора одновременно фиксируются вертикальные и горизонтальные смещения иглы кантилевера.

Атомно-силовой микроскоп позволяет получать изображение поверхности с очень высокой точностью, превышающей точность СТМ микроскопов, поскольку в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности. В самое последнее время АСМ стали применять в экспериментах по измерению и некоторым другим характеристикам поверхности, например, магнитных и электростатических полей, адсорбционных и иных параметров. Успешны и некоторые попытки с помощью АСМ перемещать или заменять отдельные атомы или молекулы в различных диэлектрических и проводящих материалах.

Принцип действия сканирующего оптического микроскопа ближнего поля основан на эффекте возникновения постоянно рождающихся волн, обусловленных полным отражением оптического пучка от облучаемой поверхности. Такие оптические волны возникают только в ближнем поле, т.е. на расстоянии, много меньшем длины волны падающего оптического пучка. Такое излучение можно регистрировать с помощью оптоволоконных зондов с заостренными концами.

Таким образом, путем сканирования можно получать информацию о строении поверхности образца в нанометровом масштабе, поскольку разрешающая способность СОМБП соответствует длинам порождаемых волн. Если оптическое излучение создается эксимерным лазером на кристалле ArF , имеющем длину волны 193 нм, то длины порожденных волн в ближнем поле могут быть порядка 10 нм. Примерно такой же диаметр имеет острие оптоволоконного зонда, с помощью которого считывается информация о структуре поверхности исследуемого образца (рис. 4.1.3.3).



Рис. 4.1.3.3. Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля

Контролируемое перемещение зонда во всех сканирующих микроскопах осуществляется с помощью пьезоэлектрических двигателей линейных перемещений. В качестве пьезоэлектрических преобразователей наиболее широко используется керамика из цирконата-титаната свинца – ЦТС. Материалы имеют пьезоэлектрический коэффициент от 0,1 до 300 нм/В, что позволяет перемещать зонд на 0,01 нм при приложении напряжения порядка 100 мВ. Плавное позиционирование зонда в пределах $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ осуществляется с точностью до 10^{-2} нм.

Необычно высокие параметры сканирующих зондовых микроскопов в нанометровом пространстве нашли уже сейчас широкое применение в нанoeлектронике (точечное воздействие на атомы с использованием механических воздействий, электрических или магнитных полей, лазерных пучков), а также в материаловедении, метрологии, химических и биологических исследованиях.

4.1.4 Новые материалы и их применение в электронике

До последнего времени в микро- и нанoeлектронных устройствах использовались обычные полупроводниковые материалы. Однако уже в конце XX века наряду с традиционными материалами в нанoeлектронику пришли новые наноструктурированные диэлектрики, сегнетоэлектрические и магнитные материалы. В первую очередь это касается практического использования фуллеренов в виде углеродных трубок. В отличие от графита и алмаза, такие модификации углерода, содержащие периодическую решетку атомов, представляют собой огромные молекулы

углерода в виде объемных замкнутых структур, напоминающих по форме футбольный мяч. Каркас молекулы C_{60} состоит из 12 правильных пятиугольников и 20 неравносторонних шестиугольников. Собственно говоря, углеродные нанотрубки образованы из таких же кристаллических структур, состоящих из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в углах. Концы трубок закрыты одно или многослойными полусферическими молекулами, напоминающими по структуре фуллерены. Электрические свойства нанотрубок определяются их хиральностью, т.е. углом ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки. В зависимости от хиральности однослойная трубка может проявлять свойства графита – полуметалла, не имеющего запрещенной зоны. Нанотрубка может обладать и свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны в пределах 0,01–0,70 эВ. Если состыковать две нанотрубки, имеющие разную хиральность, то возможно создание $p - n$ перехода. Размер такого перехода составляет всего несколько нанометров.

Электронные свойства нанотрубок можно целенаправленно изменять путем их заполнения другими веществами и в частности, ионами. На основе заполнения ионами с различной концентрацией электронов возможно создание нового поколения транзисторов и элементов энергонезависимой памяти.

В 2004 году в результате совместных усилий Эндрю Гейма с коллегами из университета Манчестера (США) и Константина Новоселова с сотрудниками из Черногловки (Россия) впервые в мире удалось получить ткань толщиной в один атом, названную графеном. Новый материал представляет собой «развернутую» нанотрубку, состоящую из атомов углерода. С помощью графена ученые создали полевой транзистор, который работал при комнатной температуре в обычных условиях. Так же было установлено, что электроны в транзисторе могут перемещаться на субмикронные дистанции без рассеивания, что очень важно для применения графена в наноэлектронных устройствах.

Не меньшей интерес для электроники представляют и хорошо известные диэлектрические материалы, полупроводники, стекла, сегнетоэлектрики и магнетики, модифицированные таким образом, что в них формируются кристаллиты – кристаллические зерна наноразмеров. Например, мезопористые структуры, сформированные в тонких пленках кремния. Сама пористая матрица представляет собой совокупность нанокристаллов, разделенных порами с размерами в десятки нанометров. Уже была получена генерация второй и третьей гармоник электромагнитного излучения на пленке мезопористого кремния с диаметром пор в кремниевых кристаллах порядка 10–30 нм.

Существуют и наностекла, на поверхности которых созданы сотовые структуры. В свою очередь сотовые структуры с размерами сот порядка 10–20 нм и перегородками между сотами порядка 1 нм могут быть заполнены различными материалами. Наностекла можно рассматривать как систему упорядоченных кристаллов, заполненных аморфными материалами. Распространение волн через чередующиеся слои кристаллов и аморфных областей будет различным. В частности, в больших пределах изменяется коэффициент преломления для оптических пучков, что позволит использовать наностекла для хранения и передачи информации, использующих лазерные источники и оптоволоконные линии.

Наиболее продвинутыми в практическом применении являются наноструктурированные магнитные материалы. Такие магнитные среды состоят из кристаллов наноразмеров, каждый из которых представляет один магнитный домен. Периодичность регулярной структуры составляет около 150 нм, а каждый кристалл равен 80 нм.

Создание наноразмерных многокомпонентных структур на поверхности полимерных пленок позволило значительно увеличить временной параметр стабильности электретных материалов. Поскольку электретный эффект, т.е. сохранение достаточное время остаточной поляризации, обусловлен неоднородностью структуры электретных материалов, на которых закрепляются заряды, то увеличение количества неоднородностей в наноструктурированной пленке является причиной увеличения этого эффекта.

Экология, медицина и биология нуждаются в разработке надежных и удобных устройств, способных осуществлять длительный контроль и мониторинг условий существования живых организмов, а также воздействия на организмы разнообразных физических и химических факторов. Речь идет, в первую очередь о биодатчиках, которые могут присоединяться к органам и тканям для осуществления непрерывного измерения требуемых параметров. В наиболее сложных вариантах такие биодатчики должны вводиться внутрь живых организмов, например, для отслеживания работы отдельных внутренних органов или реакции организма на отдельные внешние воздействия. Подобные датчики состоят в принципе из двух блоков. В первом из них осуществляется контроль или распознавание на молекулярном уровне различных процессов, происходящих в организме, начиная с простых задач по измерению температуры или артериального давления и кончая сложными биохимическими реакциями. Этим задачам соответствуют и датчики:

полупроводниковые, пьезоэлектрические, оптические, а также датчики, состоящие из молекулярного слоя, нанесенного на подложку. В последнем случае используется особенность (реакция) определенного сорта молекул на биохимические процессы.

Второй блок представляет собой электронное устройство, преобразующее первичную информацию в электрические сигналы, передаваемые в компьютер, в котором и осуществляется мониторинг процессов в организме. Следующим этапом в развитии биодатчиков является создание микроустройств, которые не только будут отслеживать состояние организма, но и смогут в случае острой необходимости автоматически выполнить некоторые требуемые действия. Такие «умные» устройства могут, например, не только осуществлять непрерывное измерение кровяного давления или частоты сокращения сердечной мышцы человека, но вводить в организм человека требуемые лечебные препараты и осуществлять другие воздействия. Естественно, что для таких биодатчиков необходимы новые наноэлектронные приборы.

4.1.5. Квантовая характеристика электрона

Известно, что электромагнитное излучение можно объяснить с помощью корпускулярно-волновой модели, в которую входят такие понятия как волновой вектор $q = 2\pi/\lambda$; импульс P и энергия E . Ниже представлены классические и квантовые значения для импульса и энергии:

$$P = mv; E = mv^2/2 \quad (\text{классическая форма}) \quad (4.1.5.1)$$

$$P = h/\lambda = hf/c; E = hf \quad (\text{квантовая форма}) \quad (4.1.5.2)$$

Итак, электромагнитное излучение может проявляться в виде волны с длиной λ и частотой f , либо в виде фотонов с импульсом h/λ и энергией hf , где h – постоянная Планка.

Де Бройль применил вышеупомянутые соотношения для электрона и других квазичастиц. Согласно его постулату, частица с массой m и скоростью v должна характеризоваться также длиной волны λ , определенной выражением:

$$\lambda = h/mv, \quad (4.1.5.3)$$

отсюда

$$P = mV = \hbar q \text{ и } E = mv^2/2 = \hbar^2 q^2/2m, \hbar = h/2\pi, \quad (4.1.5.4)$$

где q – волновой вектор электрона.

Электроны обладают как корпускулярными, так и волновыми свойствами. Как частицы, они перемещаются под действием электрического поля в направлении положительного потенциала. Единая теория корпускулярных и волновых свойств электрона была разработана Шредингером на основе положений квантовой механики. Для описания движения электрона была использована волновая функция. Квадрат модуля волновой функции равен вероятности того, что физические величины, с помощью которых задано состояние системы, принимают определенные значения. Следовательно, движение электрона можно описать в общем случае с помощью трехмерной волновой функции координат и времени:

$$\psi = \psi(x, y, z, t). \quad (4.1.5.5)$$

Этой функции соответствует трехмерное волновое уравнение Шредингера:

$$\Delta^2 \psi + (2m_e/h)^2 (E - U) \psi = 0, \quad (4.1.5.6)$$

где m_e – эффективная масса электрона, E – полная энергия, $U(z)$ – потенциальная энергия электрона, приводящая его в движение.

Электроны, в силу своей корпускулярно-волновой природы, не имеют одновременно определенных координат (x, y, z) и составляющих импульса в этом направлении (p_x, p_y, p_z). Согласно фундаментальному положению квантовой теории – принципу неопределенности Гейзенберга, их состояние не может быть охарактеризовано одновременным заданием этих параметров как состояние классической частицы, а подчиняется соотношениям неопределенности:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h. \quad (4.1.5.7)$$

Волновая функция, удовлетворяющая этому условию,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^{-1} dV = 1, \quad V - \text{объем}, \quad (4.1.5.8)$$

называется нормированной волновой функцией.

Волновая функция должна удовлетворять надлежащим граничным условиям на поверхности твердого тела. Простейшая модель описывает поведение электрона в «ящике». В его пределах потенциальная энергия электронов равна нулю, а вне ящика она бесконечно велика, что не позволяет электронам покидать ящик. Следовательно, на границах возникает потенциальный барьер и каждый электрон находится в энергетической яме, ограниченной потенциальным барьером. Электрон в такой яме обладает отрицательной энергией и может находиться на одном из квантованных по энергиям уровней $E_1 \dots E_n$. Поэтому волновая функция должна обращаться в нуль на стенках ящика. Разрешенные волновые функции электронов внутри ящика длиной L имеют периодический характер по длине:

$$\psi_n = A_n \sin(n\pi x/L), \quad n = 1, 2, 3, \quad A = (2/L)^{1/2}. \quad (4.1.5.9)$$

Каждая волновая функция определяется значением квантового числа n и будет иметь соответствующую величину полной энергии:

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2m_e L^2}, \quad (4.1.5.10)$$

а импульс электрона P задается в виде:

$$P = \hbar q = n\pi\hbar/L \quad \text{при } q = n\pi/L. \quad (4.1.5.11)$$

Таким образом, допустимые уровни энергии квантуются, а все прочие значения энергии не имеют места ввиду того, что их функции ψ не удовлетворяют граничным условиям.

Явление наличия фиксированных значений энергии электронов в квантово-ограниченной структуре получило название квантового ограничения. Если длина свободного пробега электрона значительно превышает период потенциала $U(z)$, то энергетический спектр вдоль оси z представляет собой систему из узких полос – минизон. В направлении оси x электроны ведут себя как свободные частицы с соответствующей эффективной массой m_e . Если в микроэлектронике используются трехмерные структуры, то в наноэлектронике произошел переход к двумерным, одномерным и даже нульмерным структурам. Поскольку

скорость электрона в малых электрических полях определяет их подвижность μ , которая пропорциональна времени свободного пробега электрона, то подвижность носителей в трехмерной среде меньше, чем в двумерном и одномерном случаях. В нанoeлектронике используются двумерные структуры в виде полосок, одномерные структуры в виде нитей и нульмерные структуры в виде точек.

Подобные наноразмерные структуры в виде плоскопараллельных слоев получили название сверхрешетки. В общем виде сверхрешетка представляет собой твердотельную периодическую структуру, в которой на электроны действует потенциал кристаллического поля решетки и одномерный потенциал $U(z)$, период которого d меньше длины свободного пробега электронов, но больше периода кристаллической решетки a . Потенциал $U(z)$ обычно создается путем чередования тонких полупроводниковых слоев, отличающихся типом легирования. На рис. 4.1.5.1 представлен пример структуры сверхрешетки на основе GaAs и AlGaAs.

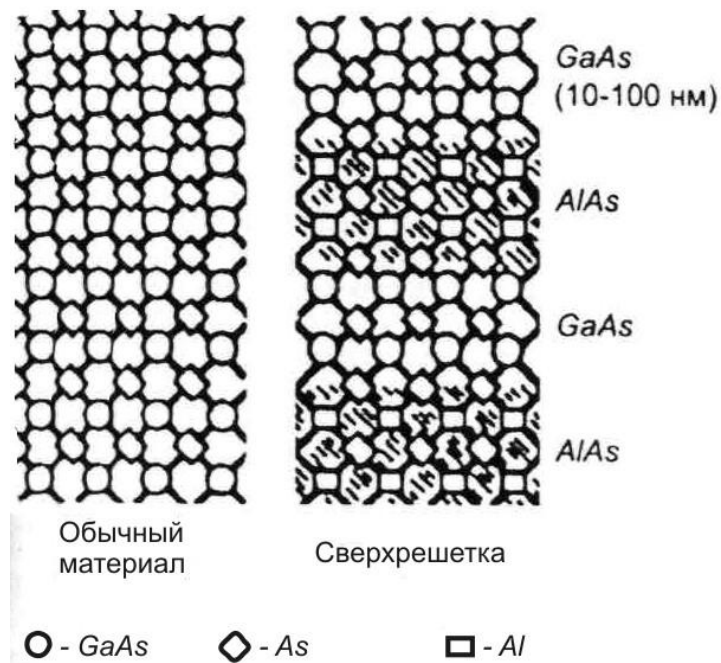


Рис. 4.1.5.1 Пример структуры сверхрешетки на основе слоев GaAs и AlGaAs

Помимо двумерных сверхрешеток созданы и одномерные структуры (квантовые нити, т.е. в виде прямоугольных полос с поперечным сечением наноразмеров, чередующимися по типу проводимости). А также нульмерные структуры (квантовые ямы) в виде отдельных проводящих

точек, вкрапленных в однородный материал, обладающий диэлектрическими свойствами. Энергетический спектр таких квантовоограниченных структур характеризуется плотностью состояний $g(E)$, которая представляет собой число возможных неэквивалентных энергетических состояний в малом интервале энергии E , отнесенной к ширине интервала ΔE . На рис. 4.1.5.2 приведены плотности состояний для двумерной структуры типа сверхрешетки, одномерной структуры типа квантовых нитей, точечной структуры в виде квантовых точек.

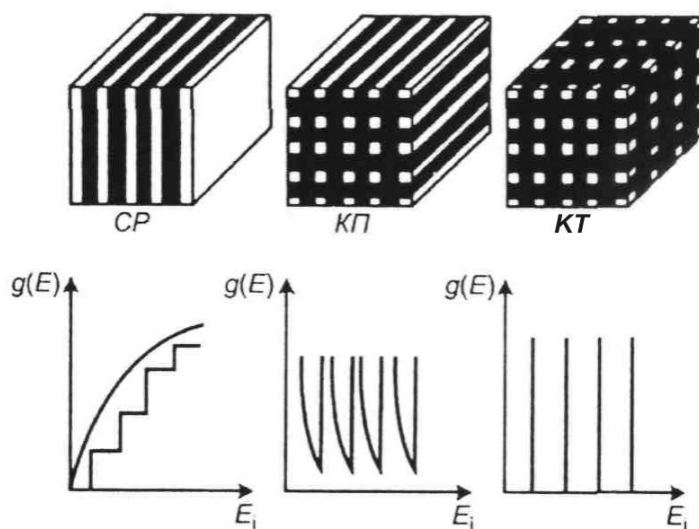


Рис. 4.1.5.2. Плотности состояний $g(E)$ для сверхрешетки (CP), квантовых проволок (KP) и квантовых точек (KT)

Другими словами, квантовую точку можно рассматривать как некоторую искусственно созданную ограниченную наноразмерами область вещества, в которой можно «хранить» небольшие, начиная с одного, количества электронов. Такие точки также обладают возможностью управлять движением электронов в пределах их от одного до десятков и сотен.

В настоящее время квантовые точки размером порядка 100 нм в полупроводниковых материалах формируются с помощью сложного технологического процесса.

На первом этапе с помощью электронно-литографических шаблонов и сканирования поверхности резиста электронным пучком создаются отдельные столбики или матрицы металла с размерами порядка 100 нм. Они образуют квантовые ямы. Сверху и снизу материала расположены тонкие слои диэлектрика, называемыми туннельными барьерами, за которыми следуют проводящие контактные слои (рис.4.1.5.3).

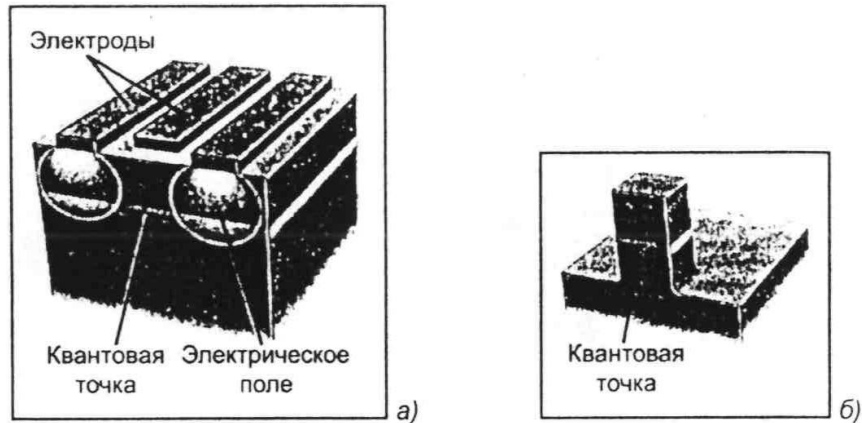


Рис. 4.1.5.3. Квантовая точка, управляемая электродами (а) и квантовая точка в виде столбика (б)

Изолирующие слои запирают электроны в ямах. Квантовое туннелирование может происходить как в яму, так из ямы. Как только напряжение на контактах ямы окажется соответствующим энергии одного из ее резонансных состояний, туннельный ток возрастает.

В последнее время было установлено, что квантовые точки могут образовываться в процессах «самосборки» нанозаполнителей. Так, если на кристаллическую поверхность кремния или арсенида галлия нанести небольшое количество атомов другого вещества (например, германия), то через некоторое время можно наблюдать как эти «чужеродные» атомы сами будут собираться в некоторые структуры (островные кристаллические структуры) размерами в несколько десятков нанометров. Структуры такого типа, являющимися по существу квантовыми, представляют собой трехмерные ловушки для электронов. Квантовым запираем электронов в островках можно управлять напряжением, прикладываемым к электродам.

4.1.6. Туннелирование электронов

Туннельный эффект был теоретически предсказан Г. Гамовым в 1929 г. Он носит квантовый характер и не имеет аналогов в классической физике. Именно волновые характеристики поведения электрона позволяют ему преодолевать энергетический барьер. При большом количестве туннелирующих электронов можно говорить о туннельном токе (рис. 4.1.6.1).

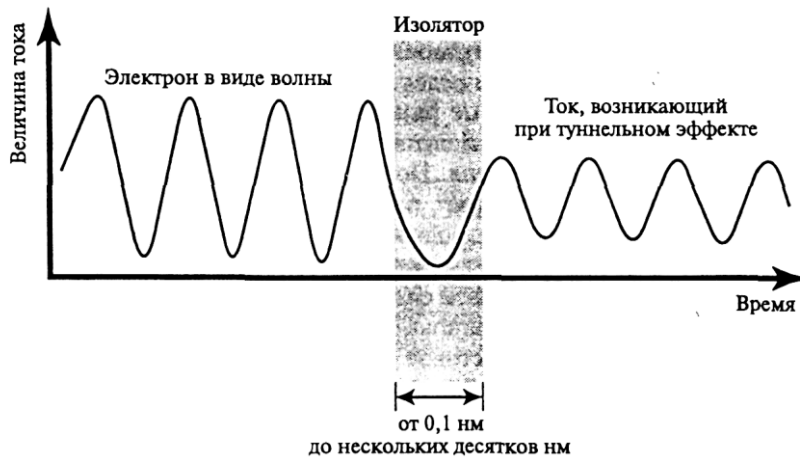


Рис. 4.1.6.1 Механизм действия туннельного эффекта

Процесс туннелирования электронов заключается в квантовом переходе системы через потенциальный барьер в случае, когда энергия электронов меньше потенциального барьера. Процесс туннелирования разрешен благодаря соотношению неопределенностей между импульсом частицы и ее координатами. Вследствие этого проявляется определенная вероятность прохождения частицы через потенциальный барьер и возникновения процесса туннелирования. Эта вероятность тем больше, чем меньше масса частицы, уже ширина потенциального барьера и чем меньше разность между энергией и высотой потенциального барьера (рис. 4.1.6.2).

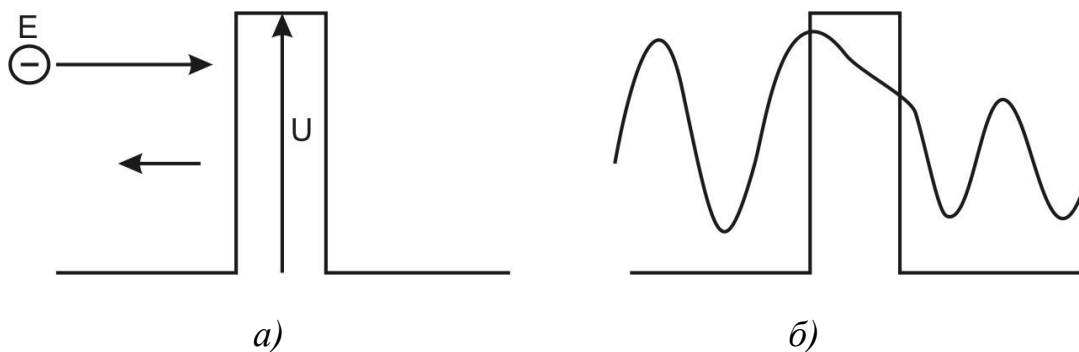


Рис. 4.1.6.2. Процесс взаимодействия электрона с энергией E с барьером в классической интерпретации (а) и взаимодействие волновой функции электрона с потенциальным барьером высотой $U > E$ (б)

Как уже отмечалось выше, в пределе квантовая точка может содержать только один электрон, который в принципе может туннелировать через границы квантовой ямы. Эффект одноэлектронного туннелирования был впервые теоретически рассмотрен профессором МГУ

К.К. Лихаревым в 1986 г. И уже в 1993 г. японской фирмой «Хитачи» было создано первое одноэлектронное запоминающее устройство, работающее при комнатных температурах. Принцип одноэлектронного туннелирования можно представить на примере туннельного перехода между двумя металлическими контактами и тонким слоем диэлектрика между ними. По сути дела это плоский конденсатор с емкостью C , на обкладках которого содержится заряд Q . Энергия, запасенная в конденсаторе,

$$E = Q^2/2C. \quad (4.1.6.1)$$

Этот заряд принимает значения, кратные числу электронов, находящиеся в тонком слое диэлектрика (островные электроны). Поэтому изменения энергии также происходят дискретно и минимальное изменение ΔE определяется как

$$\Delta E = e^2/2C, \quad (4.1.6.2)$$

где e – заряд электрона. Для обеспечения процесса туннелирования электронов через переход «металл-диэлектрик» необходимо преодолеть силу кулоновского отталкивания электронов, находящихся в металле и диэлектрике. Это так называемый эффект кулоновской блокады. Для преодоления кулоновской блокады одним электроном необходимо приложить к переходу напряжение

$$U = e/2C. \quad (4.1.6.3)$$

При сохранении внешнего приложенного напряжения цикл туннелирования одного электрона будет повторяться вновь и вновь. Частота одноэлектронных переходов определяется величиной

$$f = j/e, \quad (4.1.6.4)$$

где j – ток через переход. Такие осцилляции называются одноэлектронными туннелированными осцилляциями.

В многослойной структуре с ограниченным числом слоев механизм туннелирования носит резонансный характер. Другими словами, туннельно просочиться через структуру со множеством потенциальных барьеров могут только электроны с определенной энергией. При этом вольтамперные характеристики носят резонансный характер и имеют

максимумы. Соответственно существуют области структуры (рис. 4.1.6.3) с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

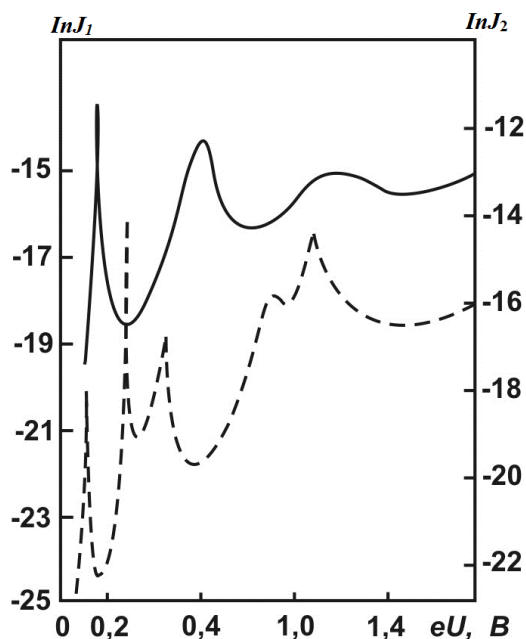


Рис. 4.1.6.3. Зависимость тока от напряжения для структуры с двумя (J_1) и тремя барьерами (J_2)

На рис. 4.1.6.3 первый пик соответствует первому квантово разрешенному уровню в яме. Максимальный ток возникает при напряжениях, при которых резонансные энергии кратны энергии Ферми. Вследствие того, что средняя длина свободного пробега электронов имеет конечные значения, электроны могут протуннелировать через несколько слоев, прежде чем они столкнутся. Под влиянием приложенного напряжения эти электроны будут туннелировать через следующие слои.

4.2. НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ И ПРИБОРЫ

А.В. ГОЛЕНИЩЕВ-КУТУЗОВ, В.А. ГОЛЕНИЩЕВ-КУТУЗОВ,
Р.И. КАЛИМУЛЛИН

Если в качестве материалов для приборов микроэлектроники используются легированные полупроводники, то в нанoeлектронике применяются гетероструктуры, наноструктурированные материалы, кластеры, органические материалы. Технология формирования наноструктур основана на процессах направленного роста методами внедрения в нужных местах одиночных атомов или их кластеров с помощью атомного силового микроскопа. Если плотность размещения активных элементов в интегральных схемах достигает 10^8 см^{-2} , то в устройствах нанoeлектроники она может достигать $10^9-10^{10} \text{ см}^{-2}$. Наноприборы дают возможность создавать генераторы и приемники электромагнитного излучения в диапазонах частот 10^9-10^{11} Гц, а также лазерного излучения в широком спектре длин волн от инфракрасного до ультрафиолетового диапазонов [6, 7].

Далее будут рассмотрены основные направления развития наноструктурных электронных приборов. В зависимости от сложности технологических процессов, себестоимости их изготовления и необходимости их скорейшего применения в наши дни уже сформировались определенные приоритетные направления. Если рассматривать проблемы развития нанотехнологий в целом, то, по крайней мере, в первой четверти XXI века по-прежнему будут, по-видимому, лидировать направления, касающиеся электроники и информационных технологий. С этой точки зрения в нанoeлектронике наибольшее развитие получают новые методы обработки, хранения и преобразования информации на базе создания устройств нового типа для хранения информации, нового типа транзисторов, генераторов и оптических систем передачи информации, биодатчиков и сенсорных систем.

4.2.1 Квантовые приборы для обработки, хранения и преобразования информации

В традиционных полупроводниковых приборах различные дискретные состояния, которые соответствуют логическим уровням, определяются процессами диффузии и дрейфа носителей заряда. В полупроводниковых квантовых приборах процессы переработки

информации создаются управлением перестройкой волновой функции электрона в квантовой структуре. Такая перестройка должна соответствовать заданному логическому закону преобразования информации. В этом случае дискретность состояний системы определяется дискретностью квантово-размерного энергетического спектра и заключается в передислокации максимума вероятности нахождения электрона из одной части квантовой системы в другую. Перемещение осуществляется под действием внешнего напряжения в системе из квантовых точек, разделенных туннельно-прозрачным барьером. Исходное распределение волновых функций должно быть ассиметричным, чтобы электронная плотность была сосредоточена в одной квантовой яме. При приложении внешнего напряжения, повышающего уровень системы, происходит перемещение максимума амплитуды волновой функции из одной квантовой точки в другую. Считывание информации, закодированной в виде зарядового распределения волновой функции по квантовым ямам, осуществляется с помощью специальных контактов в каждой квантовой яме.

Две квантовые ямы могут использоваться как квантовый логический элемент. При малом напряжении на входе, соответствующим напряжению логического нуля, максимум амплитуды волновой функции находится в первой квантовой яме W_1 сопротивление ее будет мало по сравнению с сопротивлением второй ямы (рис. 4.2.1.1).

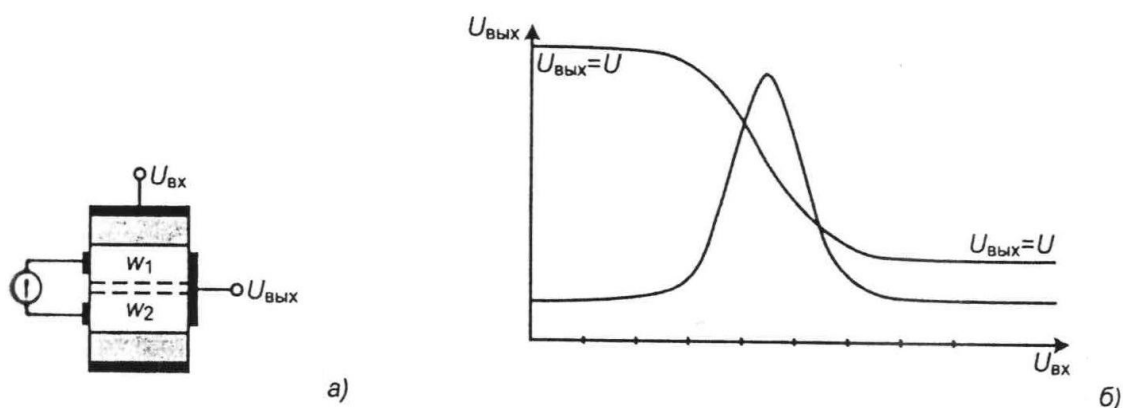


Рис. 4.2.1.1 Схема квантового инвертора (а) и его характеристика (б)

На выходе напряжение будет близко к напряжению источника питания – напряжению логической единицы. При напряжении логической единицы на входном электроде волновая функция локализуется во второй яме W_2 . Соотношение сопротивлений изменится по сравнению с первоначальным случаем. На выходе напряжение будет соответствовать

напряжению логического нуля. Сквозной ток через структуру между электродами протекает во время переходного процесса или в период передислокации волновой функции. Этот прибор является аналогом КМОП-инвертора с той лишь разницей, что имеет близкую к нулю составляющую динамической мощности. Быстродействие инвертора определяется временем туннелирования электронов через барьер и составляет порядка 1 нс. Возможно построение различных квантовых приборов на квантовых точках. Примером является резонансный туннельный диод. В таких структурах возможно туннелирование между отдельными точками. На их основе можно создать матрицу квантовых точек с шагом в 0,1 мкм, не имеющих между собой обычных межсоединений. Каждая квантовая точка имеет два состояния: наличие и отсутствие электрона. Электроны можно переключать в любом направлении между потенциальными ямами. Режим туннельного резонанса достигается путем выбора полярности напряжения смещения.

Первое запоминающее устройство на одиночных электронах, работающее при комнатной температуре, созданное в 1995 г. фирмой «Хитачи», имело объем памяти в 64 бита. А в 1998 году уже работало одноэлектронное устройство с объемом памяти в 128 мегабит. В таком устройстве квантовая точка диаметром 10 нм была сформирована в процессе «самосборки» атомов на поверхности сверхтонкой кремниевой пластины толщиной около 3 нм. Такая сверхминиатюрная электрическая схема работает и регулирует движение отдельных электронов при комнатных температурах и потребляет электрическую энергию на несколько порядков меньшую, чем многоэлектронные схемы, в которых в процессе переключения участвуют одновременно до ста тысяч электронов.

4.2.2. Новые транзисторные структуры

Переход от микроструктур к наноструктурам

Основная тенденция развития микроэлектроники заключается в непрерывном росте степени интеграции элементов на кристалле. В соответствии с этой тенденцией уменьшаются размеры транзисторных структур, и соответственно увеличивается плотность размещения элементов. Естественно, что такая тенденция не может продолжаться достаточно долго и, прежде всего, из-за достижения физических пределов отдельных транзисторных структур.

Например, уменьшение длины затвора и толщины затворного оксида в МОП-транзисторах является одним из условий повышения быстродействия интегральных схем, однако при толщине подзатворного оксидного слоя ~ 1 нм возрастает ток утечки, вызванный процессами туннелирования через тонкий слой оксида. С уменьшением толщины электродов истока, стока, затвора возрастает их омическое сопротивление и как следствие увеличение потребления мощности.

Для переходной области от микро- к наноэлектронике были разработаны несколько перспективных полевых транзисторных структур.

Транзисторы со сверхтонкой пленкой-основанием выполняются на пленке кремния толщиной 30–40 нм, нанесенной сверху оксидного слоя (рис. 4.2.2.1).

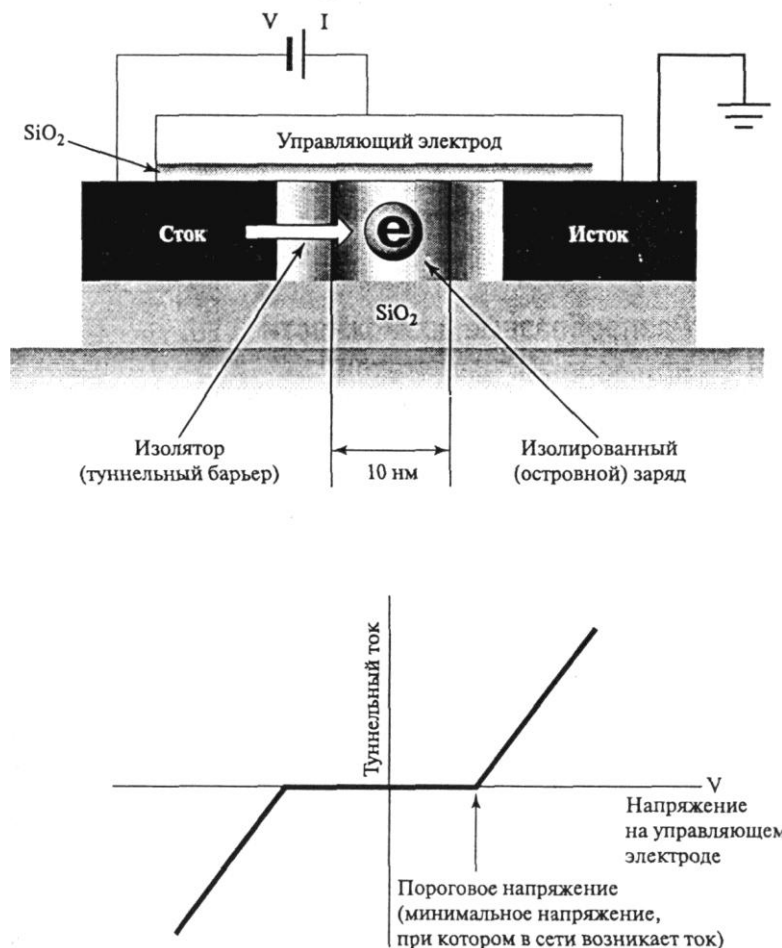


Рис. 4.2.2.1 Одноэлектронный транзистор – типичный пример наноприбора

При этом основание частично или полностью обеднено носителями. Если тонкая пленка полностью обеднена носителями, то в области канала заряда нет при всех значениях напряжения смещения. В этом случае

электрическое поле в инверсном поле прибора меньше, чем в обычных приборах с сильнолегированной областью канала, выполненном на объемном материале. Такие транзисторы обладают большей крутизной ВАХ и большим быстродействием. Так транзисторы фирмы *Intel* обладают частотой переключения порядка 1000 ГГц (*Terahertz-transistors*). Предполагается, что такие транзисторы станут основой для разработки микропроцессоров с минимальными топологическими размерами 20 нм и быстродействием 20 ГГц. В одном чипе микропроцессора разместится 10^6 Terahertz-transistors.

Используя кремниевую-германиевую технологию, были получены двух- и трехзатворные транзисторы. Фирма *IBM* создала подобный транзистор, способный осуществлять 350 миллиардов переключений в секунду. На этой основе возможно создать микропроцессор, работающей на частоте 150 ГГц. Фирма *AMD* создала двухзатворный транзистор с длиной затвора 10 нм, изготовленный по технологии *FinFET* (*Fin Field Effect Transistor*). Конструкция такого транзистора представляет собой кремниевую вставку, обернутую затвором. Этот принцип «плавника» (*Fin*) позволяет предотвращать токи утечки в отключенном состоянии. Короткий участок такого плавника и является каналом (рис. 4.2.2.2).

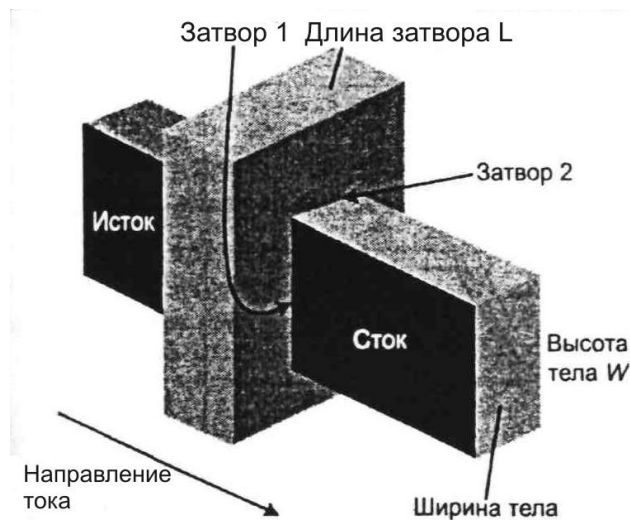


Рис. 4.2.2.2 Квазипланарная структура FinFET-транзистора

Вертикальные транзисторы

Обычно в полевых транзисторах каналы от истока к стоку проходят параллельно поверхности кристалла. Размеры этих структур практически достигли предельных значений, ограниченных технологическими возможностями. Дальнейшее повышение степени интеграции можно

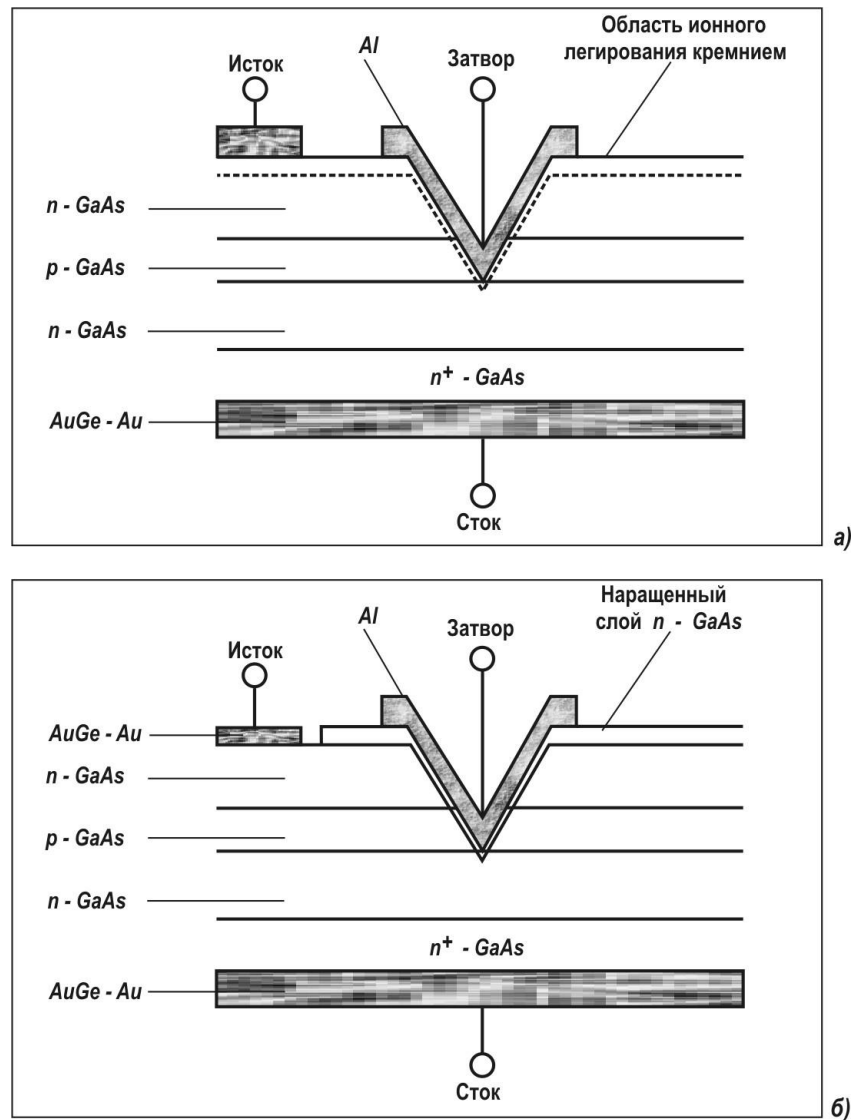


Рис. 4.2.2.4 Структура вертикального GaAs полевого транзистора с ионно-легированным затвором Шоттки на GaAs (а) и затвором Шоттки с наращенным слоем n -GaAs (б)

Традиционные полевые транзисторы, изготовленные по субмикронной технологии, при этом приобретают новые свойства. Уменьшение толщины окисла, длины канала приводит к квантованию поперечного движения в канале. В результате образуется квазидвумерный газ носителей заряда, увеличивается их подвижность и туннельный ток. При длинах затворов транзисторов до 20 нм они становятся сравнимыми с длиной когерентности и длиной волны Де Бройля при комнатной температуре. Так в биполярном транзисторе вертикального типа на гетероструктуре (рис. 4.2.2.5) с селективным легированием используются свойства двумерного электронного газа.

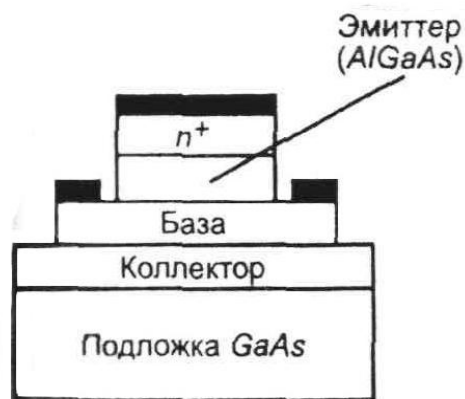


Рис. 4.2.2.5. Структура биполярного гетеротранзистора

Электроны движутся от эмиттера к коллектору в тонком двумерном инверсионном слое на границе между широкозонным AlGaAs и узкозонным нелегированным GaAs. Тонкий слой нелегированного AlGaAs разделяет слой двумерных электронов в GaAs от доноров в легированном слое AlGaAs.

Одноэлектронные транзисторы

В последние годы были разработаны и одноэлектронные транзисторы. Одноэлектронный транзистор представляет собой переключающее устройство, способное соединять или разъединять электрические цепи за счет управления движением одного электрона. Конструктивно одноэлектронный транзистор содержит две проводящие области – исток и сток, между которыми находится область, содержащая островные электроны. Пока напряжение между управляющим электродом и истоком остается меньше порогового значения, электрон сохраняется изолированным, как бы живущим на отдельном острове. Однако при дальнейшем повышении напряжения выше порогового, «блокада» электрона прорывается, в результате чего прибор срабатывает подобно обычному транзистору.

Изменяя напряжение на затворе, можно моделировать ток через область «исток-сток». Если создать несколько областей с взаимной емкостной связью, то возможно перемещение через эти области дискретных электронов. В этом случае становится возможной реализация различных логических функций. В 1999 г. в Японии из последовательно соединенных на кремниевой подложке транзисторов был создан первый сверхминиатюрный инвертор, т.е. прибор, способный перебрасывать выходное напряжение на вход. Дальнейшее развитие одноэлектронных

транзисторов должно привести к исключительно малым по размерам и потребляющим малое количество энергии вычислительным и коммуникационным устройствам.

4.2.3 Пути повышения степени интеграции микросхем. Базовые матричные кристаллы

Развитие нанотехнологии и схемотехники сверхбольших интегральных микросхем (СБИС) и микросхем сверхбольшой степени интеграции (УБИС) со степенью интеграции, превышающей 7, привело к возникновению новых конструкторско-технологических проблем. Напомним, степень интеграции определяется коэффициентом $k = \ln N$, где N – число элементов и компонентов, входящих в интегральную схему. Так, при $k = 7$ микросхемы содержат более миллиона элементов.

К таким проблемам относятся:

– дефекты подложки. Чем больше площадь пластины, тем больше вероятность того, что дефект кристаллической структуры приведет к выходу из строя какого-либо элемента интегральной микросхемы. Проблема решается путем совершенствования процессов изготовления полупроводниковых подложек.

– уменьшение размеров элементов ИС. Размеры определяются способом литографии. Разрешающая способность фотолитографии ограничена длиной волны оптического пучка (около 0,5 мкм). Современная субмикронная литография использует излучения со значительно меньшей длиной волны (электронные, ионные и рентгеновские пучки), позволяющие получить размер элементов до 0,1 мкм.

– теплоотвод. Уменьшение размеров элементов и расстояния между ними ведет к увеличению удельной мощности, рассеиваемой единицей поверхности подложки (до 5 Вт/см²). Проблема решается применением микрорежимов работы логических элементов.

– межсоединения. Огромное количество элементов должно быть соединено между собой таким образом, чтобы обеспечить выполнение определенных функциональных преобразований сигналов. Это достигается многоуровневой разводкой. На первом уровне формируют простые логические элементы, на втором уровне формируют отдельные узлы (триггеры, сумматоры), на третьем уровне формируют блоки (регистры, дешифраторы и т.д.).

Одним из способов повышения интеграции является многомерная интеграция. В трехмерных структурах элементы формируют в разных слоях, чередующихся в вертикальном направлении. Примером являются вертикальные и комплиментарные транзисторы.

Повышение степени интеграции резко сужает сферу применения БИС, так они становятся специализированными и изготавливаются малыми партиями. Сужение сферы применения конкретного типа микросхем приводит к необходимости разработки большей номенклатуры БИС. Сокращение номенклатуры БИС возможно путем использования базовых матричных кристаллов, представляющих собой полупроводниковый кристалл, в котором в определенном порядке размещены на постоянных местах нескоммутированные активные и пассивные элементы (транзисторы, диоды, резисторы). Определенное число активных и пассивных элементов сгруппировано в регулярные топологические ячейки, образуя матрицу одинаковых повторяющихся ячеек. В одной топологической ячейке последующим соединением элементов можно создать несколько логических схем запоминающих элементов. Их перечень образует некоторый функциональный набор – библиотеку элементов. Таким образом, базовый матричный кристалл представляет собой единую основу для создания широкого набора функциональных схем, все разнообразие которых определяется межсоединениями, которые формируются на последующих этапах технологического процесса. Иначе говоря, комплект фотошаблонов для изготовления базовых матричных кристаллов является постоянным, а фотошаблоны для формирования конкретных БИС – переменными.

Таким образом, при производстве базовых матричных кристаллов реализуется идея, высказанная Г. Леуром еще в восьмидесятые годы XX века и заключающаяся в создании «кремниевых мастерских». В соответствии с этой идеей проектирование осуществляет потребитель, а изготовление БИС происходит в «кремниевой мастерской». Такой подход позволяет снизить стоимость производства, создавать функциональные схемы их типовых ячеек, решить проблему оптимизации числа внешних выводов схемы, использовать ранее разработанные и многократно используемые схематические решения.

4.2.4. Приборы на основе транспортных процессов в слоистых наноструктурах

В последнее десятилетие двадцатого века получило быстрое развитие новое направление в электронике, связанное с разработкой оригинальных способов управления электронным потоком, значительно

отличающихся от традиционных принципов управления в обычных электронных приборах – диодах, транзисторах, полупроводниковых лазерах и т.д. Наиболее заметные успехи в этом направлении были достигнуты при использовании спин-поляризованных электронов, что позволило обозначить это направление электроники как спиновая электроника, или, кратко, спинтроника (*spintronics*). Одна из главных задач спинтроники состоит в создании управляемого по состоянию спина электронного потока [4].

В первое время основное внимание было обращено на многослойную систему, состоящую из тонкопленочных слоев ферромагнитных материалов (Fe или Co), разделенных немагнитным проводящим металлом (Cu или Cr). Действие такого контакта основано на сильном магниторезистивном эффекте, реализуемом за счет транспорта спин-поляризованных электронов. Поскольку плотность состояний для немагнитного металла равна для спинов с различной ориентацией, спиновая поляризация отсутствует (рис. 4.2.4.1). И в то же время в ферромагнитных металлах плотность состояний для спинов «вверх» и «вниз» различается. Поскольку энергия системы понижается, большее число состояний заполнено спинами «вниз».

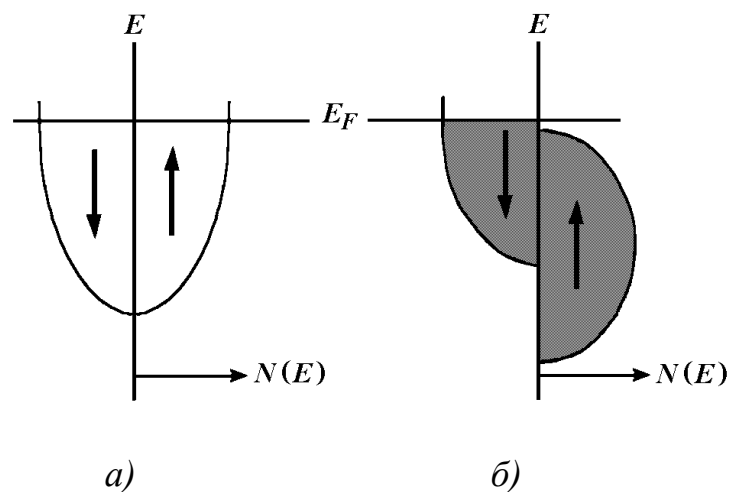


Рис. 4.2.4.1. Схематическое представление плотности состояний $N(E)$ для нормального (а) и ферромагнитного (б) металлов; E_F – энергия Ферми

При приложении разности потенциалов к слоистой системе (рис. 4.2.4.2) электроны с поляризованными «вниз» спинами будут перемещаться от ферромагнитного металла к нормальному металлу (рис. 4.2.4.2, а) и далее ко второму ферромагнетику.

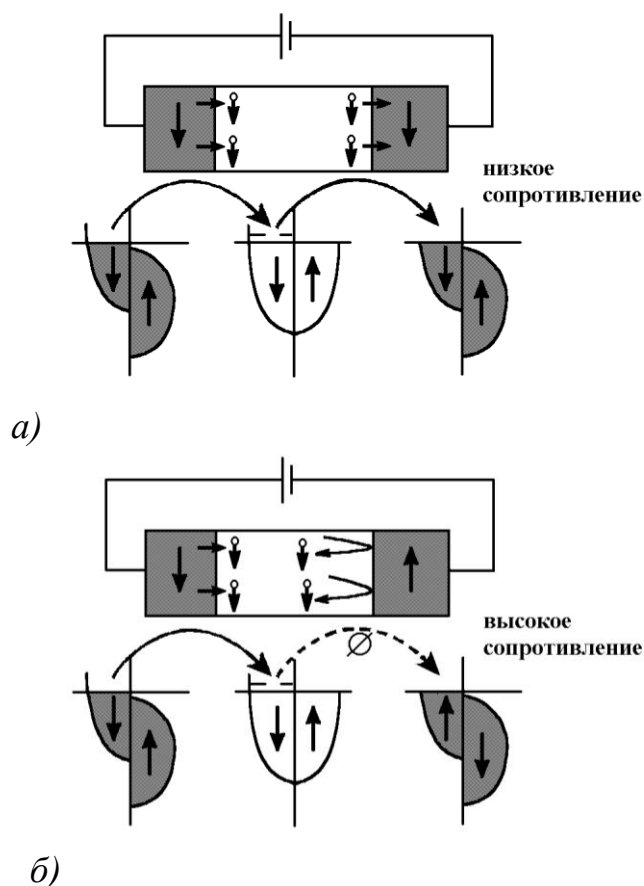


Рис. 4.2.4.2. Фильтр для спин-поляризованных электронов

Цепь будет обладать малым сопротивлением, если микроскопические ферромагнитные моменты будут параллельны друг другу. Если же намагниченности обоих магнитных слоев антипараллельны (рис. 4.2.4.2, б), то сопротивление будет резко возрастать. Электроны, легко перемещающиеся из первой магнитной области в немагнитную область, далее не проникают во вторую магнитную область, поскольку для них нет соответствующих состояний. Практически изменение направления намагниченности можно создавать магнитным полем. Такие устройства получили название «спиновый клапан» (*spin valve*) или «спиновый фильтр» (*spin filter*).

Распространение поляризованных электронов возможно между двумя ферромагнитными пленками, разделенными диэлектрической пленкой, за счет туннельного эффекта. Так же, как и в предыдущем случае, туннелирование электронов в приложенном электрическом поле возникает только при параллельной ориентации суммарных магнитных моментов ферромагнитных пленок. По-видимому, наибольшим эффектом при создании магнитных туннельных переходов будут обладать пленки манганитов, находящихся в ферромагнитном состоянии, а в качестве

диэлектрического слоя – диэлектрическая пленка SrTiO_3 . главным преимуществом манганитов по отношению к другим ферромагнетикам является их высокая поляризация спинов, которая может достигать почти 100 % на уровне Ферми.

Таким образом, сверхрешетка, состоящая из трехслойных компонентов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и насчитывающая определенное количество слоев, обладает значительным сопротивлением, управляемым магнитным полем до 200 эрстед.

При этих экспериментах была установлена значительная зависимость магнетосопротивления не только от концентрации стронция и температуры, что является обычным для манганитов, но также и от суммарной толщины слоев манганита в сверхрешетке. Последнее обстоятельство позволяет подбирать оптимальные условия для создания спиновых фильтров путем варьирования количества слоев в сверхрешетке.

На следующем этапе развития спинтроники получили распространение методы инъекции спин-поляризованных электронов в немагнитные полупроводники. Наиболее перспективным является использование ферромагнитного проводника в качестве источника спин-поляризованных электронов, поскольку в магнетиках, как уже отмечалось выше, различна плотность состояний для спинов, направленных «вверх» и «вниз» по полю. В свою очередь, управление спин-поляризованным потоком электронов наиболее эффективно осуществлять в полупроводнике, куда из ферромагнетика инжектируются поляризованные электроны. Управление плотностью тока поляризованных электронов также можно осуществлять с помощью магнитного поля. Такая относительно легко осуществимая конструкция, объединяющая в единое целое магнитные и полупроводниковые слои, могла бы найти широкое применение совместно с другими полупроводниковыми элементами.

Эффективность подобных конструкций определяется степенью поляризации электронов и возможностями инъекции электронов в полупроводник. Количество инжектированных электронов будет зависеть от различия проводимостей ферромагнитного металла и полупроводника, длиной свободного пробега для поляризованных электронов и спиновым состоянием электронов в полупроводнике. Учитывая, что ферромагнитные металлы обладают большой проводимостью и относительно малой длиной волны, в первых экспериментах подобного типа с использованием контакта «ферромагнитный металл-полупроводник» поляризация электронного тока составляла не более одного процента. Для увеличения степени инъекции поляризованных

электронов было предложено использовать более эффективные контакты. Так, определенными преимуществами могут обладать полуметаллические ферромагнетики, у которых при $T = 0$ на уровне Ферми имеются электроны только с одним направлением спина.

С другой стороны, эффективность транспорта спин-поляризованных электронов между двумя ферромагнетиками можно повысить за счет использования доменной структуры ферромагнетика. Путем регулирования периода доменной структуры за счет движения доменных границ в магнитном поле можно изменять поток электронов; в свою очередь, ток влияет на магнитное состояние магнетика за счет инжекции спинов в этот слой и s - d -обмена.

Наиболее успешная экспериментальная реализация спиновой поляризации была осуществлена в разбавленном магнитном полупроводнике $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$, в котором наблюдается гигантское расщепление спиновых подзон в магнитном поле. При контакте этого магнитного полупроводника с немагнитным полупроводником (GaAs) была достигнута почти стопроцентная поляризация тока, втекающего из магнетика в немагнетик. Несмотря на ранний возраст исследований по спинтронике, уже последовало несколько предложений по реализации регулируемого транспорта спин-поляризованных электронов в спиновом транзисторе.

Не менее важным для практических применений является недавно обнаруженный сильный магнитоэлектрический эффект в слоистых структурах: никелевом феррите – титанате-цирконате свинца (PZT) и $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO)-PZT. Особенность данных результатов состоит в том, что уже с самого начала обнаружения в 1961 г. Магнитоэлектрических взаимодействий, т.е. возникновения в диэлектрическом кристалле намагниченности, индуцированной магнитным полем, вносились предложения о практических применениях этого эффекта (магнитная память, затворы, фазовращатели, оптические переключатели). Однако до конца двадцатого века ни одно из подобных устройств не получило практической реализации вследствие малости магнитоэлектрического эффекта в реальных однородных монокристаллах. Для сравнения, в одном из самых перспективных ранее материалов Cr_2O_3 величина магнитоэлектрического эффекта не превышала $20 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$. Использование многослойных систем «никелевый феррит-PZT» позволило увеличить этот коэффициент до $1500 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$ и в слоистой структуре «LSMO-PZT» до $60 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$. Основой использования структур «магнетик-пьезоэлектрик» является возникновение механической деформации в магнетике, обладающем сильной магнитострикцией, под действием приложенного магнитного

поля. Далее эта деформация создает на поверхности пьезоэлектрика электрическое поле. Особенность подобных слоистых структур состоит в возможности генерации переменных электрических полей вплоть до микроволновых частот.

4.2.5. Развитие энергетической электроники

Прогресс большинства областей современной техники неразрывно связан с успехами энергетической или силовой электроники. Ее значимость определяется все возрастающей потребностью в эффективных преобразователях и регуляторах электрической энергии. Свойства, характеристики и параметры силовых схем зависят, в свою очередь, от применяемых полупроводниковых приборов [5]. Высокое качество полупроводниковых переключателей, их уникальные характеристики открывают долгосрочные перспективы совершенствования электронных устройств. С другой стороны, процесс полупроводникового производства является отражением передовых научно-технических достижений в области физики, электроники, автоматики, машиностроения. Получается некий циклический процесс, каждый виток которого является этапом непрерывного совершенствования и взаимовлияния.

Энергетическая электроника в первую очередь предназначена для преобразования мощности. Поэтому полупроводниковые приборы представляют здесь интерес с точки зрения ключевого режима работы. Роль полупроводникового ключа заключается в коммутации различных частей схемы. С точки зрения разработчика силовой схемы ключ должен обладать идеальными свойствами. Он должен мгновенно, при нулевой мощности управления, переключать бесконечно большие токи и блокировать бесконечно большие напряжения, иметь нулевое остаточное напряжение и токи утечки. Однако это достижимо только в виртуальных задачах, например, при моделировании электронных схем на ЭВМ. Практические ключи могут лишь в той или иной степени приближаться к «идеальным».

В развитии силовой электроники для энергетических отраслей можно выделить несколько исторических этапов разработки полупроводниковых приборов, которые являются основой силовых ключей:

1. 30–40-е годы. Разработка первых полупроводниковых неуправляемых ключей на базе $p-n$ переходов (полупроводниковых диодов, пришедших на смену вакуумным лампам и газоразрядным приборам – газотроны, игнитроны).

2. Конец 40-х – конец 50-х годов. Разработка основных типов управляемых полупроводниковых ключей (биполярных и униполярных транзисторов и обыкновенных однооперационных тиристоров), построенных на базе известных теорий твердотельной электроники. Повышение мощности приборов достигается в этот период, как правило, за счет увеличения физических размеров структуры. Для тиристорных ключей подобный подход обеспечивает увеличение коммутируемых токов до 100 А и напряжений до 1000 В. Для транзисторов по-прежнему остается актуальной задача разработки прибора на большие токи с хорошими динамическими показателями.

Напомним, что тиристор представляет собой трехэлектродный полупроводниковый прибор с четырехслойной структурой, образующей три электронно-дырочных перехода. Взаимодействие между переходами приводит к тому, что прибор может находиться в одном из двух устойчивых состояний: выключенном – с высоким сопротивлением и включенном – с низким сопротивлением. Переключение осуществляется с помощью специального электрода.

3. Конец 50-х – конец 60-х годов. Разработка первых полупроводниковых ключей на базе вертикальных и многоканальных структур. Появление планарной и эпитаксиальной технологий, а также совершенствование методов диффузии ионов в полупроводниковые структуры. Разрабатываются промышленные образцы мощных биполярных и полевых транзисторных ключей, способных рассеивать мощность в несколько десятков ватт. Практическое применение первых мощных транзисторов позволило выявить сильные и слабые стороны биполярных и униполярных полевых приборов и сформулировать задачу создания более совершенной комбинированной структуры.

4. 70-е годы. Разработка составных транзисторных и тиристорных ключей на дискретных элементах, сочетающих преимущества биполярных и полевых приборов. Этот период можно характеризовать как схемотехнический этап в преддверии нового технологического скачка.

5. Конец 70-х – 80-е годы. Применение усовершенствованных методов интегральной электроники в технологии силовых полупроводниковых ключей. Разработка мощных гибридных модулей. Создание первых поколений совмещенных биполярно–полевых монокристаллических структур. В этот отрезок времени удается повысить мощность, переключаемую приборами, более чем в 100 раз. Для транзисторных ключей уровень коммутируемых токов и напряжений составляет сотни ампер и тысячи вольт. Тиристорные ключи становятся полностью управляемыми и захватывают мегаваттный диапазон мощностей.

6. 90-е годы. Совершенствование технологии полупроводниковых ключей в заданном диапазоне мощностей и предельных напряжений. Этот период характеризуется улучшением качественных показателей ключевых приборов по быстродействию и остаточным напряжениям.

7. Конец 90-х годов. Разработка новых поколений силовых ключей с применением субмикронных технологий. Внедрение управляющих структур с изолированным затвором в структуры мощных тиристорных ключей. Широкое применение «разумных» или «интеллектуальных» приборов.

К началу XXI века можно выделить следующие группы силовых полупроводниковых ключей, отличающихся по рабочему напряжению, коммутируемому току и предельной частоте.

К низковольтному интервалу (до одного киловольта) относятся полевые транзисторы типа MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor – полевой транзистор со структурой метал-диэлектрик-полупроводник), рассчитанные на токи до десятков ампер и частоты до одного мегагерца; биполярные транзисторы типа SIT (static induction transistor – статический индукционный транзистор), позволяющие прерывать токи до сотен ампер.

На классе напряжений 600 В–2000 В была разработана серия транзисторных ключей типа IGBT (isolated gate bipolar transistor – биполярный транзистор с полевым управлением изолированным затвором), рассчитанных на токи до 1,2 кА в диапазоне частот 20–100 кГц.

В конце 90-х годов появились разработки транзисторов подобного типа на более высокие напряжения (2,5–3,3 кВ) типа HVIGBT (high voltage IGBT – высоковольтный транзистор IGBT); тиристоров типа MCT (moscontrolled thyristor – тиристор с управляемой МДП структурой) и SITh (static induction thyristor – статический индукционный тиристор). Все приборы данного класса как транзисторы, так и тиристоры рассчитаны на переключение токов до двух кА.

Для сверхбольших напряжений и токов (5–10 кВ и 3–5 кА) были созданы двухоперационные тиристоры типа GTO (gate turn – off thyristor – запираемый тиристор) и однооперационные тиристоры типа SCR (silicon controlled rectifier – кремниевый управляемый вентиль), имеющие мощностные параметры 8 кВ и 3,6 кА для линий передачи постоянного тока и 12 кВ и 1,5 кА для статических переключателей переменного тока. Управление подобными приборами осуществляется импульсом света по специальному оптоволоконному кабелю.

Основной тенденцией развития силовых ключей является объединение свойств полевого управления и биполярной проводимости в комбинированных структурах транзисторов типа IGBT, SIT и тиристоров типа MCTaSiTh.

Одной из основных тенденций развития современных силовых ключей, основанной на достижениях монокристаллической и гибридной технологий, является объединение в едином корпусе прибора функций переключателя, его управления и защиты. Данные приборы, получившие название «разумные» (smart) или «интеллектуальные» (intelligent), позволяют избавиться от громоздких и неэкономичных дополнительных цепей защиты. Среди уже достаточно широкого перечня подобных приборов можно выделить следующие основные группы:

1. Силовые ключи с одной или несколькими встроенными системами защиты. Для управления данными приборами требуется применение внешнего драйвера. Эти ключи, называемые также самозащищенными, обеспечивают защиту от перенапряжений, токовых перегрузок и температурных воздействий.

2. Силовые ключи с интегрированными функциями защиты и управления (Power Integrated Circuits). Данные приборы получили название силовых интегральных схем *PIC* и, как правило, используются в ключевых источниках электропитания или схемах управления электродвигателями на мощности до единиц киловатт.

3. Силовые интеллектуальные модули IPM (Intelligent Power Modules). Данные схемы строятся на базе IGBT-ключей для применения в преобразователях на десятки или сотни киловатт мощности нагрузки.

Дальнейшее совершенствование интеллектуальных силовых модулей связано не только с созданием более эффективных транзисторных и тиристорных ключей, но и с более совершенной системой управления и защиты. В этих системах постепенно начинают внедряться компьютерные системы управления с использованием интегральных микросхем с ультрабольшой (10^7 и более) транзисторов на одном кристалле. Несомненно, что в ближайшие годы возможен переход к следующему поколению интегральных схем на наноразмерных транзисторах, что значительно расширит возможности управления и защиты силовых модулей. Реальность этого вывода основана на динамике развития электроники с момента создания первого транзистора в 1947 году; затем уже в 1955 году – изготовление первого компьютера на транзисторах. За разработкой первой интегральной схемы в 1959 году последовало создание первого мини-компьютера в 1965 году

и сборка первого микропроцессора в 1971 году. Если первые микросхемы содержали всего 10^2 транзисторов на кристаллах размером 0,5 x 0,25 мм, то в наши дни современные транзисторы имеют размеры значительно меньше 100 нм и прогресс в этом направлении несомненен.

4.2.6. Нерешенные проблемы нанoeлектроники

Современная микроэлектроника основана на крупномасштабном производстве большинства микросхем, тем самым снижая стоимость электронных приборов и устройств. При переходе к нанoeлектронике в этом плане уже возникли две проблемы, решение которых будет ключевым моментом в широком применении электронных приборов с наноразмерными элементами. Первая из проблем состоит в разработке новых технологических процессов для массового производства наноразмерных изделий, поскольку все разработки новых квантовых транзисторов наноразмеров, новых сред для записи информации носят экспериментальный характер и далеки от реального внедрения в массовое производство.

Вторая проблема состоит в осуществлении ввода и вывода информации в квантовых наноструктурных приборах. При реальных размерах отдельных элементов даже в десятки нанометров возникают трудности с токоведущими элементами, поскольку они могут потерять свойства нормальных полупроводников, да и создание контактов превращается в очень сложную технологическую задачу. Еще большие сложности возникают при создании одноионных или кластеров ионов на поверхности полупроводниковой основы или внутри нанотрубок с помощью атомного силового микроскопа. Здесь пока не видно способов перехода на современные технологии.

Однако уже намечаются возможные переходы к промышленной нанотехнологии. В первую очередь это относится к оптическим методам записи и считывания информации на магнитных или сегнетоэлектрических материалах. Как выше уже отмечалось, сейчас уже возможно создание кристаллов-доменов на поверхности с размерами 20–50 нм. Однако запись и считывание информации в цифровом виде с помощью даже ультрафиолетового лазера практически невозможно вследствие большого диаметра сфокусированного оптического пучка. Выход был найден в использовании излучения ближнего поля, описанного выше. Действие лазерного пятна сверхмалых размеров на материал наноструктурированной поверхности приводит к локальному изменению либо

направления намагниченности для магнетиков, либо к изменениям показателя преломления для сегнетоэлектриков или каких-либо других физико-химических параметров. Использование эффекта ближнего поля позволит уменьшить длину волны лазерного источника в 10 раз и тем самым создавать локальные изменения отмеченных выше параметров поверхности среды в размерах одного домена. Считывание записанной информации также можно выполнять путем облучения поверхности оптическими волнами, длина которых соответствует излучению ближнего поля, которые после обычного процесса дифракции будут собираться линзами, а далее регистрироваться фотодетекторами. Практически процесс считывания совпадает с описанным ранее сканированием поверхности оптическими микроскопами ближнего поля. Однако излучение ближнего поля, поступающее через входное отверстие заостренного конца оптоволокна (диаметром 10–20 нм), обычно имеет ничтожную интенсивность и его крайне сложно зарегистрировать. Вследствие этого почти все проблемы повышения скорости записи и считывания информации в устройствах такого типа сводятся к технологическим задачам создания сверхтонких оптических волокон со сверхмалыми отверстиями и создания устройств, усиливающих сверхмалые оптические пучки. При решении всех имеющихся проблем возможны запись и считывание информации в цифровом варианте с плотностью до одного терабита на квадратный дюйм.

При создании СБИС и УБИС также существуют пока не полностью решенные проблемы. Так в УБИС большую негативную роль играет взаимодействие ее элементов. В БИС с невысокой степенью интеграции каждый отдельный транзистор ведет себя одинаково как в «изолированном» состоянии, так и в составе интегральной структуры. В УБИС с субмикронными размерами изоляция одного транзистора от другого труднодостижима. Возможные механизмы взаимодействия транзисторов друг с другом многочисленны и включают в себя такие эффекты, как емкостная связь, туннелирование и перетекание зарядов.

4.3. МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ – ОСНОВА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ОПТО- И АКУСТОЭЛЕКТРОНИКИ

А.В. ГОЛЕНИЩЕВ-КУТУЗОВ, В.А. ГОЛЕНИЩЕВ-КУТУЗОВ,
Р.И. КАЛИМУЛЛИН

4.3.1. Физические основы фотонных, фононных, магнонных кристаллов

В последние два десятилетия понятие «нанoeлектронные технологии» помимо нанотранзисторов и других подобных приборов было распространено и на ряд устройств функциональной электроники. В первую очередь это касается создания нового класса приборов оптоэлектроники и акустоэлектроники, основанных на структурах полупроводников, сегнетоэлектриков, диэлектриков, магнетиков со сформированными периодически чередующимися слоями, отличающимися друг от друга значениями или знаками электрических, упругих, диэлектрических, пьезоэлектрических и ряда других физических параметров. При этом размеры подобных периодических структур варьируются в пределах от нескольких мм до сотен и даже до десятков нанометров. Примером тому являются полупроводниковые сверхрешетки, которые состоят из периодического набора квантовых ям, проволок или точек, разделенных барьерными слоями с туннельным типом проводимости [2].

В зависимости от области применения подобных материалов со сформированными периодическими структурами они получили названия фотонных, фононных и магнонных кристаллов [8–10]. В первом из них используется распространение электромагнитных волн оптического диапазона, во втором – акустические волны, а в третьем – спиновые волны в магнетиках. Отличительной особенностью перечисленных кристаллов является конструктивное отражение распространяющихся волн от границ слоев, что позволяет создавать резонансные структуры в широком диапазоне частот и длин волн. Это же свойство позволяет в зависимости от числа слоев создавать практически полное прохождение волн, или наоборот, полное отражение волн от периодической структуры.

Условия распространения оптических или акустических волн определяются параметрами периодической доменной структуры (ПДС). Частотные интервалы пропускания или отражения электромагнитных или других волн определяются кратностью периода структуры длине

соответствующей волны. В простейшем случае для одномерных структур максимальное пропускание волны соответствует условию:

$$k_m L = (2m + 1)\pi/2 \quad (4.3.1.1)$$

и максимальное отражение

$$k_m L = m\pi, \quad m = 1, 2, 3 \quad (4.3.1.2)$$

где k – волновое число ($k = 2\pi/\lambda$), $L = nd$, n – число доменов с периодом d ; m – номер мода колебаний.

Таким образом, все ПДС обладают зонами пропускания и не пропускания (щели) в фотонном, фононном или магнонном спектрах колебаний.

В двух- и трехмерных ПДС будут возникать более сложные и разнообразные спектральные особенности, что в принципе позволяет управлять параметрами распространяющихся волн с помощью приложения соответствующих статических электрических или магнитных полей.

В современной опто- и акустоэлектронике наибольшее применение нашли оксидные сегнетоэлектрики типа LiNbO_3 и LiTaO_3 как беспримесные, так и содержащие примесные ионы железа, хрома и марганца [12–13]. В подобных кристаллах создаются структуры сегнетоэлектрических доменов, отличающиеся друг от друга знаками элементов нелинейных оптических, электрооптических и пьезоэлектрических тензоров. Приложение внешнего переменного электромагнитного поля создает таким образом одновременное возбуждение доменных границ, что приводит к генерации когерентных акустических колебаний на частотах $f = nV/d$, где V – скорость распространения акустической волны, d – период доменной структуры, образованная двумя доменами, $n = 1, 2, 3, \dots$ – номер моды. Распространение оптического когерентного и монохроматического пучка приводит фазовому сдвигу волны и в определенных условиях к генерации второй и более высоких гармоник [11].

Начиная с 90-х годов XX века было разработано несколько более эффективных по сравнению с традиционным ростовым способом [14], новых методов формирования ПДС с заданными размерами от сотен микрометров до десятком нанометров [15]. К наиболее известным и успешно используемым можно отнести воздействие сильных электрических импульсов для локальной переполяризации отдельных полос сегнетоэлектриков [16], термоакустическую переполяризацию

акустической волны [17]. Однако в наши дни наиболее применяемым стал способ формирования ИДС при одновременном приложении к сегнетоэлектрику лазерного пучка, с пространственно модулированным распределением интенсивности и однородного статического электрического поля [12, 13].

Наряду с периодическими доменными структурами, в которых соседние домены имеют одинаковые величины градиентов полей, но отличаются их знаками, существуют и периодические сегнетоэлектрические структуры, отличающиеся величинами диэлектрических или пьезоэлектрических модулей (голографические решетки). Голографические решетки, наведенные в оксидных сегнетоэлектриках за счет интерференции двух когерентных лазерных пучков с одной длиной волны, обладают периодическим изменением показателей преломления $n(z)$:

$$h(z) = n(0)[1 + m \cos kz], \quad (4.3.1.3)$$

где $n(0)$ – показатель преломления вне области голографической (фоторефрактивной) решетки. Причем период голографической решетки d определяется углом φ пересечения интерферирующих лазерных пучков:

$$D = \lambda/2n \sin \varphi, \quad (4.3.1.4)$$

где λ – длина волны лазерного излучения. С использованием современных лазеров ультрафиолетового диапазона, период решеток регулируется от микрометров до десятков нанометров. Фотоиндуцированные голографические решетки сохраняют свои характеристики в течении многих лет в отсутствие воздействия внешних факторов. Экспериментально было обнаружено отражение и преломление оптических и акустических пучков на голографической решетке. Таким образом, голографические решетки можно считать аналогом одномерных фотонных или фононных кристаллов.

4.3.2. Область применения голографических решеток и периодических доменных структур (ПДС) в оптоэлектронике и акустоэлектронике

В настоящее время в оптоэлектронике используют как голографические решетки, так и ПДС. Первые из них нашли широкое применение в качестве сверхузкополостных оптических фильтров в системах телекоммуникаций, основанных на принципах спектрального

мультиплексирования. Особенно привлекательными являются электрически управляемые фильтры в интегрально-оптическом исполнении и представляющие собой отражательную брэгговского типа решетку, сформированную в фоторефрактивном волноводе из ниобата лития. Период сформированных решеток в этом случае может подстраиваться к частоте информационных сигналов в линиях опто-волоконной связи для сведения сигналов с различными частотами в волоконный световод и соответственно их разнесения в приемном устройстве (мультиплексирование и демультиплексирование). С этой целью используется принцип одновременной записи большого числа (по количеству информационных каналов) голографических решеток с различными периодами и волновыми векторами. Более того, набор решеток, сформированной в одном кристалле, позволяет также выполнять функции спектральной поляризации и пространственной селекции информационных сигналов. Дифракционная эффективность подобных брэгговских решеток достигает 90 % со средней шириной резонансных пиков порядка 0,10–0,12 нм, что вполне приемлемой для фильтрации информационных сигналов с длиной волны 1,5 мкм. Однако наибольшее применение в оптоэлектронике получило лазерное индуцирование ПДС. Во-первых, их широкое использование основано на тех же оксидных сегнетоэлектриках как ниобат и танталат лития, разнообразные физические свойства которых были хорошо изучены еще во второй половине XX века. Во-вторых, ПДС более устойчивы к воздействию электрических и магнитных полей, изменению температуры и давления. Применение ПДС основано на их высоких добротностях и больших оптических нелинейностях, что позволяет их использование в перестраиваемых оптических фильтрах [18]. Это обстоятельство также позволило создать семейство лазеров с плавной перестройкой частоты и приемников оптического излучения [7, 19, 20]. Высокие значения нелинейных оптических коэффициентов для ПДС позволило реализовать ряд качественных новых вариантов преобразования частоты лазерного излучения и, в частности, одновременной генерации нескольких оптических гармоник и параметрического усиления мощности лазерного излучения [19]. Поскольку красный и синий – два основных цвета из трех основных цветов, то их одновременная генерация имеет существенные значения в современной технологии цветного телевидения. Для достижения указанной цели был использован метод двойной параметрической генерации на двух ПДС с различными периодами. Лазерный пучок накачки на длине волны 532 нм проходил последовательно через две ПДС. При этом на первый ПДС с периодом

$d = 12$ мкм параметрически за счет вспомогательного источника $\lambda = 3392$ нм генерировался сигнал красного света ($\lambda = 631$ нм), а на второй ПДС параметрически генерировался голубой свет ($\lambda = 460$ нм).

Другим классом нанoeлектронных технологий является применение наноструктурированных полупроводниковых, диэлектрических и органических материалов при создании активных слоев в твердотельной фотоэлектронике и фотоэнергетике. Совместное использование гетероструктурных фотопреобразователей и концентраторов солнечной энергии на основе преобразования энергии в наноструктурах со сверхрешетками и квантовыми точками позволяет уже в наши дни поднять КПД до 45 % [20].

Распространение акустических волн через голографические решетки и ПДС в электроупорядоченных веществах отличается от распространения оптических волн по ряду характеристик. Во-первых, акустические волны непосредственно взаимодействуют с периодическими структурами, поскольку упругие и пьезоэлектрические коэффициенты доменов с антипараллельной ориентацией или слоев в решетках будут отличаться знаками. Во-вторых, если при распространении оптических волн, как правило, выполняется условие $\lambda_{\text{опт}} \leq d$ (d – период решетки или доменная структура), то для акустических волн, наоборот, в большинстве случаев справедливо условие $\lambda_{\text{ак}} \geq d$. Однако в наши дни это условие нарушается при использовании гиперзвуковых частот в диапазоне порядка 10 ГГц и выше, когда длина $\lambda_{\text{ак}}$ приближается к наноразмерам.

Также как и в случае использования фотонных кристаллов, основное использование фононных кристаллов и голографических решеток касается двух областей: генерации акустических колебаний в поле электрической волны [16, 21] и узкочастотной фильтрации информационных акустических сигналов [22–25]. Нами в обоих случаях для формирования голографической решетки [22, 23] и ПДС [24, 25] использовались кристаллы ниобата лития, подвергавшиеся облучению поверхностей лазерным пучком с интерференционной структурой (рис. 3.1.).

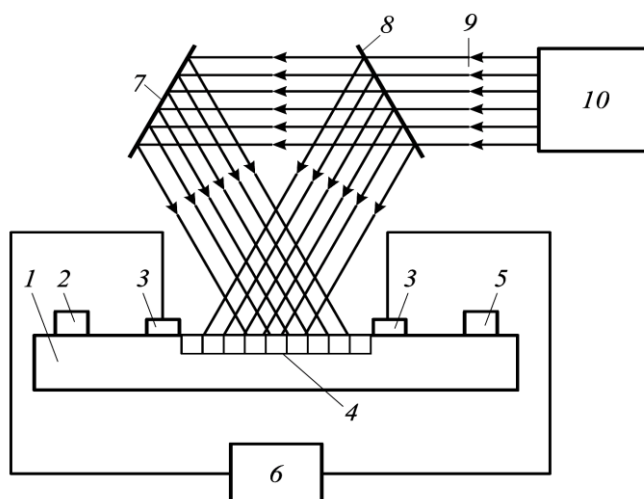


Рис. 4.3.2.1. Перестраиваемый акустический резонатор: 1 – звукопровод; 2 – входной широкополосный преобразователь; 3 – электроды для приложения электрического поля; 4 – индуцированная периодическая доменная структура; 5 – выходной широкополосный преобразователь; 6 – источник статического электрического поля; 7 – непрозрачное зеркало; 8 – полупрозрачное зеркало; 9 – оптический пучок; 10 – лазер

Период формирования обеих структур определялся углом между интерферирующим лазерными пучками и мог варьировать в пределах от 0,2 до 100 мкм и таким образом перекрывал диапазон частот поверхностных акустических волн от десятков МГц до гигагерц. Перестройка резонансной частоты в небольших пределах ($\sim 0,5\%$) осуществлялась приложением электрического поля с напряженностью до 10^6 В/см. Разработанные фильтры могут найти применение в устройствах акустоэлектроники в качестве узкополосных отражающих фильтров с добротностью порядка $(3,5-4,0) \cdot 10^4$.

В большинстве работ обычно рассматривается только распространение одного типа волн: оптические, либо акустические волны. Это обстоятельство связано в основном с различием как частотных интервалов, так и длин волн различной природы. Однако с переходом в приборах акустоэлектроники к использованию акустических волн в гигагерцовый диапазон, где длины волн имеет порядок 0,3–5 мкм, т.е. совпадающих с длинами волн лазеров, возникла объективная реальность для теоретического и экспериментального изучения возможностей применения фотон-фононных кристаллов в различных приборах и устройствах [26]. Уверенность в получении положительных результатов подтверждается успехами в создании нескольких способов формирования периодических доменных структур с наноразмерными доменами и первыми успешными экспериментами.

Современное развитие нанoeлектроники позволяет прогнозировать дальнейшее использование наноразмерных электронных приборов в следующих направлениях:

– повышение плотности транзисторов в интегральных микросхемах до $10^7 - 10^8$ на одном кристалле;

– создание новых устройств записи и хранения информации с использованием наноразмерных элементов, содержащих всего несколько атомов и молекул;

– создание нового поколения коммуникационных лазеров и приемников на основе квантовых точек с переходом длины волны излучения от 1,5 мкм до 1,3 мкм, что резко повысит количество информационных каналов;

– создание пятого поколения компьютеров с возрастанием быстродействия и памяти, в том числе нейрокомпьютеров.

Трудно предсказать все возможности будущих поколений электроники, но одно несомненно – электроника в наши дни находится в стадии интенсивного развития и сферы ее влияния распространяются все шире на другие отрасли человеческого знания и практического применения: разработка способов одновременного использования как фотонных, так и фононных кристаллов в приборах и устройствах для генерации, детектирования, возможного преобразования оптических и акустических пучков в одном кристалле. Это станет возможным благодаря переходу на наноразмерные голографические решетки и периодические доменные структуры.

Литература

1. Голенищев-Кутузов В.А. История развития электроники: учебное пособие / В.А. Голенищев-Кутузов. – Казань: КГЭУ, 2010. – 64 с.

2. Щука А.А. Нанoeлектроника: учебное пособие / А.А. Щука. – М.: Физматкнига, 2007. – 540 с.

3. Голенищев-Кутузов А.В. Основы нанoeлектроники, методы и приборы диагностики наноструктур: учебное пособие / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, В.Ф. Тарасов. – Казань: КГЭУ, 2008. – 75 с.

4. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника: учебное пособие / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, Е.А. Уткина. – М.: Бинон, 2009. – 233 с.

5. Голенищев-Кутузов В.А. Электроника в электроэнергетике: учебное пособие / В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Голенищев-Кутузов. – Казань: КГЭУ, 2012. – 72 с.

6. Тарасов И.С. Мощные полупроводниковые лазеры на основе гетероструктур разделенного ограничения: обзор / И.С. Тарасов // Квантовая электроника: – 2010. – Т. 40. – № 8. – С. 661–681.

7. Коржиманов А.В. Горизонты тераваттных лазерных комплексов: обзор / А.В. Коржиманов, А.А. Гоносков, Е.А. Хазанов, А.М. Сергеев // Успехи физических наук.– 2011. – Т.181. – № 1. – С. 9–32.

8. Голенищев-Кутузов А.В. Фотонные и фоннные кристаллы. Формирование и применение в опто- и акустоэлектронике. Монография. / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. – М.: Физматлит, 2010. – 158 с.

9. Joannopoulos J.D. Photonic Grystals: монография – J.D. Joannopoulos – Princeton: Princeton University Press, 1995. – 281 p.

10. Голенищев-Кутузов А.В. Индуцированные домены и периодические доменные структуры в электро- и магнитоупорядоченных веществах: обзор / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин. – М.: Успехи физических наук, 2000. –Т. 170. – С. 697–712.

11. Mizuuchi K. Harmonic blue light generation in bulk periodically poled LiTaO₃ / K. Mizuuchi, K. Yamamoto. // Appl. Phys Lett. – 1995. – V. 66. – P. 2943–2945.

12. Wang W. Light – induced domain reversal in doped lithium niobate crystals: / W. Wang, Y. Kong, H. Lio et al // Journal Appl. Phys. –2009. – V. 105. – P. 043105–9.

13. Голенищев-Кутузов В.А. Антифазные доменные структуры в оксидных сегнетоэлектриках: физические свойства и применение / В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.Е. Усачев // Известия РАН. – 2010. – Т. 74. – С. 624–626.

14. Aleksandrovski A.L. Periodic domain structures for nonlinear optics / A.L. Aleksandrovski // Laser Physics. –1996. – V. 6. – P. 1003–1012.

15. Shur V.Ya. Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy / V.Ya. Shur, P.S. Zelenowskiy, M.S. Nebogaticovetal // J. Appl. Phys. – 2011. – V.110. – P. 052–13.

16. Ostrovskii I.V. Multidomain ultrasonic transducers / I.V. Ostrovskii, A.B. Nadtochi //J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – P. 104107.

17. Kashin O. Change of the refractive index in PPLN waveguides due the photorefractive effect / O. Kashin, M. Homman, V. Matusevich et al. // Appl Phys B. –2011. – V. 104. –P. 547–555.

18. ZHeng G. Fast and wide – range continuously tunable Solc-type filter based on periodically poled LiNbO₃/ Gr. Zheng, W. She // *Appl. Phys. B.* – 2007. – V.88. – P. 545–549.

19. Филачев А.М. Твердотельная фотоэлектроника: учебное пособие. / А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Грищенко. – М.: Физматкнига, 2012. – 361 с.

20. Голенищев-Кутузов А.В. Перспективные материалы и приемники излучения фотоэлектроники и фотоэнергетики: монография / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, И.М. Несмелова. – Казань: КГЭУ, 2013. – 176 с.

20. Андреев В.М. Нанотехнологии для солнечной фотоэнергетики: обзор. / В.М. Андреев. // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2007. – № 2. – С. 93–98.

21. Golenishchev-Kutuzov A.V. Ultrasonic tunable transducer on domain structures / A.V. Golenishchev-Kutuzov, V.A. Golenishchev-Kutuzov, R.I. Kallimulin, A.A. Potapov // *Ferroelectrics.* – 2012. – V. 441. – P. 1–5.

22. Батанова Н.Л. Перестраиваемый акустический резонатор на фотоиндуцированной решетке в ниобате лития / Н.Л. Батанова, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.Е. Усачев // *Письма в журнал технической физики.* – 2009. – Т. 35. – № 4. – С. 1–5.

23. Патент РФ на изобретение № 2351063 от 01.11.07 «Фильтр на поверхностных акустических волнах» / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин.

24. Голенищев-Кутузов А.В. Перестраиваемый акустический резонатор на периодических доменных структурах / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.А. Потапов // *Письма в ЖТФ.* – 2012. – Т. 38. – №. 18. – С. 1–6.

25. Патент РФ на изобретение № 2427072 от 30.06.10 «Фильтр на поверхностных акустических волнах» / А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.А. Потапов.

26. Голенищев-Кутузов В.А. Фотон-фононные взаимодействия на периодических структурах / В.А. Голенищев-Кутузов, А.В. Голенищев-Кутузов, Р.И. Калимуллин, А.А. Потапов // *Изв. РАН.* – 2012. – Т. 76. – С. 834–836.

4.4. КВАНТОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ – ОСНОВА БУДУЩИХ ИНФОРМАЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ

В.Л. ЕРМАКОВ

Последние 50 лет в компьютерной индустрии действовал эмпирический закон, согласно которому количество транзисторов, которые производители чипов могли создать в одном микропроцессоре, удваивалось каждые 18–24 месяца без значительного увеличения стоимости производства. Этот закон получил название закона Мура – по имени одного из основателей корпорации Intel, сделавшего это наблюдение в 1965 году. Очевидно, что этот процесс не может быть бесконечным, и уменьшение размеров транзисторов в микропроцессорах имеет свой предел – размер одного атома. Однако уже задолго до этого, когда транзисторы приблизятся к размеру всего в несколько атомов, инженеры и производители столкнутся с принципиальными проблемами. Во-первых, резко увеличится тепловыделение – так как чем больше транзисторов в процессоре и чем больше его тактовая частота, тем больший ток он потребляет и, следовательно, увеличивается тепловыделение. И второе – весь процесс работы транзистора и других компонент процессора начнет протекать по законам квантовой механики, а не классической электроники. Другими словами, транзистор таких размеров просто не сможет исполнять предписанную ему функцию. Область от 30 нм до 5 нм следует считать переходной от классической твердотельной электроники к квантовой. Промышленность вплотную подошла к этой области и уже столкнулась с рядом трудностей. Предсказание окончания эры стремительного развития кремниевых транзисторов приходится на 2020 годы. Следовательно, уже сейчас необходимо искать новые подходы. Очевидно, что в первую очередь необходимо изучить вопрос о том, какие новые возможности для обработки информации дает квантовая механика. Если нельзя «обойти» квантовые эффекты, их надо использовать. Эта новая область исследований получила название квантовая информатика.

Двадцатый век дал нам квантовую теорию, которая объясняет устройство материи от простого атома водорода до сложных материалов. В работе [1] сделано смелое утверждение, что мир стоит на пороге второй, «технологической», квантовой революции, когда фундаментальные достижения физики смогут активно использоваться для получения материалов с принципиально новыми свойствами, сверхчувствительных

измерительных приборов, защищенных скоростных линий связи и для создания сверхбыстрого квантового компьютера. Проникновение квантовой механики в технологические процессы индустрии с необходимостью влечет за собой изменение в подготовке инженеров. Классическая физика интуитивна, мы к ней привыкли. Мы уже сто лет развиваем электронику – сначала на лампах, теперь на полупроводниках. У нас появилась некая интуиция – знания, умения, с которыми мы живем. Инженер знает, что процессор с размером транзисторов 22 нанометров будет вести себя примерно так же, как и процессор с размером 130 нанометров. А вот если это не 22 нанометра, а 2 нанометра, то это будет уже совершенно другой принцип работы. Проблема в том, что инженер не будет понимать, что ему тогда с этим делать. Это барьер в развитии и образовании, который нужно будет преодолеть.

Какие конкретно задачи смогут решить новые квантовые технологии? Приведем несколько примеров. Квантовые компьютеры умеренного размера с несколькими десятками тысяч битов смогут эффективно решать задачи, которые являются очень сложными для классических (современных) компьютеров. Например, квантовые компьютеры можно использовать для решения задачи о высокотемпературной сверхпроводимости. Решение этой задачи может в корне изменить то, как мы передаем и используем электроэнергию. Но еще раньше квантовые технологии позволят создать сверхчувствительные магнитометры, основанные на квантовых эффектах и сверхточные системы навигации, которые позволят полностью исключить необходимость водителя-человека. Квантовые сенсоры [2] помогут разобраться в структуре синаптических связей головного мозга человека, сделав возможным лечение многих болезней, а в перспективе — искусственное сознание. Квантовые коммуникации на основе новых технологий, которые позволяют достичь абсолютной конфиденциальности передаваемой информации, уже использовались во время федеральных выборов в Швейцарии (2007) и чемпионата мира по футболу в Южной Африке (2010). Использование квантовой криптографии позволит разработать новые методы контроля безопасности и управления электрическими сетями.

Видно, что революция, которую квантовые технологии могут произвести в нашем обществе, сравнима по масштабу с той, которую полупроводниковая электроника произвела во второй половине двадцатого века. Приведение технологии в соответствие новым требованиям квантовой информатики станет огромной проблемой для физиков, инженеров и программистов.

Как уже сказано выше, квантовая технология – область физики и микроэлектроники, в которой используются специфические особенности квантовой механики. В дополнение к фундаментальным принципам квантовой механики, квантовой технологии потребуется ряд конкретных инструментов, которые носят довольно общий характер. К ним относятся: квантовая метрология, квантовое управление, квантовая связь и квантовые вычисления. В приведенной таблице (рис. 4,4,1) схематически показаны основные дисциплины теоретических знаний и их взаимодействие в процессе второй квантовой революции.



Рис. 4.4.1. Дисциплины теоретических знаний квантовой информатики

Развитие новых квантовых инструментов имеет довольно неравномерный характер, некоторые уже достигли коммерческого использования, тогда как другие находятся в стадии концептуального развития. Рассмотрим подробнее элементы и понятия новой квантовой технологии, которые уже используются в передовых коммерческих продуктах и таким образом должны войти в базовое образование современных инженеров.

Единица квантовой информации – кубит

В первую очередь необходимо рассмотреть новое фундаментальное понятие – кубит, или квантовый бит, информации. В классической теории информации базовым понятием является бит, принимающий значения 0 или 1. Квантовая информация представляется в кубитах (quantum bit). Кубиты могут находиться в состоянии, являющемся суперпозицией 0 и 1. Несколько кубитов могут быть в запутанном состоянии (entangled). Ниже на рис. 4.4.2 приведено полное современное представление этого базового понятия. Кубит можно представлять себе как вектор, конечная точка которого находится на сфере называемой сферой Блоха. Классический бит – это вектор, который направлен или вверх или вниз. Кубит же может принимать любое промежуточное значение, и в этом случае говорят, что он находится в суперпозиции состояний.

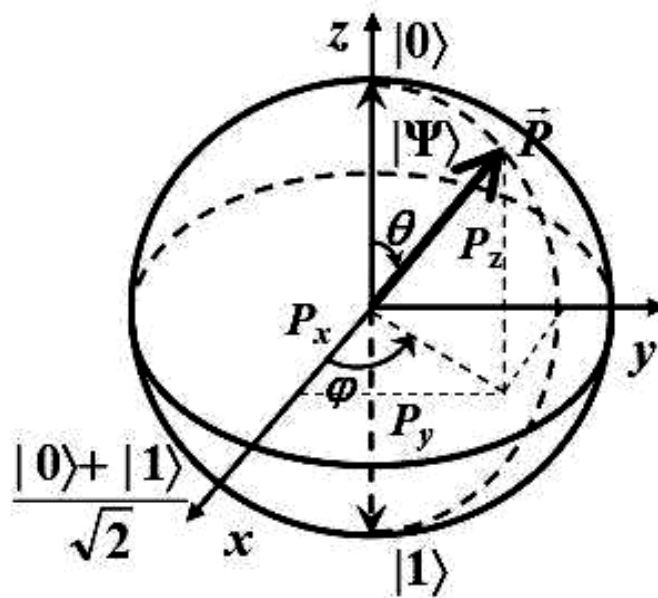


Рис. 4.4.2. Сфера Блоха, описывающая все возможные состояния кубита

В роли кубита могут выступать самые разные физические системы. Кроме спина, можно назвать поляризационные состояния фотона, состояния двухуровневого атома, состояния квантовых точек в твёрдом теле, зарядовые и потоковые состояния сверхпроводниковых структур и т.д. Замечательно, что математическое описание любого кубита, независимо от его физической природы, сводится к заданию квантового состояния частицы со спином $\frac{1}{2}$, приведенного на рис. 4.4.2.

Квантовая криптография

Сам по себе термин квантовая криптография не совсем точен, потому что фактически ничего не шифруется. Суть в том, что информация передается открыто, но никто ее не может прочесть, а если прочтет, это будет замечено. Криптография заключается в кодировании информации посредством кубита. В основном используются элементарные частицы света – фотоны, и информация кодируется в квантовых состояниях фотона. В частности, речь может идти о поляризации фотона. Свет – это волна, и колебания в волне идут либо вверх-вниз, либо вправо-влево, и такое направление колебаний, поляризация и определяет, в каком квантовом состоянии находится фотон.

Один из основных постулатов квантовой механики в том, что, пытаясь измерить состояние квантовой системы, мы это состояние нарушаем. Именно этот факт используется в квантовой криптографии. То есть если между отправителем и получателем находится тот, кто пытается подслушать, поймать эти фотоны, измерить их состояние и украсть информацию, то он обязательно нарушит состояние этих фотонов и будет замечен. Тут же станет понятно, что канал не является безопасным.

Рассмотрим подробно первый протокол обмена для квантовой криптографии под названием BB84 [3], который изобрели Bennett и Brassard в 1984 году. Он использует для кодирования информации четыре квантовых состояния двухуровневой системы, формирующие два сопряжённых базиса (обозначенных здесь буквенными индексами A и B):

$$|0_A\rangle, |1_A\rangle, |0_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0_A\rangle + |1_A\rangle), \quad |1_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0_A\rangle - |1_A\rangle).$$

Здесь состояния $|0_A\rangle$ и $|1_A\rangle$ кодируют значения «0» и «1» в базисе A, а $|0_B\rangle$ и $|1_B\rangle$ кодируют те же значения в базисе B. Можно представить их как поляризационные состояния частицы со спином 1/2: $|0_A\rangle$ и $|1_A\rangle$ соответствуют горизонтальному (0°) и вертикальному (90°) направлениям поляризации, а $|0_B\rangle$ и $|1_B\rangle$ – двум диагональным, а именно $+45^\circ$ и -45° (получаются из $|0_A\rangle$ и $|1_A\rangle$ путём поворота системы координат на 45°). Два состояния, принадлежащие к одному и тому же базису, являются ортогональными, то есть их можно различить надёжно при условии, что измерения проводятся в том же самом базисе. Однако, измерение в неправильном базисе (т.е., к примеру, попытка определить, какой из двух поляризаций - 0° или 90° – обладает частица, которая на самом деле поляризована под углом $+45^\circ$), даст абсолютно случайный результат.

Обмен информацией осуществляется в две стадии: сначала по квантовому каналу, затем по обычному каналу, открытому для подслушивания (например, через интернет).

На первой стадии Алиса выбирает случайно и с равной вероятностью одно из четырех квантовых состояний $|0_A\rangle$, $|0_B\rangle$, $|1_A\rangle$, $|1_B\rangle$ и пересылает его Бобу по квантовому каналу, фиксируя в своих записях значение бита данных и базис, в котором он закодирован. Боб производит измерение переданного состояния, в одном из двух возможных базисов А или В, выбранном независимо от Алисы, случайно и с равной вероятностью, также записывая результат измерений и выбранный базис. Если базис, выбранный Бобом для измерения, совпадает с базисом, выбранным Алисой для передачи, то биты данных у Алисы и Боба будут идентичны; в противном случае они совпадут с вероятностью $1/2$. Алиса и Боб повторяют эту процедуру N раз, в результате чего каждый из них будет обладать строкой бит длиной N . Так как выбор базисов осуществлялся пользователями случайно и независимо, то примерно в 50 % случаев они выберут различные базисы для передачи и детектирования.

На второй стадии Алиса и Боб общаются по открытому каналу, который, однако, должен обладать тем свойством, что Ева не может изменять передаваемые между ними сообщения. Алиса и Боб сообщают друг другу использованные ими при передаче значения базисов и договариваются исключать из своих данных те биты, для которых базисы передачи и детектирования не совпадали. Результирующая строка бит называется сырым ключом.

Представим себе, что Ева осуществляет подслушивание квантового канала, перехватывая носители информации, посланные Алисой, осуществляя измерение их состояния и пересылая их далее Бобу. Эта стратегия носит название «перехват/регенерация». Будем рассматривать здесь лишь те случаи, в которых Алиса и Боб выбрали одинаковые базисы (остальные биты будут исключены из конечного ключа в любом случае). Поскольку Ева вынуждена выбирать базисы для детектирования случайно и независимо от Боба и Алисы, то приблизительно в 50 % случаев базисы Евы и Боба будут не совпадать. При этом результаты измерений Боба будут случайными, но примерно на 50 % совпадающими с данными Алисы. Таким образом, измерения Боба будут давать правильный результат с вероятностью $1/2 + 1/2 * 1/2 = 3/4$, в то время как в отсутствие Евы они бы давали правильный результат всегда.

Это означает, что для осуществления теста на присутствие Евы Алиса и Боб должны сравнить публично некоторое случайно выбранное

подмножество своих данных (разумеется, не используя затем биты данных из этого подмножества). Если ошибки присутствуют, значит, Ева осуществляла подслушивание; в этом случае полученные данные отбрасываются и процесс передачи начинается с самого начала. Если ошибок нет, оставшиеся биты формируют финальный секретный ключ.

Квантовая криптография оказалась наиболее коммерчески успешной областью применения квантовой механики. В октябре 2007 года на выборах в Швейцарии были повсеместно использованы квантовые сети, начиная избирательными участками и заканчивая центром данных ЦИК.

Перспективы использования квантовой криптографии для обеспечения безопасности электрических сетей

Большинство источников возобновляемой энергии (например, ветроэлектростанции, приливные электростанции и т.д.) отличаются крайней неравномерностью выработки электроэнергии, зависящей как от времени, так и от их расположения в определенном месте. К сбоям в производстве электроэнергии также могут приводить аварии на отдельных участках энергосистемы. В то же время потребители нуждаются в бесперебойном обеспечении электроэнергией. Поэтому уже давно назрела необходимость в новых методах управления электрическими сетями, основанных на оперативном обмене информацией между удаленными частями единой энергетической системы. Это требует оперативной передачи данных к центрам контроля и от них, но для передачи сигналов управления энергетическими объектами коммуникационные сети должны быть надежно защищенными и высокоскоростными. Совместить требование надежной авторизации и малого времени ожидания при использовании стандартных методов шифрования довольно трудно – необходимы новые технологии.

Как было показано в предыдущем разделе, квантовая криптография – метод защиты коммуникаций, основанный на принципах квантовой физики, – гарантирует полную конфиденциальность сообщений. При этом связь в системе идёт по обычным оптоволоконным линиям, технология которых хорошо отработана, а квантовая криптография обеспечивает средство обнаружения противника, который мог бы попытаться перехватить контроль или атаковать коммуникации.

В конце 2012 года в США в Национальной лаборатории Лос-Аламоса успешно проведена первая демонстрация контроля безопасности данных для электрических сетей с помощью квантовой криптографии.

Демонстрация была проведена на испытательной площадке электросети в Иллинойском университете. Таким образом, можно говорить о том, что в настоящий момент техника квантовой криптографии доведена до коммерческого использования.

Квантовый компьютер

Фактически, именно теоретические свойства гипотетического квантового компьютера, обнаруженные Шором [4], привлекли внимание общества к данной тематике и обеспечили финансирование возникающих квантовых технологий на этапе, когда мы еще не уперлись в квантовый предел при изготовлении классических компьютеров. В квантовом компьютере квантовые логические операции проводятся над квантовыми регистрами, состоящими из нескольких кубит, введенных выше. Чтобы понять, откуда происходит мощь гипотетических (пока) квантовых компьютеров, в первую очередь необходимо проанализировать, к чему ведет замена классических регистров памяти квантовыми регистрами, состоящими из нескольких кубитов.

Рассмотрим регистр, построенный из трех классических битов. Такой 3-х битовый регистр может хранить одно из восьми различных чисел - от нуля до семи, т.е. может находиться только в одном из восьми состояний: 000, 001, 011...111. А квантовый регистр, составленный из трех кубитов, может одновременно хранить до восьми чисел. Это возможно вследствие того, что квантовый регистр может быть в квантовой суперпозиции всех возможных его состояний. То есть эти восемь различных чисел могут физически присутствовать в одном регистре одновременно. Следующая формула представляет собой разложение квантового регистра на восемь базовых функций, каждая из которых представляет собой одно из классических чисел:

$$\begin{aligned}
 | \rangle = & (\alpha_1 |0\rangle + \beta_1 |1\rangle) \otimes (\alpha_2 |0\rangle + \beta_2 |1\rangle) \otimes (\alpha_3 |0\rangle + \beta_3 |1\rangle) = \\
 & \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 |0\rangle |0\rangle |0\rangle + \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 |0\rangle |0\rangle |1\rangle + \alpha_1 \beta_2 \beta_3 |0\rangle |1\rangle |1\rangle + \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 |0\rangle |1\rangle |0\rangle + \\
 & + \beta_1 \alpha_2 \alpha_3 |1\rangle |0\rangle |0\rangle + \beta_1 \beta_2 \alpha_3 |1\rangle |1\rangle |0\rangle + \beta_1 \alpha_2 \beta_3 |1\rangle |0\rangle |1\rangle + \beta_1 \beta_2 \beta_3 |1\rangle |1\rangle |1\rangle
 \end{aligned}$$

В этом примере было использован один из фундаментальных принципов квантовой механики, который состоит в том, что совместное пространство квантовых состояний двух систем является тензорным произведением пространств отдельных состояний. При добавлении

кубитов к регистру его емкость по отношению к хранению квантовой информации растет экспоненциально: четыре кубита могут хранить 16 различных чисел одновременно, и т.д. В общем случае N кубитов хранят 2^N чисел. Так, регистр из 250 кубитов – совместное состояние 250 двухуровневых атомов, хранит одновременно больше чисел, чем количество атомов во Вселенной.

Физически вычисления в квантовом компьютере проходят следующим образом. Например, если кубиты – это двухуровневые атомы, то подействовав на них подобранными по длительности и интенсивности лазерными импульсами, можно повлиять на соответствующие состояния освещаемых атомов (кубитов). Тогда начальная суперпозиция закодированных чисел превратится в другую суперпозицию. В процессе такой эволюции каждое число в суперпозиции подвергается воздействию, так что получается, что производится большой объем параллельных вычислений. В этом состоит принцип параллелизма, введенный Д. Дойчем. Следовательно квантовый компьютер за один шаг вычислений может провести одну операцию, например, над 2^N различными (входными) числами. Для выполнения аналогичной задачи классический компьютер должен повторить вычисления 2^N раз или использовать 2^N параллельно работающих процессоров. Ниже представлена схема работы такого квантового компьютера.

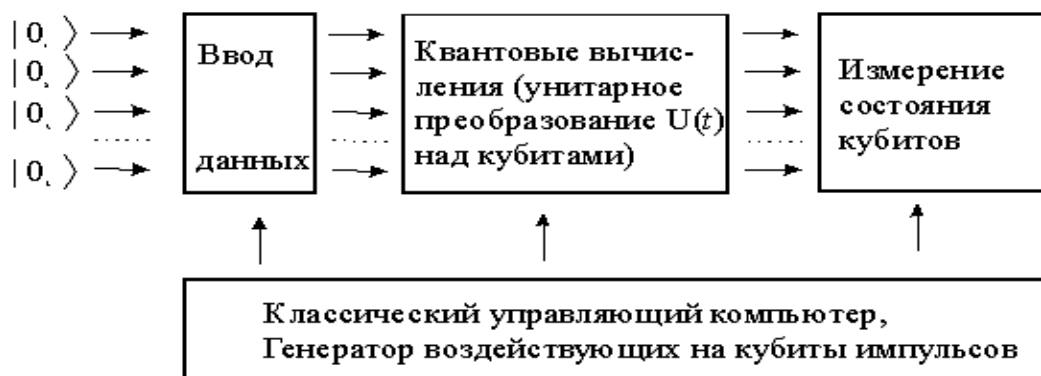


Рис. 4.4.3. Схема работы квантового компьютера

Квантовое моделирование

В квантовом моделировании речь идет в первую очередь о моделировании физики твердого тела на квантовом компьютере. Задача моделирования физических свойств твердых тел чрезвычайно трудна, но именно на этой области знаний – физике твердого тела –

основывается наука о материалах. Зачем нужны новые материалы – более или менее понятно: любая новая технология становится возможной, в частности, благодаря новым материалам. В настоящее время наука о материалах имеет очень много нерешенных проблем. Твердое тело представляет собой набор атомов и электронов, укомплектованных в очень плотный объем, и физически смоделировать это твердое тело, эту квантовую систему с помощью обычного компьютера практически невозможно. А с помощью квантового компьютера – можно. Это позволит разрабатывать новые материалы уже не вслепую, как в настоящее время, а систематически. На практике это значит, например, возможность получения сверхпроводимости при комнатной температуре, которая позволит уничтожить потери в электрических сетях. Те миллиарды киловатт, которые теряются, теряться не будут. Или сверхлегкие, сверхпрочные сплавы. Или поезда на магнитной подушке, которые движутся со скоростью самолета.

Квантовый датчик

Технология квантовых датчиков была придумана совсем недавно, но это очень перспективная, интересная технология. Квантовый датчик – это дефект в кристалле размером с один атом. Оказалось, что в некоторых случаях мы можем контролировать и измерять квантовое состояние этого самого дефекта. А так как это квантовое состояние очень чувствительно к внешним полям, то таким образом мы можем измерять электрические, магнитные поля с колоссальной точностью и колоссальным пространственным разрешением. Такой квантовый датчик можно внедрить в живую ткань, в клетку и понять, как эта клетка или отдельные ее части функционируют. Можно внедрить его в мозг и понять, как функционирует нейронная сеть.

Квантовая память

Очевидно, что для работы любого квантово-информационного устройства необходимо уметь хранить информацию как на короткое время вычислений, так и долго. В настоящее время самым надежным способом хранения кубитов является их запись на состояния спинов ядер методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). На этом пути достигнуты впечатляющие успехи. Техника ЯМР позволила закодировать информацию на уровнях энергии одной молекулы, и такие эксперименты получили название «молекулярная фотография» [12–14]. Вот такое изображение

можно непосредственно наблюдать на экране спектрометра, используя только Фурье-преобразование:

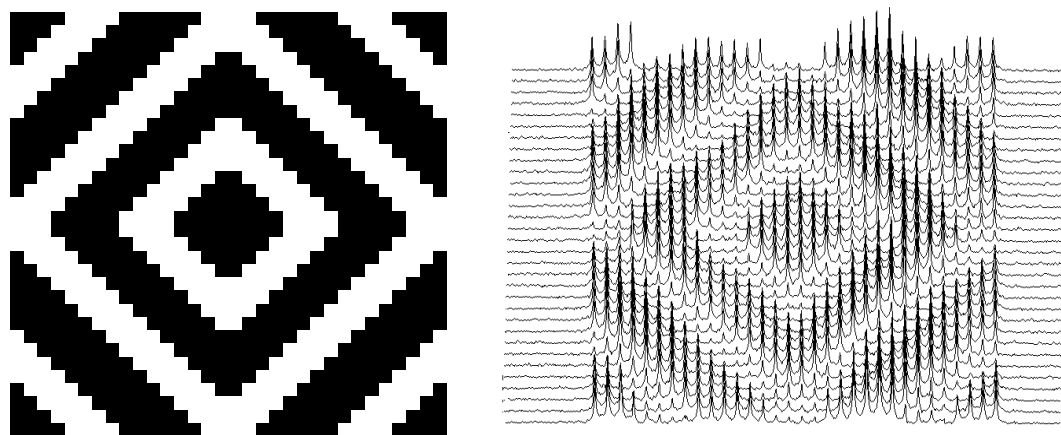


Рис. 4.4.4. Слева – исходное изображение, которое было закодировано в импульсы для последующей записи; справа – изображение, считанное с образца

В данном подходе каждая молекула образца хранит (на протяжении времени релаксации) изображение размером 32x32 бита и для записи/чтения используются РЧ-катушки.

Для записи этих 1024 классических бит информации использовались только 19 квантовых битов (спинов). Таким образом, реально продемонстрирована экспоненциально большая емкость квантовых уровней энергии для записи информации.

В таком подходе эксперимент проводится не с отдельными молекулами, а с использованием макроскопического образца – изображение записывается и считывается одновременно с порядка 10²³ молекул и каждая молекула хранит идентичную информацию. Такое многократное дублирование информации требуется для уверенного детектирования сигнала.

Следует отметить, то приведенные примеры работы квантовых систем являются лишь очень небольшой частью того, что является обязательным знанием для будущих квантовых технологов. Далее необходимо в совершенстве владеть современной техникой, знать весь арсенал аппаратных средств, предоставляемый индустрией высоких технологий. И на основе этих знаний создавать новые эффекты, явления и материалы.

Приведенный краткий обзор возникающих квантовых технологий показывает, насколько сложными являются задачи, стоящие перед разработчиками новой техники. В первую очередь надо понимать суть квантовых явлений на интуитивном уровне, а развитие такого рода

интуиции требует коренного пересмотра методов преподавания современных физических дисциплин в технических университетах. Уже появляются новые современные учебники и учебные пособия, рассчитанные на технологов будущего [9,10].

Возросшую важность квантовой механики в современных технологиях, а также осознание этого факта все большим количеством ученых подтверждает тот факт, что Нобелевскую премию по физике 2012 года присудили французу Сержу Арошу и американцу Дэвиду Джей Вайнленду за «создание прорывных экспериментальных методов манипулирования индивидуальными квантовыми системами». То есть, фактически получила широкое признание научной общественностью всего мира важность квантовой информатики.

Материал, изложенный выше, касается разработок уже реализованных или близких к воплощению в реальных коммерческих приборах. Однако в лабораториях ведутся и другие, пока чисто теоретические исследования возможных областей применения квантовых идей и технологий. Некоторые из этих идей кажутся на данный момент чисто фантастическими. Однако, как показывает история становления квантовой механики, искусное применение строгого математического аппарата, надежные экспериментальные данные, всегда дает предсказания, рано или поздно оказывающиеся реальностью.

Например, одним из интересных направлений развития идей квантовой механики является их использование для выработки принципиально новых моделей различных когнитивных явлений, начиная от человеческой памяти, поиска информации и человеческого языка до алгоритмов принятия решений, социального взаимодействия, психология личности и философии сознания [5–8]. Следует отметить, что данное направление не касается вопроса работы квантовой механики в мозге человека, а только применяет хорошо разработанный формализм к новым проблемам. Успех здесь возможен вследствие того, что внутренняя алгебраическая структура динамики информации в социальной жизни лучше описывается не классической логикой, а законами квантовой механики. Если здесь будет прорыв, то вполне возможно, что квантовым физикам придется заново переписать нынешние законы экономики и финансовой науки.

Одно из новых направлений применения квантовой механики ставит своей целью доказать, что наш мозг работает примерно как квантовый компьютер [9]. Но пока нет никаких экспериментальных доказательств, что законы квантовой механики имеют отношение к проблеме мышления

и нашего сознания. Данное направление пока находится в стадии чисто теоретических разработок и тесно взаимосвязано со всем комплексом проблем квантовой информатики.

Литература

1. Dowling J.P., Milburn G.J. Quantum Technology: The Second Quantum Revolution // *Philosophical Transactions of the Royal Society*. – 2003. – V. A361. – p. 1655–1674.
2. Kapale K.T. et al. Quantum Interferometric Sensors // *Concepts of Physics*. – 2005. – V. 2. – P. 225–229.
3. Bennett C.H., Brassard G. Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing // *Proceeding of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing, Bangalore, India*. – 1984. – P. 175
4. Shor P.W. Algorithms for Quantum Computation: Discrete log and Factoring // *Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science*. – 1994. – P. 124.
5. Busemeyer J.R. Quantum Models of Cognition and Decision / J.R. Busemeyer, P.D. Bruza. – Cambridge University Press. – 2012. – 221 p.
6. De Barros J.A., Suppes P. Quantum mechanics, interference, and the brain // *Journal of Mathematical Psychology*. – 2009. – V. 53(5). – P. 306–313.
7. Aerts D. Quantum structure in cognition // *Journal of Mathematical Psychology*. – 2009. – V. 53. – P. 314–348.
8. Weatherall J.O. *The Physics of Wall Street: A Brief History of Predicting the Unpredictable* / J.O. Weatherall. – Houghton Mifflin Harcourt. – 2013. – 159 p.
9. Loewenstein W. *Physics in Mind: A Quantum View of the Brain* / W. Loewenstein. – Basic Books . – 2013. – 175 p.
10. Aaronson S. *Quantum Computing since Democritus* / S. Aaronson. – Cambridge University Press. – 2013. – 201 p.
11. Wilde M.M. *Quantum Information Theory* / M.M. Wilde. – Cambridge University Press . – 2013. – 254 p.
12. Khitrin A.K., Ermakov V.L., Fung B.M. Information Storage Using a Cluster of Dipolar–Coupled Spins // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 360. – P. 161–165.
13. Khitrin A.K., Ermakov V.L., Fung B.M. Nuclear magnetic resonance molecular photography // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 6903–6910.
14. Khitrin A.K., Ermakov V.L., Fung B.M. NMR implementation of a parallel search algorithm // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 89. – № 277902.

5. НАНОТЕХНОЛОГИИ В АТОМНОЙ И ТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

5.1. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Н. Г. ШАГИЕВ

Атомная отрасль с самого начала своего развития всегда была и продолжает находиться на острие научно-технического прогресса. Теоретической основой ядерной и нейтронной физики стали основные положения квантовой механики – науки о законах движения частиц в микромире. Развитие атомной отрасли выдвинуло принципиально новые требования к технике и технологиям. Достаточно сказать, что ядерные энергоисточники способны генерировать энергоносители с такими высокими параметрами, которые недостижимы для традиционных типов энергоустановок. Освоение атомной энергии стало важнейшим стимулом и мощным толчком для ускоренного развития многих отраслей знания, направлений науки и техники [1].

Нанотехнологии в атомной промышленности стали применяться ещё задолго до того, как они получили своё нынешнее название. Пионерами в этой области были разработчики ультрадисперсных порошков, предназначенных для разделения изотопов природного урана.

В 2006 году был создан Центр нанотехнологий и наноматериалов Росатома. Одной из ведущих организаций в нём стал ВНИИ неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара («Бочваровский институт») [2].

В настоящее время базовым документом, определяющим стратегию развития нанотехнологий в сфере атомной энергетики и промышленности, можно считать дорожную карту «Нанотехнологии и наноматериалы для развития атомного энергопромышленного комплекса» [3]. Это совместный документ корпораций Роснано и Росатом.

Экспертным сообществом выделены пять групп наноконпонентов, имеющих перспективы использования в атомном энергопромышленном комплексе [1–2, 4–15]:

- конструкционные наноструктурированные материалы;
- модифицированное ядерное топливо и поглощающие материалы;
- функциональные материалы;
- наноструктурированные сепарирующие системы;

– наноструктурированные материалы для иммобилизации радиоактивных отходов.

Структура дорожной карты соответствует основным этапам ядерно-топливного цикла атомной энергетики и включает в себя дореакторный цикл (от добычи природного урана до изготовления ядерного топлива), реакторный цикл (включая эксплуатацию АЭС) и послереакторный цикл (переработка топлива, выгружаемого из активных зон реакторов, и его долговременное контролируемое хранение, окончательное захоронение, а также вывод атомных электростанций из эксплуатации).

Существенным фактором, определяющим возможный спрос на нанотехнологические разработки в атомном энергопромышленном комплексе, является предполагаемый постепенный переход от реакторов на тепловых нейтронах и незамкнутого ядерно-топливного цикла к реакторам на быстрых нейтронах и, соответственно, замкнутому циклу топлива.

Роль быстрых реакторов в мировом производстве электроэнергии, как предполагают эксперты, начнёт становиться заметной после 2025 года. Столь осторожный прогноз связан с нерешённостью некоторых ключевых вопросов атомной энергетики на быстрых нейтронах. В частности, продолжается поиск оптимального теплоносителя реакторного контура.

Если говорить в целом о перспективах наращивания мощностей АЭС, то в соответствии со средним (умеренным) сценарием прогнозируется суммарная мощность атомных электростанций на всей планете к 2030 году порядка 630 ГВт. Данный сценарий, как и оба крайних (оптимистический и пессимистический), разработаны исходя из предположения о среднемировых темпах роста энергопотребления 2,3–2,5 % в год.

Развитие российской атомной энергетики может привести к повышению её доли в суммарном энергопотреблении в тот же период с 15,7 до 19,7 % – при прогнозируемом среднегодовом росте электропотребления 3–3,5 % в год и увеличении установленных мощностей АЭС на 4–5 % в год.

Рассмотрим основные направления возможного использования нанотехнологий в атомной энергетике.

Создание принципиально новых конструкционных материалов. Это одна из ключевых проблем в вопросе о допустимой длительности эксплуатации реакторных установок. Она приобрела особую актуальность в связи с тем, что в послечернобыльский период строительство новых АЭС было приостановлено на довольно продолжительное время. При этом

плановый срок эксплуатации ранее введённых атомных энергоблоков составлял 30 лет. Из таблицы 5.1.1 видно, насколько острым для отечественной атомной энергетики является вопрос об увеличении этого срока.

Таблица 5.1.1

**Энергоблоки российских АЭС и АТЭЦ, отработавшие более 30 лет
на начало 2013 года [16]**

Наименование	Ядерный реактор	Номер блока	Год, месяц пуска
Ново-Воронежская АЭС	ВВЭР-440	3	1971, декабрь
Ново-Воронежская АЭС	ВВЭР-440	4	1972, декабрь
Кольская АЭС	ВВЭР-440	1	1973, июль
Ленинградская АЭС	РБМК-1000	1	1973, декабрь
Билибинская АТЭЦ	ЭГП-6	1	1974, январь
Кольская АЭС	ВВЭР-440	2	1974, декабрь
Билибинская АТЭЦ	ЭГП-6	2	1974, декабрь
Ленинградская АЭС	РБМК-1000	2	1975, июль
Билибинская АТЭЦ	ЭГП-6	3	1975, декабрь
Курская АЭС	РБМК-1000	1	1976, декабрь
Билибинская АТЭЦ	ЭГП-6	4	1976, декабрь
Курская АЭС	РБМК-1000	2	1979, январь
Ленинградская АЭС	РБМК-1000	3	1979, декабрь
Белоярская АЭС	БН-600	3	1980, апрель
Ново-Воронежская АЭС	ВВЭР-1000	5	1980, май
Ленинградская АЭС	РБМК-1000	4	1981, февраль
Кольская АЭС	ВВЭР-440	3	1981, март
Смоленская АЭС	РБМК-1000	1	1982, декабрь

Главное требование к конструкционным материалам атомной энергетики – повышение термической и радиационной стойкости в сочетании с пластичностью.

Возможны несколько путей решения этой проблемы. Во-первых, совершенствование технологии легирования сталей и сплавов путём внедрения нанодисперсных элементов как легирующих. По мнению специалистов, это направление в настоящее время требует очень больших затрат [17].

Хорошо известно, что стали и сплавы с необходимыми свойствами можно получать не только за счёт легирования, но и путём таких металлургических технологий как отжиги и отпуски. При этом осуществляется деформирование материалов. Нанотехнологии позволяют создавать ультрадисперсные системы различных неметаллических добавок в конструкционные материалы.

Другое направление – это изменение свойств поверхностного слоя материалов. Это направление использования нанотехнологий наиболее эффективно в тех случаях, когда необходимо обеспечить особые свойства сталей и сплавов не по всему объёму, а именно на поверхности. Поверхностный слой материала с нанохарактеристиками формируется путём напыления, наплавки, механического вдавливания, натирания и других освоенных технологий (их сейчас насчитывается уже не одна сотня). Наноинженерия поверхности призвана повысить стойкость материалов к механическому износу и различным видам коррозионных повреждений.

По современным оценкам, с помощью нанотехнологий прочность сталей может быть повышена в десятки раз, а термическая стойкость позволит выдерживать температуры более 2000 °С. Это как раз то, что необходимо для дальнейшего прогресса всех основных технологий и в обычной, и в атомной энергетике.

Особое значение имеет улучшение свойств материалов, используемых в качестве оболочек тепловыделяющих элементов, в первую очередь, их жаропрочности и радиационной стойкости.

Одним из направлений является создание новых борсодержащих нержавеющей сталей (бор обладает очень высокой способностью поглощать тепловые нейтроны). Нанотехнологии позволяют в несколько раз увеличить содержание бористых включений с сохранением технологических свойств сталей.

В области радиационного материаловедения стоит задача создания новых конструкционных материалов, которые бы не только не теряли своих свойств под воздействием радиации, но, наоборот, улучшали бы их при облучении большими дозами.

Среди конструкционных материалов, применяемых в атомной энергетике и промышленности, основную часть составляют металлические, керамические, полимерные, композиционные материалы и различные типы защитных покрытий. Наибольший рыночный потенциал, по мнению экспертов дорожной карты, имеют наноструктурированные материалы для корпусов реакторов, поскольку здесь заложена возможность значительного увеличения срока службы атомных энергоблоков – до 1,5 раз.

Ещё одно перспективное направление – создание наноструктурированных материалов для оболочек тепловыделяющих элементов активных зон реакторов на быстрых нейтронах. Существует даже точка зрения, что в данном направлении нанотехнологии не имеют альтернатив.

Дорожная карта Роснано и Росатома предполагает разработку и создание трёх групп наноструктурированных конструкционных материалов для атомного энергопромышленного комплекса.

Первая из них – наноструктурированные дисперсно-упрочнённые материалы. Она включает в себя:

- наноструктурированные перлитные и аустенитные стали различного состава;
- наноструктурированные низколегированные стали;
- алюминиевые сплавы с объёмным наноструктурным упрочнением;
- радиационностойкие наноструктурные дисперсно-упрочнённые оксидами стали;
- наноструктурированные ферритно-мартенситные стали;
- наноструктурированные сплавы на основе ванадия.

Вторую группу составляют наноструктурированные углеродные материалы:

- однослойные и многослойные углеродные нанотрубки и композиционные углеродные материалы на их основе;
- материалы для зданий и сооружений;
- материалы для газовых центрифуг;
- наноструктурированный пирографит.

Наконец, в третью группу входят наноструктурные покрытия элементов АЭС:

- наноупрочняющие коррозионностойкие покрытия для агрегатов по обогащению топлива;
- наноструктурные покрытия для повышения износостойкости материалов и изделий;
- коррозионностойкие, эрозионностойкие нанопокрытия для материалов, контактирующих с водяными и жидкометаллическими теплоносителями;
- нанопокрытия, улучшающие теплоотдачу в трубах реакторных контуров;
- наноструктурные покрытия, стойкие в солевых расплавах.

В дорожной карте также названы соответствующие нанотехнологии, которые необходимо развивать в связи с созданием новых конструкционных наноматериалов:

- газоплазменный метод нанесения покрытий;
- ионное осаждение покрытий с использованием магнетронных систем распыления и вакуумно-дуговых распылителей;
- технология создания высококачественного ПАН-прекурсора и непрерывного углеродного волокна на его основе;

- вакуумная магнетронная технология нанесения покрытий;
- многоэтапная технология, обеспечивающая эффективное, объёмное наноструктурирование низколегированных сталей;
- прецизионная плавка многокомпонентных сталей с последующей регламентированной термомеханической обработкой с увеличенными обжатиями за проход в процессе обкатки;
- технологии получения наноупрочняющих покрытий на конструкционных материалах;
- вакуумная магнетронная технология нанесения покрытий;
- технология выращивания длинных углеродных нанотрубок в каталитических реакторах в диапазоне температур синтеза от 1100 до 1300 °С;
- технология плавки прецизионных многокомпонентных ферритно-мартенситных сталей с последующей термомеханической обработкой;
- технология производства композиционных сплавов алюминия с упрочнением углеродными одностенными и многостенными нанотрубками;
- технологии получения углеродсодержащих изделий с нанокompонентами;
- технология порошковой металлургии с последующим спеканием и термомеханической обработкой;
- электрохимическая технология нанесения покрытий;
- технологии высокоскоростного газоплазменного напыления;
- технология вакуумной дуговой плавки и термомеханической обработки;
- технология введения оксидов в исходные слитки;
- технология сварки радиационностойких наноструктурных дисперсно-упрочнённых оксидами сталей с наноструктурированием сварного шва;
- технология сварки наноструктурированных ферритно-мартенситных сталей с наноструктурированием сварного шва;
- технология сварки наноструктурированных сплавов на основе ванадия с наноструктурированием сварного шва.

Улучшение свойств ядерного топлива и поглощающих материалов. В процессе работы ядерного реактора происходит постепенное уменьшение концентрации делящихся изотопов. Снижение размножающих свойств среды при этом компенсируется изменением положения регулирующих стержней. Такая компенсация имеет свои ограничения, обусловленные конструкцией аппарата. По окончании кампании топлива должна производиться его перегрузка с целью замены части тепловыделяющих сборок (ТВС) на свежие и перемещения остальных сборок из одной области активной зоны реактора в другую.

Максимально достижимый энергосъём с единицы массы топлива связан не только с работоспособностью конструкционных материалов, из которых изготовлены оболочки тепловыделяющих элементов, но ограничивается также возможными повреждениями топливных таблеток.

Структурирование с помощью наночастиц обеспечивает необходимую пористость уранового топлива. Это снижает интенсивность выноса продуктов деления к периферийным зонам твэлов, тем самым уменьшаются повреждения внутренних поверхностей циркониевых оболочек.

Нанодобавки улучшают спекание порошкообразных соединений урана и плутония, что имеет большое значение для создания новых видов топлива для активных зон ядерных реакторов.

Увеличение глубины выгорания ядерного топлива является важнейшей задачей в атомной энергетике. Её решение приведёт к уменьшению удельного топливопотребления на АЭС.

Разработчики дорожной карты называют те виды модифицированного ядерного топлива, которые могут быть разработаны в текущем десятилетии (до 2020 года):

- модифицированное виброуплотнённое наноструктурированное МОКС-топливо;
- модифицированное таблеточное наноструктурированное МОКС-топливо;
- высокоплотное нитридное топливо;
- высокоплотное, легированное цирконием металлическое топливо (наноструктурированное U-Pu-Zr);
- урановое топливо, модифицированное нанодобавками оксида алюминия;
- модифицированное урановое топливо, полученное с использованием добавок наноструктурированного оксида урана;

- урановое топливо, модифицированное нанодобавками оксида бериллия;

- урановое топливо, модифицированное наноалмазными высоко-теплопроводными слоями.

Важными компонентами активной зоны реактора и реакторного контура являются поглощающие материалы. Они позволяют регулировать мощность реакторной установки путём тонкого (выгорающие поглотители) и так называемого грубого регулирования (поглощающие стержни системы управления и защиты реактора).

В качестве перспективных поглощающих наноматериалов экспертами дорожной карты названы:

- наноструктурированный порошок карбида бора высокого обогащения по изотопу бор-10 (50–95 %);

- наноструктурированный гафний и сплавы гафния, выгорающие поглотители из нанопорошков диспрозия и гадолиния.

Для эффективного внедрения этих принципиально новых материалов предстоит разработать соответствующие технологии:

- технология электронной лучевой плавки с последующей деформацией и прецизионной термообработкой;

- технология получения исходных нитридных порошков карбо-термическим методом;

- технология изготовления таблеток смешанного нитридного топлива;

- порошковая технология смешивания ультра-дисперсионных и промышленных фракций оксида урана с последующим прессованием и спеканием;

- технология разделения бора на изотопы бор-10 и бор-11;

- технология производства наноструктурированного виброуплотненного МОКС-топлива;

- технология интенсивной пластической деформации с применением метода равноканального углового прессования;

- модифицированный пирогидролит гексафторида урана с введением легирующих нанодобавок;

- введение растворов легирующих добавок для распыления при конверсии гексафторида урана до порошка диоксида урана газопламенным методом или методом восстановительного пирогидролита;

- варианты технологий производства легированного цирконием металлического топлива (наноструктурированного U-Pu-Zr): литье; горячая экструзия; порошковая металлургия;

- технология соосаждения урана и плутония с последующим восстановлением порошков и спеканием таблеток;
- технология изотропного смешивания топливной составляющей с детонационным наноалмазом;
- технологии гомогенного введения нанодобавки в топливную матрицу;
- технологии переработки отработавшего ядерного топлива (пирохимическая, водно-экстракционная и их сочетание);
- технология переработки отработанного нитридного смешанного топлива.

Создание новых функциональных материалов. Здесь речь идёт о нанопrodukтах, предназначенных для систем диагностики, контроля и учёта (высококчувствительные нанодатчики и наносенсоры, электротехнические провода), систем физической защиты от ионизирующих излучений, а также о магнитотвёрдых наноструктурных композитных материалах (в частности, для газовых распределительных центрифуг на заводах по обогащению природного урана).

Соответственно, в дорожной карте Роснано и Росатома эти новые функциональные материалы представлены тремя группами.

В группу «Высококчувствительные нанодатчики и наносенсоры» входят:

- высококчувствительные, радиационностойкие наноструктурные датчики-сенсоры контроля водорода, кислорода, газов-маркеров пожара;
- радиационностойкие детекторы нейтронов.

Вторую группу представляют магнитотвёрдые наноструктурные композитные материалы:

- высокоэнергетические магниты системы «неодим-железо-бор» для газовых разделительных центрифуг по обогащению урана;
- магнитотвёрдые наноструктурные композитные материалы для электромагнитных исполнительных устройств систем безопасности.

В третьей группе – элементы систем физической защиты, учёта и контроля на основе нанотехнологий:

- наносенсорная система детектирования взрывчатых и иных запрещенных к проносу веществ;
- наноматериалы для сцинтилляционных детекторов излучения различных типов;
- высокопрочные малоактивируемые радиационно-стойкие материалы для электротехнических проводов.

Перечень предполагаемых для разработки соответствующих новых технологий включает в себя следующие позиции:

- получение аэрогеля через жидкометаллическую среду;
- технология получения сплавов методом стрип-кастинга с последующей полимеризацией матрицы;
- технология вакуумного напыления;
- технология центробежного распыления расплава с быстрой закалкой;
- технологии гетерогенного формирования нанослоев на подложках аппаратными способами;
- технология гомоэпитаксиального роста монокристаллов алмаза;
- вакуумная плавка с последующей термомеханической обработкой;
- технологии формирования многокомпонентных нанопокровов оксидов редких металлов, в т.ч. актинидных на поверхности оптоволоконных материалов и электродов камер деления.

Разработка наноструктурированных сепарирующих систем.

Разнообразное применение в атомной энергетике и промышленности смогут найти различные наномембраны и наноструктурированные сорбенты – например, в процессах водоподготовки, очистки теплоносителей, переработки и хранения отработанного ядерного топлива, утилизации жидких радиоактивных и технологических отходов.

Обозначенный в дорожной карте круг возможного использования соответствующих нанопродуктов весьма широк:

- нанофильтрационные трубчатые и пластинчатые металлокомпозитные мембраны для высокопроизводительной очистки жидкостей от радиоактивных частиц (отработавшее ядерное топливо);
- наномембранные фильтроэлементы для очистки водных теплоносителей в условиях эксплуатации в рамках ядерного острова (нанофильтрационные металлокомпозитные мембраны, наномембраны на пористых металлических и керамических подложках);
- наномембранные системы, используемые в переработке отработавшего ядерного топлива (нанофильтрационные трубчатые и пластинчатые металлокомпозитные мембраны, наноструктурные мембраны на пористой полимерной подложке);
- наномембраны на металлических и керамических высокопористых материалах для очистки воздуха от радиотоксичных примесей на АЭС и других объектах атомной отрасли;

- наномембранные системы для тонкой очистки и водоподготовки;
- нанофильтрационные металлокомпозитные трубчатые мембраны для очистки газов (воздуха, пара);
- наноструктурные плазмохимические мембраны по очистке жидкометаллических теплоносителей в условиях эксплуатации;
- наномембранные катализаторы для рекомбинации водорода (беспламенные дожигатели);
- фтористые сорбенты и химические поглотители для обеспечения обоганительных производств;
- наноструктурированные сорбенты для извлечения урана из минерального сырья;
- фтористые наноструктурированные сорбенты и химические поглотители для реализации газофторидной технологии переработки отработавшего ядерного топлива;
- сорбенты для иммобилизации отходов пирохимической технологии;
- сорбенты для водоподготовки (наноструктурированные сорбенты).

Широк и перечень технологий, которые предстоит разработать в этом направлении согласно дорожной карте:

- технология нанесения наноструктурных мембран на пористые органические подложки;
- технология получения основы нанокомпозитного фильтроэлемента методом порошковой металлургии и нанесения мембранного нанофильтрационного слоя плазменным магнетронным методом;
- технология получения пористой подложки на основе метода горячего прессования и мембраны с помощью плазмохимического синтеза;
- технология прокатки порошка и спекание с последующим осаждением материала мембраны из водной суспензии и припеканием в вакууме;
- технология синтеза полимеров;
- технология создания наноструктурных мембранных фильтроэлементов;
- технология получения основы нанокомпозитного фильтроэлемента методом порошковой металлургии и нанесения мембранного нанофильтрационного слоя плазменным магнетронным методом;
- технология производства термостойких высокопористых ячеистых сорбентов для жидких и газообразных радиоактивных отходов;
- технология модифицирования сорбентов;
- технология производства высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ);

– технология производства наноструктурированных фтористых сорбентов и химических поглотителей для изотопно-разделительных производств;

– технология нанесения на высокопористые ячеистые материалы наноструктурированной каталитически активной композиции;

– технология нанесения на высокопористые ячеистые материалы наноструктурной сорбционно–каталитически активной структуры;

– технология изготовления высокотемпературных сорбционно-фильтрующих элементов на основе плазмохимических мембран с селективными свойствами извлечения примесей;

– технология получения наноструктурированных фтористых сорбентов и химических поглотителей.

Наноструктурированные материалы для иммобилизации радиоактивных отходов. Многие считают, что проблема надёжного захоронения радиоактивных отходов станет считаться окончательно решённой только при условии их безвозвратной транспортировки за пределы нашей планеты, например, на Луну. В принципе это осуществимо, но сопряжено с недопустимым риском глобального радиоактивного заражения Земли.

Поэтому сейчас более актуальным является вопрос о повышении эффективности (в первую очередь, надёжности) существующих технологий утилизации радиоактивных отходов, основанных на их цементировании и остекловывании с последующим вывозом в места постоянного контролируемого хранения.

В этом направлении перспективными материалами и компонентами дорожная карта считает:

– наноструктурированные минералоподобные твердые структуры, содержащие радионуклиды в различных химических формах;

– наноструктурированные составы (сырьевые компоненты и модифицирующие добавки) для цементирования и остекловывания радиоактивных отходов.

Названы в дорожной карте и перспективные технологии для применения этих новых материалов и компонентов:

– технология получения матриц с пакетами слоев из пироклора и муратаита;

– технология коллоидно-химического синтеза наноструктурированных минералоподобных сорбентов;

– технология мелкосерийного производства модифицирующих добавок;

- технология плавления коррозионноактивных солей;
- технология индукционного расплавления стекла.

Как было отмечено выше, основные направления исследований и научно-практических работ во многом зависят от тех решений, которые будут приняты по ключевым технологическим вопросам развития ядерной энергетики с реакторами на быстрых нейтронах и технологий по замыканию ядерно-топливного цикла.

Возможные варианты для выбора путей развития отечественного атомного энергопромышленного комплекса отражены в принятой российским правительством Федеральной целевой программе «Ядерные технологии нового поколения на период 2010–2015 годов и на перспективу до 2020 года».

В табл. 5.1.2 отражены возможные варианты технологические решений (так называемая технологическая развилка) для реакторов на быстрых нейтронах в зависимости от дальнейшего выбора теплоносителя реакторного контура. В настоящее время это жидкометаллический натрий, который наряду с достоинствами (в частности, невысокая температура плавления, отличные теплофизические свойства) имеет и весьма серьезные недостатки – химическая агрессивность, значительная активация в нейтронном потоке и др. В связи с этим постоянно ведётся поиск возможной замены натрия в быстрых реакторах. В нижеприведенной таблице в качестве альтернативы ему рассматривается другой жидкометаллический теплоноситель – свинцово-висмутовый.

Таблица 5.1.2

Возможные технологические решения, связанные с выбором теплоносителя для реакторов на быстрых нейтронах

Возможные технологические решения	Выбранный теплоноситель реактора на быстрых нейтронах	
	Na	Pb + Bi
Топливо	1. МОКС 2. Металлическое 3. Нитридное	Нитридное
Материал для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов	1. Ванадиевые сплавы 2. Ферритно-мартенситные стали 3. ДУО стали	1. Ферритно-мартенситные стали 2. ДУО стали
Покрытия	Покрытия, контактирующие с теплоносителем и топливом	Покрытия, контактирующие с топливом

Ещё одна важная технологическая развилка связана с выбором технологий переработки отработавшего ядерного топлива – пирохимической или водной. От этого зависит способ замыкания ядерно-топливного цикла.

Если базовой станет пирохимическая технология, то в качестве наноконпонентов могут найти применение наноструктурированный пирографит, сорбенты для иммобилизации отходов, а также наноструктурные покрытия, стойкие в солевых расплавах.

Для водных технологий потребуются покрытия, стойкие в водных растворах.

Отдельные наноконпоненты являются конкурирующими при любых вариантах движения на технологических развилках. Это касается, в первую очередь, конструкционных материалов для изготовления оболочек твэлов – наноструктурированные ферритно-мартенситные стали, радиационностойкие наноструктурированные дисперсно-упрочнённые оксидами стали или наноструктурные стали на основе ванадия.

Альтернативными могут быть и варианты топлива для реакторов на быстрых нейтронах – виброуплотнённое МОКС-топливо, нитридное плотное топливо или легированное цирконием металлическое топливо.

Наконец, возможны два варианта выбора материалов для изготовления корпусов ядерных реакторов на тепловых нейтронах и на быстрых нейтронах – наноструктурированные перлитные и аустенитные стали различного состава или наноструктурированные низколегированные стали.

По мнению экспертного сообщества, наноструктурные материалы являются ключевыми в обеспечении устойчивого развития атомной энергетики.

Большие перспективы нанотехнологии открывают также в смежных областях – термоядерной, водородной энергетике. Достаточно сказать, что структуры с включением наночастиц улучшают электрические свойства сверхпроводящих материалов, играющих немаловажную роль в современных технических устройствах для исследования проблем управляемого термоядерного синтеза.

Кроме того, большое научное и практическое значение могут иметь и другие направления разработки нанотехнологий – как напрямую связанных с атомной энергетикой (в частности, разработка нанотехники для систем обеспечения технической и радиационной безопасности АЭС), так и в других областях ядерных технологий (например, в радиационной экологии, медицине и фармакологии).

Литература

1. Кириенко С.В. Атомная энергетика является важнейшим условием развития мировой экономики. – Росатом. – 2011. – сайт rosatom.ru.
2. Путилов А.В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 9–10.
3. Нано в атомной энергетике. Дорожная карта «Нанотехнологии и наноматериалы для развития атомного энергопромышленного комплекса» ОАО «РОСНАНО» // Нанотехнологии. Экология. Производство. – 2012. – № 15. С. 96–101.
4. Азаренков Н.А., Воеводин В.Н., Кириченко В.Г., Ковтун Г.П. Наноструктурные материалы в ядерной энергетике // Вісник Харківського університету. – 2010. – № 887. – С. 4–24.
5. Гульбин В.Н. Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике. – Нанотехнологическое общество России. – 2012. – сайт rusnog.org.
6. Игнатъев М.Б., Комаров Н.Н., Кузякин Ю.И. и др. Нанотехнологии в альтернативной ядерной энергетике. – Российский Пагуошский комитет при Президиуме РАН. – 2008. – сайт rugwash.ru.
7. Нанотехнологии в энергетике. – 2013. – сайт «Экология и атомная энергетика».
8. Нанотехнологии в энергетике. – Министерство образования и науки РФ. – 2013. – сайт nano.fcior.edu.ru.
9. Нанотехнологии в энергетике. – 2013. – сайт MegaWt.ru.
10. Нанотехнологии, применяемые в атомной энергетике. – 2010. – сайт nanoindex.ru.
11. Новости нанотехнологий. – Российский электронный наножурнал. – 2013. – сайт nanorf.ru.
12. Портал о нанотехнологиях, новинках наноиндустрии в России и зарубежных странах. – сайт nano-portal.ru.
13. Российское атомное сообщество. Сверхновая энергетика. Нанотехнологии. – 2013. – сайт atomic-energy.ru.
14. Рынок нанопродукции для атомной энергетике РФ составит 10 млрд рублей. – 2011. – сайт nanonewsnet.ru.
15. Федеральный интернет-портал «Нанотехнологии и Наноматериалы». – nano-portal.ru.
16. Российская атомная энергетика. – 2013. – сайт ecoatominf.ru.
17. Половинкин В.Н. Нанотехнологии в энергетике. – 2010. – сайт Proatom.ru.

5.2. УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОПЛИВ НАНОПРИСАДКАМИ

Э.Р. ЗВЕРЕВА, Р.В. ХАБИБУЛЛИНА

Интерес к наноматериалам и нанотехнологиям в ведущих индустриальных странах продолжает расти. Например, в США за последние десять лет в несколько раз увеличилось государственное финансирование научных исследований в этой области. Этот бурный рост подпитывается всё возрастающим ростом новых нанопродуктов и нанотехнологий.

В энергетике применение нанотехнологий постоянно расширяется, наноматериалы используются для совершенствования технологии создания топливных и конструкционных элементов, повышения эффективности существующего оборудования и развития альтернативной энергетики [1, 2].

Одним из направлений применения наноматериалов в энергетике является улучшение технологических свойств топлив. Улучшение качества топлива и смазочных материалов возможно при введении в них специальных веществ – присадок. В последнее время при создании нетрадиционных присадок к маслам и топливам используются методы и материалы нанотехнологии, в т.ч. функциональные наноразмерные структуры, дисперсии в маслах и топливах, нанокатализаторы горения, моющие наноконпоненты и др.

Нанодобавки и нанокатализаторы обладают высокой каталитической активностью, селективностью, стабильностью. Высокая эффективность нанокатализаторов обусловлена уникальностью процессов переноса и распределения полей (зарядов), энергии, массы и информации, происходящих при наноструктурировании и химических реакциях в наносистемах, а также особенностями морфологии и энергетики развитых поверхностей наночастиц [3].

Использование наноматериалов в моторных топливах

По оценкам российских и зарубежных специалистов, наличие нанокаталитических добавок и присадок в бензинах и дизтопливах существенно снижает образование загрязнений и отложений в системах подачи топлива, впускных и выпускных системах, в камерах сгорания двигателей, в каталитических нейтрализаторах отработавших газов;

в целом способствует улучшению экологических, энергетических и ресурсных характеристик двигателей [4–6].

Применение новых высокоэффективных нанокатализаторов способствует улучшению экологических характеристик процессов и технологий в промышленности, энергетике и транспорте, снижению вредных выбросов в атмосферу, позволяет создавать экологически чистые виды альтернативных энергоресурсов, новые продукты и материалы.

Специалистами Института прикладной нанотехнологии предложен новый путь снижения эмиссии вредных веществ с отработавшими газами двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Эффект достигается за счет использования растворимых в моторных топливах производных мочевины вместе с наноразмерными частицами соединений редкоземельных металлов.

Технология, получившая название Urea&Nano Catalystin Fuel Technology, не требует внесения изменений в конструкцию системы подачи топлива двигателя и изменений в технологии заправки топлива. Распределения наночастиц по размерам в структурированной углеводородной среде с присадкой наночастиц (0,26 % об.) исследовались методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Обнаружено, что доля частиц с радиусом 21,7 nm (полуширина распределения 27А) составляет 23 % объема, доля частиц с радиусом 6,4 nm (полуширина распределения 29 А) – 77 % объема. На основе данной технологии разработана нанокаталитическая присадка FaberOxTM [7], в состав которой входит дисперсия в органическом растворе производных мочевины нанокапсулированного диоксида редкоземельного металла, органические наноконпоненты.

Присадка добавляется непосредственно в моторное топливо любого типа и обеспечивает понижение температуры оптимального горения топливной смеси и дополнительный резерв кислорода для ее более полного сгорания (особенно на последних стадиях процесса). Повышает энергетическую и эксплуатационную эффективность работы ДВС, уменьшает образование отложений в камере сгорания и выпускной системе, сокращает расход топлива, снижает эмиссию вредных веществ с отработавшими газами.

На основе FaberOxTM и других химических композиций разработаны препараты автомобильной химии – функциональные добавки к бензинам и дизельным топливам:

– нанотюнинг топлива – добавка к бензину для любителей спортивного стиля езды – способствует увеличению мощности двигателя, снижению расхода топлива и токсичности выхлопа, очищает топливную систему, стабилизирует работу системы в целом;

– наноочиститель инжекторов бензинового двигателя – очищает систему подачи топлива от отложений и нагара, способствует удалению губчатых образований с впускных клапанов и нагара со стенок камеры сгорания; облегчает запуск и хорошую приемистость двигателя, снижает износ и повышает защиту деталей от коррозии; обеспечивает более «чистое» горение бензина – снижает его расход и токсичность выхлопа;

– наноочиститель форсунок дизеля – обеспечивает очистку распылителей, топливной аппаратуры и стенок камеры сгорания от углеродистых отложений и нагара; способствует легкому запуску двигателя, восстановлению распыла топлива и мощности дизеля, снижению износа, защите от коррозии, снижению расхода топлива и токсичности выхлопа;

– наноочиститель каталитического нейтрализатора – очищает нейтрализаторы выхлопных газов бензиновых двигателей, электроды кислородного датчика (лямбда-зонда); способствует повышению приемистости двигателя, снижению расхода топлива и токсичности выхлопа, увеличению срока службы нейтрализатора.

Создаваемые новые нанопрепараты предназначены для улучшения эксплуатационных свойств моторных масел и топлив, смазочных материалов и технических жидкостей, профилактики и защиты внутренних и внешних поверхностей техники от влаги, грязи и коррозии, повышения ее износостойкости, эксплуатационных и ресурсных показателей.

С использованием наноматериалов созданы:

– противоизносные и приработочные добавки к моторным, трансмиссионным и промышленным маслам (Metal Nano Conditioner; Reconditioner; Engine / Gear Nano Guard; Nanodiamond Green Run);

– наноочистители систем подачи топлива и смазки двигателей внутреннего сгорания (Injector Nano Cleaner; Nano Flush);

– защитные автомобильные полироли (Nano Crystal Wax; Carnauba&Nano Wax), быстрая нанополироль с эффектом лотоса;

– средство для защиты стекол – антитуман (AntiFog) [6–7].

Инженер-механик из Аризонского государственного университета Патрик Е. Фелан с сотрудниками обнаружили, что дизельное топливо, содержащее 0,1 % наночастиц алюминия или окиси алюминия загорается при более низких температурах, чем чистое дизельное топливо. Возможно, что добавление наночастиц к дизельному топливу увеличивают испускающие свойства топлива и его способности к тепло – и массо-переносу [8].

Наночастицы увеличивают вероятность того, что одна капля топлива будет возгораться всего лишь около 700 °С. Вероятность увеличивается с 15 % для чистого дизельного топлива до 50–60 % для обогащенного наночастицами дизельного топлива. Группа Фелана также обратила внимание на разные размеры частиц AlO_3 и обнаружила, что 50-нанометровые частицы были немного лучше для разжигания дизельного топлива чем 15-нанометровые частицы, однако эти измерения были проведены только в интервалах низких температур.

Энвирокс, катализатор на основе наночастиц окиси церия, уже коммерчески используется; его выпускает фирма наноматериалов «Оксоника». Благодаря новому катализатору, разработанному исследователями из США, стало возможным получение дешевого моторного топлива из биомассы [8].

Постоянно возрастающие экологические и энергетические требования к автомобильной технике (стандарты Евро-3, Евро-4 и Евро-5) заставляют разработчиков создавать новые моторные масла и топлива. В частности, в соответствии с принятыми стандартами содержание традиционных присадок в маслах должно быть резко снижено, а их противоизносные, антиокислительные, моющие свойства и сроки беспрерывной работы – улучшены или сохранены на достигнутом уровне. Как следствие, новые масла неизбежно должны содержать нетрадиционные, более эффективные функциональные присадки [7].

С 2006 г. ОАО «Лукойл» реализует автомобильные бензины и дизтоплива с улучшенными эксплуатационными свойствами «ЭКТО», в которые дополнительно вводятся многофункциональные пакеты присадок, способствующих улучшению моющих, антикоррозионных, антидымных свойств.

Автобензины «ЭКТО-92», «ЭКТО-95» соответствуют стандартам «Евро-3» (снижено содержание серы и бензола, нормируются ароматические и олефиновые компоненты). Дизтопливо «ЭКТО» по эксплуатационным и экологическим свойствам соответствует стандарту «Евро-4». В топливо введены противоизносные присадки. Дизтопливо «ЭКТО» содержит всего 0,005 % серы (в 40 раз меньше, чем допускается по ГОСТ 305–82). Ограничено содержание полициклических ароматических углеводородов, что снижает количество отложений на форсунках и деталях цилиндропоршневой группы, а также количество вредных выбросов [5].

Использование наноприсадок в котельных топливах

Качество мазута оказывает существенное влияние на условия его транспортировки, хранения и сжигания, на объем выбросов вредных веществ в атмосферу, а также на работу основного и вспомогательного оборудования тепловых электростанций.

Для улучшения эксплуатационных и физико-химических свойств топлив за рубежом и в России широко применяют вещества синтетического или природного происхождения – присадки [9–10].

К топливу добавляют присадки, которые классифицируют по назначению: антиокислительные, антикоррозионные, вязкостные, депрессорные, защитные, катализаторы горения и т.д. Концентрация присадок в топливах обычно не превышает нескольких сотых долей процента; только некоторые присадки вводят в топлива в количестве 1–2 %.

В настоящее время на рынке представлен значительный ассортимент различных присадок, в основном импортного производства [11].

В России допущены к применению как отечественные, так и импортные присадки. Присадки, допущенные к применению в России, различаются по назначению, объемам применения и практической значимости [12].

В РФ присадки к топливам стали применяться позже, чем в других странах, поэтому их число не так велико, а возможности используются не в полной мере.

В настоящее время в практике сжигания сернистых жидких топлив применяются твердые, жидкие и в некоторых случаях газообразные присадки. Все они в основном предназначены для борьбы с низкотемпературной сернокислотной коррозией, хотя, как показал опыт, применение твердых и отчасти жидких присадок одновременно способствует образованию более рыхлой структуры отложений в зоне высокотемпературных поверхностей нагрева, что благоприятствует снижению коррозии этих поверхностей [13–14].

До 1990-х годов Россия полностью обеспечивала себя присадками к топливам. Когда российские рынки полностью открылись для зарубежных фирм, ниша присадок к топливам была ими практически полностью занята. Это объясняется сильно возросшим уровнем требований к качеству топлив, которые опережают технологические возможности наших заводов-производителей, а также активной рекламой зарубежных присадок.

Зарубежные производители представили новый ассортимент присадок, которые не имелись у отечественных разработчиков.

Присадки отечественного происхождения используются в редких случаях и в ограниченном объеме, сильно уступая в этом отношении импортным продуктам.

Таким образом, остро стоит задача разработки собственного отечественного ассортимента конкурентоспособных присадок. Вытеснение импорта с отечественного рынка присадок возможно конкурентным путем. Основным критерием в этом вопросе является показатель «цена-качество», и качество присадки должно быть оценено принятыми в мировой практике методами. Кроме того, присадки должны сопровождаться информацией о безопасности их применения по международным нормам.

Следует отметить значительный вклад в разработку, изучение свойств и механизма действия на качество жидкого нефтяного топлива специальных веществ – присадок виднейших специалистов в этой области в России – А.М. Данилова, Р.А. Тертеряна, А.М. Кулиева, Л.М. Цирюльникова, З.А. Саблиной, Т.П. Вишняковой, Т.Н. Митусовой и за рубежом – Clunies-Ross C, Stanmore B.R., Lin J.J., Weaver S.L., Burns L.D., Berger J., Forster H.J. и многих других. Широко известные работы этих ученых и специалистов заложили основу технологии улучшения показателей качества жидкого топлива при помощи присадок.

Механизм действия и опыт применения присадок к котельным топливам

Основным видом резервного топлива на тепловых электростанциях (ТЭС) являются мазут по ГОСТ 10585 и топливо нефтяное для газотурбинных установок по ГОСТ 10433. Расчетный срок резервирования мазута составляет 8–12 месяцев, а гарантийный срок хранения топлива газотурбинного в соответствии со стандартом – 1 год. Фактическая длительность хранения резервного топлива составляет несколько лет, что приводит к снижению качества топлива. Совершенствование технологических процессов на нефтеперегонных заводах позволило существенно углубить переработку нефти, в результате чего значительно увеличилась вязкость остаточных продуктов и в топливном балансе ТЭС появились мазуты марок М 200, М 400 и крекинг-остатки [15]. С углублением переработки нефти изменяется компонентный состав мазута, и следовательно, ухудшается его качество. В результате повышается вязкость топочного мазута, увеличивается содержание

смолисто-асфальтеновых веществ, металлов, примесей. Чаще всего отклонения мазута от требований ГОСТ 10585 наблюдаются по показателям «зольность», «вязкость», «содержание механических примесей», «содержание воды». Приведенные обстоятельства усложнили эксплуатацию топливно-транспортного оборудования из-за интенсивного накопления донных отложений и засорения аппаратуры и трубопроводов продуктами старения топлива [15].

Снижение качества мазута для потребителя означает ухудшение его физической стабильности и эффективности горения. При хранении мазутов увеличивается количество осадков в емкостях, при эксплуатации котлового оборудования снижается эффективность его работы, а с дымовыми газами в окружающую среду выбрасывается повышенное количество вредных газовых выбросов и сажи [16–17].

Простым и эффективным выходом из сложившейся ситуации является использование специальных веществ – присадок. Присадки к котельным топливам могут обладать антикоррозионным, депрессорным, нейтрализующим, диспергирующим, пептизирующим и эмульгирующим действием, а также улучшающим реологические свойства топлива.

Обработка мазута присадками необходима как при хранении его в резервуарах, так и при подготовке топлива непосредственно к сжиганию. К достоинствам данного метода следует отнести следующие: простота использования, низкие энергетические и капитальные затраты, возможность в качестве присадок использовать отходы производств.

Применяемые в настоящее время присадки для жидких топлив предназначены в основном для борьбы с низкотемпературной серно-кислотной коррозией [18].

Применение присадок для борьбы с коррозией и отложениями основано на связывании коррозионных агентов, содержащихся в мазуте или образующихся при его сжигании, с переводом их в неагрессивные, необразующие отложений соединения. Присадки могут также улучшать процесс горения.

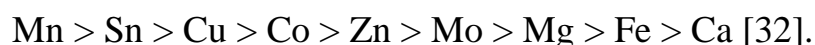
Присадки могут химически связывать SO_2 и SO_3 , образуя нейтральные соединения, не вызывающие коррозию. Подобным действием обладают различные твердые смеси и гидроокиси кальция, магния и других порошкообразных металлов (цинк, медь и др.); жидкие присадки, например растворимые в мазуте нафтенаты металлов (цинка, магния, бария, меди); газообразные присадки, например аммиак [19].

В качестве присадок применяются вещества, тормозящие процесс окисления SO_2 до SO_3 (сажа, кокс, угольная пыль) или превращение SO_2

до SO_3 непосредственно в зоне горения (углерод, окись углерода, углеводороды). Применяются также присадки, меняющие структуру золы и повышающие температуру размягчения и плавления ее компонентов. Этими свойствами обладают соединения щелочноземельных металлов (магния, кальция), силикаты алюминия, окислы металлов [20].

В качестве присадок используются вещества, пассивирующие поверхность нагрева при температурах ниже точки росы (например, терамин). Очищающий эффект присадок связан с наличием в них полярных молекул, способных адсорбироваться на поверхностях металла и образовывать очень прочную гидрофобную пленку, защищающую металл от коррозии.

Улучшение сгорания мазута достигается при вводе присадок, обладающих пептизирующими свойствами, связанными с присутствием в присадках соответствующих компонентов. Пептизирующее вещество присадки способствует более равномерному распределению легко и трудно сгораемых частей в капле мазута, но в основном эффект его действия заключается в облегчении разрыва или разрушения ядра капли, состоящего из трудно сгораемых компонентов [20]. Действуя как катализатор, ускоряющий ход химической реакции, присадка в данном случае увеличивает полноту реагирования веществ в реакции горения, что приводит к более полному сгоранию жидкого топлива и предотвращению или значительному снижению сажеобразования. В том случае, когда в состав присадки входят какие-либо окислы щелочного характера, образующаяся при сжигании сернистого жидкого топлива зола, по мнению автора, приобретает свойства связывать триоксид серы SO_3 или препятствовать процессу его образования. По эффективности металлы как катализаторы горения располагаются в ряд:



Соединения щелочных и щелочноземельных металлов повышают концентрацию гидроксил-ионов в пламени [21]. Гидроксил-ионы, сорбируясь на поверхности горящих частиц, являются сильными окислителями и участвуют в реакции горения. Соединения переходных металлов служат переносчиками кислорода с первых стадий горения, характеризующихся его избытком, на последние стадии, где окислителя не хватает. Таким образом, присадки с содержанием соединений металлов инициируют горение топлива, особенно на последних стадиях горения, характеризующихся недостатком кислорода.

Введение в топливо различных присадок приводит в ряде случаев к реакциям восстановления или разложения окиси азота. Присадки на основе растворимых металлоорганических соединений являются гетерогенными катализаторами восстановительных реакций $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ или реакций разложения $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$. Применение дихлорпентандиена, образующего сажу, и органометаллических соединений, образующих окислы, в качестве присадок позволяет снизить максимальную температуру путем увеличения радиации факела, а полиизобутилена и растворенных полимеров – изменить гидродинамику факела. Эффективны лишь присадки металлоорганических соединений, лучшие из которых снизили образование NO на 30 %. В зоне высоких температур (выше 800 °С) карбонатные соединения присадок влияют на процесс восстановления NO до N₂, тем самым снижая токсичные выбросы оксидов азота в атмосферу. Кроме того, в зоне низких температур (ниже 200 °С) возможен процесс адсорбции окислов азота на поверхности компонентов присадок.

Используются также депрессорные присадки к мазутам для снижения температуры застывания. Содержащиеся в топливе парафины при понижении температуры легко кристаллизуются. При определенных размерах и концентрации кристаллы образуют пространственную структуру, в результате чего топливо теряет подвижность. Депрессорные присадки сорбируются на поверхности зарождающихся кристаллов и препятствуют их росту и ассоциации [22]. Снижение температуры застывания при помощи депрессорных присадок позволяет уменьшить затраты тепла на подогрев мазутов. Мазуты, будучи пространственно структурированными системами, представляют собой неньютоновские жидкости. Депрессорные присадки влияют на динамическую вязкость мазута, снижая предельное напряжение сдвига. Благодаря этому снижаются затраты на перекачку мазутов по трубопроводам. Отечественные депрессорные присадки ВЭС-408, ВЭС-503М, ВЭС-241, Сэвилен, ДМН-2005 представляют собой растворы сополимеров этилена и винилацетата в органическом растворителе. Зарубежные депрессорные присадки Dodiflow 4138X, Dodiflow 5200 и 5236, Dodiflow 5773 – растворы сополимеров эфира акриловой кислоты в ксилоле, модифицированных сополимеров в ароматических растворителях, а также растворы сополимеров этилена и винилового эфира в высококипящих углеводородах [23, 24].

Существуют присадки, которые могут сочетать в себе несколько свойств. Такие многофункциональные присадки к мазутам в настоящее время разработаны и широко применяются в США и в Западной Европе. Например, в США более 90 % сжигаемого мазута обязательно обрабатывается присадками [25].

Использование наноматериалов в качестве мазутных присадок

Твердые наноприсадки, испытанные на котельных и тепловых электростанциях как в России, так и за рубежом, по совокупности показателей признанные наилучшими, в большинстве случаев, оказались соединениями, содержащими в своем составе кальций и магний. На российских электростанциях из твердых присадок наиболее широко использовался каустический магнезит (MgO); за рубежом – главным образом доломит ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$).

Эффективность применения присадок была обнаружена в работах российских исследователей [26], проведенных на Грозненской ТЭЦ. В качестве присадок использовались пушонка извести, доломит. Известь в количестве 0,1 % от веса сожженного топлива вдувалась сжатым воздухом 1 раз в смену в обе стороны топки. По опыту Грозненской ТЭЦ, содержание CaO в отложениях на поверхностях нагрева котлов, в газоходы которых вводилась известь, увеличилось в 1,5–2,0 раза, при этом значительно уменьшилась их кислотность. При этом структура отложений улучшилась, они стали хрупкими, легко счищаемыми. Эти опыты также показали, что известь целесообразно вводить в газовый тракт, что позволяет осуществлять подачу извести в отдельные газоходы в соответствии с кислотностью отложений.

Авторы [26] утверждают, что при вводе доломита на экранах образовывались осадения золы, настолько рыхлые, что под действием своего веса осыпались и тепловосприятие экранов при работе котла не уменьшалось. Затраты на очистку поверхностей нагрева при вводе доломита с учетом стоимости присадки уменьшились почти в 10 раз.

В США фирмой «Бабкок и Вилькоккс» [27] на опытной установке проверялась эффективность различных присадок, повышающих температуру плавления золы, влияние их на количество и свойства отложений в интервале температур поверхностей 405–735 °С, характерном для условий работы пароперегревателей. Присадки смешивались с топливом до его сжигания. Считалось, что при этом увеличивается эффективность присадок вследствие равномерного диспергирования их в топливе и более тесного контакта с золой топлива во время горения. В качестве присадок были использованы алюминиевые металлические хлопья, алюминат натрия, алюминат кальция, окись алюминия гидратированная, алюминиево-магнезиальная смесь, каолин, силиций, этилсиликат, окись кальция, карбонат кальция, окись магния и карбонат магния и др. Очень хорошие результаты были получены при

использовании окиси магния, карбоната магния, окиси кальция, карбоната кальция, алюминиево-магнезиальной смеси и алюминиевых металлических хлопьев. Отложения получались порошкообразные, легко удаляемые с поверхностей змеевиков, по сравнению со стекловидной, оплавленной золой, полученной без применения присадок.

Влияние доломита, каустического магнезита, окиси магния, цинка, а также других соединений, содержащих Mg и Zn, на точку росы и коррозию изучалось многими исследователями. По данным [27], при вводе доломита, извести и магнезита в количестве 0,1–0,2 % от веса топлива не достигается точка росы водяных паров, но снижение содержания SO_3 в дымовых газах оказывается достаточным для прекращения коррозии.

Для понижения температуры точки росы дымовых газов до точки росы водяных паров концентрация Ca + Mg должна составлять 8 г на 1 кг мазута, что превышает стехиометрическое количество в 10 раз и соответствует расходу доломита 23 г на 1 кг мазута (рис. 5.2.1). Ввод доломита сопровождается увеличением заноса поверхности нагрева. Однако образование рыхлых и сыпучих отложений золы позволяет выполнять их очистку обычными методами.

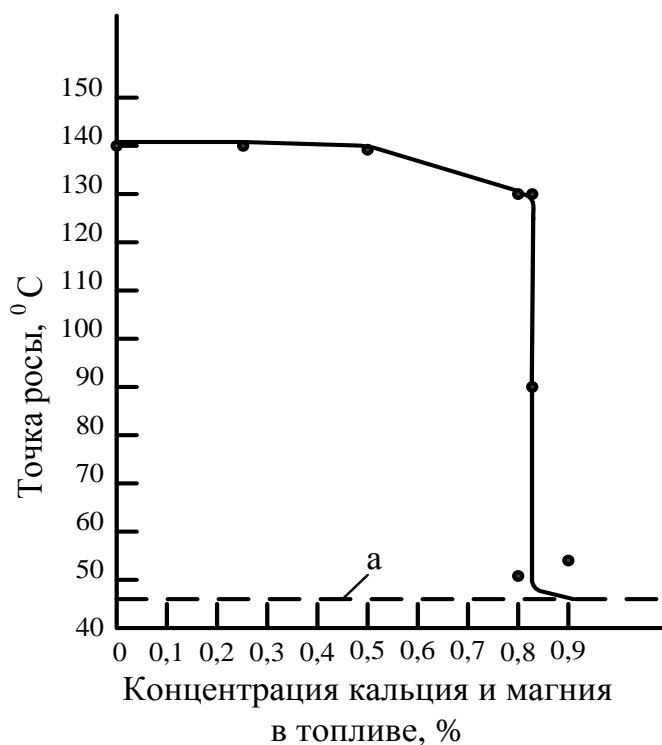


Рис. 5.2.1. Зависимость точки росы дымовых газов от концентрации присадки Ca + Mg: а — точка росы водяных паров

Среди водорастворимых присадок довольно широкое распространение в энергетике получила присадка, созданная ВТИ на основе минерала бишофита – присадка ВТИ-4ст. Активным началом этой присадки является ион магния, входящий в структуру кристаллического $MgCl_2$. Бишофит содержит 46–50 % активного вещества (хлористого магния) и влагу. В качестве растворимой присадки может также применяться безводный расплав $MgCl_2$, выпускаемый заводами цветной металлургии, а также водный раствор хлористого магния, являющийся отходом ряда химических производств.

Присадка ВТИ-4ст и ее разновидности на основе магния предназначена для уменьшения коррозионной активности золы высокосернистого мазута. Повышение содержания магния в золе повышает температуру ее перехода в расплав, а образующийся оксид магния вступает в реакцию с триоксидом серы, связывая ее в нейтральные сульфаты, снижая тем самым содержание SO_3 в дымовых газах и их точку росы. Благодаря присадке ВТИ-4ст снижается загрязнение поверхностей нагрева котлов при сжигании высокосернистых мазутов и предотвращается коррозия поверхностей нагрева. В работе [28] отмечается эффективность присадок к мазуту водных растворов $MgCl_2$ и алюмосиликатных соединений. В частности, введение 0,5 % $MgCl_2$ от расхода мазута М100 при сжигании его в котле ПК-41-1 при номинальной нагрузке с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,13$ снизило концентрацию NO на 15 %, а при избытке воздуха восьмипроцентная концентрация NO уменьшилась вдвое.

Вводят присадку ВТИ-4ст в количестве 1 кг на 1 т мазута. При содержании хлористых соединений в мазуте до 0,05 %, что соответствует содержанию хлорид-иона 0,03 %, дозировка 1 кг $MgCl_2$ на 1 т мазута увеличивает содержание хлорид-иона всего на 0,07 %, что не опасно с точки зрения коррозионной активности образующихся газообразных продуктов сгорания мазута. Рабочий раствор присадки из твердых реагентов готовят в две стадии (рис. 5.2.2).

Присадка ВТИ-4ст применялась на Кармановской ГРЭС длительное время при использовании в качестве основного топлива – мазута.

Широко использовалась минеральная присадка на алюмосиликатной основе, представляющая собой смесь из кальциевой монтморилланитовой глины – 85 %, тринатрийфосфата – 10 % и бората натрия – 5 %. Добавка тринатрийфосфата и бората натрия способствует интенсификации процесса горения мазута.

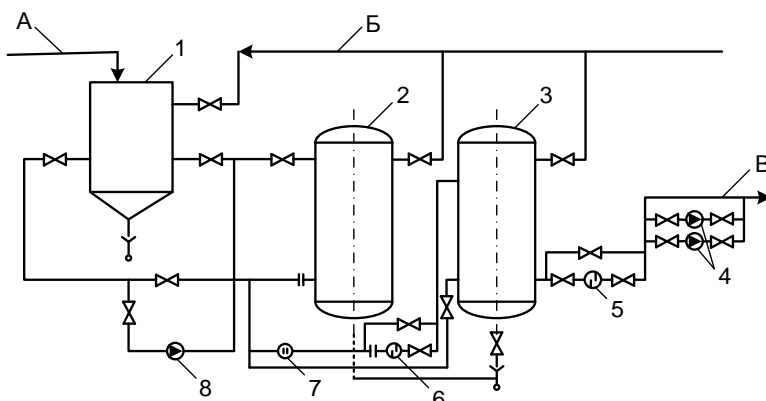


Рис. 5.2.2. Схема приготовления присадки ВТИ-4ст:

- А – подача твердой присадки, Б – подача воды, В – выход готовой присадки,
 1 – бункер-разбавитель, 2 – емкость с концентрированным раствором,
 3 – емкость с готовым раствором, 4 – насос-дозатор, 5 – фильтр готового раствора,
 6 – фильтр промежуточный, 7 – насос промежуточный,
 8 – насос циркуляционный

Присадка диспергируется в мазуте в виде водной суспензии. При этом образуется эмульсия присадки с мазутом. Вследствие присутствия в присадке глинистых частиц, а в мазуте природных органических эмульгаторов (асфальтенов, карбенов, карбоидов) эмульсия оказывается гидрофобной и относится к типу «вода в масле». Частицы алюмосиликатов в этом случае распределяются по наружной поверхности капель воды и вместе с эмульгаторами мазута образуют сольватный слой, препятствующий агрегатированию капель и расслаиванию эмульсии.

Приготовление алюмосиликатной присадки проводится по схеме, показанной на рис. 5.2.3. Предварительно тонкоразмолотая присадка перемешивается в жидкостном диспергаторе 1. Образующаяся суспензия пропускается через фильтр 2, где отделяются от нее крупные включения (более 5 мкм), и суспензия поступает в расходную емкость 3, откуда с концентрацией 5–7 % насосом-дозатором 4 подается во всасывающие линии центробежных мазутных насосов высокого давления 5, которые обеспечивают равномерное распределение присадки в мазуте.

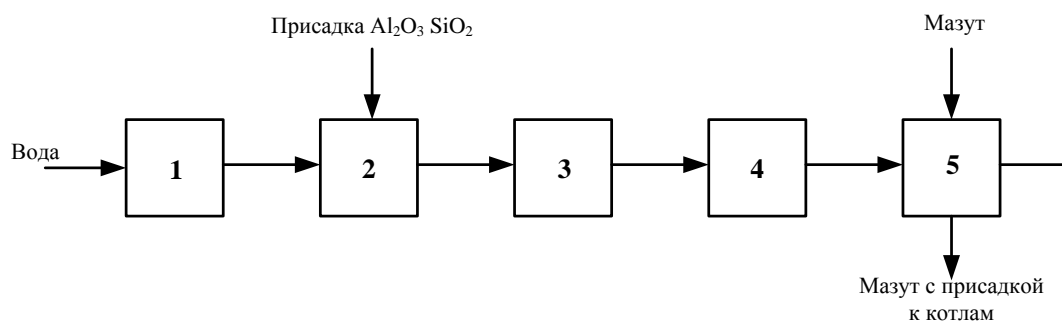


Рис. 5.2.3. Принципиальная схема приготовления алюмосиликатной присадки

Алюмосиликатная присадка испытывалась на парогенераторах ПК-41-1 Ириклинской ГРЭС. При сжигании мазута с присадкой температура уходящих газов снизилась на 3–4 °С примерно за 100 часов работы. Визуальный осмотр поверхностей нагрева показал улучшение состояния структуры отложений. В конвективной части, особенно в выходной ступени конвективного пароперегревателя, количество отложений уменьшилось по сравнению с обычным режимом работы без присадки, отложения на набивке регенеративного воздухоподогревателя стали суше [25].

Механизм действия присадок ВНИИ НП, разработанных специалистами ВНИИ по переработке нефти и Электрогорского института нефтепереработки, основан на разрушении пространственной структуры смолисто-асфальтеновых веществ мазута, за счет чего улучшаются гомогенность топлива, его физическая стабильность и повышается качество распыливания. Использование этих присадок позволяет достичь более полного сгорания мазута, снизить интенсивность коксоотложения на поверхностях теплообмена, а при хранении уменьшить образование донных отложений.

Из присадок данной серии наиболее распространены присадка ВНИИНП-102 на базе диалкилнафталинов зеленого масла, получаемого при пиролизе нефтяных остатков и каменного угля; присадка ВНИИНП-106, дополнительно содержащая феноляты железа – катализаторы выгорания кокса, а также присадка ВНИИНП-200 на основе высокоэффективных диспергирующих соединений [29–30].

Промышленные испытания присадки ВНИИНП-200, были проведены на котловом оборудовании Мончегорской ТЭЦ (котлы ПТВМ-50, КГВМ-100, ГМ-50, БКЗ-75). Введение присадки ВНИИНП-200 позволило повысить эффективность горения мазута: количество несгоревших коксовых остатков уменьшилось, следовательно, снизился механический недожог мазута. Уменьшение недожога означает не только экономию мазута, но и снижение вредного воздействия дымовых газов ТЭЦ на окружающую среду. Из опыта применения присадки ВНИИНП-102 известно также, что снижение коксообразования сопровождается уменьшением конверсии сернистого газа в серный ангидрид, так как кокс является катализатором этого процесса. Уменьшение опасности сернокислотной коррозии означает продление срока службы оборудования и увеличение продолжительности межремонтных периодов [29 – 30].

В США широкое распространение на электростанциях получили твердые присадки на магниевой основе, производимые компанией WITCO. К ним относятся присадки HYBASE M-12 и HYBASE M-14, содержащие

соответственно 12 и 14 процентов (по массе) активного вещества в форме карбоната (сульфата) магния. Присадки имеют высокую дисперсность – средний размер частиц не превышает 0,2 мкм, что значительно увеличивает реакционную поверхность, повышая эффективность использования магния. Частицы активного вещества мягкие и поэтому не вызывают абразивного износа трубопроводов и конструктивных элементов форсунок. Присадки растворимы в воде и мазуте [31–32].

Исследования показали, что оптимальным соотношением в первый месяц использования присадки при загрязненном котле является соотношение: 3 части магния, содержащегося в присадке, на одну часть ванадия, содержащегося в мазуте. Вводимая в мазут присадка NYBASE M-14, содержащая 14 % магния по массе должна быть разведена в нем в соотношении 1: 467 (2,15 кг присадки на 1 т мазута). После 1–2 месяцев использования присадки ее дозировку можно снизить втрое и довести до 0,7 кг присадки на тонну мазута. Себестоимость обработки мазута присадками без учета транспортных расходов и таможенных пошлин, по данным компании, составляет 0,6–1,5 % от его стоимости [25].

Фирмой «System Separation Sweden AB» разработана присадка Protea Coronata M-29 [33]. Присадка Protea Coronata M-29 предназначена для борьбы с отложениями на огневой стороне и коррозией, вызываемой ванадием, натрием и серой, работает как катализатор горения и ингибитор шлака. Protea Coronata M-29 – жидкая маслорастворимая дисперсия, основанная на наноразмерной гидроокиси магния, рассредоточенной в модифицированной жирной кислоте. Содержание магния в продукте – около 30 % от веса. Продукт экологически безвреден и не требует каких-либо специальных мер при его транспортировке и применению. Высокая чистота продукта позволяет применять присадку как антикоррозийную добавку для всех типов энергетического оборудования, включая газовые турбины, паровые котлы и дизели. Маленький размер частиц позволяет присадке быть диспергированной в мазуте, формируя однородное устойчивое соединение. Protea Coronata M-29 может дозироваться для применения как непосредственно в мазутопровод перед горелками, так и в расходный резервуар. Protea Coronata M-29 менее абразивна к насосам, форсункам горелки и т.д., по сравнению с подобными изделиями, основанными на окиси магния [33].

Присадка Protea Coronata M-29 подавляет вызванную ванадием коррозию, повышая температуру плавления зол к безопасным уровням, реагирует с ванадием, формируя ортованадаты магния (температура плавления 1150 °С). При сжигании мазута с высоким содержанием серы магний вступает в реакцию с серой и связывает часть серы путем

формирования магниевых сульфатов, уменьшая тем самым низкотемпературную серноокислотную коррозию в холодных зонах котла. Применение присадки позволяет улучшить показатель рН после экономайзера и в зоне ВЗП/РВП в среднем в полтора раза при сравнении со сжиганием необработанного присадкой мазута. Присадка оптимизирует процесс горения, при этом значительно уменьшается количество образовавшихся золовых отложений, структура отложений из липких и твердых изменяется в рыхлые и порошкообразные, что ведет к повышению эффективности теплообмена в котлах за счет чистых поверхностей нагрева. В результате наблюдается снижение температуры уходящих газов и, как следствие, уменьшение потерь тепла с уходящими газами. За счет снижения высокотемпературной ванадиевой коррозии и низкотемпературной серноокислотной коррозии увеличивается межремонтный срок службы котла, что позволяет значительно снизить затраты на работы, связанные с заменой поверхностей нагрева [34 – 35].

Protea Coronata M-29 применялась на ряде электростанций: Мурманской ТЭЦ (котлы ГМ-50 и ПТВМ-100), Кольской ТЭЦ (котлы ГМ-50 и КВГМ-100). Присадка AlkenEven-Flo 905 [25] способна уменьшить образование соединений серы и ванадия при сжигании топлива. Присадка исследовалась такими американскими фирмами, как General Motors, General Electric, BethlehemSteel. Использование присадки AlkenEven-Flo 905 позволяет эксплуатировать оборудование без возникновения проблем, связанных с отложениями и коррозией, а также позволяет решить проблемы, связанные с загрязнением атмосферы.

В Англии фирмой «Hausemanand Thompson» разработана растворимая в топливе жидкая нетоксичная присадка, представляющая собой органическое соединение железа. Введение этой присадки в остаточное топливо, применяемое на электростанциях, обеспечивает более мягкое и полное его сгорание, уменьшает отложения золы, образование сажи. Фирмой «Amberchemical Company Ltd.» была испытана присадка под названием Amber SSR-113. Эта присадка представляет собой тонкодисперсный серый порошок, состоящий из щелочноземельного и некоторых других металлов. Ее непосредственно вводят в зону сгорания при помощи инжектора. Согласно данным испытаний [36], присадка Amber SSR-113 значительно уменьшает образование окалины при сжигании мазутов и повышает срок службы котлов.

Предлагается в качестве многофункциональной присадки к мазуту использовать шлам, являющийся отходом при очистке добавочной воды на теплоэлектростанции [37, 38]. Присадку рекомендуют вводить в

количестве 0,2–0,5 кг сухого вещества на 1 т мазута. Исследования авторов указывают на способность присадки активно нейтрализовать серную кислоту и, соответственно, уменьшать вероятность сернокислотной коррозии. Также авторы предполагают, что в топочной камере присутствие в мазуте шлама ускорит выгорание окиси углерода в факеле, что будет способствовать снижению выбросов сажистых частиц, и соответственно, уменьшению избытков воздуха. В составе шлама в данном случае преобладает содержание алюмосиликатов.

Изучен способ сжигания топлива в кипящем слое размолотого известняка. При температуре 900 °С происходит диссоциация карбоната кальция на углекислый газ и окись кальция, которая вступит в реакцию с соединениями серы, образуя в конечном итоге сульфат кальция. Степень очистки топлива от серы достигает 90 %. При этом не происходит образование оксидов азота [39]. Недостатками данного способа сжигания являются необходимость регенерирования окиси кальция и создания принципиально новых конструкций котла.

Таким образом, опыт применения мазутных присадок показал, что они одновременно способствуют улучшению структуры отложений на высокотемпературных и низкотемпературных поверхностях нагрева и уменьшают коррозию. Это, как было указано, обусловлено взаимосвязью коррозии и отложений золы и значительной общностью механизма их образования при сжигании высокосернистых мазутов. При добавлении присадок зола делается сыпучей и легко удаляется с поверхностей, при этом одновременно уменьшается и коррозия поверхностей [25]. Снижение коррозионной активности продуктов сгорания высокосернистых мазутов происходит путем их нейтрализации присадками минерального характера, содержащими в своем составе соединения щелочных и щелочноземельных металлов, в основном соединения кальция и магния. Обобщая изученный и приведенный материал, следует отметить, что присадки, предназначенные для остаточных топлив, незаслуженно мало интересуют разработчиков, хотя топочные мазуты достаточно широко применяют в качестве котельного топлива. Ассортимент присадок для остаточных топлив, сложившийся в России, перестает удовлетворять новым условиям и требованиям. Вовлечение в котельные топлива остатков термодеструктивных процессов (термокрекинга, висбрекинга) ведет к нарушению их агрегативной устойчивости: расслоению, образованию отложений, забивке систем подготовки топлив. Установлено, что отечественные, а также известные зарубежные присадки в данных условиях неэффективны [25].

Использование карбонатного шлама ХВО электростанций в качестве наноприсадки к мазутам

В нашей стране и за рубежом ежегодно образуется сотни тысяч тонн разнообразных отходов. К ним относят карбонатный шлам электростанций – продукт водоумягчения природных вод известкованием и коагуляцией. Карбонатный шлам как продукт, полученный химическим осаждением, обладает комплексом физико-химических свойств: определенным потенциалом ионизации, поверхностной активностью, высокой дисперсностью и т.д. Особенностью шламовых систем является присутствие в них адсорбционно-связанной воды, которая играет важную роль в процессе полярного электростатического взаимодействия.

В энергетике, традиционно, шламы ХВО складировались и временно накапливались в шламоотвалах. На данный момент запасы таких отходов достаточны для того, чтобы начать их массовое и планомерное применение в энергетической отрасли. В настоящее время карбонатный шлам используется в качестве модифицирующих добавок к каучукам, сырья для производства вяжущих веществ в строительной индустрии, реагента для очистки маслоэмульсионных сточных вод, известковой муки в сельском хозяйстве, наполнителя для асфальтобетонов, для регенерации извести (например, Нижнекамская ТЭЦ-1) и т.д. [40–43].

Шламовые материалы по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Внедрение их в энергетику, строительную промышленность и сельское хозяйство – один из стратегических путей решения экологических проблем в зоне работы ТЭС. Учитывая значительное количество накопленных шламов, безопасность, доступность и дешевизну, они имеют хорошую перспективу для широкого их использования с целью ресурсосбережения [40–45].

Для решения возможности использования обезвоженного карбонатного шлама в качестве присадки к мазуту, для установления механизма действия присадки на эксплуатационные свойства мазута был использован экспериментальный метод исследования. Активные экспериментальные исследования состава и физико-химических свойств обезвоженного карбонатного шлама и эксплуатационных свойств топочного мазута были проведены в соответствии с государственными стандартами в аккредитованных химических лабораториях, что подтверждает достоверность и обоснованность экспериментальных данных.

При проведении исследований по изучению физико-химических свойств карбонатного шлама и его использованию в качестве присадки к топочным мазутам были использованы методы химического, гравиметрического, элементного анализов [46–48].

Результаты экспериментальных исследований химического состава и физико-химических свойств обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1 (табл. 5.2.1, 5.2.2).

Таблица 5.2.1

Химический состав шлама водоподготовки КТЭЦ-1

Содержание компонентов, % (масс.)	Фракция шлама < 0,09 мм
Массовая доля кремнекислоты	2,22
Массовая доля окислов железа	4,2
Сумма массовых долей кальция и магния	51,25
Сумма массовых долей меди и цинка	отс.
Массовая доля сульфатов	3,64
Массовая доля фосфатов	отс.
Потери при прокаливании	38,64

Таблица 5.2.2.

Физико-химические показатели шлама водоподготовки КТЭЦ-1

Показатели	Размер частиц шлама, мм					Непро-сеянный
	< 0,09	0,09–0,5	0,5–1,0	1,0–1,4	> 1,4	
1	2	3	4	5	6	7
Гранулометрический состав, %	53,91	12,18	6,37	4,99	21,836	100
Насыпная плотность, г/см ³	0,876	0,833	-	-	0,824	0,85
Удельная поверхность, м ² /г	4,6	3,3	3,0	2,4	1,5	2,8
Адсорбция, мг/г	2,3	1,65	1,5	1,2	0,75	1,41
Зольность, % (масс.)	82,3	82,1	84,5	86,7	88,1	89,4
Влажность, % (масс.)	0,71	0,76	0,73	0,65	0,59	0,66
Растворимость в техн. воде, % (масс.)	0,709	0,663	0,688	0,701	0,716	0,734
Растворимость в турбинном масле, % (масс.)	0,491	0,492	0,485	0,494	0,502	0,497
Растворимость в трансформаторном масле, % (масс.)	0,492	0,485	0,491	0,486	0,479	0,484
Растворимость в топочном мазуте, % (масс.)	0,395	0,392	0,391	0,385	0,387	0,394

По результатам анализов можно сделать следующие выводы:

- суммарное содержание углекислого кальция и углекислого магния в обезвоженном шламе составляет не менее 85 %;
- обезвоженный шлам относится к низкодисперсному сырью (содержание фракции <0,09 мм составляет 54 %) и имеет развитую удельную поверхность;
- влажность обезвоженного шлама и его растворимость в воде и нефтепродуктах не зависят от дисперсности.

На данный момент накопленные объемы шлама водоподготовки, а также его ежегодный прирост являются неограниченным ресурсом для того, чтобы начать массовое и планомерное применение шлама в энергетике в качестве доступной и дешевой присадки к топочному мазуту. Обезвоженный карбонатный шлам водоподготовки Казанской ТЭЦ-1 был испытан в качестве присадки на высокосернистом топочном мазуте марки М100 Нижнекамского НПЗ, который используется на Казанской ТЭЦ-1 в качестве аварийного и резервного топлива. Результаты лабораторных испытаний представлены в табл. 5.2.3, результаты элементного анализа – в табл. 5.2.4.

Таблица 5.2.3

Показатели качества топочного мазута

Определяемый показатель	Концентрация присадки в мазуте, % (масс.)						
	0	0,1	0,5	1	1,5	2	3
Вязкость условная при 80 °С, °ВУ	13,4	13,3	13,2	13	12,9	12,8	12,5
Температура застывания, °С	7,3	4,8	3,6	3,8	3,5	1,7	0,7
Содержание влаги, % (масс.)	1,7	2	2,1	2,2	2	1,8	2
Содержание серы, % (масс.)	2,9	2,64	2,51	2,51	2,48	2,45	2,37
Низшая теплота сгорания топлива, Q_p^H кДж/кг	39375	39467	39259	38984	38876	38133	38644
Зольность, % (масс.)	0,127	0,377	1,144	1,74	2,21	2,73	3,25
Содержание механических примесей, % (масс.)	0,217	0,395	0,56	0,67	0,87	1,203	1,44
Плотность при 20°С, кг/м ³	997	1001	1004	996	993	995	1000
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие						

Элементный состав топочного мазута

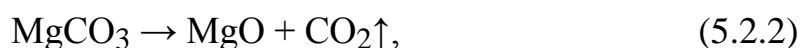
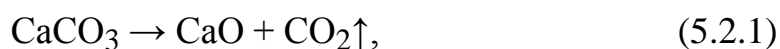
Топливо	Содержание, % (масс.)			
	С	Н	S	N
Мазут М100	77,95±0,13	12,0±0,15	6,58± 0,13	0,71±0,11
М100 + 0,1 % (масс.) присадки	77,91±-0,03	12,04±0,14	6,36±0,2	0,87±0,15
М100 + 0,5 % (масс.) присадки	78,33±0,05	11,99±0,08	7,03±0,21	0,88±0,12

По результатам элементного анализа видно, что при добавлении присадки в топочный мазут количественного изменения по компонентам не происходит. Однако соединения присадки сорбируются на поверхности парафинов и оказывают положительное действие на реологические свойства мазута. Парафины при понижении температуры легко кристаллизуются и образуют пространственную структуру, в результате чего топливо теряет подвижность. Присадка же препятствует росту зарождающихся кристаллов и их ассоциации, в результате чего снижаются вязкость и температура застывания топочного мазута (табл. 5.2.3). В связи с этим уменьшаются энергозатраты на подогрев мазута и на его перекачку по трубопроводам.

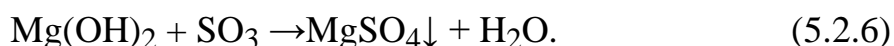
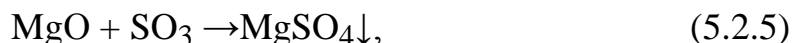
При сжигании топочного мазута в калориметрической бомбе было установлено, что происходит снижение содержания серы и теплоты сгорания топочного мазута по мере увеличения концентрации присадки в мазуте (табл. 5.2.3). Однако учитывая, что допустимое расхождение между параллельными опытами по ГОСТ 21261-91 «Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания» составляет 130 кДж/кг (31 ккал/кг), можно считать, что калорийность мазута не изменяется при добавлении в него присадки в количестве до 0,5 масс. % [49–50].

Механизм действия присадки на оксиды серы, образующиеся при сжигании топочного мазута, можно представить следующими химическими реакциями:

1. Разложение соединений присадки – углекислого кальция CaCO_3 при $t = 900^\circ\text{C}$ и углекислого магния MgCO_3 при $t = 540^\circ\text{C}$:



2. Связывание оксидов серы, образующихся при горении мазута:



Кроме SO_2 непосредственно в факеле можно обнаружить двухатомную серу S_2 , сероводород H_2S и свободные радикалы SO , S , SH . При высоких температурах относительное содержание свободных радикалов SH , SO и S может достигать 30 % общего содержания серы. Свободные сернистые радикалы на определенном этапе превращений, по-видимому, также могут вступать в химические реакции с компонентами присадки. Сероводород могут нейтрализовать соединения присадки по приведённым выше уравнениям. Не исключено, что возможен и процесс адсорбции сернистых соединений на оксидах магния и кальция, а также на частицах золы. Проведенный элементный анализ состава золы (табл. 5.2.5, 5.2.6), полученной при сжигании мазута без присадки и при сжигании мазута с присадкой 0,5 % (масс.), доказывает возможность протекания описанных выше процессов.

Таблица 5.2.5

Элементный состав золы мазута без присадки

Содержание компонентов, % (масс.)						
Опыт	Mg	S	Ca	Fe	Na	Al
№ 1	1,21	3,31	5,71	20,25	16,01	10,08
№ 2	1,23	3,96	5,86	20,63	16,49	10,34

Таблица 5.2.6

Элементный состав золы мазута с присадкой

Содержание компонентов, % (масс.)						
Опыт	Mg	S	Ca	Fe	Na	Al
№ 1	8,73	4,05	14,38	20,05	8,25	9,68
№ 2	8,76	4,69	14,65	20,42	8,41	9,86

Таким образом, присадка к мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки позволяет химически связывать серу, содержащуюся в топливе, в процессе его сгорания, тем самым уменьшая низкотемпературную коррозию поверхностей нагрева и выбросы оксидов серы в атмосферу [51–52].

Результаты испытаний (табл. 5.2.3) показали, что с увеличением массовой доли присадки в мазуте повышается его зольность и содержание механических примесей. Однако при этом зольный остаток, полученный при сжигании мазута марки М100 с присадкой, является порошкообразным и более рыхлым и может легко удаляться с поверхностей нагрева под небольшим механическим воздействием или осыпаться под действием своего веса по сравнению с липкой золой, полученной при сжигании мазута, необработанного присадкой.

Согласно ГОСТ 10585-99 зольность мазута марки М100 не должна превышать 0,14 % (масс.), а содержание механических примесей должно быть не более 1,0 % (масс.). Следовательно, сумма концентраций присадки в мазуте и его собственных механических примесей должна быть не более 1,14 % (масс.).

С учетом требований, предъявляемых к работе оборудования мазутного и присадочного хозяйств на ТЭС, разработана схема дозирования присадки во всасывающий коллектор мазутных насосов, которая приведена на рисунке 5.2.4 [53–54].

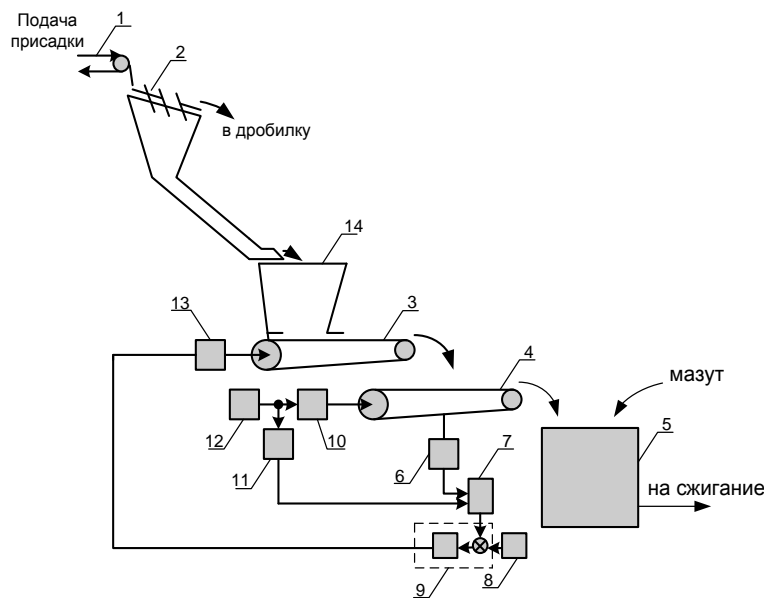


Рис. 5.2.4. Принципиальная схема дозирования присадки к мазуту:

- 1 – питатель; 2 – грохот; 3 – питатель; 4 – весоизмерительный транспортер;
- 5 – узел смешения; 6 – силоизмерительный преобразователь; 7 – сумматор сигналов;
- 8 – задатчик расхода массы присадки; 9 – регулятор; 10 – электродвигатель;
- 11 – преобразователь частоты; 12 – источник напряжения; 13 – привод питателя;
- 14 – промежуточный бункер

На основании теоретических, расчетных и экспериментальных данных выбраны режимные и конструктивные характеристики смесителя для однородного распределения присадки в мазуте. Для расчета эффективности перемешивания присадки с мазутом использовано программное приложение с использованием среды разработки Microsoft Visual Studio.

Расчет эффективности перемешивания проводился для пропеллерных мешалок с тремя лопастями и открытых турбинных мешалок с шестью прямыми лопатками с отражательными перегородками при $d_M = 0,25$ м и $d_M = 0,33$ м. На основании расчетных данных для приготовления суспензии мазута марки М100 с присадкой, массовая доля которой составляет 0,5 %, был выбран аппарат с открытой турбинной мешалкой, имеющей 6 прямых лопаток, с отражательными перегородками с диаметром мешалки $d_M = 0,33$ м при диаметре аппарата $D = 1$ м (табл. 5.2.7).

Таблица 5.2.7

Конструктивные и режимные характеристики мешалок

№ п/п	Наименование	d_M , м	n_0 , c^{-1}	Re_y	N, Вт
1	Пропеллерная мешалка с тремя лопастями с отражательными перегородками	0,25	3,15	6758,65	858,3
		0,33	6,175	6591,87	649,7
2	Открытая турбинная мешалка с шестью прямыми лопатками с отражательными перегородками	0,25	4,94	3027,3	223,1
		0,33	2,77	2952,6	158,5

Была произведена оценка использования проточных статических смесителей для перемешивания мазута с присадкой на основе использования аналогии турбулентного переноса импульса и массы. Смесители устанавливаются на мазутопроводах, подводящих смешиваемые компоненты присадки и мазута к горелкам котлов. По выражениям для расчета эффективного коэффициента перемешивания выполнены расчеты смесителей с различными насадками.

Для расчета эффективности смешения присадок с мазутами (КПД) использованы известные модели идеального перемешивания для прямого тока мазута с карбонатной присадкой:

$$\eta = 1 - \exp(-N_0) \quad (5.2.7)$$

и идеального вытеснения

$$\eta = \frac{N_0}{1 + N_0}, \quad (5.2.8)$$

где N_0 – число единиц переноса импульса, $N_0 = \frac{\gamma F}{V}$; γ – коэффициент переноса импульса, м/с; F – поверхность насадки, м²; V – объемный расход, м³/с.

Построены графики зависимости коэффициента полезного действия η от длины смесителя L (рис. 5.2.5, 5.2.6).

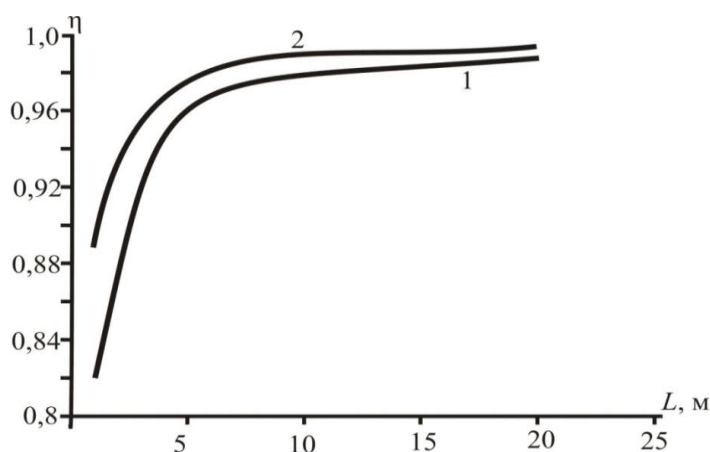


Рис. 5.2.5. Зависимость η от длины смесителя L :
1 – кольца Рашига разм. 10 x 10 x 1,5; 2 – «Инжехим-2003М» разм. 8 x 7

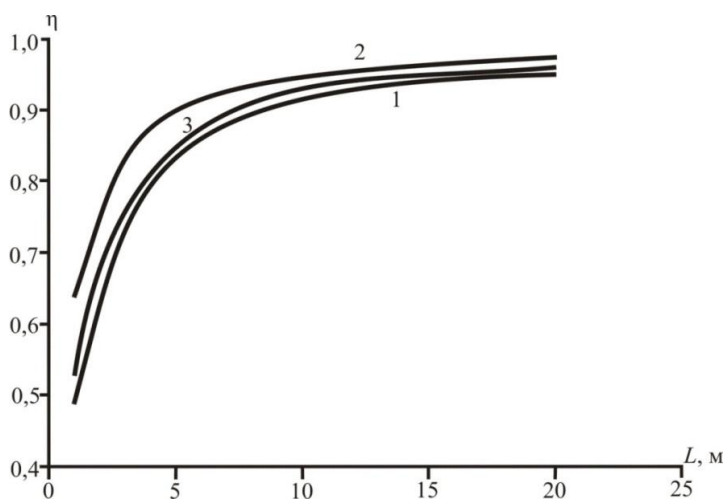


Рис. 5.2.6. Зависимость η от длины смесителя L :
1 – кольца Рашига разм. 50 x 50 x 5; 2 – «Инжехим-2002» разм. 50 x 40;
3 – «Инжехим 2000» разм. 35 x 45 мм

Из полученных результатов очевидно преимущество нерегулярной насадки «Инжехим 2003М» при использовании в статических смесителях при длине смесителя $L = 5$ м при КПД перемешивания $\eta = 0,98$. Даны рекомендации по внедрению предложенной присадки к топочному мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама и дозирочного комплекса на базе одноступенчатой схемы мазутного хозяйства Казанской ТЭЦ-1.

Для оценки эффективности внедрения многофункциональной присадки к топочному мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки был проведен расчет КПД брутто энергетического котла ТГМ-84«Б» по прямому и обратному балансу. При сжигании мазута марки М100 с присадкой КПД брутто энергетического котла ТГМ-84«Б» повышается по сравнению со сжиганием мазута марки М100, необработанного присадкой. Для расчета КПД энергетического котла ТГМ-84«Б» по прямому балансу было использовано программное приложение с использованием среды разработки Microsoft Visual Studio.

Промышленные испытания присадки к топочному мазуту были проведены на энергетических парогенераторах ТГМ-84Б Новочебоксарской ТЭЦ-3, согласно разработанной автором рабочей программе проведения режимно-наладочных испытаний. На основе собранных данных была составлена режимная карта с указанием оптимальных параметров работы котельного агрегата на топочном мазуте с присадкой в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки Казанской ТЭЦ-1, а также определены технико-экономические (КПД котла брутто) и экологические показатели (SO_x в дымовых газах) работы котлоагрегата на мазуте с указанной выше присадкой. Режимно-наладочные испытания котельного агрегата ТГМ-84«Б» Новочебоксарской ТЭЦ-3 показали, что при сжигании топочного мазута марки М100 с присадкой КПД брутто энергетического котла ТГМ-84«Б» повышается на 0,7 % по сравнению со сжиганием мазута марки М100, необработанного присадкой.

Для корректной экономической оценки эффективности инвестиций на внедрение дозирочного комплекса присадки на базе одноступенчатой схемы мазутного хозяйства был выбран метод расчета чистого дисконтированного дохода (ЧДД или NPV). Расчет проводился для парового котла ТГМ-84«Б», для которого мазут является основным видом топлива. Результаты расчета показали, что экономический эффект составляет 4980 тыс. руб./год при капитальных затратах 1382 тыс. руб. при условии, что мазут используется как основное топливо, а присадка вводится в количестве 0,5 масс. %. Индекс доходности капитальных затрат

изменяется от 4,6 и выше в зависимости от цены мазута и нормы дисконта, следовательно, при повышении цен на мазут эффективность применения присадки увеличивается.

Суммарный предотвращенный экологический ущерб составляет 1199 тыс. руб./год. Предотвращенный экологический ущерб атмосфере за счет снижения выбросов оксидов серы составил 64 тыс. руб./год (для Казанской ТЭЦ-1).

Оценка экономической эффективности инвестиций на внедрение дозирования комплекса присадки на базе одноступенчатой схемы мазутного хозяйства позволяет судить о целесообразности применения предложенной наноприсадки к топочному мазуту в виде обезвоженного карбонатного шлама.

Таким образом, внедрение нанотехнологий в энергетику, в частности, использование нанодобавок и наноприсадок для улучшения эксплуатационных свойств топлив происходит достаточно активно. Актуальность этой темы связана с ухудшением качества мазута, обусловленного глубокой переработкой, что негативно влияет на топочные процессы и экологические проблемы, возникающие при использовании низкокачественного котельного топлива.

Литература

1. Булакина М.Б. Обзор зарубежного опыта по подготовке кадров в области нанотехнологий: Методическое пособие для преподавателей и аспирантов / М.Б. Булакина, А.И. Денисюк, А.О. Кривошеев. – СПб: СПбГУ ИТМО. – 2009. – 92 с.
2. Мазуренко В.В. Наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии: учебное пособие / В.В. Мазуренко, А.Н. Руденко, В.Г. Мазуренко // Учебное пособие. – Екатеринбург, УГТУ-УПИ. – 2009. – 102 с.
3. Карпинец А.П. Перспективы применения нанотехнологий на автомобильном транспорте. Часть 1. Наноструктуры и функциональные материалы // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту. – 2010.– № 1(10).– С. 34–38.
4. Абрамян А.А. Основы прикладной нанотехнологии / А.А. Абрамян, В.И. Балабанов, В.И. Беклемышев, Р.В. Вартанов, И.И. Махонин, В.А. Солодовников. – М.: МАГИСТР-ПРЕСС. – 2007. – 208 с.
5. Балабанов В.И. Безразборный сервис автомобиля / В.И. Балабанов, В.И. Беклемышев, А.Г. Гамидов, С.А. Ищенко, И.И. Махонин, К.В. Филиппов. – М.: Известия. – 2007. – 272 с.

6. Oxonica extends sale of Envirox™ Fuel Borne Catalyst into Asia-Pacific // Oxonica Inc. – United Kingdom, USA. – Press Releases. – 2005.

7. Абрамян А., Беклемышев В., Вартанов Р., Солодовников В., Махонин И., Филиппов К., Летов А. Нанокатализаторы в топливе для транспорта. Нано без границ. // Наноиндустрия. – 2007. – № 4. – С. 26 – 28.

8. Bethany Halford. Firing up the tank with nanoparticles. Aluminum or aluminum oxide particles could help improve fuel efficiency // Chemical & Engineering News Archive.–2008. – 86 (18). – 38–39.

9. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев – Л.: Химия. – 1985. – 312 с.

10. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологичеких характеристик нефтяных топлив. / А.М. Данилов. – М.: Химия. – 2005.– 232 с.

11. Виппер А.Б. Зарубежные масла и присадки / А.Б. Виппер, А.В. Виленкин, Д.А. Гайснер. – М.: Химия. – 1981. – 189 с.

12. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справочник. / А.М. Данилов. – М.: Химия. – 2000. – 232 с.

13. Белосельский Б.С. Сернистые мазуты в энергетике. / Б.С. Белосельский, В.Н. Покровский. – М.: Энергия. – 1969. – 420 с.

14. Верховский Н.И. Сжигание высокосернистого мазута на электростанциях. / Н.И. Верховский. – М.: Энергия. – 1970. – 447 с.

15. Адамов В.А. Сжигание мазута в топках котлов. / В.А. Адамов. – М.: Недра. – 1989. – 305 с.

16. Контроль вредных выбросов ТЭС в атмосферу. / Под ред. П.В. Рослякова. – М.: Изд-во МЭИ. – 2004. – 228 с.

17. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива Изд. перер. и доп. / И.Я. Сигал. – Л.: Недра. – 1988. – 311 с.

18. Геллер З.И. Высоковязкие мазуты как котельное и печное топливо. /З.И.Геллер. – М.: Гостоптехиздат. – 1959. – 280 с.

19. Верховский Н.И. и др. Сжигание высокосернистого мазута на электростанциях / Н.И. Верховский. – М.: Энергия. – 1970. – 447 с.

20. Белосельский Б.С. Применение присадок многофункционального действия к топочным мазутам, сжигаемым на электростанциях // Новое в Российской электроэнергетике. – 2005. – № 10. – С. 20–25.

21. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. / А.М. Данилов. – М: Мир. – 2005. – 288 с.

22. Вишнякова Т.П. Стабилизаторы и модификаторы нефтяных топлив/Т.П. Вишнякова, И.А. Голубева, И.Ф. Крылов, О.П. Лыков. – М.: Химия. – 1990. – 192 с.

23. Депрессорные присадки: научно-производственная фирма «Депран» [сайт] / URL: <http://www.depran.ru>.

24. Присадки: компания «Топливный регион» [сайт] / URL: <http://www.topreg.ru/>
25. Зверева, Э.Р. Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах: монография / Э.Р. Зверева, Т.М. Фарахов. – М.: «Теплотехник». – 2012. – 181 с.
26. Геллер З.И. Мазут как топливо / З.И. Геллер. – М.: Недра. – 1965. – 495 с.
27. Ranney Fuel additives // Пат. США №3746520 New York: Noyes Data Corp. – 1974.
28. Лавров Н.В. и др. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. / Н.В. Лавров. – М.: Metallurgy. – 1981. – 218 с.
29. Данилов А.М., Окнина Н.Г., Митусова Т.Н. и др. Повышение эффективности горения котельных топлив с помощью присадки ВНИИНП-200 // Промышленная энергетика. – 1996. – № 8. – С. 12–13.
30. Митор Б.В., Охотников С.С., Павлов И.С. О механизме действия жидких присадок типа ВНИИНП при сжигании мазутов / Б.В. Митор, С.С. Охотников, И.С. Павлов // Энергомашиностроение. – 1975. – № 3.
31. Hamblin P.C., Kristen U., Chasan D. Ashless antioxidants, copper deactivators and corrosion inhibitors: Their use in lubricating oils // Lubrication Science. – 1990. – V. 2(4). – P. 287–318.
32. Fuel additive dosing method and system for on board vehicle use // Пат. США №6276310. – 2001.
33. Проведение промышленных испытаний присадки Protea CoronataM-29 при сжигании мазута на газомазутных ТЭЦ: заключение по работе ВТИ. – Москва. – 2006.
34. Aboulafia J. Emissions de vanadium par les installations thermiques des raffineries de petrole [Vanadium emissions from thermal installations of petroleum refineries] // Pollution atmospherique. – 1984. – P. 13–20.
35. National Research Council. Drinking Water & Health Volume 1. Washington, DC: National Academy Press. – 1977. – 948 p.
36. Рожков И.В., Лосиков Б.В. Зарубежные топлива, масла и присадки / И.В. Рожков, Б.В. Лосиков. – М.: Химия. – 1971. – 328 с.
37. Цирульников Л.М., Пучинян С.И. и др. Присадка к тяжелым жидким и твердым топливам. А.с. № 602536, опубл. 15.04.1978. Бюл. № 14.
38. Абдуллаев К.М., Цирульников Л.М. и др. Многофункциональная присадка к мазуту. А.с. № 73424, опубл. 15.05.1980. Бюл. № 18.
39. Меньшиков В.В., Савельева Т.В. Методы оценки окружающей среды / В.В. Меньшиков, Т.В. Савельева. – М.: Изд-во МНЭГУ. – 2000. – 60 с.

40. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций / Под ред. А.С. Седлова. – М.: МЭИ. – 2001. – 378 с.
41. Седлов А.С., Шищенко В.В., Жидних В.Ф. и др. Состояние и основные пути решения проблемы утилизации шламов осветлителей ТЭЦ АО «Мосэнерго» // Вестник МЭИ. – 1998. – №1. – С. 15–18.
42. Паламарчук А.В. Разработка рациональных способов безотходного использования шлама и солесодержащих стоков электростанций: Дис. канд. техн. наук. Новочеркасск. – 2004. – 128 с.
43. Нубарьян А.В., Яценко Н.Д., Сонин К.С., Голубых А.К. Использование шламов ХВО для производства народнохозяйственной продукции // Теплоэнергетика. – 1999. – №11. – С.40–42.
44. Ремезов А.Н. и др. Экологические проблемы осветления воды и утилизации шламов на ТЭЦ АО «Мосэнерго». // Теплоэнергетика. – 2002. – № 2. – С. 2–8.
45. Зверева, Э.Р. Ресурсо-, энергосберегающая технология мазутных хозяйствах ТЭС: монография. – Казань: Казан.гос. энерг. ун-т. – 2010. – 186 с.
46. Пат. 2363722 Российская Федерация. Присадка к мазуту / Э.Р. Зверева, Л.В. Ганина. – Оpubл. 10.08.2009. Бюл. № 22.
47. Лаптев А.Г., Зверева Э.Р., Ганина Л.В., Андрюшина И.А. Повышение экологической безопасности мазутных хозяйств // Энергосбережение и водоподготовка. – 2009. – № 4(60). – С. 20–21.
48. Зверева, Э.Р. Повышение технико-экономических показателей мазутных хозяйств / Э.Р. Зверева, А.Г. Лаптев, Л.В. Ганина // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2007. – № 11–12. – С. 12–18.
49. Зверева Э.Р., Ганина Л.В., Андрюшина И.А. Экспериментальное исследование эффективности присадки к мазуту // Теплоэнергетика – 2010. – № 6. – С. 69–71.
50. Зверева Э.Р., Лаптев А.Г., Ганина Л.В., Андрюшина И.А. Исследование влияния многофункциональной присадки на эксплуатационные свойства мазутов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2009. – № 11–12. – С. 16–21.
51. Зверева Э.Р., Ганина Л.В., Андрюшина И.А. Влияние присадки на эксплуатационные свойства топочных мазутов // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 5. – С. 31–33.
52. Зверева Э.Р. Новая присадка к мазуту // Энергосбережение и водоподготовка. – 2011. – № 1 (69). – С. 54–57.

53. Зверева Э.Р. Присадки к топочным мазутам // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2011. – № 1–2. – С. 7–17.

54. . Лаптев А.Г., Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Использование карбонатного шлама водоподготовки в мазутных хозяйствах электростанций // Труды Академэнерго. – 2011. – № 1. – С. 55–63.

55. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Разработка и внедрение карбонатной присадки к котельным топливам // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – №11. – С. 24–28.

56. Зверева Э.Р. Повышение качества топочных мазутов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25. – № 4. – С. 99–104.

5.3. ВОДОТОПЛИВНЫЕ ЭМУЛЬСИИ И СУСПЕНЗИИ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Э.Р. ЗВЕРЕВА

Нанотехнологии являются одним из наиболее динамично развивающихся сегментов мирового рынка инновационных материалов. Особые надежды специалисты связывают с массовым использованием нанопродуктов в сфере энергетики. Ожидается, что в ближайшие годы на энергетику будет приходиться около 13 % мирового потребления нанопродуктов и разработки в сфере нанотехнологий смогут совершить революционный скачок в развитии технологий получения и преобразования энергии.

Одним из направлений применения нанотехнологий в энергетике является изменение эксплуатационных свойств топлив. Ученые США для этих целей первоначально использовали фуллерены, позднее они перешли на УДС (ультрадисперсные системы) окиси алюминия. В топливо ракетных двигателей в настоящее время добавляются другие компоненты, потому что фуллерены достаточно дорогие. Получение фуллеренов – энергетически очень емкий процесс, и до недавнего времени фуллерены стоили сотни долл. за 1 г. Об использовании водотопливных эмульсий (ВТЭ) с целью экономии топлива (особенно на режимах, близких к полным) энергетикам известно давно. Допустимая концентрация воды в ВТЭ, при которой сохраняется устойчивая работа энергоагрегата, зависит от размерности частиц. Для агрегатов топочной системы достаточно ограничиться дроблением частиц воды до 15 мкм. Это обеспечивает устойчивую работу топочных систем при содержании воды в водотопливной эмульсии до 25–30 %. По мере дальнейшего дробления появляется возможность использования ВТЭ уже в двигателях внутреннего сгорания. Если размер частиц не превышает 1 мкм, то устойчивая работа теплового двигателя практически на любых режимах обеспечивается на ВТЭ с содержанием воды до 80 %. УДС становятся тем концентратом, вокруг которого происходит процесс горения. Во всём мире сейчас работают над повышением низшей теплотворной способности малоэффективных топлив. Для этого применяются искусственные и природные УДС. Показано, что добавление активных минералов до 1,5–2 % от массы топлива позволяет устойчиво повысить его низшую теплотворную способность примерно на 10 %. С повышением концентрации активных минералов в топливе на поверхности камеры горения формируется пленка, которая начинает

играть роль катализатора. При введении ультрадисперсных порошков из активных минералов процесс горения становится менее динамичным, кроме того, образующийся налет изменяет процесс теплопередачи-теплоотдачи, что приводит к негативным последствиям [1].

История использования водомазутных эмульсий

Проблеме использования водотопливных эмульсий с момента ее возникновения – более ста лет. Накоплен огромный теоретический и практический материал по различным аспектам проблемы. С 20-х гг. 20-го в. в разных странах получено значительное количество патентов по совместному использованию топлива и воды в тепловых двигателях, котлах и др. [2].

Существенные результаты в этой области получили в 30-е и последующие годы С.Я. Корницкий, И.А. Тув, В.М. Иванов, I. Cornet, A.T. Abdelfattch, М.Х. Чичиринский, Б.В. Канторович, Г.Н. Делягин, П.И. Нефедов, Л.В. Сергеев, Y.Ishii, О.Н. Лебедев, F.L. Dryer, А.Я. Исаков, В.А. Корягин, И.Г. Мироненко, А.К. Ильин и др.

Водотопливные эмульсии, получаемые на основе дизельного топлива и топочного мазута, давно и достаточно успешно используют на морских судах, грузовых автомобилях, тракторах и других транспортных средствах США, Англии, России и других странах. Перевод судовых дизелей на высокодисперсную водотопливную эмульсию интенсивно осуществляют все ведущие дизелестроительные концерны мира. По данным Центра энергосберегающих технологий (г. Одесса) перевод судовых дизелей на водотопливную эмульсию, содержащую 17–20 % воды, позволил уменьшить эмиссию оксидов азота на 30–37 %, сернистого ангидрида на 50 % и полностью исключил недожог. При этом расход топлива сократился на 12 %.

Несмотря на очевидные достоинства нового способа сжигания жидкого топлива, водотопливные эмульсии для отопления промышленных печей и энергетических агрегатов долгое время не использовали. Во-первых, из-за отсутствия надежного оборудования для получения эмульсии, а во-вторых, из-за известного консерватизма специалистов, эксплуатирующих энергетические установки и печи. Тем не менее, за счет лицензионной передачи энергетикам существующих технологий водотопливные эмульсии были внедрены на котлах в Санкт-Петербурге, Ярославле, Семипалатинске, Мурманской области и др. И практически везде были получены положительные результаты. Перевод котельных

агрегатов на высокодисперсную водомазутную эмульсию, содержащую 12–15 % воды, позволил сократить расход топлива на 5 %, а содержание вредных выбросов существенно уменьшить: NO_x на 20 % при полном отсутствии монооксида углерода. Сажеобразование в отходящих газах уменьшилось на 80–90 %. Следует отметить, что применение водотопливного оборудования в условиях котельных, ТЭЦ и других подобных энергетических объектов имеет свои особенности, в частности, необходимость значительного запаса его мощности и более тщательного контроля влажности топлива.

Характеристика и основные свойства водомазутных эмульсий

Водомазутные эмульсии представляют собой дисперсную систему, в которой роль среды выполняет мазут, а фазой является вода в виде капель микронных размеров. Размеры и распределение водяных капель по размерам (дисперсность) могут быть различными (от единиц до сотен микрон) и зависят от типа используемых для приготовления эмульсий аппаратов (струйные, ротационные, вибрационные и т.д.). Наиболее предпочтительны аппараты, которые позволяют получить размер капель водной фазы в мазуте не более 20 мкм.

Вязкость ВМЭ — практически определяющий фактор стабильности ВМЭ при заданной концентрации дисперсной фазы (воды) [3]. Вязкость ВТЭ всегда выше вязкости отдельных фаз. Более того, вязкость, определенная опытным путем, как правило, выше рассчитанной по закону Эйнштейна:

$$\eta_{\text{эм}} = \eta_{\text{т}} (1 + 2,5\varphi), \quad (5.3.1)$$

где $\eta_{\text{эм}}$, $\eta_{\text{т}}$ — соответственно динамическая вязкость эмульсии и топлива; φ — объемная доля дисперсной фазы (воды).

Водотопливные эмульсии относятся к вязкоупругим жидкостям и подчиняются закону трения жидкости Шидова – Бингема (до температуры 50–80 °С). В этом интервале температур ВТЭ характеризуются довольно отчетливо выраженными структурно-вязкими и тиксотропными свойствами. Вязкость ВМЭ возрастает с понижением температуры в сравнении с вязкостью натурального топлива. При температурах более 50–80 °С ВМЭ уже проявляют свойства обычных ньютоновских жидкостей.

Вязкость ВМЭ подчиняется уравнению, полученному экспериментальным путем:

$$\mu_{\text{ЭМ}} = \mu_{\text{Т}} (1 + aW + bW), \quad (5.3.2)$$

где $\mu_{\text{ЭМ}}$, $\mu_{\text{Т}}$ – кинематическая вязкость соответственно эмульсии и топлива; W^p – концентрация дисперсной фазы (воды); a , b – эмпирические коэффициенты, зависящие от вида и марки жидкого топлива и способа приготовления ВТЭ (оптимальные температуры приготовления ВТЭ 60–80 °С, хранения 40–60 °С).

Вязкость возрастает с повышением дисперсности эмульсии, но до определенного уровня (0,1–0,8 мкм), т.е. до состояния микроэмульсии. Таким образом, вязкость также зависит от технологии получения ВТЭ.

Плотность ВМЭ в сочетании с вязкостью играет большую роль в стабильности и долговечности ВМЭ [4–6]. Для мазутов с $\rho^{20} = 0,98–1,01$ седиментация будет происходить чрезвычайно медленно даже для грубодисперсных систем. При большой плотности расслоение становится практически невозможным. Как для исходного топлива, так и для ВТЭ плотность зависит от температуры и давления. Плотность, являясь величиной аддитивной, может быть определена для эмульсий из выражения:

$$\rho_{\text{ЭМ}} = \rho_{\text{Т}}m_{\text{Т}} + \rho_{\text{В}}m_{\text{В}}, \quad (5.3.3)$$

где $\rho_{\text{Т}}$, $\rho_{\text{В}}$ – соответственно плотность топлива и воды в заданных условиях; $m_{\text{Т}}$, $m_{\text{В}}$ – соответственно массовая доля топлива и воды в эмульсии.

Теплоемкость ВМЭ. Для жидкостей разница между теплоемкостями c_p и c_v невелика, поэтому для всех технических расчетов можно пользоваться изобарной теплоемкостью. Теплоемкость жидкостей мало зависит от давления. Так, для воды при увеличении давления от 0,1 до 100 МПа она изменяется на 5%. Вследствие этого зависимость теплоемкости от давления пренебрегают.

Теплоемкость c_p с ростом температуры может возрастать или убывать в зависимости от параметров состояния вещества. Теплоемкость ВМЭ определяется по выражению:

$$c_{\text{ЭМ}} = c_{\text{Т}}m_{\text{Т}} + c_{\text{В}}m_{\text{В}}, \quad (5.3.4)$$

где $c_{\text{Т}}$, $c_{\text{В}}$ – теплоемкость топлива и воды при заданной температуре; $m_{\text{Т}}$, $m_{\text{В}}$ – массовые доли в ВТЭ топлива и воды.

Коэффициент теплопроводности ВМЭ, по данным В.М. Иванова, при содержании воды до 40 % с достаточной точностью можно подсчитать по формуле [7]:

$$\lambda'_{\text{эм}} = \lambda_{\text{м}} \frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_{\text{м}}}{\lambda_{\text{в}}} K\right) v_{\text{в}}}{1 + (K - 1)v_{\text{в}}}, \quad (5.3.5)$$

где $\lambda_{\text{эм}}$, $\lambda_{\text{м}}$, $\lambda_{\text{в}}$ – соответственно коэффициенты теплопроводности эмульсии, мазута и воды, Вт/(м °С); $v_{\text{в}}$ – объемная доля воды в эмульсии; $v_{\text{в}} = W^p / (100\rho_{\text{в}})$; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды при заданной температуре, кг/м³; K – коэффициент, $K = 3\lambda_{\text{м}} / (2\lambda_{\text{м}} + \lambda_{\text{в}})$.

Теплота сгорания ВМЭ определяется опытным путем. Для технических расчетов низшую теплоту сгорания можно определить по формуле Д.И. Менделеева:

$$Q_{\text{н}}^p = 0,339C^p + 1,03H^p - 0,109(O^p - S_{\text{н}}^p) - 0,025W^p \quad (5.3.6)$$

где C^p , H^p , O^p , S^p , W^p – содержание углерода, водорода, кислорода, серы и воды в ВМЭ, вес. %. Погрешность при расчете по формуле Д.И. Менделеева не превышает 2 %. Зная теплоту сгорания исходного жидкого топлива, можно определить $Q_{\text{н}}^p$ ВМЭ:

$$Q_{\text{н}}^p = (Q_{\text{н.м}}^p + 0,25W_{\text{м}}^p) \left[\frac{100 - W_{\text{эм}}^p}{100 - W_{\text{м}}^p} \right] - 0,025W_{\text{эм}}^p, \quad (5.3.7)$$

где $Q_{\text{н.м}}^p$ – теплота сгорания мазута (топлива), МДж/кг; $W_{\text{м}}^p, W_{\text{эм}}^p$ – соответственно содержание воды в мазуте и ВМЭ, вес. %.

Температура застывания. Температура застывания ВМЭ во многом определяется свойствами исходного топлива. Для мазутов температура застывания может изменяться в широких пределах (от –5 до +25 °С). Очевидно, что механизм, влияющий на повышение температуры застывания ВМЭ, будет аналогичен механизму, повышающему вязкость эмульсии при низких температурах. По данным В.М. Иванова и др., температура застывания ВМЭ в зависимости от влажности колеблется от 11 до 25 °С. Оптимальная температура перекачки не должна быть ниже 40 °С для ВМЭ из мазута М40 и 50 °С для ВМЭ из мазута М100.

По температуре вспышки и самовоспламенения можно судить о составе и качестве жидкого топлива. Температура вспышки и воспламенения повышается с ростом температуры кипения топлива. По условиям пожарной безопасности температура подогрева топлива должна быть не менее чем на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры вспышки. Для мазутов эта температура составляет $120\text{--}243\text{ }^{\circ}\text{C}$, для топочных прямогонных мазутов марок 40 и 10 составляет – $117\text{--}148\text{ }^{\circ}\text{C}$. Также было установлено, что капля ВМЭ начинает кипеть при более низкой температуре. Воспламенение капли эмульсии также наступает раньше и при более низкой температуре, чем у обезвоженного мазута (на $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$) [7–8].

Получение водомазутных эмульсий

Смешение топлива происходит в специальном устройстве, которое устанавливается преимущественно перед форсункой топочной камеры. В качестве такого устройства могут использоваться коллоидные мельницы различных конструкций, диспергаторы, гомогенизаторы, роторно-пульсационные аппараты, кавитаторы, ультразвуковые, пропеллерные, турбинные и другие смесители, а также пароакустическая головка-эмульгатор «Факел М» [9].

Результаты дисперсионного анализа ВМЭ показывают, что кавитатор готовит эмульсию высокого качества. До 87 % капель воды имеют размеры до 2,5 мкм. Содержание крупных фракций 12...25 мкм не превышает 1 %, и совсем мало (до 0,5 %) фракций размером более 25 мкм [10].

Разработаны несколько вариантов технологических схем по сжиганию ВМЭ: схема с центральным узлом приготовления ВМЭ, схема с индивидуальным узлом приготовления ВМЭ и комбинированная схема (рис. 5.3.1).

Схема с центральным узлом приготовления ВМЭ наиболее проста. Но в этой схеме в случае добавки воды в тракт топлива происходит обводнение всего потока мазута, циркулирующего в контуре, включая мазутные баки, что нежелательно. Поэтому необходимо осуществлять надежный контроль влажности мазута на различных участках тракта. Наличие центрального узла эмульгирования имеет эксплуатационное преимущество в режимах работы котлов без ввода добавочной влаги, что позволяет надежно работать котлам при сжигании мазутов с повышенной влажностью ($\sim 20\%$).

При индивидуальном узле приготовления ВМЭ обводнение мазута предусматривается только на входе в отдельные котлы. В этом варианте облегчается использование в качестве добавочных вод растворов реагентов – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и др., употребление которых имеет целью улучшение эксплуатационных свойств топлива.

Наибольшие возможности для приготовления ВМЭ и гибкость в эксплуатации оборудования достигаются при реализации комбинированного способа приготовления ВМЭ, совмещающего преимущества двух рассмотренных выше вариантов [11].

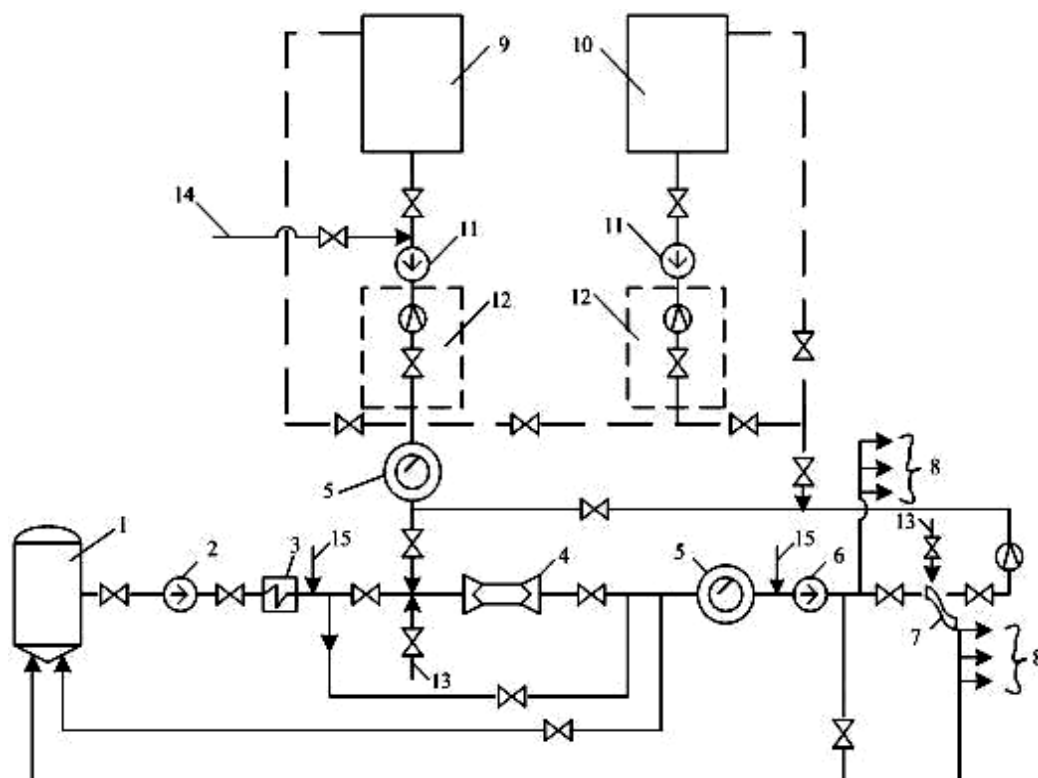


Рис. 5.3.1 Технологическая схема подготовки водомазутной эмульсии

1 – основной резервуар мазута, 2 – насос первого подъема, 3 – подогреватель мазута, 4 – кавитатор, 5 – фильтры тонкой очистки, 6 – насос второго подъема, 7 – эмульгатор, 8 – ВМЭ к форсункам котлов, 9 – емкость для сточных вод, 10 – емкость для раствора реагентов, 11 – насосы подачи добавочной воды, 12 – узел регулирования расхода добавочной воды, 13 – подвод пара на кавитатор и эмульгатор, 14 – сточные воды от других источников, 15 – датчики влажности воздуха

Особенности сжигания водомазутных эмульсий

Эффективность сжигания ВМЭ характеризуется наличием и силой микровзрыва. Гипотеза микровзрыва была предложена В.М. Ивановым, развита О.Н. Лебедевым, В.Н. Марченко и др. [12–17]. Максимальный эффект микровзрыва капли эмульсии достигается при размерах

дисперсной фазы около 8–16 мкм [18–19]. В пламени при высокой температуре вода действует как катализатор и частично разлагается на водород, кислород или водород и гидроксильную группу. Роль воды в пламени, по-видимому, заключается в том, что полярная молекула H_2O способствует улучшению ориентации активных частиц (разорванных или возбужденных молекул углеводородов). Это существенно ускоряет процесс окисления. Экспериментально установлено, что присутствие водяных паров ускоряет процесс горения в 3–4 раза.

С другой стороны, вода в процессе горения топлива выполняет роль химического аккумулятора. Она на первой стадии горения принимает теплоту от окислительных реакций, под действием которой распадается на радикалы, а на последней стадии отдает ранее принятую теплоту. При этом образуются продукты полного окисления топлива CO_2 и H_2O .

Следовательно, в первый период горения, когда температура пламени высокая, часть воды диссоциирует. Во второй период горения (догорания) повышенная концентрация активных радикалов способствует доокислению осколков молекул углеводородов или кислородсодержащих, но не полностью окисленных соединений углеводородных части.

Таким образом, первичное диспергирование капель ВМЭ осуществляется форсуночным устройством камеры сгорания, а вторичное диспергирование происходит уже в камере сгорания, при нагревании капли воды, обволоченной пленкой мазута. Капля воды нагревается в течение 1,5 с при температуре 1200 °С, вследствие чего за счет невысокой температуры кипения (испарения) воды данная капля как бы взрывается, разрывая на себе несущую пленку мазута на более мелкие капли, которые сгорают за время равное 0,04 с. Мазут же без ввода в него воды сгорает равномерно без взрыва в течение 5–6 с. Из этого следует, что скорость сгорания увеличивается в 3 раза как минимум, соответственно парогенератору передается в 3 раза больше количество теплоты в единицу времени, т.е. повышается его КПД [20–22].

Сжигание обводненного мазута на тепловых электрических станциях

Обводнение мазутов происходит уже на стадии добычи нефти – при выходе ее из скважины вместе с сопутствующей пластовой водой и в процессе обессоливания нефти. Дальнейшее увеличение влаги в топочных мазутах происходит при их транспортировке, подготовке и хранении [23–24].

При использовании в котельных в качестве жидкого топлива высоковязких мазутов возникают трудности при подготовке их к сжиганию. В большинстве действующих и проектируемых промышленных и отопительных котельных разогрев мазута, доставляемого в железнодорожных цистернах, предусматривается с помощью водяного пара, что ведет к обводнению топлива в широких пределах (от 5 до 20 %). Сжигание обводненного мазута без предварительной подготовки вызывает нарушение топочных процессов (вплоть до погасания пламени) и снижает экономичность топливосжигающих установок.

При небольшом начальном обводнении топлива (до 10 %) целесообразно уменьшить размеры частиц водной фазы в мазуте в процессе приема и подачи в резервуары и осуществлять его хранение в виде тонкодисперсной водомазутной эмульсии. Температура хранения эмульсии должна поддерживаться на уровне 30 °С. При этом будут достигаться высокая однородность топлива и более равномерное распределение влаги по его объему. Такой процесс может быть осуществлен путем обработки обводненного мазута в диспергаторе роторно-пульсационного типа при его установке в мазутных хозяйствах котельных.

Задача эффективного использования обводненного жидкого топлива (до 10 %) может быть решена путем сжигания его в виде водотопливных эмульсий [25–26].

В работах предложено комплексное решение по снижению выбросов оксидов азота и углерода и утилизации замазученных сточных вод ТЭС посредством создания и использования в качестве топлива ультратонкой ВМЭ. Разработана технология приготовления ВМЭ и ее подачи в котлоагрегат Казанской ТЭЦ-1 [27–28].

Цель работы заключалась в создании аппаратуры и технологии, позволяющей снизить выбросы вредных веществ в атмосферу, и утилизировать замазученные сточные воды ТЭЦ. Исследования [29–31] показали, что перспективным является использование топлива в виде водомазутных эмульсий (ВМЭ) с применением в качестве добавки замазученных сточных вод.

На основе проведенных теоретических и экспериментальных данных был спроектирован роторно-пульсационный акустический аппарат низкого давления (РПАА). Первоначально, чтобы не проводить испытания сразу на действующей крупной тепловой станции (Казанской ТЭЦ-1), расположенной в центральной части города, были проведены предварительные испытания за городом. Приготовленная композиция была использована в качестве топлива в небольшой котельной завода ЖБИ «Татпотребсоюза». Результаты испытаний следующие:

– расход композиции был установлен такой же, что и для чистого мазута.

– подача топлива к котлу осуществлялась стабильно. В работе агрегатов никаких отклонений от обычной работы не наблюдалось. Снижение температурных режимов работы котла, падение его КПД за счет снижения содержания мазута в топливе (20 % воды) не наблюдалось. Визуально наблюдение за выбросом отработанных газов показало, что по сравнению со штатной работой котельной на чистом мазуте дым фактически отсутствует и имеет белый цвет. Полученные результаты испытаний, а также исследований по подбору оптимальных режимов работы установки позволили создать опытно-промышленный РПАА высокого давления для Казанской ТЭЦ-1.

Основные технические характеристики РПАА:

Производительность – 20 т/час (без дополнительного насоса)

Потребляемая мощность, максимальная – до 75 кВт

Минимальный размер капель эмульсии – 0,15 мкм

Частота акустических колебаний – до 100 КГц

Тип горения полученной эмульсии – устойчивое

Рабочее давление – 50 кгс/см².

Для Казанской ТЭЦ-1 был изготовлен один РПАА производительностью 20 тонн/час на рабочее давление 40 атм. Аппарат установлен и смонтирован в котлотурбинном цехе, может работать путем переключения соответствующих вентилях как на трубопровод топливо-поддачи к форсункам, так и использоваться в системе рециркуляции топлива. В качестве дозатора воды был использован серийно выпускаемый шестеренчатый насос с регулируемым приводом, с проведением его предварительной тарировки по воде. Были проведены промышленные испытания аппарата по снижению газовых выбросов. Для оценки эффективности разработанного метода снижения газовых выбросов была использована система контроля газовых выбросов, разработанная немецкой фирмой SICKAG [32].

На Казанской ТЭЦ-1 установлена автоматизированная система контроля выбросов (АСКВ), укомплектованная оборудованием немецкой фирмы SICKAG. Система регистрирует газовые выбросы трех котлов высокого давления ТГМ-84Б, подключенных к одной дымовой трубе. В состав АСКВ входят стационарные оптоэлектронные газоанализаторы, ультразвуковой измеритель расхода газов и система сбора и обработки информации. В дымовой трубе на отметке 82 м установлен VELOS 500 для измерения скорости и объемного расхода дымовых газов ультразвуковым

методом. Также в дымовой трубе размещены газоанализатор GM 910 для определения концентраций SO_2 и NO . В газоходах котлов № 9 и 10 располагаются три прибора GM 31-4 для контроля за выбросами оксидов азота.

Система сбора и обработки информации позволяет в непрерывном режиме регистрировать, обрабатывать и сохранять информацию, поступающую от приборов.

Испытания проводились следующим образом: к одному из работающих котлов был подведен дополнительный мазутопровод от РПАА. При одновременной работе всех остальных котлов в данный котлоагрегат подавалась частично ВМЭ. Причем следует отметить, что максимальная производительность аппарата соответствует лишь 20–25 % от общего расхода топлива [33–35].

Достигнуты следующие результаты от внедрения РПАА на Казанской ТЭЦ-1: выбросы CO на 1 т. у. т. сокращаются приблизительно на 95 %, NO_x на 70 %. Что помимо экологического эффекта даст ощутимый экономический эффект за счет экономии топлива и снижения платежей в экофонд.

Кроме того, подготовка к сжиганию мазута в виде ВМЭ позволяет решать многие эксплуатационные проблемы мазутных хозяйств: сжигание обводненного мазута без предварительного обезвоживания, обеспечение устойчивого (без срывов) горения, повышение надежности и ресурса технологического оборудования (мазутных насосов, подогревателей, форсунок, котлов). Использование даже одного РПАА позволяет практически полностью исключить работу очистных сооружений по очистке сточных вод от нефтепродуктов.

Методика расчета эффективности водомазутных эмульсий

Автором публикации была разработана методика проведения расчета эффективности использования водомазутных эмульсий. Проведен расчет выбросов для различных соотношений эмульсии. На основании проведенных расчетов выбрано оптимальное соотношение «вода-топливо» в эмульсиях [36–39].

Расчет эффективности использования водомазутных эмульсий состоит из следующих этапов:

– Расчет количества теплоты, идущего на подогрев воды и водяного пара. Так как вода, добавляемая к мазуту, является негорючим компонентом, то на ее подогрев затрачивается некоторое количество теплоты. Но из-за того, что в мазут вводится вода, являющаяся негорючим компонентом, то на подогрев этого компонента будет затрачиваться некоторое количество теплоты. В данном случае рассматривается

изобарный процесс нагрева водяных паров, находящихся в открытом сосуде; давление водяных паров в этом случае остается постоянным и равным атмосферному давлению, тогда как температура водяных паров растет. Количество теплоты рассчитали по формуле:

$$q_{2-1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT, \quad (5.3.8)$$

где c_p^{cp} – средняя теплоемкость в интервале температур T_1 – T_2 .

– Расчет количества теплоты от сгорания водорода, присутствующего в воде. В данном расчете мы определили равновесную степень диссоциации водяного пара по реакции $H_2O \Leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ при давлении 1 атм. Рассмотрим диссоциацию $N_{H_2O}^0$ молей H_2O при давлении P и температуре T . Пусть α есть равновесная степень диссоциации H_2O , т.е. доля распавшихся молекул H_2O (при рассматриваемых условиях).

После установления равновесия по реакции $H_2O \Leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ в смеси останется $N_{H_2O}^0 = (1 - \alpha)N_{H_2O}^0$ молей H_2O ; появится $N_{H_2} = \alpha N_{H_2O}^0$ молей H_2 и $N_{O_2} = (\alpha/2)N_{H_2O}^0$ молей O_2 . Суммарное число молей будет равно: $N_{\Sigma} = N_{H_2O} + N_{H_2} + N_{O_2} = (1 + \alpha/2)N_{H_2O}^0$. Мольные доли компонент в смеси составят: $x_{H_2O} = N_{H_2O} / N_{\Sigma} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha/2)$, $x_{H_2} = N_{H_2} / N_{\Sigma} = \alpha/(1 + \alpha/2)$, $x_{O_2} = N_{O_2} / N_{\Sigma} = \alpha/2(1 + \alpha/2)$.

Подставляя эти значения мольных долей в соотношении типа

$$x_{B_1}^{v_{B_1}} x_{B_2}^{v_{B_2}} \dots x_{A_1}^{v_{A_1}} x_{A_2}^{v_{A_2}} = K_p / P^{\sum v_i} = K_x, \text{ для реакции диссоциации воды}$$

получим уравнение:

$$\alpha^3 - \left[3/(1 - K_p^2 P) \right] \alpha + 2/(1 - K_p^2 P) = 0.$$

– Расчет выбросов твердых частиц и количества теплоты от сгорания недожога мазута. Суммарное количество твердых частиц (летучей золы и несгоревшего топлива) $M_{ТВ}$, поступающих в атмосферу с дымовыми газами котлов ($г/с$, $т/год$), вычисляют по формуле:

$$M_{тв} = 0,01B(\alpha_{уН}A^r + q_4 \frac{Q_i^r}{32,68})(1 - \eta_3) \quad (5.3.9)$$

где B – расход натурального топлива, г/с ($m/год$); A^r – зольность топлива на рабочую массу, %; $\alpha_{уН}$ – доля золы, уносимой газами из котла (доля золы топлива в уносе); η_3 – доля твердых частиц, улавливаемых в золоуловителях; q_4 – потери тепла от механической неполноты сгорания топлива, %; Q_i^r – низшая теплота сгорания топлива, МДж/кг.

Количество летучей золы (M_3) в г/с ($m/год$), входящее в суммарное количество твердых частиц, уносимых в атмосферу, вычисляли по формуле:

$$M_3 = 0,01B\alpha_{уН}A^r(1 - \eta_3). \quad (5.3.10)$$

Количество коксовых остатков при сжигании твердого топлива и сажи при сжигании мазута ($M_к$) в г/с ($t/год$), образующихся в топке в результате механического недожога топлива и выбрасываемых в атмосферу, определяли по формуле:

$$M_к = M_{тв} - M_3. \quad (5.3.11)$$

– Расчет количества теплоты, выделяющегося при сжигании эмульгированных мазутов. На основе вышеприведенных расчетов можно подсчитать количество теплоты, выделяющееся при сжигании эмульсий различного состава.

Также был произведен расчет выбросов оксидов серы, оксидов углерода, оксидов азота и водяного пара для различных соотношений эмульсии в предположении полного сгорания топлива [38–39].

Проведенные расчеты показали, что к использованию в качестве топлива наиболее подходит эмульсия «мазут – вода» в соотношении 80/20.

Результаты расчета показали, что наиболее эффективно использовать в качестве топлива водомазутную эмульсию, в соотношении 80/20, которая позволяет уменьшить выбросы загрязняющих веществ, сэкономить количество подаваемого мазута на сжигание без потерь тепла, а также данное соотношение мазута и воды позволяет сократить затраты на энергию, которая используется в топливном хозяйстве ТЭС на стадии обезвоживания мазута. Все вышеперечисленные выводы подтверждены расчетами данной работы.

Для усиления эффективности использования эмульгированных мазутов на ТЭС целесообразно добавление в них специальных веществ – многофункциональных присадок, совмещающих антикоррозионные, депрессорные, вязкостные и антиокислительные свойства.

Водоугольные суспензии.

История использования водоугольных суспензий

В Институте горючих ископаемых, НПО «Гидротрубопровод» и других научных центрах выполнен значительный объем работ по созданию технологии приготовления, транспортирования и сжигания водоугольных суспензий (ВУС) из рядового угля разных марок. Был спроектирован и построен опытно-промышленный комплекс, который включал в себя терминал приготовления ВУТ расчетной производительностью 400 тыс. т/год, трубопровод длиной 262 км и терминал приема и сжигания ВУС на ТЭС в Новосибирске [40].

В 1962–1968 гг. спроектирована, построена, пущена в опытную эксплуатацию (1964г.) первая установка по производству и сжиганию в котле ДКВР-6.5/13 водоугольной суспензии производительностью 9 тыс. т. в год топлива на шахте Лутугинская-Северная (Донбасс). В 1968 г. завершен весь запланированный цикл опытно-промышленных исследований на установке: разработаны и опробованы технологии приготовления и сжигания водоугольных суспензий из каменных углей марок Г и Т, а также антрацитов [41].

Определенный опыт применения ВУТ накоплен также в некоторых странах, в том числе в Китае и США. Китай занимает первое место в мире по объему добычи и потреблению угля (более 1 млрд т/год), почти вся его энергетика (95 %) основана на нем. В течение нескольких лет Китай совместно с Японией разрабатывает проекты приготовления в Китае угольных суспензий и транспортирования их танкерами к прибрежным ТЭС Японии, где они используются совместно с мазутом и вместо него. Часть этих проектов прошла завершающую стадию и реализована в промышленном масштабе.

Первой фирмой, разработавшей промышленную технологию производства и утилизации угольномазутных суспензий, стала корпорация «Мицубиси». С 1985 г. такое топливо используют в двух энергоустановках мощностью 265 МВт каждая. На ВУС работает пилотная ТЭС мощностью 7,5 МВт при расходе топлива 3,2 т/ч. Агрегаты мощностью 60 и 100 МВт потребляют ВУС до 21 т/ч. На некоторых приморских ТЭС были

модернизированы системы сжигания и золоудаления, что позволяет использовать водоугольное топливо в промышленном масштабе. Суспензию сжигают совместно с мазутом, как правило, ночью или во время значительного снижения нагрузок.

В США, Голландии, Германии, Испании и Италии построены агрегаты с комбинированным парогазовым циклом мощностью 60...300 МВт. Две ТЭС в США (в штатах Индиана и Флорида) рассчитаны на использование ВУС. Мощность газовой турбины ТЭС в Индиане составляет 191, паровой – 10 МВт; во Флориде мощность газовой турбины 192, паровой – 130 МВт. Рассчитанный и измеренный КПД равен 42 %, тогда как у ТЭС обычного типа 35 %.

Кардинальная политико-экономическая проблема ВУТ базируется на том факте, что промышленные запасы угля значительно шире и равномернее распространены по земному шару, чем совокупные запасы нефти и газа, а в энергетическом эквиваленте многократно их превосходят. Огромные залежи угля сосредоточены в России, Китае, США, Австралии, Канаде, ЮАР и во многих других странах. Добыча и транспортирование угля на любые, особенно дальние, расстояния механизированы и четко организованы. Поэтому перспектива использования угля, сжигаемого как жидкое топливо, вместо нефтепродуктов для уменьшения зависимости промышленных стран от поставок нефти представлялась весьма заманчивой [40].

Потенциальная экономичность угольного топлива определяется относительно низкой стоимостью энергии, получаемой при его сжигании (на ТЭС) – примерно 1,5 дол. за 1 МДж для битуминозного угля против 4,5 дол. за 1 МДж для мазута (по ценам энергоносителей в 1997 г. в США: мазута – 150, угля – 30...40 дол. за 1 т на месте доставки).

Состав и получение водоугольных суспензий

Водоугольное топливо (ВУТ) представляет собой смесь (суспензию) из мелкоизмельченного угля и воды. Приготовление ВУТ состоит из трёх основных этапов (рис. 5.3.2):

- Предварительное дробление (до фракции 10...12 мм);
- Мокрый помол (до фракции <100...150 мкм);
- Гомогенизация.

Предварительное дробление необходимо для получения угольной крошки с фракцией 10..12 мм. Дробление осуществляется на стандартных дробилках (молотковых, щёковых и т.д.). Если в качестве сырья для

приготовления ВУТ используется угольный шлам или уголь с фракциями «штыб», «семечко», то данная стадия исключается из общей линии приготовления ВУТ.

Помол до фракции (менее 100...150 мкм) осуществляется уже в присутствии воды в оборудовании мокрого помола (вторая стадия). Данный этап определяет дальнейшие характеристики ВУТ (грансостав, вязкость, стабильность и т.д.) и является самым энергозатратным. Мокрый помол осуществляют специально спроектированные вибромельницы различных модификаций, где помол угля осуществляется мелющими телами (шарами, стержнями) в присутствии воды. В РФ это в основном мельницы типа ВМ-200 и ВМ-400 производительностью по эталонному продукту до 2,5 т/ч (до 500 мкм), по ВУТ – не более 1,5 т/ч. Основным недостатком вибромельниц являются высокие энергозатраты на приготовление ВУТ, которые составляют не менее 55 кВт·ч/т. Водоугольная суспензия, выходящая из оборудования мокрого помола, может включать в себя частицы с разбросом по грансоставу [41].

При использовании гидроударного узла мокрого помола необходимость классификации водоугольной суспензии отсутствует: в силу принципа помола грансостав на выходе правильно настроенного ГУУМП практически идентичен для широкого диапазона марок углей. Одновременно с помолом ГУУМП осуществляет гомогенизацию водоугольной суспензии, устраняя неравномерности распределения частиц угля внутри суспензии. В начале 2000-х годов было также предложено использовать кавитационные аппараты для стадий мокрого помола и гомогенизации. Стадия гомогенизации необходима для придания ВУТ гомогенных свойств. В ряде случаев на данной стадии в состав ВУТ могут быть внесены дополнительные добавки, в т.ч. пластификаторы и стабилизаторы.

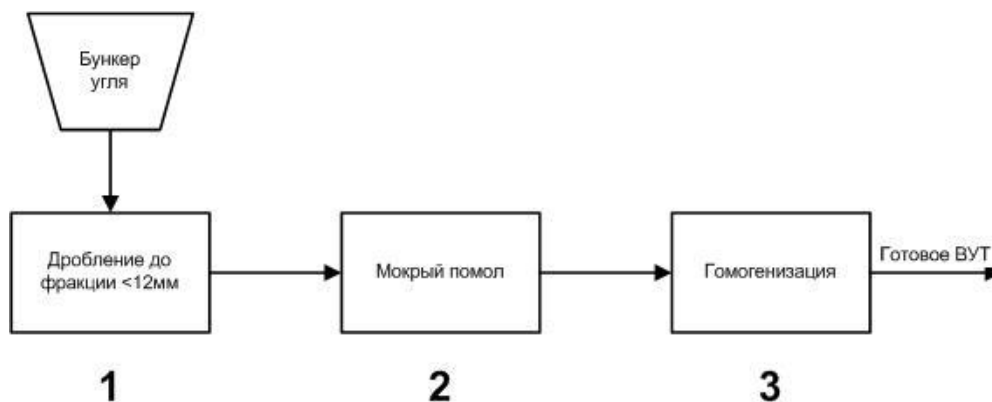


Рис. 5.3.2. Приготовление ВУТ

Основным сырьём для приготовления ВУТ является уголь. Фактически, ВУТ – это изменённое состояние угля. Водоугольное топливо, как и уголь, подлежит контролю его качества по параметрам, которые не зависят от способа приготовления ВУТ. К таким параметрам относятся массовая доля угля, влажность, гранулометрический состав, вязкость, статическая стабильность.

ВУТ, приготовленное из различных углей, обладает различными характеристиками: теплотой сгорания, влажностью, зольностью и т.д.

Особенности сжигания водоугольных суспензий

ВУС (ВУТ) возможно сжигать в большинстве существующих газомазутных и угольных котлов. На сегодняшний день испробовано более десятка типов паровых и водогрейных котлов, на которых произведено сжигание ВУТ. К таким котлам относятся: ДКВР, ДЕ, КЕ, БКЗ-50-40ГМ, БКЗ-35-40ГМ, БКЗ-75-40ГМ и др. В большинстве случаев используется факельное или вихревое сжигание. В зависимости от марок котлов и конкретной ситуации на объекте возможно сжигание ВУТ путём замены форсунок на износостойкие при работе на ВУТ в стандартных газомазутных горелках.

Водоугольное топливо, хотя и состоит из угля, является жидким топливом и имеет вязкость примерно 800...1000 мПа·с по сравнению с 400...440 мПа·с (до 44 мм²/с) у мазута. Соответственно, способы подачи ВУТ в топку котла наиболее близки к способам подачи газа и мазута. Отличия состоят в учёте наличия абразивных частиц в ВУТ, а также конечного грансостава частиц угля в ВУТ.

Оптимальные (по затратам электроэнергии на приготовление) параметры ВУС, предназначенных для различных областей использования, приведены в табл. 5.3.1. Обогащение рядового угля следует считать желательным для всех видов ВУС и во всех случаях их применения. Моторное топливо для ДВС изготавливают из угля, обогащенного и деминерализованного до остаточной зольности не более 2%. В суммарном балансе стоимости энергии некоторые параметры противостоят один другому. Так, увеличение дисперсности угля повышает стабильность суспензий и облегчает их сжигание. Вместе с тем с повышением дисперсности угля увеличиваются затраты на измельчение, растет вязкость суспензий (при одинаковом содержании в них угля, составе и содержании ПАВ) и, следовательно, растут транспортные расходы и затраты на ПАВ. Для экономики производства,

транспортирования и сжигания СУТ содержание в нем угля является одним из решающих факторов – особенно для транспортирования и эффективности сжигания водных суспензий.

Таблица 5.3.1

Оптимальные параметры ВУС

Параметр	Угольные ТЭС	Мазутные ТЭС	Котельные	ДВС	Газогенераторы
Содержание угля, % (по массе)	60...70	60...70	62...65	48...54	50...65
Вязкость, Па·с, при 100 с ⁻¹ , не более	1,0	1,0	0,5	0,3	1,2
Содержание серы в сухом угле, % (по массе), не более	1,2	1,2	0,8	0,6	1,0
Средняя теплота сгорания, кДж/кг	21000	21000	21000	14600	18800
Зольность угля, % (по массе)	> 12	3...5	2...6	0,5...1,0	> 12
Размер частиц, мкм, не более	250	150	45	25	200
Стабильность, сут, не менее	120	120	180	10	10

Существуют следующие способы сжигания водоугольных суспензий

1. Факельное сжигание с подачей ВУС через горелки.
2. Сжигание в кипящем слое (полностью или частичное).
3. Сжигание с газификацией ВУТ (полной или частичной).

4. Комбинированное сжигание с другими видами топлива: углём, газом, мазутом.

Факельное сжигание ВУС осуществляется по классической схеме: топливо подаётся под давлением через распыляющую горелку, совершенно аналогично мазуту. Распыление ВУС может производиться как сжатым воздухом, так и паром – выбор производится в зависимости от типа котла и условий в котельной.

К преимуществам факельного сжигания можно отнести простоту схемы, её масштабируемость для использования на котлах малой, средней и большой мощности. Кроме того, факельное сжигание при правильной организации горения позволяет добиться достаточно большого диапазона изменения мощностей котла. При использовании факельного сжигания технологические свойства ВУС должны быть как можно ближе к проектным значениям с целью сохранения стабильного воспламенения и горения и сохранения высоких эксплуатационных характеристик котла (КПД, количество выбросов и др.).

Сжигание ВУС в кипящем слое. Данный способ предполагает распыление водоугольного топлива над предварительно нагретым (примерно до 900 °С) слоем инертного материала (обычно – песок).

Нагретый песок воспламеняет ВУТ, а продукты горения направляются через газоходы. Сжигание ВУТ в кипящем слое может быть использовано как самостоятельное сжигание. В этом случае вокруг котла должна быть смонтирована трубная система для нагрева теплоносителя. Сжигание ВУС в кипящем слое применимо для котлов с мощностью примерно до 5 МВт. Дополнительным лимитирующим фактором является попадание минеральной части угля (золы) непосредственно в инертный материал, что затрудняет её утилизацию. Кроме того, необходимо обеспечивать постоянную стабильную подачу песка в кипящий слой для обеспечения стабильных режимов работы котла. К положительным характеристикам способа относится низкая чувствительность к грансоставу ВУС, а также невысокие требования к форсунке.

Совместное сжигание с другими видами топлива. Наиболее приемлемым способом при использовании ВУТ на уже существующих объектах (т.е., при модернизации) является совместное сжигание ВУС с уже используемыми видами топлива: газ, мазут или уголь. В этом случае ВУС подаётся в котёл через одну или несколько горелок. В случае газомазутного котла второе топливо (газ или мазут, а также пылеуголь) подаются через другую (-ие) горелки. Точное соотношение ВУС/газ или ВУС/мазут определяется на стадии аэродинамического и теплового расчёта котла. На угольных котлах со слоевым сжиганием уголь по-прежнему подаётся на колосниковую топку, а ВУТ подаётся через одну или несколько горелок, расположенных над колосниковой топкой. Такая схема была реализована, например, на котле КВТС-20, где наиболее оптимальное соотношение ВУТ/уголь составило 70/30.

К преимуществам такого сжигания относятся минимальные затраты на модернизацию котла при одновременной организации стабильного горения ВУТ. Также, наличие второго топлива (газа, мазута, угля), выполняющего роль «подсветки», снижает требования к горелке ВУС. К недостаткам комбинированного метода относится необходимость содержания двух топливных хозяйств: мазутного и ВУС или газового и ВУС.

Приготовленное в соответствии с корректно составленным регламентом, ВУС хранится не менее 30 суток. Использование дополнительных процедур может практически неограниченно увеличить срок хранения ВУС. Для хранения ВУС на сегодня возможно использование существующих мазутных ёмкостей (например, 1000 или 5000 куб. м) [41].

Таким образом, индустрия нанотехнологий переживает свое стремительное развитие. По мере постижения уникальных свойств наномира и открытия нанотехнологий появляются новые области

исследований, в которых ученые и инженеры находят практические сферы их применения. Одним из наиболее важных направлений внедрения нанотехнологий, вероятно, станет энергетика, поскольку темпы научно-технического прогресса, интенсификация общественного производства, улучшение условий труда и решение многих социокультурных проблем в значительной мере определяются уровнем использования энергетических ресурсов. Актуальность этой темы связана с особенностями нашего времени, важнейшей характеристикой которого является, с одной стороны, нерациональное использование невозобновляемых источников энергии и на этой основе возникновение многочисленных энергетических проблем, в том числе глобальных, а с другой стороны, появляющаяся возможность применения уникальных альтернативных источников энергии в нанотехнологических разработках [42].

Литература

1. Половинкин В.Н. Нанонаука и нанотехнологии: миф или реальность: [монография] / В.Н. Половинкин, В.В. Пыж. – СПб.; Чебоксары, 2010. – 447 с.
2. Ильин А.К. Об эффективности использования водотопливных эмульсий в теплоэнергетике / А.К. Ильин, Р.А. Ильин, Т.Р. Горбанов // Вестник АГТУ, сер.: Морская техника и технология. – 2011. – № 1. – С. 110 – 115.
3. Кулагина Т.А. Разработка режимов сжигания водотопливных смесей, получаемых путем кавитационной обработки // Хим. и нефтегаз. машиностроение. – 2007. – №2. – С. 28–31.
4. Thomson R.V., Katsoulakos P.S. The application of emulsified fuels in diesel engine designs: experimental results and theoretical predictions // Trans. Inst. Mar. Eng. – 1985. – V. 97. – 10.
5. Ильин А.К., Ильин Р.А. О максимальной теоретической температуре горения водотопливных эмульсий // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2010. – № 3–4. – С. 8–10.
6. Ведрученко В.Р., Крайнов В.В., Кокшаров М.В. Особенности структуры и эксплуатационные свойства естественных и искусственных водотопливных эмульсий для энергетических установок // Вестн. РГУПС. – 2001. – № 2. – С.53 – 56.
7. Иванов В.М., Канторович Б.В. Топливные эмульсии и суспензии / Иванов В.М., Канторович Б.В. – М.: Металлургиздат, 1963. – 183 с.

8. Иванов В.М., Нефедов П.И. Экспериментальное исследование процесса горения частиц натуральных и эмульгированных жидких топлив // Новые методы сжигания топлив и вопросы теории горения. – М.: Изд-во АН СССР. – 1962. – С. 35–45.

9. Ляховецкий М.С. Уменьшение обводненности мазута, подаваемого в котлы / М.С. Ляховецкий, И.А. Павлова, А.Я. Кренев // Энергетик. – 1983. – С. 51–56.

10. Лысков М.Г. Сжигание водомазутной эмульсии в паровых котлах ТЭЦ-23 ОАО «Мосэнерго» в сочетании с режимными и технологическими мероприятиями / Лысков М.Г., Прохоров В.Б., МЭИ(ТУ); Зройчиков Н.А., Галас И.В

11. Кормилицын В.И., Лысков М.Г., Румынский А.А. Комплексная экосовместимая технология сжигания водомазутной эмульсии и природного газа с добавками сбросных вод / В.И. Кормилицын, М.Г. Лысков, А.А. Румынский // Теплоэнергетика. – 1996. – № 9. – С. 13–17.

12. Варшавский Г.А., Федосеев Д.В., Франк-Каменецкий Д.А. Квазистационарная теория воспламенения капли жидкого топлива // Физика аэрозолей – Киев: Изд-во КГУ. – 1966. – № 1. – С. 101–107.

13. Иванов В.М., Радовицкий И.В., Ценев В.А. О механизме горения дисперсных топливных систем // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 6. – С.18–20.

14. Иванов В.М., Ценев В.А. Явление микровзрывов при горении топливоводяных эмульсий // Химмотология – теория и практика рационального использования горючих и смазочных материалов в технике: матер. семинара. – М.: МДНТП. – 1983. – С.6–9.

15. Иванов И.А. Методы тепловых расчетов дизелей при работе на водотопливных эмульсиях // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2009. – № 3(151). – С. 54–56.

16. Лебедев О.Н. Применение водотопливных эмульсий в двигателях. Рыбное хозяйство / Лебедев О.Н. – 1976. – № 5. – С. 34–58.

17. Лебедев О.Н. Работа двигателей на эмульгированном моторном топливе. Речной транспорт./ Лебедев О.Н. – 1976. – № 4. – С. 41–42.

18. Марченко В.Н. Исследование процессов испарения и сгорания капель эмульгированного моторного топлива // Двигателестроение. 1979. – № 2. – С. 26 – 27.

19. Батуев С.П. Улучшение экономических и экологических параметров котельных при сжигании водомазутных эмульсий // Новости теплоснабжения. – 2008. – №12 (100). – С. 29–34.

20. Ведрученко В.Р. О динамике преобразований капель в факеле водомазутной эмульсии как топливе для котельных установок // Теплоэнергетика. – 2000. – № 2. – С. 57–60.

21. First slow-speed engine to run on emulsified fuel // Marine Eng. Rev. – 1982. – Sept. – P. 37.

22. Зорин В.А., Пермяков А.Б., Кривнев Е.И. Опыт сжигания обводненного мазута на Жарковской ТЭС (Тверская область) // Изв. Акад. пром. экол. – 1999. – № 3. – С. 34–36.

23. Гучков В.К., Печеник Р.А., Пинтюшенко А.Д., Герцман Л.Е. Устройство для подачи водотопливной эмульсии в топку котла: пат. 2157484 Россия: МПК7 F 23 D 11/16, F 23 K 5/00 /. Воен. инж.-техн. ун-т. – № 99111629/06; заявл. 01.06.1999; опубл. 10.10.2000.

24. Зройчиков Н.А., Лысков М.Г., Булгаков А.Б., Морозова Е.А. Исследование и опыт применения водомазутных эмульсий на энергетических котлах ТГМП-314 и ТГМ-96 // Теплоэнергетика. – 2006. – № 6. – С. 31–35.

25. Радаев В.В. Опыт сжигания водомазутных эмульсий в топках котлов // Энергетик. – 2004. – № 12. – С. 26–27.

26. Кулагина Т.А. Топливоподготовка и физика горения обводненных топочных мазутов и водотопливных эмульсий // Вестн. КГТУ. – 1998. – Вып. 14. Теплообмен и гидродинамика. – С. 146–156.

27. Кулагина Т.А. Эффективность подготовительных процессов сжигания водотопливных смесей в топках малого объема: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Кулагина Т.А. МГУИЭ, СФУ. – Омск. – 2009. – 39 с.

28. Захаренков А.В., Преснов Г.В., Бублей П.В. и др. Образование и сжигание тонкодисперсных водомазутных суспензий на ТЭЦ-26 Мосэнерго // Электрические станции. – 2004. – № 3. – С. 19–21.

29. Воликов А.Н. Уничтожение замазученных вод отопительных котельных путем сжигания в виде водомазутных эмульсий // Пром. энергетика. – 1999. – № 10. – С. 48–50.

30. Юсуфова В.Д., Гарзанов А.Л. Повышение эффективности использования водотопливных эмульсий на ТЭС с целью уменьшения вредных выбросов в атмосферу и утилизации нефтесодержащих сточных вод // Мало- и безотходные технологии в энергетике как средства защиты окружающей среды и повышения эффективности топливоиспользования: матер. Всесоюзн. совещ., Москва, окт. 1984 г. Ч.2. – М.: ЭНИН. – 1985. – С. 179–185.

31. Батуев С.П. Улучшение экономических и экологических параметров котельных при сжигании водомазутных эмульсий // Новости тепло-снабжения. – 2008. – № 12 (100). – С. 29–34.

32. Никишина Ю.Г., Степанова А.И., Клетнев Г.С. Моделирование процесса приготовления водотопливных эмульсий. Сообщение 1: теоретическое моделирование процесса смешения // Проблемы энергетики. 1999. – № 3–4. – С. 112–115.

33. Никишина Ю.Г., Степанова А.И., Островская Э.Н., Клетнев Г.С. Моделирование процесса приготовления водотопливных эмульсий. Сообщение 2: Теоретическое моделирование процесса эмульгирования // Проблемы энергетики. – 1999. – № 5–6. – С. 99–103.

34. Никишина Ю.Г. Разработка аппаратов, направленных на охрану природы при использовании жидкого углеводородного топлива // Вестник ТИСБИ. Вып. – 2004. – № 2. – С. 13–18.

35. Ю.В. Щелоков, В.М. Шкедов, Х.Ф. Миникаев Система контроля выбросов с дымовыми газами на Казанской ТЭЦ-1 // 2-й Международный симпозиум по энергетике окружающей среды и экологии. 7–10 сент. 1998 г. Материалы докладов ЭЭЭ-2. – 1998. – Т. II. – С. 280–282.

36. Зверева Э.Р., Ганина Л.В. Повышение технико-экономических и экологических показателей мазутных хозяйств // Энергетика Татарстана. – 2007. – № 2. – С. 62–66.

37. Зверева Э.Р. Способы подготовки мазута к сжиганию // Э.Р. Зверева, Л.В. Ганина / Сборник трудов 20-й Межд. науч. конф. «Математические модели в технике и технологиях». – Т. 5. – Ярославль. – 2007. – С. 251–252.

38. Зверева Э.Р. Повышение технико-экономических показателей мазутных хозяйств // Э.Р. Зверева, А.Г. Лаптев, Л.В. Ганина / «Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики». – 2007. – № 11–12. – С. 12 – 18.

39. Зверева Э.Р. Ресурсо-, энергосберегающая технология на мазутных хозяйствах ТЭС: монография. / Зверева Э.Р.– Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010. – 186 с.

40. Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике // Теплоэнергетика. – 2007. – № 1. – С. 35–45.

41. http://xtbm.info/publ/cement/toplivo/vodougolnoe_toplivo/6-1-0-16.

42. Сунгатуллина Л.Р. Нанотехнологии и энергетические ресурсы / Л.Р. Сунгатуллина // Молодой ученый. – 2011. – № 8. Т. 2. – С. 17–19.

5.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СУСПЕНЗИОННЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

Э.В. ШАМСУТДИНОВ, Г.Р. МИНГАЛЕЕВА

В настоящее время актуальной проблемой является надежное и бесперебойное обеспечение энергетических объектов топливом, обладающим высокими экологическими и технологическими показателями. При этом приоритетным является использование местных видов топлив, к которым относятся низкосортные угли, торф, сланцы, битумы, тяжелые нефтяные остатки. Прямое сжигание перечисленных видов топлив является неэффективным и сопровождается загрязнением окружающей среды за счет неполноты их сгорания. Более перспективным является приготовление на основе низкосортных углеводородных топлив композиционных смесей, в которых одна из фаз диспергирована, а другая представляет собой сплошную среду. На границе раздела фаз обеспечивается их взаимодействие за счет активации одной из них. Характер распределения фаз и уровень их взаимодействия обеспечивает заданные свойства композиционного топлива, позволяющие эффективно использовать его при производстве тепловой и электрической энергии.

5.4.1. Понятие о композиционных суспензионных топливах как о структурированных дисперсных системах

Одной из перспективных технологий применения угля в энергетике является приготовление и последующее сжигание или газификация водоугольных топлив (ВУТ), представляющих собой дисперсную систему, в которой за счет физико-химического взаимодействия частиц угля и воды обеспечиваются заданные реологические свойства, позволяющие транспортировать, хранить, распылять, сжигать или газифицировать ВУТ с наименьшими энергетическими затратами. Для того, чтобы ВУТ могло использоваться на энергетических объектах наряду с природным газом, мазутом, углем, его свойства должны быть строго регламентированы и стандартизированы. Особое значение имеют реологические свойства: вязкость, предел текучести, тиксотропия и дилатантность.

Поскольку дисперсные системы разнообразны по своему составу и свойствам, целесообразно рассматривать и математически описывать конкретный тип.

Рассмотрим водоугольные композиционные суспензионные топлива. В соответствии со своим назначением ВУТ должны обеспечивать достаточно высокую калорийность как для процессов прямого сжигания, так и для процессов газификации. Массовое содержание угля в них должно составлять 50÷70 %, т.е. суспензия должна быть высококонцентрированной. Многочисленными исследованиями установлено, что частицы угля взаимодействуют с прослойками воды и между собой, образуя пространственную структуру за счет межмолекулярных связей. Поэтому данный вид дисперсных систем относится к высококонцентрированным структурированным суспензиям, предположительно имеющим однородную структуру – без макроскопической неоднородности (разрывов сплошности). Взаимодействие между компонентами композиционного суспензионного топлива происходит на молекулярном уровне. Именно характер межмолекулярных связей определяет основные эксплуатационные свойства, что позволяет отнести данные технологии к нанотехнологиям. Особый и наиболее интересный вид суспензионных топлив составляют композиции с моделируемым бифракционным составом, дисперсная фаза которых представляет собой смесь частиц крупной и мелкой фракции, значительно отличающихся по размерам – в 1,5 и более раз. Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что существует эффект кратного понижения вязкости в водоугольных суспензиях, имеющих бимодальный фракционный состав.

5.4.2. Опыт использования и известные технологии

Для широкого и эффективного использования угля при производстве тепловой и электрической энергии необходимо, в первую очередь, улучшить потребительские свойства угля как энергетического топлива, а также освоить технологии получения на основе угля альтернативного топлива при замене дефицитных природных ресурсов: газа и жидкого топлива.

Конкурентоспособность угля при нехватке и дороговизне мазута и газа будет обеспечена, если на рынке появится топливо, позволяющее уменьшить издержки его приобретения и использования при минимальных капитальных затратах у потребителя [1].

Для решения вышеуказанной проблемы весьма перспективны проводимые как в России, так и за рубежом работы по технологии получения и использования угольной суспензии, которая представляет собой композиционную дисперсную систему, состоящую из твердой фазы

в виде мелкодисперсного угля и жидкой среды (вода, спирты, углеводороды, продукты переработки нефти).

Эффективность использования ВУТ определяется на основе технико-экономического анализа конкретной ситуации. При этом необходимо учитывать такие обстоятельства, как:

- какой вид топлива вытесняется ВУТ;
- какие компоненты могут быть использованы для составления топливной композиции, и существует ли возможность применения низкосортных низкокалорийных топлив местного значения;
- находится ли установка по производству топлива у потребителя или топливо производится централизованно.

Анализируя известные примеры практического использования водоугольного топлива, можно заключить, что до сих пор потребителями ВУТ являлись котельные, оборудованные котлами со слоевым сжиганием твердого топлива. Заменяемым топливом были дефицитные и дорогостоящие марки и сорта углей. Кроме того, потребителями ВУТ могут быть теплогенерирующие установки, работающие на мазуте или природном газе. Развитие малой автономной энергетики – мини-ТЭС и мини-ТЭЦ – существенно расширяет возможности использования ВУТ, поскольку при строительстве данных объектов изначально выбор может быть сделан в пользу композиционного суспензионного топлива с учетом его экологичности, пожаро- и взрывобезопасности.

Эффективность использования угольных суспензий в качестве топлива в топках котлов многократно подтверждена на примерах опытного сжигания в России и в других странах в котлах мощностью от 1 до 700 МВт. В США, Швеции, Японии, Китае, Канаде, Италии и др. работают многочисленные установки для приготовления ВУТ производительностью не менее 5 т/ч [2].

Использование ВУТ в нашей стране наиболее целесообразно и для решения серьезной проблемы, препятствующей развитию теплоэнергетики в России и связанной с неблагоприятным расположением топливно-энергетических ресурсов в стране с точки зрения их потребления на существующих ТЭС. Уже в конце 70-х годов прошлого столетия в СССР возникла острая проблема с перевозкой угля из восточных районов в европейскую часть, связанная с тем, что основная часть добычи угля производилась за Уралом, а большая часть потребителей находилась в центральных районах СССР [3]. Среди основных вариантов решения этой проблемы рассматривались строительство специализированной углевозной железной дороги, расширение действующих железных дорог и доставка угля трубопроводным транспортом. Однако в настоящее время

появилась тенденция преимущественного развития регионов путем размещения предприятий, на которых и используются добываемые в непосредственной близости энергетические ресурсы. Поэтому в программных документах на перспективу до 2020 года строительство углепроводов из восточных в центральные и западные районы пока не значится.

Углевозные железные дороги и углепроводы эксплуатировались в то время преимущественно в США. Россия также обладает опытом широкомасштабного использования ВУТ. После ознакомления с эффективностью работы американских сооружений было внесено предложение о строительстве опытно-промышленного углепровода от шахты «Инская» г. Белово Кемеровской обл. до вновь строящейся ТЭЦ-5 г. Новосибирск протяженностью 262 км и мощностью 3 млн т в год [3].

Углепровод должен был явиться полигоном для отработки правил и условий строительства углепроводов Кузбасс-Центр, вплоть до портов Черного моря мощностью 25–30 млн т. В 1989 г. первая очередь пускового комплекса углепровода на мощность 1,2 млн т в год была сдана в опытную эксплуатацию. Целью создания проекта, составной частью которого был углепровод Белово-Новосибирск, являлась отработка в промышленном масштабе технологии приготовления ВУТ, транспортирования его по трубопроводам и прямого сжигания. Во всех директивных документах Совета Министров СССР, определяющих строительство этого объекта, он считался плано-убыточным, дотационным. Убытки углепровода Белово-Новосибирск предполагалось возмещать из прибыли от эксплуатации гидро-транспортного топливно-энергетического комплекса (ГТТЭК) Кузбасс-Урал-Центр (Поволжье). При этом предполагалось, что ГТТЭК Кузбасс-Урал-Центр (Поволжье) будет включать производство ВУТ мощностью до 60 млн т/год, разветвленную систему углепроводов общей протяженностью до 3000 км в центр европейской части страны или Поволжье и сжигание ВУТ на крупных теплоэнергетических объектах, расположенных вдоль трассы углепровода [4]. На создаваемом новом отечественном углепроводе использовалась новая для того времени технология по приготовлению, транспортированию и использованию водоугольного топлива. На эксплуатируемых в США гидротранспортных комплексах «Кадис Ист Лэйк» (протяженность трубопровода 173 км, мощность 1,25 млн т в год) и «Блэк Мэса» (439 км, мощность 4,6 млн т в год) измельченный уголь смешивался с водой (содержание твердой фазы 46–48%, средняя зольность 9,8 %) и в турбулентном режиме со скоростью 1,5–1,7 м/с подавался потребителю, где обезвоживался, осушался и поступал на тракты подачи для пылеугольного сжигания [3].

Новизна технологических решений, принятых при создании углепровода Белово-Новосибирск, состояла в том, что подготовленное водоугольное топливо после транспортировки на терминал не подвергалось обезвоживанию и осушению, а сразу поступало к котлам для сжигания.

Эта технология по приготовлению, транспорту и сжиганию ВУТ базировалась на большом объеме научно-исследовательских работ, проведенных как в нашей стране, так и за рубежом. Исследования по созданию водоугольных суспензий (ВУС) были начаты в СССР еще в 50-е годы прошлого столетия в связи с необходимостью утилизации тонких угольных шламов, появившихся в большом количестве при интенсивном развитии гидродобычи и гидротранспорта угля, при обогащении мокрым способом. В решении проблемы участвовали ведущие научно-исследовательские угольные институты, в том числе ВНИИ-гидроуголь, ИГИ, КузНИИУглеобогащения (ныне ОАО «СибНИИУглеобогащение»), УкрНИИгидроуголь и др. [3]. Для исследования процессов приготовления и горения суспензий было построено несколько экспериментальных установок в городах Луганске (котельная шахты «Лутугинская Северная», Донбасс, 1962–1964 гг.), Анжеро-Судженске (Анжерская ЦЭС, Кузбасс, 1964–1966 гг.), Жилево (Жилевская ОПОФ, Московская обл., 1964–1968 гг.) и т.д.

Аналогичные работы широко проводились в США, ФРГ и других странах. В ФРГ были созданы опытные установки большой производительности и получена стабильная ВУС с содержанием твердого вещества 60 % без применения реагентов пластификаторов. Сжигание полученной суспензии было успешно осуществлено в промышленном котле производительностью пара 6 т/ч и энергетическом котле ТЭЦ «Келерман» (г. Люнен) паропроизводительностью 100 т/ч. В Японии был разработан проект гидротранспортного топливно-энергетического комплекса с гидрошахтами на о. Хоккайдо с гидротранспортом угля по трубопроводу протяженностью 100 км. В Польше было создано несколько установок для гидротранспорта угля и одна опытно-промышленная установка по прямому сжиганию ВУС с котлом производительностью пара 50 т/ч [3].

Проект углепровода Белово-Новосибирск учитывал достижения проводимых в этой области работ и впервые в мире объединил в едином технологическом комплексе проведение операций по приготовлению, транспортированию, хранению и сжиганию водоугольного топлива. На комплексе также ставилась задача испытать надежность используемого отечественного оборудования, для чего проектом предусматривалось

параллельно задействовать по всему циклу две технологические цепочки, составленные из импортного и отечественного оборудования. Их раздельная эксплуатация должна была дать рекомендации по улучшению изделий, производимых нашими заводами, и по созданию новых технических средств, не выпускаемых нашими заводами [3].

За период 1989–1997 гг. на оборудовании и сооружениях углепровода было приготовлено и сожжено на теплоэлектростанции около 400 тыс. т водоугольного топлива с долей твердого 53,7 % при зольности исходного угля 16,5 %. Дальнейшие исследования [2] показали, что ВУТ можно приготовить практически из всех углей месторождений России, даже достаточно зольных, а также из отходов углеперерабатывающих производств. Технологические свойства и характеристики ВУТ должны соответствовать требованиям, предъявляемым к транспортируемым по трубопроводам средам, т.е. обладать требуемой текучестью (вязкостью), а также достаточной теплоценностью и реакционной активностью для устойчивого прямого сжигания в топке и физической стабильностью структуры для возможности длительного хранения в аккумулирующих емкостях с целью создания нормативного запаса топлива у потребителя. Основной проблемой, препятствующей применению водоугольных топлив, является отсутствие научно обоснованных методических рекомендаций по расчету процессов физико-химического воздействия на исходный уголь с учетом его свойств.

Современный опыт использования данного вида топлива основан на том, что интерес к технологии приготовления и использования ВУТ в настоящее время проявляют владельцы небольших коммунальных и промышленных котельных и угледобывающие компании. По заказу Управляющей угольной компании «Прокопьевскуголь» (г. Прокопьевск) в 2004 году велось строительство силами ФГУП «НПЦ «Экотехника» котельной на шахте «Тырганская» с установкой паровых котлов КЕ-10. При эффективных результатах ее эксплуатации компанией планируется строительство группового пункта для приготовления и подачи ВУТ на все котельные города. Кроме ожидаемого эффекта от ликвидации угольных складов у котельных, снижения выбросов из дымовых труб, не говоря об улучшении труда обслуживающего персонала, внедрение ВУТ позволит использовать угольные отложения всех хвостохранилищ района и ликвидировать экологическую загрязненность города [3].

ГУП «НПЦ «Экотехника» разработан проект перевода угольной котельной на ВУТ по заказу ОАО «Хлеб» в г. Новокузнецке. Центр внедрения водоугольного топлива в Кузбассе выполняет работы

по опытно-промышленному испытанию котла КВТС-20 в котельной шахты «Инская» (г. Белово). По проектам ГУП «НПЦ «Экотехника» в России на водоугольном топливе уже работают несколько энергоустановок: с 2000 года – в котельной села Ульяново Московской области, с 2002 года – в одной из котельных малой мощности компании «Кузбассэнерго». «Сибэкотехника» модернизировала имеющуюся котельную на шахте «Тырганская» в городе Прокопьевске для работы на ВУТ всех ее паровых котлов (КЕ-10/14).

ОАО «Корпорация «Компомаш», ФГУП «Гидротрубопровод» проводят проектные работы по переводу ряда котельных с мазутного и газового топлива в г. Воркута, г. Воскресенске Московской области [3].

Специалисты ОАО «Компомаш» вместе с сотрудниками КБ химического машиностроения (г. Королев) разработали технологию одно-электродного плазменного розжига и поддержания постоянного горения водоугольных суспензий. ОАО «Компомаш» также имеет опытный образец аппарата-газификатора, в котором ВУТ из низкосортных высокозольных углей преобразуется в горючий газ для котельных и мини-ТЭЦ. Технологией получения из водоугольной смеси синтетического газа обладает также научно-производственное объединение «Гидротрубопровод» [5].

В ОАО «Сибэкотехника» сконцентрировали усилия на технологиях приготовления, локальной транспортировки и автоматизированного сжигания ВУТ. Они создали новые, дешевые и эффективные реагенты-пластификаторы и добились успехов в снижении энергоемкости приготовления ВУТ. Специалистами ОАО «Сибэкотехника» также разработан автоматизированный экспресс-метод определения состава углей для ВУТ. Компания готовит испытательный стенд, позволяющий подбирать и сертифицировать сорта водно-угольного топлива в зависимости от свойств используемых углей (угли разных бассейнов и пластов бывают настолько различными по зольности, наличию серы, тяжелых металлов, что требуют корректировки на уровне состава пластификатора). Проведены испытания работы на ВУТ для больших котлов с паропроизводительностью в 50 и 250 тонн пара в час [6].

Угольная компания «Южкузбасс-уголь» планирует модернизировать имеющиеся на центральных обогатительных фабриках (ЦОФ) «Абашевская» и «Кузнецкая» котельные и построить новую котельную с утилизацией вырабатываемого пара в электрическую энергию с суммарной мощностью 25 МВт. Такая электрическая мощность покрывает потребности ЦОФ, а сравнительная оценка применительно к ЖКХ этой утилизированной из пара котлов электрической мощности сопоставима с потреблением электроэнергии 25 тыс. отдельных домов

(квартир) или примерно 75 тыс. жителей при среднем потреблении. Владелец шахты «Белон» на базе котельной планирует построить теплоэлектростанцию мощностью 25 МВт, работающей на ВУТ с использованием отходов углеобогащения.

Значительный опыт использования водоугольного топлива наработан в Китае. Недостаток собственных месторождений нефти и природного газа вынуждают Китай ориентировать развитие своей энергетики на угольное топливо. Требования к охране окружающей среды усложняют правила его использования. В крупных мегаполисах Китая запрещено строительство и эксплуатация котельных, работающих на твердом угле. Государственной программой Правительства Китая на 10-ю пятилетку 2001–2005 гг. был предусмотрен поэтапный переход предприятий с нефтегазового на водоугольное топливо. В 2001 г. в Китае производилось и потреблялось ВУС более 2 млн т в год. Топливоприготовление велось на 8 заводах мощностью до 600 тыс. т в год. Потребителями являлись ТЭЦ, ранее работающие на мазуте. К концу 2002 г. в Китайской народной республике планировалось довести мощности по производству ВУС до 10 млн т, а в ближайшие 20 лет до 100 млн т в год [3].

В Китае для юго-западных провинций исследуются различные варианты размещения трубопроводов для перекачки ВУС на расстояние 150–1010 км диаметром 530 мм с толщиной стенок 10 мм. Проведены исследования по получению суспензий из 30 различных углей и изучено влияние функциональных групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) на стабильность этих систем, как отмечено в обзоре, выполненном авторами [7]. В Китае также было испытано промышленное применение ВУС на энергоблоках мощностью до 100 МВт. По технологической схеме суспензию сжигали при $540\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении 200 кПа с одновременной очисткой газа от диоксида серы и оксидов азота при вводе в систему NH_3 и CaO , NaHCO_3 и CaCO_3 . Транспортировка ВУС осуществлялась на расстояние 2500 км, хранение осуществлялось в емкостях, оснащенных барботажными устройствами. В таких условиях суспензионное топливо хранилось более года без расслоения.

Новая промышленная технология использования ВУС «NEDO» разработана в Японии в 1994 г. и предусматривает сжигание ВУС на новом оборудовании, отличающемся от применения в котельных, с целью использования в качестве дизельного топлива и прямого сжигания в турбинах, а также как сырья для газификации [7].

Существующие технологии приготовления и использования ВУС имеют, как правило, типовую компоновку, включающую участок приготовления ВУС, часть которого, связанная с измельчением,

аналогична традиционной системе топливоподачи и пылеприготовления; участок транспортирования трубопроводным или автомобильным транспортом; участок хранения топлива; участок непосредственного энергетического использования ВУС – сжигания или газификации.

Особый интерес исследователей вызывают реологические свойства ВУТ, поскольку они в значительной мере определяют энергетические затраты на транспортирование и распыление топлива. Исследования влияния размера частиц угля на поверхностные и реологические свойства ВУС с добавками ПАВ проводились в 90-е годы в Техасском университете. Фирмой «Техасо Инс.» разработан способ получения топливной пульпы из угольной пыли и низкокачественных углеродистых топлив, вязкость которой путем последовательных операций концентрирования, перемешивания и гидротермической обработки доводят до 700 сПз, а теплоту сгорания до 31 МДж/кг, и используют для газификации или как топливо для паровых котлов. В качестве добавки к угольной пыли используется низкокачественный уголь, торф, древесные опилки, асфальт и др. Процесс получения высококонцентрированной водоугольной суспензии, разработанный в Японии и запатентованный в США, заключается в следующем. Уголь при высокой концентрации до 80 % измельчается до пылевидного состояния в водной среде, содержащей диспергирующие добавки, до крупности менее 100 мкм. Отдельно получают кек из обезвоженного угля с размером частиц до 500 мкм, который измельчают до пылевидного состояния в воде без диспергирующих добавок при концентрации 30–50 % по массе. Полученные суспензии смешивают и в результате получают высококонцентрированную водоугольную суспензию с размерами частиц < 500 мкм, из которых 15 % частиц размерами < 5 мкм [7].

Одним из основных критериев для выбора того или иного способа является возможность снижения вязкости водоугольных суспензий, как например способ, представленный в [8], что позволяет уменьшить энергозатраты на транспортирование водоугольной суспензии и повысить пропускную производительность углепровода.

В изобретении [9] предлагается способ получения водоугольной суспензии из различных углей для последующего их транспортирования по трубопроводу с последующим сжиганием суспензии. Способ реализуется путем измельчения влажного угля с водой при температуре 30–90 °С в диспергаторе с высокой энергонапряженностью, равной 0,5–1,5 кВт/л. В результате получают суспензию, содержащую заданное количество твердой фазы, с последующим постепенным нагревом полученной суспензии сначала до температуры 100–145 °С при давлении

2–15 атм, затем до температуры 200–300 °С при давлении 15–100 атм. После барометрической обработки снижают давление до атмосферного с получением целевого продукта с заданным содержанием твердой фазы. Изобретение позволяет повысить содержание угольной составляющей в суспензии при ее невысокой вязкости.

Разработана линия для получения топлива из водоугольной суспензии, содержащая газогенераторный блок, вход которого связан с модулем подготовки водоугольной суспензии, а выход с блоком охлаждения генераторного газа, связанным с блоком его очистки от примесей серы, отличающаяся тем, что газогенераторный блок дополнительно связан с модулем подачи обогащенного воздуха в зону горения водоугольной суспензии и с агрегатом подачи в зону сжигания высокочастотной плазмы, при этом линия дополнительно снабжена последовательно соединенными друг с другом блоком очистки генераторного газа от углекислого газа и модулем компримирования [10]. Вход блока очистки генераторного газа от углекислого газа соединен с выходом блока очистки генераторного газа от примесей серы, а выход блока компримирования связан с блоком метанирования генераторного газа и/или с блоком получения синтез-газа, при этом газогенераторный блок имеет дополнительный выход, предназначенный для соединения с котлоагрегатом.

Сущность эффективного способа приготовления ВУС [11] состоит в том, что водоугольную суспензию получают мокрым измельчением бурого угля с водой при 30–90 °С с получением гидросмеси, содержащей 35–45 мас. % твердой фазы фракции 1–3 мм, нагревом ее до температуры 200–300 °С под давлением 1,5–10 МПа одновременно по всему объему токами высокой частоты в реакторе нагрева сверхвысоких частот со скоростью подачи гидросмеси, обеспечивающей время пребывания ее в интервале указанных температур 1–30 мин, охлаждением гидросмеси до 30–90 °С, сбросом давления до 0,3–1,0 МПа, отделением парогазовой смеси от образующейся суспензии до получения готового продукта, смешением ее с исходной водой для нагрева до 30–90 °С и введением поверхностно-активной добавки. В качестве поверхностно-активной добавки используют пластификатор.

Разработана технологическая схема [12], согласно которой при получении водоугольной суспензии бурый уголь смешивают с водой и щелочным реагентом – гидроксидом щелочных металлов или аммония в соотношении (0,5–1):2:0,1. Перемешивают смесь в дезинтеграторе при скорости вращения роторов $(16–18) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$. Механоактивируют смесь в кавитационной мельнице при частоте $(12–15) \cdot 10^3$. Обрабатывают

суспензию в реакторе при 50–90 °С с одновременным перемешиванием в течение 15–60 мин. Разделяют обработанную суспензию на водную фазу и целевой продукт с содержанием 60–65 % твердой фазы.

В патенте [13] описан способ получения водоугольной суспензии путем разделения дробленого угля на два потока. Первый поток подвергают тонкому измельчению сухим методом в присутствии диспергатора. Грубое измельчение второго потока угля проводят в присутствии тонкоизмельченного первого потока угля, воды, диспергатора с получением целевого продукта. Способ обеспечивает получение суспензий с более низкой эффективной вязкостью (уменьшение вязкости в 1,5–2 раза), что позволяет уменьшить энергозатраты на измельчение и транспортирование водоугольной суспензии в 1,5–2 раза и повысить пропускную производительность углепровода.

Существует способ [14] получения водоугольной суспензии, в ходе которого подбирают гранулометрический состав дисперсной фазы – угля крупностью 63–250 мкм. Перемешивают уголь с водой. На полученную суспензию воздействуют полем постоянного магнита напряженностью 19,5–21,9 А/м, при этом техническим результатом является снижение вязкости.

Патент [15] описывает способ получения композиционного водоугольного топлива, который включает в себя предварительное мокрое измельчение угля, масляную агломерацию полученной водоугольной суспензии, отделение масляного гранулята от отходов и воды, смешивание и диспергирование гранулята с органическим компонентом. Изобретение позволяет получать топливо с повышенной теплотворной способностью с сохранением структурно-реологических характеристик, обеспечивает взрыво- и пожаробезопасность с полной утилизацией всех компонентов, а также снижает себестоимость топлива.

В соответствии с разработанным технологическим способом [16], водоугольное топливо получают сухим измельчением предварительно дробленного до менее 3 мм исходного угля в роторно-вихревой мельнице до частиц размером менее 20 мкм. В процессе измельчения одновременно производится сепарация угля от минеральных компонентов и гидрофобизация частиц угля. Последующее смешивание частиц угля с водой производится в гидравлическом диспергаторе с получением коллоидной гидросмеси, содержащей 70–80 мас. % и более твердой фазы с частицами менее 5 мкм. В результате получается водоугольное топливо с улучшенными физико-механическими, структурно-реологическими, теплофизическими и экологическими свойствами для его длительного хранения, транспортирования и сжигания в различных энергетических установках, включая дизельные и газотурбинные.

Разработаны также технологии приготовления ВУС, включающие участок деминерализации угля [17, 18]. Деминерализацию с использованием воды проводят методом гравитационного обогащения угля выделенного класса крупности. Техническим результатом изобретения является снижение энергозатрат и уменьшение потерь угля при его измельчении и деминерализации. Описанные способы позволяют получить высокодеминерализованное, экологически чистое водоугольное топливо «ЭКОВУТ» на основе ископаемых углей, воды и других химических ингредиентов, предназначенное для замены газа и мазута на топливопотребляющих объектах.

Изобретение [19] относится к способу переработки угля, преимущественно бурого, в регионах с холодным климатом. Способ включает измельчение угля, добавление воды со стабилизатором, смешивание и заливку в емкости. При этом в качестве стабилизатора используют дисперсные минеральные вещества, например песок, глину, а водоугольную смесь разливают в формы из полиэтилена и замораживают. Предлагаемый способ позволяет снизить затраты на хранение и транспортировку переработанного угля в зимний период.

Топливная суспензия, предлагаемая в патенте [20], представляет собой водоугольное топливо в виде взвеси пылевидного угля в воде и содержит органический пластификатор с гранулометрическими размерами 0,005–0,5 мкм при следующем содержании компонентов, мас. %: уголь (до 200 мкм) 60–65; органический пластификатор 5–15; остальное – вода. В качестве органического пластификатора при этом используются твердые бытовые и/или промышленные отходы. Изобретение обеспечивает повышение подвижности топливной суспензии при возможно большем снижении доли содержания воды с повышением калорийности топлива.

Разработано устройство [21] образования потоковой кавитации с захлопыванием кавитационных пузырьков в обрабатываемой жидкости, эмульсии, суспензии, которое может применяться для смешивания несмешиваемых жидкостей, приготовления водоугольного топлива, тонкодисперсного измельчения горных пород, обеззараживания и стерилизации обрабатываемых продуктов. Изобретение обеспечивает повышение эффективности аппарата за счет непрерывного образования кавитационных пузырьков с их «захлопыванием» в обрабатываемой жидкости, чтобы защитить детали аппарата от жесткого воздействия при их схлопывании.

Для механоактивации водоугольных суспензий применяют роторно-импульсные аппараты и вибрационные установки, диспергаторы-активаторы.

Однако, несмотря на многообразие разработанных технологий приготовления ВУТ и способов снижения его вязкости, пока

не наблюдается какого-либо увеличения доли данного вида топлива в топливно-энергетическом балансе как в целом по стране, так и отдельных регионах. По нашему мнению, этому препятствует отсутствие целостного представления о возможностях и преимуществах использования ВУТ в виде теоретических разработок и базирующихся на них нормативно-технических документах. Поэтому авторами данной работы, на основе обобщения известных данных и собственных результатов, предпринята попытка формирования основных технологических аспектов приготовления водоугольного топлива с учетом их реологических и теплофизических свойств, которые могут быть не только спрогнозированы, но и впоследствии стандартизированы.

5.4.3. Способы улучшения свойств топлив за счет подбора дисперсного состава и механоактивации компонентов

При разработке способов улучшения свойств топлив необходимо учитывать то, что резервы снижения вязкости заключаются и в целенаправленном подборе дисперсного состава угольной пыли, что напрямую связано с типом угля, который определяется степенью его зрелости или метаморфизма. При этом необходимо учесть, что угли разной степени метаморфизма обладают разной способностью к структурообразованию в дисперсных системах, а также существенно отличаются по характеру изменений в химическом строении поверхности при измельчении [22]. Каменные угли различной степени метаморфизма характеризуются поверхностью с определенным соотношением гидрофильных группировок, таких как COOH , CO , OH , NH_2 и др., и гидрофобных фрагментов. Битуминозные угли марок Т, А, ТА, имеющие высокую степень метаморфизма, характеризуются низким содержанием кислорода, входящим в состав гидрофильных фрагментов, в том числе и в поверхностном слое. Вследствие этого они имеют в целом гидрофобную поверхность, плохо смачиваются водой, не образуют развитого гидратированного слоя вокруг частиц, а содержащие их в качестве твердой фазы суспензионные топлива не имеют выраженной способности к образованию структурных каркасов в системе, что способствует снижению динамической вязкости. Частицы углей низких стадий метаморфизма, таких как суббитуминозные каменные угли марок Д, Г, ДГ, а также бурые угли и торф, характеризуются высокой гидрофильностью поверхности за счет более высокого содержания кислородсодержащих фрагментов. Вследствие этого они обладают выраженной способностью к образованию развитых гидратных слоев вокруг частиц и структурных образований в суспензионных топливах. Гидрофильность частиц угля также существенно изменяется в зависимости от степени их измельчения, что связано с выделением газов

при механодеструкции угольного вещества и уменьшением содержания кислорода в поверхностном слое. Таким образом может быть обосновано влияние мелкодисперсной фракции угольной пыли на динамическую вязкость суспензии и кратное снижение ее значений для водоугольных суспензий с бифракционным составом твердой фазы. Однако для разных типов углей должны быть рекомендованы определенные соотношения размеров и долей крупных и мелких фракций угольной пыли в суспензии.

Реологические свойства водоугольных суспензий в полидисперсным и бифракционным составом угольной пыли были исследованы авторами и научными сотрудниками лаборатории моделирования систем производства энергии Казанского научного центра Российской академии наук [23–32].

Пробы ВУТ готовили на основе Кузнецкого тощего угля и исследовали на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 5.4.3.1. Экспериментальная установка позволяет получить крупнодисперсную угольную пыль (размер частиц около 125 мкм) при помощи вибрационной мельницы 2 и мелкодисперсную (размер частиц около 10 мкм) в мельнице-активаторе 9. Приготовление проб ВУТ проводилось следующим образом.

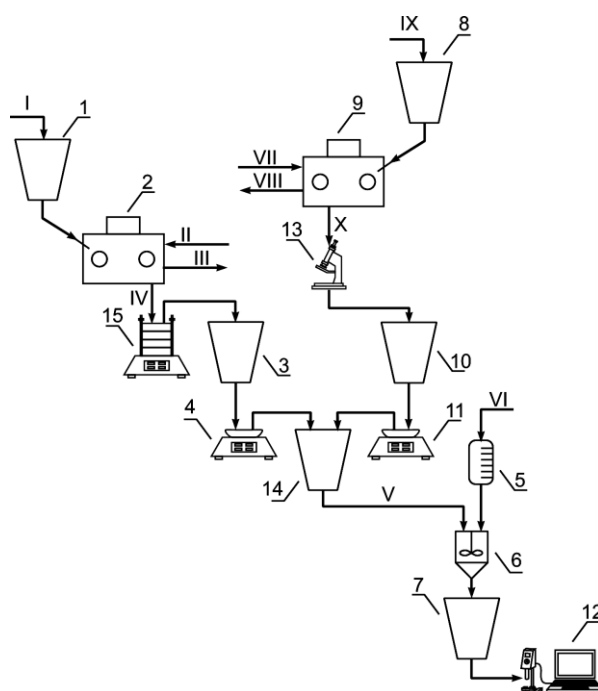


Рис. 5.4.3.1. Принципиальная схема экспериментального стенда для приготовления ВУТ и исследования его реологических свойств: 1, 8 – бункер-питатель; 2 – вибрационная мельница; 3, 10 – бункер для пыли; 4, 11 – весы; 5 – мерная емкость; 6 – смеситель; 7 – бункер хранения; 9 – мельница-активатор; 12 – ротационный вискозиметр; 13 – микроскоп; 14 – сборная емкость; 15 – вибростенд; I – дробленый уголь; II – подача охлаждающей воды; III – отвод охлаждающей воды; IV – угольная пыль; V – угольная пыль на смешение; VI – вода для приготовления ВУТ; VII – дробленый уголь; VIII – молотый уголь

Дробленый уголь из бункера 1 направляется на измельчение в вибрационную мельницу 2. Полученная угольная пыль просеивается на отдельные фракции на вибростенде 15, состоящем из пяти сит с размерами ячеек 0,2; 0,125; 0,09; 0,063; 0,05 мм. Частицы нужного размера отделяются и направляются в бункер 3 для хранения. На весах 4 крупнодисперсная пыль взвешивается и подается в сборную емкость 14 для смешения с мелкодисперсной пылью. Мелкодисперсная пыль получается размолотом в мельнице 9 угля, поступающего из бункера 8. Определение размера частиц проводится с помощью электронного микроскопа 13, затем частицы взвешиваются. После смешения мелко- и крупнодисперсной фракции в емкости 14 угольная пыль подается в смеситель 6, в который дозируется вода из мерной емкости 5. Вязкость полученной смеси определяется с помощью ротационного вискозиметра 12 марки RM 100.

Были исследованы водоугольные суспензии четырех типов – изменялись диаметры крупной и мелкой фракции, а также соотношения этих диаметров. Тип суспензии определяется диаметрами крупных и мелких частиц. Так, например, для суспензии 1-го типа диаметр мелких частиц d_1 составил 50 мкм, а крупных d_2 – 90 мкм, отношение диаметров $m = 1,8$ (табл. 5.4.3.1). Значения диаметров крупных и мелких частиц в водоугольной суспензии, имеющей бифракционный состав твердой фазы, также представлены в табл. 5.4.3.1 [25].

Таблица 5.4.3.1.

Дисперсный состав твердой фазы водоугольной суспензии

Тип ВУТ	Диаметр мелких частиц d_1 , мкм	Диаметр крупных частиц d_2 , мкм	$m = d_2/d_1$
1	50	90	1,8
2	50	125	2,5
3	63	125	1,98
4	90	200	2,22

При изучении каждого типа суспензии варьировалась доля частиц мелкой фракции, принимавшая следующие значения: 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 0,625; 0,75; 0,875. Реологические характеристики исследовались посредством универсального ротационного вискозиметра RM 100. Скорость сдвига при испытаниях плавно увеличивалась – от 0 до $72,5 \text{ с}^{-1}$. Были получены значения вязкости суспензии при 15 значениях скорости сдвига.

Результаты экспериментальных исследований представлены в виде кривых зависимости вязкости от доли мелких частиц в суспензии при скорости сдвига от 0 до $72,5 \text{ с}^{-1}$ на рис. 5.4.3.2.

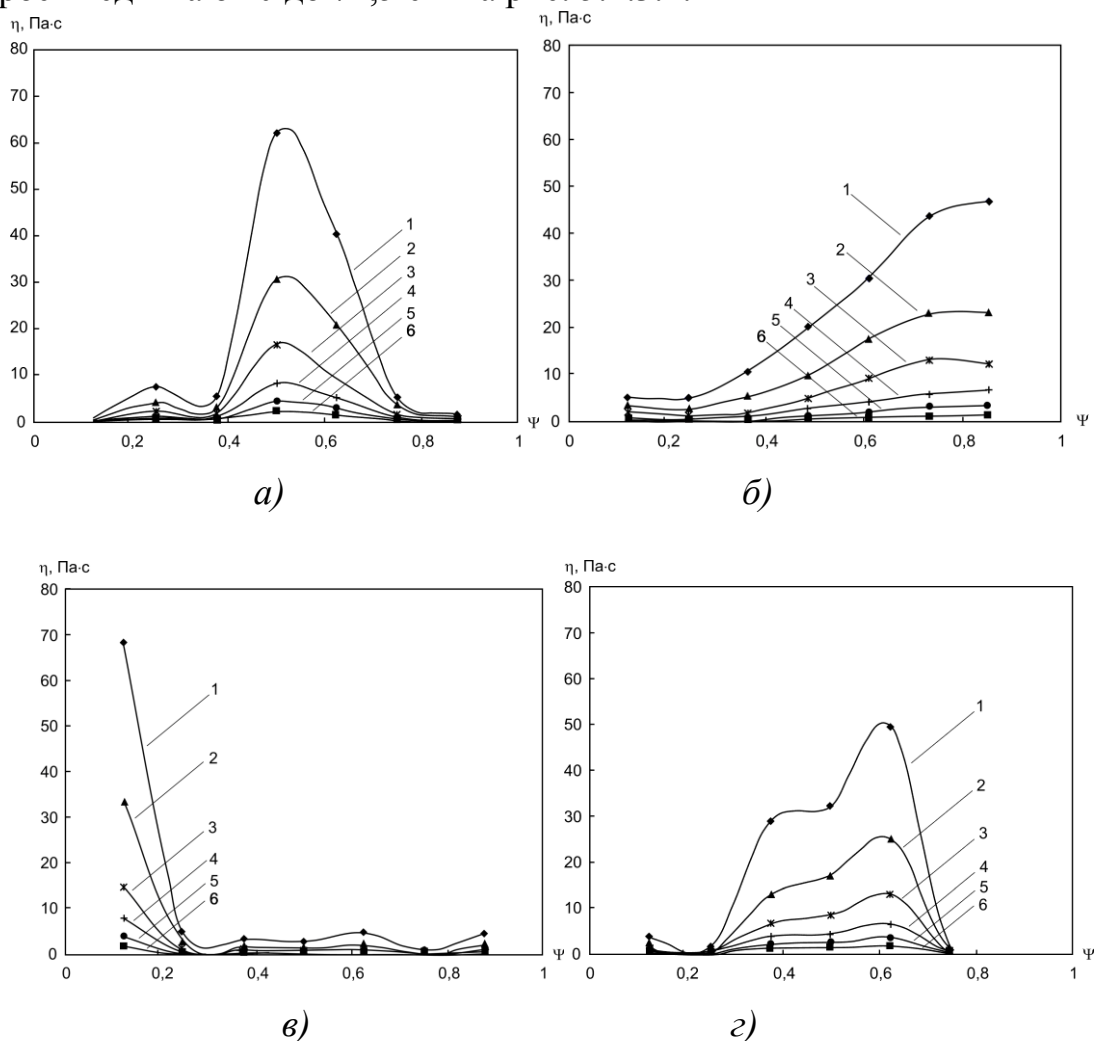


Рис. 5.4.3.2. Зависимость вязкости ВУТ от доли мелких частиц ψ твердой фазы при различной скорости сдвига s : а) тип 1; б) тип 2; в) тип 3; г) тип 4; 1 – $s = 2,01 \text{ с}^{-1}$; 2 – $s = 4,1$; 3 – $s = 8,43$; 4 – $s = 17,5$; 5 – $s = 35,3$; 6 – $s = 72,5$

При анализе полученных зависимостей обнаружены общие закономерности изменения динамической вязкости от доли мелких частиц дисперсной фазы для суспензий 1, 2 и 4 типов. Минимальное значение вязкости соответствует доле мелкой фракции угольной пыли в дисперсной фазе равной $\psi \approx 0,3$ во всем диапазоне скоростей сдвига, что подтверждает разработанные ранее теоретические положения о влиянии взаимодействия крупных и мелких частиц в суспензии на ее реологические свойства. При таком соотношении доля мелких частиц в дисперсной фазе суспензии составляет около 30 % от их общей массы.

По результатам экспериментов можно сделать вывод о том, что для обеспечения минимальной вязкости в широком диапазоне скоростей

сдвига при приготовлении водоугольной суспензии с массовой долей твердой фазы 60 % на основе Кузнецкого тощего угля дисперсная фаза должна иметь следующий состав: доля мелких частиц диаметром 90 мкм должна составлять 25–30 % (по массе) от общей массы твердых частиц, диаметр крупных – 200 мкм. Можно предположить, что такой дисперсный состав угольной пыли в водоугольной суспензии характерен только для Кузнецкого тощего угля, для углей других типов также потребуются экспериментальные исследования вязкости в зависимости от размеров и соотношения частиц крупной и мелкой фракции с целью выявления степени влияния данного параметра.

Была проведена серия экспериментов для суспензий с соотношением диаметров крупной и мелкой фракции угольной пыли более 10. Исследованы водоугольные суспензии с содержанием угольной пыли 60 % мас. Угольная пыль состояла из двух фракций: крупная фракция представляла собой остаток на сите 125 мкм, мелкая фракция состояла из частиц со средним диаметром 10 мкм, который определяли при помощи микроскопа. Содержание мелкой фракции варьировалось от 0 до 10 % массы угольной пыли. Динамическую вязкость суспензий определяли в диапазоне скоростей сдвига от 8,43 до 72,5 с⁻¹. После статистической обработки определяли средние значения трех измерений. Результаты исследований представлены на рис. 5.4.3.3.

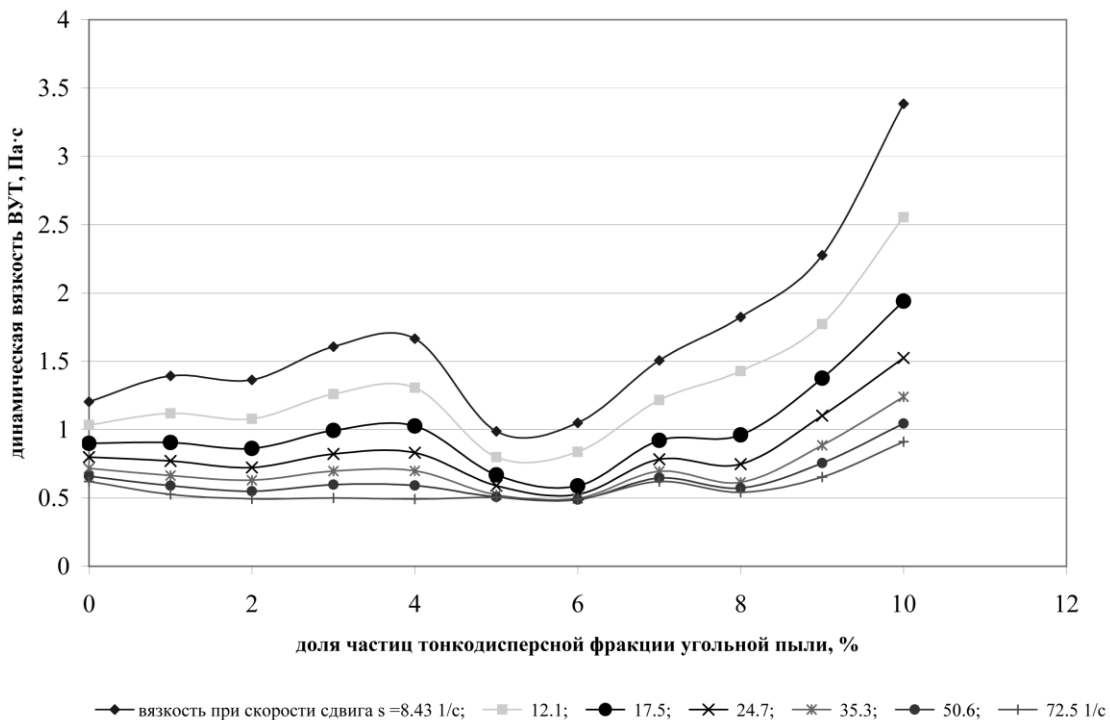


Рис. 5.4.3.3. Зависимости динамической вязкости ВУТ бифракционного состава от доли тонкодисперсной фракции при различной скорости сдвига

Можно отметить сложный характер изменения вязкости ВУТ от доли мелкой фракции. Резкое уменьшение динамической вязкости происходит при содержании мелкой фракции 5–6 % мас., причем при малых скоростях сдвига (от 8,43 до 17,5 с⁻¹) вязкость уменьшается почти в 2 раза. При более высоких скоростях сдвига снижение вязкости существенно сглаживается и для значений более 50 с⁻¹ практически отсутствует. Однако для процесса транспортирования ВУТ как раз характерны скорости сдвига около 10 с⁻¹ [3], что соответствует скоростям движения ВУТ в трубопроводах 0,2–0,5 м/с. Поэтому выявленный эффект может использоваться при разработке технологий приготовления ВУТ с улучшенными реологическими свойствами. При дальнейшем увеличении содержания мелкой фракции угольной пыли вязкость ВУТ стремительно повышается, достигая трехкратного увеличения при 10 % мас. относительно суспензии монодисперсного состава с диаметром частиц около 125 мкм.

На основе полученных результатов предложен следующий механизм влияния тонкодисперсной фракции угольной пыли на реологические свойства водоугольного топлива. Введение небольшого количества дисперсных частиц малого размера сначала приводит к нарушению упорядоченного движения слоев монодисперсной суспензии относительно друг друга и вызывает небольшое увеличение вязкости. Определенное содержание мелких частиц (в данном случае 5–6 % мас.) позволяет им сформировать собственный слой, который ослабляет взаимодействие между крупными частицами как за счет уменьшения самих сил взаимодействия, так и за счет того, что поверхность мелких частиц, полученных при тонком измельчении тощих углей, характеризуется гидрофобностью, что позволяет провести аналогию с пластифицирующими добавками. Дальнейшее увеличение содержания мелкой фракции опять приводит к нарушению структуры слоевого движения, что может быть связано с агломерацией мелких частиц, и вязкость резко возрастает [26].

Литература

1. Крапчин И.П., Потапенко И.О. Экономическая эффективность приготовления и использования водоугольных суспензий – экологически чистого топлива для электростанций // Уголь. – 2003. – № 11. – С. 50–52.
2. Измалков А.В. Экологически чистые технологии использования угля // Уголь. – 2004. – № 9. – С. 46.

3. Трубецкой К.Н., Моисеев В.А., Дегтярев В.В. и др. Проблемы внедрения водоугольного топлива в России // Уголь. – 2004. – № 9. – С. 41–46.

4. Трубецкой К.Н., Зайденварг В.Е., Кондратьев А.С., Мурко В.И., Кассихин Г.А., Нехороший И.Х. Водоугольное топливо – результат разработки и перспективы применения в России // Теплоэнергетика. – 2008. – № 5. – С. 49–52.

5. Сухов П. Огненная вода // Энергия промышленного роста. – 2006. – № 3. – С. 43–56.

6. Мурко В.И., Слепцов В.В., Нехороший И.Х. Опыт работы кола паропроизводительностью 220 т/ч на водоугольном топливе в Китае // Теплоэнергетика. – 2003. – № 3. – С. 76.

7. Шумейко М.В. Использование водо-угольных, угольно-мазутных суспензий и всерхчистых угольно-водородных технологий // Уголь. – 2007. – № 7. – С. 28–31.

8. Патент № 2317319 Россия, МПК С10L1/32 Способ получения топливной суспензии / Ходаков Г.С.; патентообладатель – Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых». – № 2006140288/04; опубл. 20.02.2008.

9. Патент № 2317318 Россия, МПК С10L1/32 Способ получения водоугольной суспензии / Ходаков Г.С.; патентообладатель – Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых». – № 2006140287/04; опубл. 20.02.2008.

10. Патент № 72744 Россия, МПК F23C3/00 Линия для получения топлива из водоугольной суспензии / Моисеев В.А.; патентообладатель – Закрытое акционерное общество «Компомаш-ТЭК». – № 2007144337/22; опубл. 27.04.2008.

11. Патент № 2054455 Россия, МПК С10L1/32 Способ получения водоугольной суспензии / Каган Я.М., Кондратьев А.С., Корнилов В.В.; патентообладатель – Научно-производственное объединение «Гидротрубопровод». – № 93015358/04; опубл. 20.02.1996.

12. Патент № 1757228 Россия, МПК С10L1/32 Способ получения водоугольных суспензий / Чижевский А.А., Рубинчик В.Б., Ильин В.К.; патентообладатель – Научно-производственное объединение «Гидротрубопровод». – № 4868011/04; опубл. 10.11.1995.

13. Патент № 1586170 Россия, МПК С10L1/32 Способ получения водоугольной суспензии / Ходаков Г.С., Золотухин В.С., Редькина Н.И.; патентообладатель – Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-

изыскательский институт трубопроводного гидротранспорта. – № 4620838/04; опубл. 10.11.1995.

14. Патент № 2281970 Россия, МПК G01N11/00 Способ приготовления водоугольной суспензии / Леонов А.М., Бычев М.И., Петрова Г.И.; патентообладатель – Институт горного дела Севера им. Н.В. Черского СО РАН. – № 2003135122/28; опубл. 20.08.2006.

15. Патент № 2268289 Россия, МПК C10L1/32 Способ получения композиционного водоугольного топлива / Мурко В.И., Федяев В.И., Дзюба Д.А.; патентообладатель – Закрытое акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Сибэкотехника». – № 2004125188/04; опубл. 20.01.2006.

16. Патент № 2249029 Россия, МПК C10L1/32 Способ получения водоугольного топлива и технологическая линия для его осуществления / Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П.; патентообладатель – Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П. – № 2003123237/04; опубл. 27.03.2005.

17. Патент № 2266313 Россия, МПК C10L1/32 Способ приготовления деминерализованного водоугольного топлива / Кондратьев А.С.; патентообладатель – Государственное унитарное предприятие «Научно-производственное объединение «Гидротрубопровод». – № 2004121709/04; опубл. 20.12.2005.

18. Патент № 2178455 Россия, МПК C10L1/32 Способ получения водоугольного топлива / Делягин Г.Н., Петраков А.П., Ерохин С.Ф.; патентообладатель – Государственное унитарное предприятие Научно-производственное объединение «Гидротрубопровод». – № 2000127871/04; опубл. 20.01.2002.

19. Патент № 2130046 Россия, МПК C10L5/00 Способ переработки угля / Игошин В.А., Виноградов А.В., Иванова Т.Н.; патентообладатель – Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова. – № 96122206/04; опубл. 10.05.1999.

20. Патент № 2173817 Россия, МПК F23K1/02 Топливная суспензия / Слепцов В.В., Мурко В.И., Нехороший И.Х.; патентообладатель – Слепцов В.В. – № 2000132362/06; опубл. 20.09.2001.

21. Патент № 2357791 Россия, МПК B01F7/00 Роторный гидродинамический кавитационный аппарат / Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П.; патентообладатель – Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П. – № 2007103916/13; опубл. 10.06.2009.

22. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993, 176 с.

23. Николаев А.Н., Шамсутдинов Э.В., Мингалеева Г.Р. Методы решения технологических и экологических проблем при приготовлении и использовании композиционных суспензионных водоугольных топлив // Успехи современного естествознания. – 2010. – № 2. – С. 108–109.

24. Федотов А.И., Гильманов Р.М., Нигматуллин Р.М., Шамсутдинов Э.В., Мингалеева Г.Р. Разработка экспериментального стенда для исследования процесса транспортирования водоугольной суспензии // Труды Академэнерго. – 2010. – № 3. – С. 26–37.

25. Мингалеева Г.Р., Ермолаев Д.В., Афанасьева О.В., Тимофеева С.С. Экспериментальное исследование вязкости водоугольной суспензии с бифракционным составом дисперсной фазы // Теплоэнергетика. – 2012. – № 6. – С. 28 – 30.

26. Мингалеева Г.Р., Шамсутдинов Э.В., Ермолаев Д.В., Афанасьева О.В., Гильманов Р.М., Федотов А.И., Галькеева А.А. О механизме влияния тонкодисперсной фракции угля на реологические свойства водоугольных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 6. – С. 3 – 7.

27. Федотов А.И., Шамсутдинов Э.В. Алгоритм расчета систем гидротранспорта водоугольной суспензии на объектах промышленной теплоэнергетики // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 1.– С. 188.

28. Федотов А.И., Шамсутдинов Э.В. Влияние угла подъема трубопровода и температуры суспензии на коэффициент гидродинамического сопротивления при гидротранспорте ВУС. Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 93.

29. Гильманов Р.М., Шамсутдинов Э.В. Моделирование тепловых процессов в резервуарах хранения при различных расходах композиционного органического топлива // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 4. – С. 31.

30. Шамсутдинов Э.В. Набегание струи вязкого топлива на стенку резервуара при различных углах наклона насадки // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – № 4–3. – С. 1267–1269.

31. Шамсутдинов Э.В., Мингалеева Г.Р., Афанасьева О.В., Вандышева С.С. Способ поддержания заданного режима газификации водоугольной суспензии. Патент на изобретение RUS 2408660 01.12.2008.

32. Мингалеева Г.Р., Нигматуллин Р.М., Шамсутдинов Э.В. Перспективы использования водоугольного топлива в России // Труды Академэнерго. – 2009. – № 1. – С. – 83–95.

6. НАНОМАТЕРИАЛЫ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.Д. ЧИЧИРОВА, С.М. ВЛАСОВ

Мембраны являются наукоемкой продукцией межотраслевого применения, без которой невозможно прорывное развитие базовых и высокотехнологичных секторов экономики, развитие науки, а так же эффективное решение важных задач социальной сферы и проблем экологии.

Сегодня в научной литературе принято, что к наноразмерным следует относить объекты с характерным размером в пределах от молекулярного до клеточного уровня, т.е. 1–100 нм. Такие наноразмерные системы являются типичными объектами коллоидной химии классификации «ультрадисперсные системы», образованными частицами с характерным размером 1–100 нм, и выделены в особую подгруппу. В свою очередь, нано- и ультрафильтрация всегда успешно применялись для мембранного разделения коллоидных растворов – яркого примера наносистем. Таким образом, мембраны со всех точек зрения являются как объектами наносистем, так и инструментом решения задач нанотехнологий [57].

Следует особо отметить, что даже в тяжелые для российской экономики 1990-е годы мембранная технология оказалась востребованной. В этот период сформировались десятки предприятий малого и среднего бизнеса по выпуску мембранной техники. Федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдышева» (ФГУП «Центр Келдыша»), которое является старейшим предприятием ракетно-космической промышленности страны, также с начала 90-х годов часть своей конверсионной деятельности направило на разработку технологий мембранной очистки природных и сточных вод и оборудования для их реализации. На нем создана, например, технология мембранного опреснения вод Каспийского моря, на основании которого построен крупнейший в СНГ Мангистаусский опреснительный завод в г. Актау, Республика Казахстан [21, 58].

В настоящее время в РФ налажен выпуск трековых мембран, ионообменных мембран, микро-ультра-наночастиц и обратнoосмотических мембран для разделения жидкостных сред [13].

6.1.1. Развитие и производство баромембранных материалов

Первые искусственные мембраны были изготовлены в XIX веке из обработанной в азотной кислоте клетчатки (целлюлозы) – сырья, которое является ничем иным как оболочками растительных клеток, т.е. природными мембранами.

В 1960 году Лоэбом и Соурираджаном была изобретена мембрана из другого вида модифицированной целлюлозы – ацетата, которая была уже пригодна для практического применения (рис. 6.1.1.1). Сначала мембранные технологии использовались только в научных областях [3].

Стоимость мембраны определяется, главным образом, материалом, из которого она изготовлена, и сложностью технологического процесса.

Обострение экологических проблем и рост цен на энергоносители сделали возможным применение мембранных технологий в водоподготовке для энергетических объектов, водоснабжении, очистке промышленных и бытовых стоков примерно с 1985 года.

Наиболее сильная школа отечественных специалистов в области баромембранных технологий разделения жидких сред была заложена Ю.И. Дытнерским более полувека назад в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (РХТУ) [58].

В основном мировой рынок мембран формируется за счет продукции известных фирм из стран Запада и Японии.

В настоящее время «FilmTec» – один из крупных производителей мембранной продукции, специализируется на производстве мембранных материалов для использования в промышленности [42].

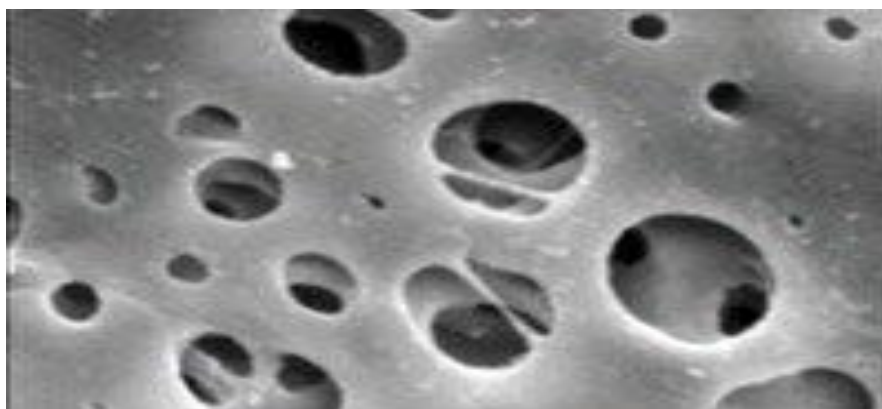


Рис. 6.1.1.1. Мембрана из ацетата целлюлозы (микроскопический снимок)

Другой крупный производитель мембран из США – «Osmonic». Эта фирма начала свою деятельность в 1969 году, выведя на рынок аппарат обратного осмоса с применением технологии тангенциального потока

«Crossflow». Сегодня корпорация занимается оборудованием для очистки питьевой воды, водоподготовки для ТЭЦ, котельных и бойлерных, а также очистки муниципальных стоков [45].

Еще один признанный лидер в производстве мембран для водоочистки – «Hydranautics» (США). Это фирма была основана в 1963 году в Калифорнии и одной из первых (1970 г.) начала производство мембран для обратного осмоса. Сегодня ассортимент «Hydranautics» включает мембраны для получения питьевой воды, воды для теплотехники, очистки сточных вод, опреснения морской воды. Фирма выпускает рулонные обратноосмотические элементы повышенной производительности (серии ESPA и LFC) и селективности (серия CPA) [46].

В мире широко известны мембраны компаний «Koch-GlitschGmbH» (Германия) и «KochMembraneSystemsInc» (США). На их заводах производят трубчатые и спиральные полволоконные мембраны для обратного осмоса.

Крупнейшие производители мембран на Дальнем Востоке являются корпорации «NittoDenko» и «TorayInc» (Япония).

В нашей стране также имеется ряд достаточно серьезных производителей полимерных мембранных материалов и модулей. К их числу следует отнести ЗАО «Владипор» (г. Владимир), выпускающее широкую гамму листовых и рулонных мембранных элементов. При изготовлении заменяемого рулонного элемента предприятие использует полимерные мембраны из полисульфонамида.

ООО «НПП «Аквапор» совместно с ЗАО НТЦ «Владипор» [47] разработал [22] ассортимент конкурентоспособных композитных нанопермеабильных мембран, занимающих промежуточное положение между ультрафильтрационными и обратноосмотическими, и имеющими селективность по хлориду натрия в диапазоне 50–70 % при достаточно высокой селективности (выше 90 %) по солям жесткости. Мембраны эффективны для удаления органических веществ с молекулярной массой более 100 Д и частичного обессоливания воды.

Производство полисульфоновых мембран в виде полых волокон осуществляет ГП ВНИИПВ (Мытищи, Московская обл.). ГНИИ «Кристалл» (г. Дзержинск, Горьковская обл.) выпускает трубчатые мембраны. Рядом отечественных научно-производственных фирм освоен выпуск трековых мембран. В нашей стране изготавливаются и керамические мембраны. Так, НПЦ «Ультрам» НПО производит листовые металло-керамические, а «Керамикфильтр» (г. Москва) трубчатые мембраны типа КМФЭ и керамические микро- и ультрафильтрационные мембраны с подложкой из α -оксида алюминия и селективным слоем на основе монокристаллических нановолокон β -карбида кремния, связанных

с подложкой керамической связкой на основе ZrO_2 [15, 16, 57]. Волокна представляют собой нитевидные монокристаллы с диаметром от 10 нм до 1 мкм и длинами от 3–5 до 10–15 мкм. Нановолоконная структура селективного слоя обеспечивает его высокую пористость (90–95 % об.) и, соответственно, высокую производительность мембран (начальная производительность по дистиллированной воде до $10 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ атм.}$), а также повышенную трещиностойкость мембран как в процессе их изготовления, так и при эксплуатации. Вариации размера зерна подложки и плотности упаковки нановолокон позволили получить линейку микро- и ультрафильтрационных мембран (одно- и многоканальных) с различным порогом задержки от 50 нм до нескольких мкм. Согласно паспортным данным мембран, они устойчивы в агрессивных средах с рН 0–13 и при температурах до 200 °С.

В промышленной водоподготовке наибольшее распространение получили полуволоконные мембраны, основным элементом которых является полое волокно диаметром 0,5–1,5 мм с нанесенной на внутреннюю поверхность ультрафильтрационной мембраной.

Очистка жидкостей микро-, ультра- и нанофильтрацией через разделительные мембраны является многопараметрическим процессом [13].

С точки зрения технологических возможностей различают мембраны для ультрафильтрации, нанофильтрации, микрофильтрации, электродиализа и обратного осмоса. В этом ряду размер пор уменьшается, а рабочее давление растет [57]:

- обратный осмос (ОО), размер пор 0,3–1 нм;
- нанофильтрация (НФ) (низконапорный обратный осмос), размер пор 1–10 нм;
- ультрафильтрация (УФ), размер пор 10–100 нм;
- микрофильтрация (МФ), размер пор 100–10 мкм.

Нанофильтрационные мембраны задерживают органические соединения с молекулярной массой выше 300 и пропускают 15–90 % солей в зависимости от структуры мембраны.

Современные нанофильтрационные мембраны и элементы на их основе позволяют с разной степенью задерживать соли, состоящие из моно- или поливалентных ионов. Так, например, сульфаты, карбонаты или фосфаты задерживаются на 95 % и более, а хлориды, бикарбонаты или нитриты – на 50–70 %. Соли кальция, магния, железа, марганца и тяжелых металлов значительно лучше задерживаются, чем соли натрия, калия или лития [13].

В настоящее время для обратного осмоса и ультрафильтрации наибольшее распространение получили пористые синтетические мембраны (рис 6.1.1.2), которые получают при введении в полимер добавок с последующей операцией вымывания или путем удаления растворителей из растворов полимеров в условиях, препятствующих усадке каркасной структуры полимера. Наиболее известны анизотропные ацетилцеллюлозные мембраны [57].

На рынке есть мембраны двух типов, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы (смесь моно-, ди- и триацетата) и ароматических полиамидов.

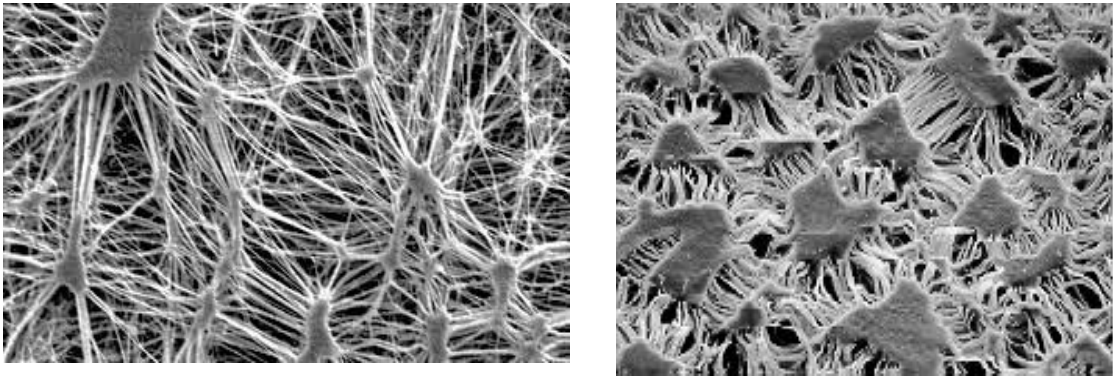


Рис 6.1.1.2. Снимок электронным микроскопом пористой синтетической мембраны

Анизотропная мембрана (рис. 6.1.1.3) состоит из двух слоев: верхнего (активного) толщиной до 0,25 мкм, представляющего собственно разделяющую часть мембраны, и нижнего крупнозернистого слоя (100–200 мкм), который является подложкой и обеспечивает механическую прочность мембраны.

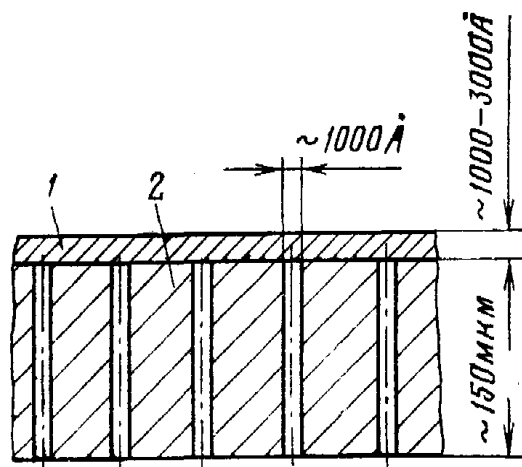


Рис. 6.1.1.3. Строение анизотропной мембраны:
1 – активный слой; 2 – поддерживающий слой

Также применяются мембраны из следующих материалов: смесь триацетата целлюлозы с ацетатом целлюлозы (СТА), полиамид (тонкослойная полупроницаемая мембрана – TLC) [5, 57].

Материалом мембранных фильтров может являться нитрат целлюлозы. Как показала многолетняя практика, этот материал обеспечивает оптимальные условия роста задержанных микроорганизмов, исключая получение ложного отрицательного результата.

Современные мембраны (рис. 6.1.1.4), как обратноосмотические, так и ультрафильтрационные, имеют, как правило, композиционную структуру на основе полисульфона [1, 3].

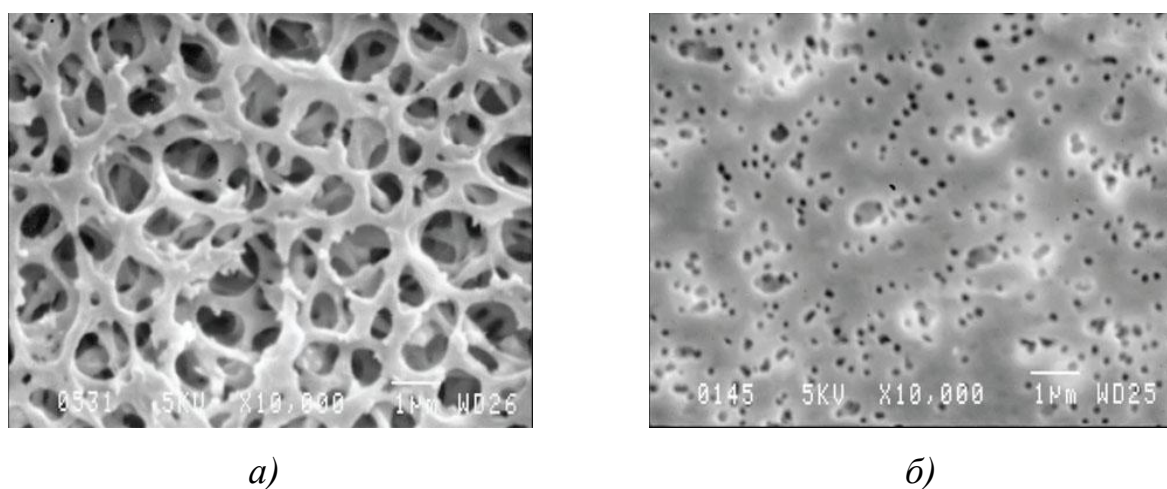


Рис. 6.1.1.4. Микрофотографии (на сканирующем электронном микроскопе) полимерных мембран из различных материалов: а) полиэтерсульфон; б) высокопористый поликарбонат (трековая мембрана)

Также для обратного осмоса применяются мембраны, изготовленные из тонкопленочных композиционных материалов (ТКМ) и ароматических полиамидов [5].

Для ультрафильтрации используют полиэлектролитные, целлюлозные, а также керамические и металлокерамические материалы на основе оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 [5, 28, 37, 57].

Технология плазмохимического синтеза способом катодно-ионной бомбардировки, разработанная специалистами ФГУП ГНЦ РФ-ФЭИ, позволяет получать по принципу самосборки «снизу вверх» высокоэффективные трубчатые ультрафильтрационные мембраны с неорганическими селективными слоями, имеющими наноразмерную структуру [17, 61]. Главная особенность технологии плазмохимического синтеза наномембран заключается в том, что переход вещества из твердого

состояния в плазменное, а затем снова в твердое осуществляется как единый неразрывный процесс. Данная технология разработана на базе промышленной установки электродугового испарения материалов катода.

Средняя толщина наномембраны составляет 7–12 мкм, а ее объемная пористость – 10–12 % (объемная пористость подложки 40–55 %).

На рис. 6.1.1.5 (а–в) представлены наиболее типичные структуры поверхности пористой подложки из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наноструктурированного селективного слоя (наномембраны) и т.н. динамической мембраны (слой нарастающего осадка задерживаемых наночастиц), которая формируется в процессе ультрафильтрации [18].

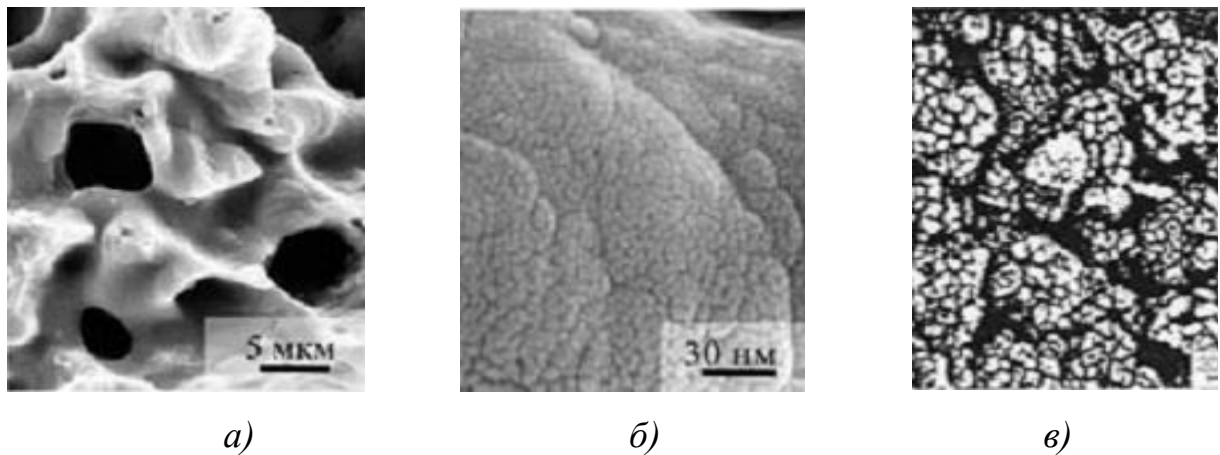


Рис. 6.1.1.5. Фотографии структуры поверхности подложки и мембран: а) – макропористая подложка из СВМПЭ, б) – титановая наномембрана, в) – динамическая мембрана, возникающая в процессе ультрафильтрации

Фильтрация титановой наномембраны, представленной на рис. 6.1.6, осуществляется путем проницаемости жидкой фазы через границы зерен и субзерен. Средний размер субзерен находится в диапазоне от 3–5 до 10–15 нм. Рентгеноструктурный анализ наномембран свидетельствует об отсутствии четко выраженной дифракционной картины. Анализ поперечного среза мембраны свидетельствует о том, что частицы эрозионной плазмы, проникая в полиэтиленовую подложку, в основном заплывают ее поры на глубину сформированной наномембраны (7–12 мкм). При этом сопротивление мембраны в целом потоку воздуха по сравнению с сопротивлением подложки увеличивается не более чем на 15 %.

Другим интересным примером мембран с селективными слоями на основе пластичной керамики являются разработки АПКТ «АСПЕКТ» [80].

Тонкие трубчатые или плоские двухслойные металлокерамические мембраны Trumem® толщиной ~250 мкм с керамическим слоем толщиной ~15 мкм производятся по российским, европейским и американским патентам. Ультра- и микрофильтрационные мембраны Trumem® имеют размер пор в диапазоне от 100 нм до 5 мкм и выдерживают перепад трансмембранного давления до 10 атм.

С начала развития науки, техники и практики отечественных трековых мембран (с середины 1970-х гг.) в стране было создано около 10 производств трековых мембран и изделий на их основе [13].

Сегодня основу технологии трековых мембран в России составляют: Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР-ОИЯИ), ФГУП ГНЦ РФ-ФЭИ, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Томский государственный технический университет, Исследовательский центр прикладной ядерной физики Росатома, ФГУП «Центр Келдыша». К этому содружеству государственных предприятий примыкают малые и средние частные предприятия и акционерные общества: ОАО «Трем» (производство трековых мембран), ОАО «Плазмочистка» (производство мембранных плазмочисток); компания «Трепорттехнологии» [50].

Трековые мембраны представляют собой тонкие кристаллические слои, металлические фольги или пленки (обычно полимерные, толщиной 5–25 мкм), система пор в которых образована облучением исходных непористых материалов высокоэнергетичными частицами.

Основное отличие трековых мембран от традиционных – правильная геометрия пор, возможность контролировать их число на единице поверхности мембраны и узкое распределение пор по размерам. Размеры пор трековых мембран, имеющих научное или практическое значение, лежат в диапазоне от 1 нм (первичный канал трека высокоэнергетичной частицы) до нескольких сот нанометров (трековые ультра- и микрофильтрационные мембраны). Трековые мембраны, согласно современной классификации [57], являются типичными наноматериалами.

Форма пор трековых мембран (рис. 6.1.1.6) с диаметрами >100 нм практически цилиндрическая. Это позволяет относить их к изотропному типу, т.е. к мембранам, форма пор у которых вдоль фильтрующего канала неизменна. Трековые мембраны этого типа в настоящее время часто называют традиционными.

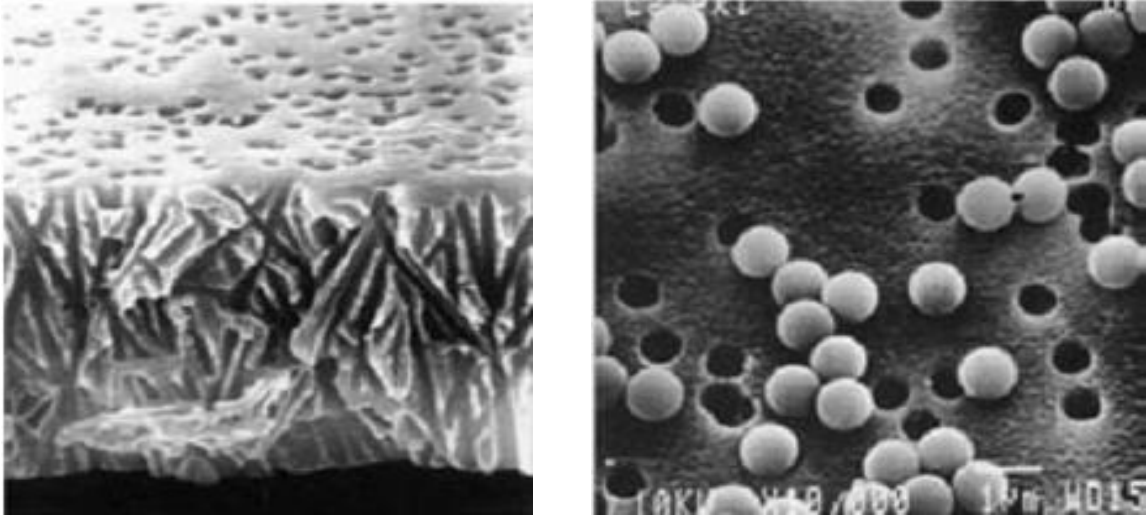


Рис. 6.1.1.6. Микрофотография скола трековой мембраны, пористая система которой состоит из нескольких направленных под углом друг к другу массивов пор

На микрофотографии трековой мембраны видны одиночные поры и перекрывающиеся поры, которые в принципе должны снижать селективность мембраны. Но пористая структура трековых мембран последних поколений формируется за счет особенностей метода облучения исходной полимерной пленки в виде нескольких направленных под углом друг к другу массивов пор. За счет этого поры внутри мембраны расходятся, и практически полностью исключается совпадение пор по всей толще мембраны [13]. Это наглядно демонстрирует микрофотография скола такой мембраны, представленной на рис. 6.1.6.

6.1.2. Типы и технические характеристики баромембран

На российском рынке представлены мембраны российских и зарубежных фирм «Hydranautics», «Владипор», «GE Infrastructure Water&Process Technologies», «GE Water&Process Technologies Osmonics», «Dow Chemical Company», «Toray», «Inge Water technologies AG», «Norit» и другие.

Мембраны фирмы «Hydranautics» идеально подходят для использования в различных отраслях промышленности, а также иных сферах коммерческой деятельности (от производства дистиллированной и питьевой воды до автомоек). Они отличаются высокой селективностью (до 99,4 % минимум) при высокой производительности. Работают при более высоком значении удельного расхода воды и вдвое меньшем рабочем давлении [46].

Компанией «Владипор» на мировом рынке были представлены мембраны всех видов:

- Нанофильтрационные мембраны «Владипор» типа ОПМ-П – пористые полимерные пленки на полиамидной основе и АНМ-П – на основе эфиров целлюлозы.

Эти мембраны применяются для следующих растворов:

- для отделения органики и солей с поливалентными анионами в водных растворах;

- для умягчения воды и очистки поверхностных вод от низкомолекулярных веществ;

- для концентрирования и очистки солевых растворов.

Мембраны «Владипор» типа ОПМН-П и типа АНМ-П зарекомендовали себя в получении воды высокого качества. ОПМН-П и АНМ-П имеют следующие достоинства: трудносгораемость; нетоксичность и безопасность в работе.

Максимальная температура – 45 °С. Рабочий диапазон рН для ОПМН-П 2–12, а для АНМ-П рабочий диапазон рН = 3–8.

Ультрафильтрационные мембраны типа УАМ представляют собой пористые полимерные полупрозрачные или белого цвета пленки на основе ацетатов целлюлозы на подложках: нетканый полипропилен, лавсан. Путем омыления мембран типа УАМ производятся мембраны на основе регенерированной целлюлозы с аналогичными характеристиками. Они применяются при концентрировании разбавленных растворов высокомолекулярных соединений, отделении их от примесей; фракционировании смесей веществ; фильтрации промышленных стоков; водоподготовке; для изготовления рулонных элементов. Технические особенности мембран заключаются в высокой гидрофильности и жесткости полимера, которая способствует долговременной, стабильной эксплуатации мембран. Максимальная температура в условиях эксплуатации достигается при 50 °С, а рабочий диапазон рН = 3–8 (2–12 для регенерированной целлюлозы). Минимальная селективность данных мембран находится в пределах 90,0–98,5 %.

Ультрафильтрационные мембраны типа УПМ представляют собой пористые полимерные пленки на основе ароматического полисульфонамида «Сульфон 4Т» на подложках: нетканый лавсан и полипропилен. Применяются для комплектации специальных установок ультрафильтрации. Они более термостойки и агрессивностойки, нетоксичны и невзрывоопасны. Рабочий диапазон рН = 2–12, а максимальная температура по воде – 100 °С. Рабочее давление ультрафильтрационных мембран УПМ – 0,1 МПа. Минимальная селективность 95,0–98,0 %

Микрофльтрационные мембраны разделяются на два типа МФАС, МУСА и МФФК.

Мембраны типа МФАС бывают следующих видов: МФАС-М; МФАС-Б; МФАС-МА-6; МФАС-НВ; МФАС-П; МФАС-СПА; МФАС-Х -1; МФЦС [47].

Мембраны типа МФАС-М – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,4–2,0 мкм и общей пористостью 80–85 %. Эти мембраны применяются в фильтрации и анализе чистоты топлив и масел; являются нетоксичными; выпускаются без подложки в виде ленты шириной до 950 мм или в виде дисков различного диаметра (35, 47, 142, 293 мм) и различных размеров.

Мембраны типа МФАС-Б – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы, с размером пор 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 мкм и общей пористостью 80–85 %. Такие мембраны используются для обеззараживания и фильтрации воды; для микробиологических, биологических, физико-химических и научно-исследовательских работ. Технические особенности: гофрируются в водном аэрозоле; выдерживают стерилизацию автоклавированием и гамма-облучением; нетоксичны; выпускаются без подложки и на подложках различного типа, в виде ленты шириной до 950 мм или в виде дисков различного диаметра (35, 47, 90, 142, 293 мм), в виде пластин различных размеров [47].

Мембраны типа МФАС-МА-6 – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,3 мкм и общей пористостью 80–85 %. Они применяются: для санитарно-бактериологического анализа воды; для микробиологических, биологических, физико-химических и других анализов в промышленных и лабораторных условиях. Гофрируются в водном аэрозоле; выдерживают стерилизацию автоклавированием и гамма облучением; выпускаются без подложки в виде ленты шириной до 950 мм или в виде дисков различного диаметра (35, 47, 90, 142, 293 мм), в виде пластин различных размеров, не стерильными и стерильными в групповой и индивидуальной упаковках.

Мембраны типа МФАС-НВ – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,8–0,9 мкм и общей пористостью 80–85 %. Они служат для определения механических примесей в нефтепродуктах по ГОСТу 10577–78; являются нетоксичными, а также не деформируются при подготовке к анализу.

Мембраны типа МФАС-П – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,05–0,15; 0,2–0,5; 0,85–1,5; 0,5–0,85; 2,4–4,5 мкм и общей пористостью

80–85 %. Применяются для очистки, фильтрации и анализа чистоты промывочных и рабочих жидкостей в точном приборостроении. Нетоксичны, выпускаются без подложки в виде ленты шириной до 950 мм или в виде дисков различного диаметра (35, 47, 90, 142, 293 мм) в виде пластин различных размеров [47].

Мембраны типа МФАС-Х-1 – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,9 мкм и общей пористостью 80–85 %. Служат для определения массовой концентрации взвешенных веществ в природной воде и очищенных сточных водах. Технические особенности следующие: нетоксичны, перед анализом необходима только подсушка до постоянного веса; выпускаются без подложки в виде дисков различного диаметра.

Микрофильтрационная фторопластовая композиционная гидрофобная мембрана типа МФФК представляет собой пористый полимерный пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов (полипропилен, лавсан) с размером пор 0,05; 0,15; 0,25; 0,45; 0,65 мкм и общей пористостью 80–85 %. Применяются в сферах микроочистки агрессивных сред, в том числе и газов, а также микроочистки спиртов, углеводов, масел, кислот, щелочей, органических растворителей (кроме кетонов, сложных эфиров, амидных растворителей). Поддаются гофрированию, устойчивы к действию сильных и слабых кислот, выдерживают стерилизацию автоклавированием, при фильтрации водных растворов необходимо обрабатывать алифатическими спиртами или их водными растворами; выпускаются на подложках различного типа, в виде ленты шириной до 600 мм или в виде дисков различного диаметра (22, 35, 47, 90, 142, 293 мм), в виде пластин различных размеров. Условия эксплуатации: максимальная температура – 80 °С, диапазон рН = 1–13.

Микрофильтрационная фторопластовая композиционная гидрофильная мембрана типа МФФК-Г представляет собой пористый пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов (полипропилен, лавсан) с размером пор 0,15; 0,25; 0,45; 0,65 мкм и общей пористостью 80–85 % (рис 6.1.1.7). Технические особенности: поддаются гофрированию, нетоксичны; выдерживают стерилизацию автоклавированием, выпускаются на подложках различного типа, в виде ленты шириной до 600 мм, и в виде дисков различного диаметра (22, 35, 47, 90, 142, 293 мм), в виде пластин различных размеров. Применяются в микроочистке различных водных растворов, в том числе и агрессивных: обеззараживающая фильтрация воды; комплектация бытовых мембранных очистителей воды; микроочистка агрессивных сред,

в том числе и газов; микроочистка спиртов, углеводов, масел, кислот щелочей, органических растворителей (кроме кетонов, сложных и простых эфиров, амидных растворителей). Эксплуатируются при максимальной температуре – 80 °С, диапазон рН = 1–13 [57].

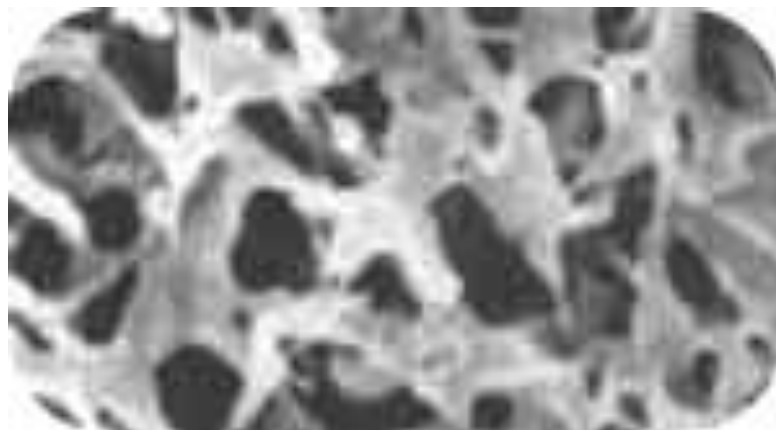


Рис. 6.1.1.7. Микрофльтрационная фторопластовая композиционная гидрофильная мембрана типа МФФК

Мембраны типа МУСА – микропористый пленочный материал, изготовленный на основе смеси ацетатов целлюлозы и армированный подложечным материалом. Применяются в водоподготовке и фильтрации промышленных стоков. Устойчивы к деформационным, вибрационным нагрузкам и к гидравлическим ударам.

Обратноосмотические ацетатцеллюлозные мембраны типа МГА представляют собой пористую полимерную полупрозрачную или белого цвета пленку на основе ацетатов целлюлозы на подложках: нетканый лавсан и полипропилен. Спроектированы для опреснения солоноватых и соленых вод с солесодержанием до 20 г/л, очистки сточных вод и промышленных стоков от вредных загрязнений, выделения ценных веществ из водных растворов, комплектации рулонных фильтрующих элементов водоочистки. Высокая гидрофильность и жесткость полимера способствует долговременной эксплуатации мембран, также они нетоксичны и безопасны при работе. Рабочая максимальная температура – 50 °С, диапазон рН = 3–8.

Большой выбор мембран представляет мировой производитель «GE Water&Process Technologies Osmonics». В ассортименте «GE Osmonics» представлены мембраны для обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации и микрофильтрации. Мембраны и мембранные элементы фирмы «GE Water&Process Technologies Osmonics» применяются на различных типах объектов (промышленных, бытовых) в медицинской деятельности и других [45].

Обратноосмотические мембраны «GE Water&Process Technologies Osmonics», серии А характеризуются высокими значениями производительности и селективности по NaCl, поэтому используются для опреснения морской воды. Эти элементы обеспечивают высокую селективность при рабочем давлении 5,516 МПа и нормальных температурных условиях. Селективность мембран серии AD колеблется с 99,2–99,6 %. Испытания проводились на растворе NaCl (концентрация 32000 мг/л, рабочее давление 5,516 МПа, температура 25 °С, 7 % извлечение пермеата, рН = 7,5, после 24 часов работы). Поток пермеата может варьироваться +25 % ÷ –15 %.

Для опреснения солоноватой воды используются обратноосмотические мембраны серии А (например AG2425T, AG2514TF, AG2540TF и другие). Это обратноосмотические высокоселективные рулонные элементы. Высокоселективные элементы AG для солоноватых вод используются в процессах, определяющими параметрами которых являются высокая селективность и небольшое рабочее давление (1,379 МПа). Данные элементы позволяют снизить энергозатраты и рекомендуются для использования в промышленности [57]. Селективность мембран серии AG колеблется с 99,0–99,5 %.

«GE Water&Process Technologies Osmonics» также выпускает мембраны серии АК – они применяются в обратноосмотических низконапорных рулонных элементах. Данные элементы также используются для опреснения солоноватой воды. Низконапорные элементы АК для солоноватых вод используются в процессах, определяющими параметрами которых являются высокая селективность и низкое рабочее давление (0,689 МПа). Данные элементы позволяют значительно снизить энергозатраты, сохраняя высокое значение селективности при низком рабочем давлении [45]. Селективность мембран серии АК колеблется с 98,0–99 %.

Испытания мембраны АК2514TF проводились на растворе NaCl (концентрация 2000 мг/л, рабочее давление 1,551 МПа, температура 25 °С, 15 % извлечение пермеата, рН = 7,5, после 24 часов работы). Поток пермеата может варьироваться +25 %– -15 %. АК2526TF, АК2540FF, АК4021TF, АК4040С, АК4040TF, АК8040С, АК8040F – испытания проводились на растворе NaCl (концентрация 500 мг/л, рабочее давление 0,793 МПа, температура 25 °С, 15 % извлечение пермеата, рН = 7,5, после 24 часов работы). Поток пермеата может варьироваться +25 % – –15 %.

Мембраны серии С (смесь диацетат/триацетат) – это обратноосмотические высокоселективные рулонные элементы серии CD –

CD4025T, CD4040F, CD8040F. Мембраны серии С характеризуются высокой производительностью и механической устойчивостью, особенно по сравнению с обычными ацетатцеллюлозными мембранами. Мембраны серии С обладают повышенной устойчивостью к хлору. Высоко-селективные элементы CD применяются для обессоливания солоноватых вод при рабочем давлении 2,93 МПа.

«Duraslick»™ – новая серия композитных тонкопленочных мембран компании «GE Water&Process Technologies Osmonics» (например, «DURASLICK RO 2540», «DURASLICK RO 4040» и другие) – обратноосмотические рулонные элементы; устойчивы к загрязнению. «Duraslick»™ – новая серия композитных тонкопленочных мембран, предназначенных для очистки солоноватых вод, содержащих взвеси. Обратноосмотические элементы «Duraslick» («Duraslick RO») – это усовершенствованные системы, конструкция которых предусматривает снижение влияния взвешенных частиц на мембрану, сокращение энергозатрат, увеличение продолжительности жизни мембранного элемента, сокращение времени промывок и уменьшение потребления химических реагентов на промывку. Элементы «Duraslick RO» характеризуются высоким значением селективности 97–98,6 % по NaCl и широким диапазоном значений pH при мойке [45].

Серия мембранных элементов «Duratherm RO HF» - «Duratherm RO 2540 HF», «Duratherm RO 4040 HF», «Duratherm RO 8040 HF» обратноосмотические высокотемпературные рулонные элементы. Серия мембранных элементов «Duratherm RO HF» специально создана для оптимизации работы при длительном контакте мембраны с горячей ($t < 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) водой и для температурной стерелизации мембран. Режим стерелизации мембранных элементов «Duratherm HWS RO» предусматривает периодическое кратковременное увеличение температуры воды до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ при минимальном рабочем давлении.

«GE Water&Process Technologies Osmonics» выпускает мембраны для ультрафильтрации серии GM. Мембранные элементы серии GM используются в качестве предподготовки для уменьшения цветности воды, содержания общего органического углерода, кремния. Ультрафильтрационные элементы серии GM характеризуются высокой задерживающей способностью по отношению к органическим молекулам с молекулярной массой 8000 дальтон [57]. Мембраны изготавливаются из полиэтиленгликоля.

«GE Water&Process Technologies Osmonics» выпускает мембраны для ультрафильтрации серии PW.

Серия PW (PW4040C1027, PW8040C1061) – ультрафильтрационные рулонные элементы изполиэфирсульфона. Они служат для постобработки, обратного осмоса и нанофильтрации. Ультрафильтрационные элементы серии PW характеризуются высокой задерживающей способностью по отношению к органическим молекулам с молекулярной массой 10000 дальтон и селективностью по отношению к Цитохрому-С (молекулярная масса 13300 дальтон) более 96 %. Мембранные элементы серии PW используются для удаления органических соединений [45].

«GE Water&Process Technologies Osmonics» выпускает мембраны и нанофильтрационные элементы серии СК. Мембраны серии С обладают повышенной устойчивостью к хлору. Высокопроизводительные элементы СК применяются для умягчения солоноватых вод при рабочем давлении 1,379 МПа. Мембраны серии С (СК8040F, СК8040N) (смесь диацетат/триацетат) характеризуются высокой производительностью и механической устойчивостью, особенно по сравнению с обычными ацетатцеллюлозными мембранами [57]. Средняя селективность

Нанофильтрационные мембраны и элементы «GE Water&Process Technologies Osmonics» серии «Duraslick»™. «Duraslick»™ – серия композитных тонкопленочных мембран, предназначенных для очистки солоноватых вод. Нанофильтрационные элементы «Duraslick» («Duraslick NF») – это усовершенствованные системы, конструкция которых предусматривает снижение взвешенных частиц на мембрану, сокращение энергозатрат, увеличение продолжительности жизни мембраны, сокращение времени промывок и потребления реагентов на промывку. «Duraslick NF» обеспечивают высокую селективность мембраны по отношению к двух- и многовалентным ионам, в то время как селективность одновалентных ионов зависит от природы вещества и его концентрации в растворе [74].

«Dow Chemical Company», американская химическая компания, вторая в мире по объему продаж после BASF, основанная в 1897 году химиком Гербертом Доу, со временем расширила сферу своей деятельности и превратилась к концу XX века в одну из крупнейших транснациональных корпораций. Первое производство за пределами США появилось в 1952 году в Японии. В 1999 году «Dow Chemical» приобрела компанию «Union Carbide» [42].

На рис. 6.1.1.8 представлен мембранный элемент «Filmtec» фирмы «Dow Water Solutions». Элемент изготовлен из тонкопленочной мембраны FT 30, конструкция которой включает ультратонкий барьерный слой из полиамида, средний полисульфоновый слой и высокопрочную полиэфирную основу).

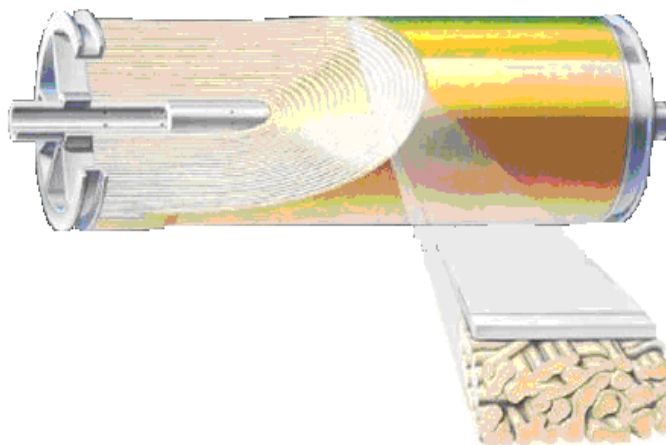


Рис. 6.1.1.8. Элемент мембраны «Filmtec»

Компания «Dow Water Solutions» выпускает серию обратно-осмотических мембран «Filmtec», которые применяются для очистки промышленной, солоноватой, морской воды.

Селективность обратноосмотических высокоселективных рулонных элементов, представленных компанией «Dow Water Solutions» колеблется в пределах 98,0–99,75 %.

Компания «Dow Water Solutions» выпускает серию нанофильтрационных мембран «FILMTEC NF», «SG» для рулонных элементов с селективностью >97,0 – >99,5 %.

Еще одной мировой фирмой «Toray» выпускается целая серия мембран и мембранных элементов. Мембранные элементы «Toray» с успехом могут использоваться для:

- получения технологической воды для фармацевтики, полупроводниковой, пищевой, энергетической промышленности;
- опреснения воды, содержащей соли;
- очистки бытовых и промышленных сточных вод;
- фильтрации ценных веществ в пищевой индустрии.

Серии обратноосмотических мембран: SUL, SU, ТМН, ТМГ, ТМЛ, ТМ, используются для солоноватых вод и являются устойчивыми к дезинфекции горячей водой (85 °С).

В конце 1970-х на западном рынке появились керамические мембраны для ультрафильтрации, созданные на основе карбидов и оксидов ряда металлов. От полимерных мембран их отличает большая химическая, механическая и термическая устойчивость. Сдерживание широкого применения керамических мембран вызвано их высокой стоимостью (они в 3–5 раз дороже полимерных). Поэтому на сегодняшний день главенствующие позиции во многих областях мембранной фильтрации занимают

полимерные мембраны. Керамические мембраны применяются только в тех областях, где без них нельзя обойтись, например, при очистке некоторых видов промышленных сточных вод [14, 57].

В составе керамических мембран присутствуют селективные слои сетчатой структуры из супертонких ($<0,1$ мкм) керамических волокон, связанных с керамической подложкой керамической связкой (на основе ZrO_2). Мембрана: волокнистый – SiC. Подложка: порошковый – Al_2O_3 . Температура эксплуатации керамических мембран до 900 °С. Обладает стойкостью в агрессивных средах с pH 0–13 и в эрозионных потоках со скоростями 5–10 м/с. Эксплуатация при высоком прямом и обратном давлении (10–15 атм), также им свойственна высокая пористость (90–95 %) и трещиностойкость мембран.

Фирмой «Norit» представлена ультрафильтрационная мембрана, преимущества которой представлены ниже:

- Прочная ультрафильтрационная мембрана.
- Удаление бактерий до 10^{-6} .
- Мутность $\ll 0,1$ NTU.
- Коллоидный индекс SDI $\ll 3$.
- Тупиковая фильтрация.
- Низкое потребление энергии.
- Обратная промывка с использованием химикатов.
- Низкое давление в системе.
- Полностью автоматизированный процесс без участия операторов.
- Возможность использования недорогих химических реагентов.
- Полностью автоматизированная работа, регистрация параметров процесса.
- Герметизированная система под давлением, полностью закрытая.
- Прямая коагуляция с помощью неорганических коагулирующих добавок.
- Короткое время удерживания.
- Высокая степень очистки от органических загрязнений.
- Удаление фосфатов.

6.2. Ионнообменные мембраны

Исследования в области мембранных материалов и технологий бурно развиваются как во всем мире, так и в России. Они постоянно входят в число приоритетных научных направлений.

Ионообменные мембраны (рис. 6.2.1) широко используются в современных технологиях и относятся к разряду самых современных и технологичных типов материалов.

В последние годы в связи с развитием альтернативной энергетики и некоторых других приложений интерес к ионообменным материалам заметно возрос. Основной областью их использования остаются электродиализное обессоливание и концентрирование растворов электролитов. Несколько позже появились биполярные мембраны, которые находят широкое применение в процессах, связанных с генерацией H и OH ионов, например, при производстве кислот, щелочей или регулировании pH различного рода растворов [36].

Многообразие областей практического применения мембран определяет разнообразие предъявляемых к ним требований и, в конечном итоге, стимулирует разработку широкого круга мембранных материалов, применяемых для осуществления тех или иных процессов.

По сути, мембраны весьма близки к ионообменным материалам, история исследования которых насчитывает уже около полутора сотен лет.



Рис 6.2.1. Ионообменная мембрана фирмы «Ralex»

6.2.1. Развитие и производство ионнообменных мембранных материалов

Ионообменная мембрана является основным элементом электро-мембранной технологии [58]. Ионообменные мембраны и практический электродиализ появились раньше обратного осмоса [19, 58]. Уже в начале 60-х г. прошлого века в СССР выпускались промышленные электродиализаторы [58], которые успешно использовались в процессах водоподготовки.

В 30-х г. XX века были получены ионообменники на полимерной матрице ионообменные смолы [58]. Синтетические ионообменные материалы были получены существенно позже [51].

Все ионообменные мембранные материалы можно разбить на три больших класса:

- высокомолекулярные мембраны на основе полимеров, содержащих функциональные ионообменные группировки;
- неорганические мембранные материалы;
- гибридные материалы типа органика/неорганика [58].

Высокомолекулярные ионообменные мембраны построены на основе гибких полимерных цепей, повторяющиеся звенья которых на основе алифатических, циклических, ароматических (включая структуры, содержащие гетероатомы – кислород, азот и т.д.) углеводородных фрагментов или перфторированных звеньев содержат функциональные группы ($-SO_3H$, $-PO_3H$, $-COOH$, $-NH_3OH$ и т.д.). Протоны или *ОН*-группы последних могут замещаться на ионы, содержащиеся в контактирующих с мембраной растворах. В настоящее время существует большое число мембранных материалов, часть из которых производится на промышленной основе, а часть создается и используется в основном в исследовательских целях.

Наиболее очевидным является деление ионообменных мембран по заряду обмениваемых ионов при контакте с растворами: катионообменные и анионообменные мембраны. С точки зрения получения и строения, ионообменные мембраны целесообразно разделить на два основных типа – гомогенные и гетерогенные мембраны. Гомогенные мембраны получают сополиконденсацией или сополимеризацией мономеров, что обеспечивает однородность полимерного материала по объему. В состав гетерогенных мембран входят макрочастицы (размером 1–50 мкм) различных полимерных материалов; например, катионообменные мембраны МК-40 представляют собой композиты из ионообменной смолы КУ-2 и полиэтилена. Можно также отдельно выделить биполярные мембраны, которые состоят из двух слоев мембранных материалов различного состава (чаще всего катионообменные и анионообменные) [58].

Гетерогенные мембраны, представляющие собой композиты из ионообменных смол и наполнителя, характеризуются несколько более сложной структурой пор. Так, на рисунке 6.2.1.1 представлена электронная микрофотография анионообменной мембраны МА-40, представляющей собой композит из частиц анионообменника ЭДЭ-10П – полистирола, сшитого дивинилбензолом (частицы размером 10–30 мкм) (1), и полиэтилена (2), связывающего между собой отдельные частички ионита (рис. 6.2.2). Кривые распределения пор по размеру, полученные

с помощью контактной эталонной и ртутной порометрии [6, 58], имеют два максимума, соответствующих микро- и мезопорам с радиусом от нескольких до 10 нм и макропорам с характерным размером порядка 1000 нм. Поры первого типа локализованы в части-цах ионообменной смолы, а поры второго типа представляют собой промежутки между частицами смолы и связующего полиэтилена. Суммарный объем крупных пор на порядок меньше, чем мелких [6]. Именно наноразмерные поры определяют ионообменные свойства ионита, а относительная доля крупных пор может служить мерой их макронеоднородности [58].

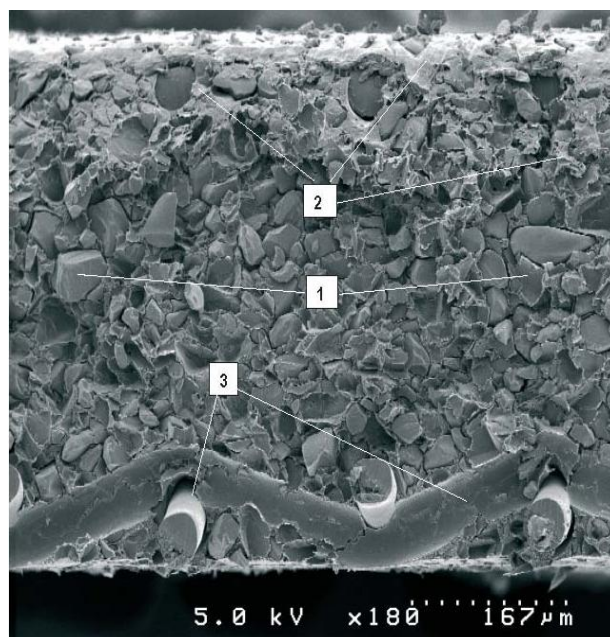


Рис. 6.2.1.1. Микрофотография среза мембраны МА-40:

1) частица анионообменной смолы, 2) полиэтилен, 3) нити армирующей сетки

Одним из наиболее широко используемых типов ионообменных материалов являются мембраны «Nafion», запатентованные фирмой «DuPont» в 1966 г. Они были разработаны для получения хлора с помощью электролиза растворов солей и представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира [58].

В России производство подобных мембран торговой марки МФ-4СК организовано в С.-Петербурге ОАО «Пластполимер».

Мембраны МФ-4СК несколько уступают зарубежным аналогам по проводимости, однако кондиционирование позволяет существенно улучшить их свойства. Несомненным преимуществом является их существенно более низкая стоимость, что обеспечивает достаточно

высокий спрос, несмотря на широкую конкуренцию. Эти мембраны широко применяются в первую очередь для электрохимического синтеза и в альтернативной энергетике [58].

Значительное преимущество по критерию стоимости имеют гетерогенные ионообменные мембраны. Именно это определяет их широкое использование для осуществления процессов очистки, концентрирования и других [58], несмотря на несколько худшие транспортные характеристики. Основным производителем гетерогенных ионообменных мембран в России является ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) [49]. Предприятием выпускаются мембраны различных марок, включая катионообменные (МК-40, МК-40Л, МК-41ИЛ) и анионообменные (МА-40, МА-41И). Эти мембраны предназначены в первую очередь для использования в электродиализных установках и электролизерах. Кроме того, там же производятся и биполярные мембраны (МБ-1Э, МБ-2И, МБ-3И) [20], которые представляют собой бислойную систему, состоящую из совмещенных в один лист катионо- и анионообменных мембран. Биполярные мембраны позволяют оптимальным образом реализовать процессы электрохимического получения кислот и щелочей [58].

Производство аналогичного типа мембран в настоящий момент налажено и рядом других фирм-производителей.

Несмотря на разнообразие существующих на настоящий момент ионообменных мембранных материалов, они не всегда удовлетворяют растущие потребности науки и производства. Поэтому интенсивно развиваются работы в области модификации мембранных материалов и, в особенности, получения гибридных мембран, содержащих неорганические и высокомолекулярные компоненты [58, 63].

Модификация открывает широкие возможности получения мембран с разнообразными свойствами на основе использования сравнительно небольшого числа серийно выпускаемых мембран. Для этого применяются совершенно различные подходы, в т. ч. создание рельефной поверхности со специальным профилем [58]. Недавно была разработана новая технология профилирования, заключающаяся в прессовании ионообменных мембран, предварительно переведенных в набухшее состояние [26]. Предложенный авторами подход позволяет повысить электропроводность мембран и долю их активной поверхности за счет разрушения пленки полиэтилена на поверхности, формирующейся в ходе горячего прессования. Использование профилированных мембран в электродиализаторах обеспечивает более высокие числа переноса противоионов соли [26]; скорость массопереноса, по сравнению с обычными гладкими

мембранами, возрастает в 4 раза [39, 62] за счет улучшения гидродинамики и эффекта электроконвекции [38]. Перспективной может оказаться и обработка поверхности мембран с использованием низкотемпературной плазмы [9, 30, 58].

В качестве наиболее перспективных рассматриваются работы, связанные с получением объемно модифицированных гибридных материалов типа органика/неорганика, широко используемых в альтернативной энергетике. Работы, связанные с модификацией высокомолекулярных мембран наноразмерными присадками, оказались более перспективными, и число исследований в этом направлении крайне быстро нарастает в течение последних лет [63, 58].

В качестве перспективных материалов для изготовления сульфокатионитных ионообменных мембран можно отметить ароматические полиамиды и полисульфоны, которые разрабатываются совместно ООО НПП «Технофильтр», г. Владимир, и ОАО «Институт Пластмасс», г. Москва. На их основе были получены тонкие гомогенные мембраны, обладающие высокими физико-механическими свойствами.

Сотрудниками института им. А.Н. Несмеянова РАН разработан целый ряд мембран на основе полибензимидазола или его производных [23, 24, 58]. Основной областью их применения является водородная энергетика.

В Воронежском аграрном госуниверситете путем модификации получены мембраны, селективные к переносу однозарядных ионов [58]. В Кубанском госуниверситете в сотрудничестве с ЗАО НТЦ «Владипор» получены анионообменные мембраны на основе мембран МА-40, у которых в тонком поверхностном слое вторичные и третичные функциональные аминогруппы заменены на четвертичные. Это позволило увеличить выход по току и скорость обессоливания растворов [34, 38].

Гибридными материалами типа органика/неорганика являются ионообменные мембраны, содержащие диспергированные в них наночастицы металла. Они получались как непосредственно для синтеза наночастиц, обладающих специфическими физическими свойствами [58], так и для применения в процессах катализа, электрокатализа и сорбции различного рода реагентов, в т. ч. в процессах редоксорбции, т.е. одновременной сорбции ионов и осуществления окислительно-восстановительных реакций [31, 58]. Эти материалы применяются также в качестве промежуточного электроноионопроводящего слоя в ионо-селективных электродах для обеспечения устойчивого потенциометрического отклика [58].

Несколько позже стали синтезировать ионообменные, преимущественно перфторированные мембраны («Nafion», МФ-4СК), в которые внедряли наночастицы благородных и некоторых других переходных металлов. Полученные таким образом частицы металлов в мембранах МФ-4СК имеют размер порядка 1–5 нм. Малый размер металлических частиц определяет их особые свойства. Так, по данным [58], наночастицы переходных металлов, сформированные в матрице данных мембран, обладают суперпарамагнитными свойствами. В то же время они отличаются и повышенной химической активностью [58]. Композиционные мембраны с включением даже сравнительно малоактивных металлов, таких как серебро и медь, легко восстанавливают кислород [32, 33, 58]. Для каталитического восстановления кислорода, растворенного в воде, предложено использовать также палладий содержащие волокнистые мембраны [41, 55]. Мембраны, содержащие частицы благородных металлов, также используются в катализе [58, 68].

Получены мембраны, модифицированные наночастицами углерода путем радиационно-химической прививки винилиденхлорида на поверхности и в объеме мембраны МФ-4СК с последующим дегидрохлорированием привитого полимера. Это придает мембране электронную проводимость, в то же время ее протонная проводимость несколько понижается [40].

В последнее время интенсивно развиваются исследования, связанные с получением нанокомпозитов на основе сульфокатионитных ионообменных мембран, содержащих наночастицы органических веществ, в частности, полианилина. Получение таких композитов может проводиться путем полимеризации анилина как непосредственно в матрице готовых мембран [58], так и в их растворах с последующей отливкой мембраны. В последнем случае размер образующихся частиц полианилина в мембране МФ-4СК не ограничен размером пор и может достигать десятков нм в зависимости от концентрации используемых для синтеза растворов и способов подготовки мембран [54].

Композиты на основе полианилина, встроенного в матрицу перфторированной мембраны, также обладают смешанной ионно-электронной проводимостью. В то же время ионная проводимость образцов, полученных формированием из раствора МФ-4СК, в котором проводилась полимеризация анилина, проходит через максимальное значение при отношении числа атомов азота полианилина к сульфогруппам МФ-4СК около 0,05. Дальнейшее увеличение содержания полианилина приводит как к снижению протонной проводимости мембран,

так и к ухудшению их механических свойств. В связи с высокой константой диссоциации – SO_3H групп в МФ-4СК концентрация носителей в нем достаточно высока.

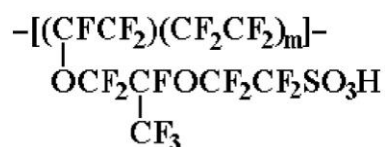
Мембраны с асимметричной проницаемостью были получены путем введения наночастиц оксидов с градиентным распределением частиц неорганических допантов. Различие в величине коэффициентов диффузионной проницаемости в разных направлениях достигало 40 % [11, 12]. Эта особенность может в перспективе привести к возможности самопроизвольного концентрирования (опреснения) растворов с низкими энергозатратами.

Получены анизотропные композиты на основе МФ-4СК и полианилина [54, 58].

Так, широкое распространение получили мембраны на основе полиэтиленоксида $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Сам по себе этот материал не обладает проводящими свойствами, однако присутствие атомов кислорода определяет хорошую растворимость в нем различных солей или кислот. Их диссоциация в полимерной матрице обеспечивает высокую концентрацию подвижных ионов в композиционной мембране и придает такому материалу высокую ионную проводимость [7]. Полагают, что ионный перенос в этих материалах протекает посредством перемещения катионов от одной группы электроотрицательных атомов полимера к другой на фоне интенсивной сегментальной подвижности полимера, обеспечивающей перестройку вновь формирующегося координационного полиэдра и его приспособление для размещения подвижного иона [7, 8]. Мембраны такого типа с литиевой проводимостью часто используются в литиевых источниках тока [8].

6.2.2. Типы и технические характеристики ионообменных мембран

Одним из наиболее широко используемых типов ионообменных материалов являются мембраны «Nafion», запатентованные фирмой «DuPont» в 1966 г. Они были разработаны для получения хлора с помощью электролиза растворов солей и представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира [58]:



К достоинствам этих материалов можно отнести высокую химическую стойкость, механическую прочность и высокую протонную проводимость в интервале температур до 100 °С [57].

Основные характеристики мембран «Nafion» фирмы «DuPont», США, МФ-4СК, МК-40, фирмы «Пластполимер» и «Щекиноазот», Россия, мембран «Ralex CM» фирмы–производителя «Mega», Чехия сопоставлены в таблице 6.2.1.

В данном случае мембраны МК-40, имея примерно ту же самую проводимость, отличаются меньшим набуханием. Сопоставление некоторых важных характеристик основных коммерческих российских и зарубежных мембран [57, 58].

При разработке полиамидов и полисульфонов для изготовления сульфокатионитных ионообменных мембран российских фирм ООО НПП «Технофильтр», г. Владимир, и ОАО «Институт Пластмасс», г. Москва были получены тонкие гомогенные мембраны, обладающие высокими физико-механическими свойствами. Удельная протонная проводимость при комнатной температуре ряда образцов достигает $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [56, 57, 58] и вполне соответствует лучшим промышленным образцам гомогенных мембран (табл. 6.2.1).

Таблица 6.2.1

**Основные характеристики катионообменных российских
и зарубежных мембран**

Мембрана	Фирма	Тип	Ионо обменная емкость, мг-экв/г	Набухание %	Ионная проводимость, Ом-1см-1
Nafion-117	«DuPont», США	гомогенная	0.9-1.0	<20	0.012 (0.5 М NaCl), 0.03 (0.5 М HCl)
МФ-4СК	«Пластполимер», Россия	гомогенная	0.9-1.0	20	0.008 (0.5 М NaCl)
Ralex CM	«Mega», Чехия	гетерогенная	2.2	<50	>0.0062
МК-40	«Щекиноазот», Россия	гетерогенная	2.2	30 ± 5	0.007 (0.5 М NaCl)

Гетерогенные мембраны получают прессованием смеси порошков полиэтилена и соответствующего ионита. Мембраны, поверхность которых армируется капроновой или лавсановой тканью (в последнем

случае марка мембраны оканчивается индексом «Л»), имеют повышенную кислотостойкость. В сухом состоянии длина листов мембран, кроме мембраны МК-41, должна быть не менее 1420 мм, ширина – 450 мм; мембрана МК-41 имеет длину 2000 мм и ширину 500 мм. Толщина мембран, армированных капроновой тканью, составляет 0,3–0,4 мм, лавсановой – 0,6 мм (за исключением мембраны МК-41, толщина которой – не более 0,5 мм). Листы должны иметь ровную гладкую поверхность без вмятин, выпуклостей, посторонних включений, проколов и трещин.

При увеличении плотности тока до величин, превышающих критическую в 15 раз, числа переноса противоионов через катионообменную мембрану меняются незначительно (для мембран МК-40 в 0,1 н. NaCl диапазон изменений составляет 0,98–0,94). Для анионообменных мембран соответствующие изменения много больше – от 0,91 до 0,75. Это различие объясняется в поведении катионо- и анионообменных мембран отличием интенсивности перемешивания раствора при достижении критической плотности тока.

Гидравлическая проницаемость обычных гетерогенных и гомогенных мембран невелика. С увеличением концентрации равновесного раствора гидравлическая проницаемость гетерогенных мембран увеличивается. Это увеличение связано с уменьшением набухания зерен ионита, вкрапленных в матрицу ионита, и увеличением зазора между зернами и матрицей. Гидравлическая проницаемость гомогенных мембран, как правило, ниже проницаемости гетерогенных и уменьшается при увеличении концентрации внешнего раствора. Это объясняется уплотнением ионита вследствие его сжатия, уменьшением чисел гидратации и количества свободной воды [52].

Электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран практически не зависит от плотности тока и температуры, но зависит от гидратации противоиона; чем больше гидратирован противоион, тем выше электроосмотическая проницаемость мембран. С ростом концентрации раствора электроосмотическая проницаемость гетерогенных мембран практически не меняется. Химическая стойкость мембран МК-40, МА-40 и МА-41 достаточно высока; их можно использовать при рН, равных 1–14. Мембраны с лавсановой армировкой и мембрану МА-40 желателно применять при рН от 1 до 7. Поскольку катионообменные смолы химически более стойки, чем анионитовые, то и мембраны, изготовленные на основе катионитов, отличаются большей стойкостью, чем мембраны на основе анионитов. По этой причине анодную камеру в электродиализаторах часто отделяют катионообменной мембраной

МК-40Л, которая остается стойкой в 6 н. растворах соляной и серной кислот. Мембрана МА-40 достаточно стойка лишь в пяти процентных растворах этих кислот и разрушается в растворах 1 н. HNO_3 и 2 % H_2O_2 . Мембрана МА-41 более стойка к окислителям, щелочам и кислотам; она сохраняет высокую селективность в пяти процентных растворах HNO_3 и H_2O_2 .

Биполярные ионообменные мембраны состоят из двух соединенных друг с другом слоев – катионо- и анионо-обменной мембран. Их получают спрессовыванием вальцованных катионо- и анионообменных мембран толщиной 0,25–0,30 мм. Поверхность биполярных мембран армируют капроновой, либо лавсановой, либо полипропиленовой тканью. Толщина биполярных мембран – не более 0,5 мм, размер листа – 450x1470 мм; при набухании толщина мембран увеличивается не менее чем на 3 %, а длина – на 20 %. Поверхностное сопротивление биполярных мембран не должно превышать $20 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а удельное – $300 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Перед применением биполярные мембраны замачивают в воде или в 0,6 н. растворе NaCl . Температурный диапазон работы биполярных мембран 10–50 °С.

Гомогенные мембраны по сравнению с гетерогенными обладают более высокой электропроводимостью и селективностью. Мембраны МК-100 и МА-100 выпускают в набухом состоянии соответственно в Na - и Cl -формах размером 500x500x0,3 мм. Высушивание мембран недопустимо. Хранят мембраны в воде или в 0,6 н. растворе NaCl . Их прочность при растяжении должна быть не менее 1000 Н/см^2 , относительное удлинение при разрыве – не менее 30 %, полная обменная емкость по 0,1 н. растворам NaOH или HCl кислоты ($2,2\pm 0,2$) мг-экв/г сухой мембраны. Температурный диапазон применения мембран МК-100 и МА-100 невелик – от 10 до 50 °С. Мембраны МК-102 химически стойки к кислотам и окислителям, их рекомендуют применять для отделения анодной камеры [52].

В настоящее время основной акцент делается на полимерных материалах, лидирующее положение среди которых занимают перфторированные сульфокатионитовые мембраны типа «Нафцион» (российский аналог – МФ-4СК) и полибензимидазолы, допированные фосфорной кислотой [57,58].

К достоинствам перфторированных мембран следует отнести их высокую химическую стойкость, механическую прочность и высокую протонную проводимость в температурном интервале 40–100 °С. В то же время эти мембраны имеют определенные недостатки. В первую очередь, к ним относится необходимость поддержания высокой (около 95 %)

влажности, ограниченный температурный интервал стабильной работы (до 100 °С) и высокая стоимость [45].

Преимуществом мембран на основе полибензимидазолов является более высокая термостабильность и способность работать без увлажнения при температурах 140–200 °С. К их недостаткам следует отнести более низкую по сравнению с «Нафионом» проводимость, большие количества дозирующей фосфорной кислоты и возможность ее вымывания, формирующейся в процессе работы. В результате этого проводимость мембран может понижаться с одновременным формированием химически агрессивного конденсата. Так же отмечается высокая стоимость мембран из полидибензимидазола [25].

Модификация мембран неорганическими присадками в ряде случаев позволяет добиться существенного повышения проводимости мембран, в т.ч. при повышенных температурах и повышенной влажности, повысить механическую прочность, снизить деактивацию каталитического слоя [12, 57, 58].

6.2.3. Свойства мембран

Определяющими при реализации мембранных методов являются разработка и изготовление полупроницаемых мембран и ионитных мембран, отвечающих следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость к действию компонентов разделяемой системы;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- низкая стоимость [27].

Селективность мембран в процессе разделения определяется выражением:

$$\varphi = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_1} \right) \cdot 100 = - \left(1 - \frac{C_1}{C_2} \right) \cdot 100, \quad (6.2.3.1)$$

где C_1 и C_2 – концентрация растворенного вещества, соответственно в исходной воде и фильтрате.

Селективность разделения зависит как от свойств мембраны, так и от свойств разделяемых веществ, в частности от диаметров ионов в гидратированном состоянии. Она увеличивается с возрастанием этих диаметров. Установлено также, что селективность мембраны улучшается с увеличением заряда ионов. Таким образом, удержание ионов мембранами может быть представлено рядами селективности (как при ионном обмене): для катионов $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, а для анионов $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Обычно селективность мембраны определяется по раствору NaCl и ее величина входит в марку мембраны (например, МГА80 – мембрана гиперфильтрационная ацетатная с селективностью по NaCl, не менее 80 %). Селективность некоторых типов мембран достигает 95–99 % [37].

Проницаемость мембраны G выражается количеством фильтрата V , который может быть получен с единицы поверхности мембраны F в единицу времени τ :

$$G = V/F\tau. \quad (6.2.3.2)$$

Проницаемость зависит от состава раствора, внешнего давления и типа мембраны.

При эксплуатации под влиянием высокого давления и засорения мембран их проницаемость снижается. Лучшие свежие мембраны имеют проницаемость при давлении 5,0 МПа свыше 50 кг/(м²·ч). Так как стоимость мембран составляет около 20 % стоимости очистки воды в процессе обратного осмоса, вопрос о продолжительности их работы является крайне важным. В настоящее время некоторые типы мембран успешно эксплуатируются сроком до 2–3 лет.

Следует подчеркнуть, что увеличение селективности мембраны неизбежно приводит к снижению ее проницаемости, поэтому на практике приходится создавать марки мембран с высокой селективностью и малой проницаемостью и наоборот для различных условий проведения процесса обратного осмоса.

Обратноосмотическая мембрана – это прекрасный фильтр и теоретически содержание растворенных минеральных веществ в полученной в результате фильтрации чистой воде должно составлять 0 мг/л (т.е. их совсем не должно быть) независимо от их концентрации во входящей воде.

Условия работы обратноосмотических установок определяются также коэффициентом выхода фильтрата. Коэффициент выхода фильтрата $K_{в.ф}$ (%) характеризует работу обратноосмотических установок

и представляет собой отношение расхода очищенной воды Q_{ϕ} к расходу воды, поданной на установку $Q_{исх}$:

$$K_{в.ф} = \frac{Q_{\phi}}{Q_{исх}} \cdot 100. \quad (6.2.3.3)$$

Значение $K_{в.ф}$ выбирается, исходя из следующих положений. При обработке воды обратным осмосом происходит концентрирование примесей, поэтому необходимо избегать осаждения любых растворенных веществ, содержащихся в концентрате, иначе в системе могут быстро образоваться отложения. Содержание веществ в концентрате непосредственно связано с $K_{в.ф}$. Если пренебречь содержанием солей, прошедших через мембрану, то содержание веществ в концентрате C_k будет определяться как

$$C_k = \frac{100C_1}{100 - K_{в.ф}}. \quad (6.2.3.4)$$

Поэтому, если $K_{в.ф} = 15 \%$, то $C_k = 4 \cdot C_1$. Оптимальное значение $K_{в.ф}$ может быть определено на основе химического анализа исходной воды, выбора метода ее предочистки, характеристик и технологии очистки собственно мембран [57].

Для ацетатцеллюлозных мембран с повышением температуры вначале проницаемость увеличивается обратно пропорционально вязкости жидкости. Затем проницаемость уменьшается и при температуре примерно $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ падает до нуля. Этот эффект можно объяснить только усадкой и полным стягиванием пор мембраны в процессе структурирования полимера, который заканчивается при указанной температуре, что подтверждается, в частности, необратимым изменением свойств этих мембран после работы при температуре выше $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Селективность ацетатцеллюлозных мембран при повышении температуры сначала возрастает, затем остается примерно постоянной [27].

Хорошие свойства анизотропных и ацетилцеллюлозных мембран объясняются высокой способностью ацетата целлюлозы к пленкообразованию, высокой проницаемостью для воды и низкой для большинства водорастворимых соединений.

Многие полимерные материалы, в том числе и ацетилцеллюлоза, — хорошая питательная среда для микроорганизмов. Это создает

предпосылки для развития на поверхности мембран колоний микроорганизмов, случайно занесенных с обрабатываемыми водами в обратноосмотический аппарат.

На сегодняшний день существенно расширился рабочий диапазон рН мембран, что позволяет проводить более жесткие и эффективные реагентные промывки без повреждения мембран и потери их характеристик, а значит и увеличить ресурс мембранных элементов.

Можно ожидать дальнейшего снижения рабочего давления мембран при сохранении или повышении селективности. Например, компании «Hydranautics» и «Toray» уже имеют в своем арсенале сверхнизконапорные обратноосмотические материалы с минимальной селективностью 99 % при рабочем давлении ниже 7 бар, чего пока нет у других компаний. Компания «GE Water» вывела на рынок (пока только для бытовых и коммерческих применений) обратноосмотические мембраны сверхнизкого давления (4–5 бар) и средней селективности 95 %, работающие от давления водопроводной сети.

Стоит также отметить, что продукция компании «Saehan», несмотря на относительно недавний выход компании на мембранный рынок, по своим характеристикам практически ни в чем не уступает более старым и именитым производителям. Можно также ожидать появления на этом рынке китайских производителей с их сверхнизкими ценами, что может несколько повлиять на общий уровень цен на мембранную продукцию.

Возможно, в ближайшем будущем осуществится давняя мечта всех производителей – хлоростойкие полиамидные материалы с приемлемой для коммерческого применения ценой и высокими значениями производительности и селективности. По крайней мере, многие производители давно ведут разработки в этой области, а уже упомянутые ранее компании «Hydranautics» и «Toray» уже имеют в своем арсенале хлоростойкие нанофильтрационные мембраны из синтетических полимеров (полипиперазинамид, сульфированный полиэфирсульфон и др.).

Широкий спектр производимых мембранных элементов позволяет их широко применять в различных областях водоподготовки.

Низконапорные и ультра низконапорные мембраны обладают меньшей селективностью, но большей производительностью по фильтрату, что позволяет получать воду с большим содержанием микроэлементов в очищенной воде и широко применять такие мембранные элементы в области получения высококачественной питьевой воды, а также в пищевой промышленности. Нанофильтрационные мембраны обладают более высокой производительностью, по сравнению с обратно-

осмотическими элементами, а их селективность может значительно различаться. Так, например, селективности нанофльтрационных мембранных элементов, производимых компанией «Dow», могут быть 50,0–90,0 %. Такой широкий диапазон мембран дает возможность выбора того или иного типа нанофльтрационных элементов для получения очищенной воды необходимого качества.

Эффективность процесса электродиализа во многом зависит от свойств ионообменных мембран. Ионообменные материалы имеют склонность набухать в воде, и поэтому гетерогенные мембраны отличаются малой механической прочностью. В гомогенных мембранах ионообменная часть образует единый комплекс с пленкой. Гомогенные мембраны получают или полимеризацией смеси реагентов, причем один из них должен содержать ионообменную группу, или введением ионообменных групп в уже готовые пленки [37].

Природа образующих даже самую простую на взгляд гомогенную мембрану фрагментов весьма разнообразна. Если основные углеводородные или перфторированные цепочки являются гидрофобными, то функциональные группы, напротив, гидрофильны. В совокупности с гибкостью основных цепей это неизбежно приводит к протеканию процессов самоорганизации при формировании мембран. По принципу «подобное растворяется в подобном» совокупность углеводородных или перфторированных цепей образует основу мембраны, а функциональные группировки объединяются в небольшие островки или кластеры, размер которых (несколько нм) зависит от гибкости цепей.

Тот факт, что размер кластеров составляет несколько нанометров, определяет принадлежность мембран к наноструктурированным объектам. Именно эта организация структуры мембран на наноразмерном уровне и определяет основные свойства мембран, в первую очередь, транспортные, которые делают возможным их обширное практическое применение [57]. При этом, как будет показано несколько позже, гидратация приводит к существенному изменению размера пор и транспортных свойств мембраны. Таким образом, для мембран типичны основные признаки наноматериалов: наличие наноразмерных объектов и т.н. размерный эффект – существенная зависимость свойств от их размера [5, 57, 58].

Поры мембран, содержащие гидрофильные функциональные группировки, склонны к гидратации. Наиболее существенно это проявляется для сульфокислотных мембран, протон которых даже после сушки на воздухе связывает две молекулы воды [57, 58]. Еще более

существенная гидратация мембран наблюдается при их контакте с водными растворами. Гидратация ионов и гидрофильных участков полимерной матрицы вызывает набухание ионита и, как следствие, существенную перестройку его структуры. Образование разветвленных водородных связей в кластерах, содержащих функциональные группы и молекулы воды, приводит к дополнительному укрупнению кластеров [57].

Размер кластера растет с увеличением обменной емкости мембраны и с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы [57, 58]. Общность явления формирования кластеров и изменения их размеров при гидратации мембраны подтверждается тем, что аналогичные результаты получены для других типов мембран.

С ростом концентрации фиксированных ионов и влагосодержания мембраны диаметр кластеров растет, а межкластерные каналы укорачиваются и увеличиваются в диаметре. Поэтому транспортные свойства гидратированных перфторированных мембран с высокой концентрацией фиксированных ионогенных групп приближаются к свойствам мембран с углеводородным цепочками, тогда как при низком содержании воды свойства этих мембран существенно различаются [57].

Полимерные мембраны, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы или из ароматических полиамидов, характеризуются более низкой удельной производительностью, но более устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает их большую долговечность.

К преимуществам гибридных мембран можно отнести улучшение механических свойств, селективности ионной проводимости [7, 57].

Синтез гибридных мембран стал развиваться сравнительно недавно, в Институте общей и неорганической химии РАН синтезирован ряд материалов, содержащих наноразмерные частицы оксидов кремния, циркония и кислого фосфата циркония [11, 12, 35, 59, 60]. Так, синтез наночастиц кислого фосфата циркония в матрице гетерогенной мембраны МК-40, по сути, не дал ожидаемых результатов [35]. Наряду с ростом ионной проводимости модифицированные мембраны показали пониженную селективность переноса [35].

Принципиально иные результаты достигаются в случае допирования неорганическими присадками гомогенных ионообменных мембран МФ-4СК. В данном случае, наряду с увеличением ионной проводимости мембран удалось добиться улучшения селективности транспортных процессов [11, 12, 59, 60].

Высокие температуры синтеза кислого фосфата циркония могут приводить к деградации структуры мембраны МК-40, которая по сравнению с МФ-4СК является менее термостабильной.

Гибридные материалы, полученные путем синтеза неорганических наночастиц в матрице гомогенных мембран МФ-4СК и Nafion, обладают комплексом интересных и важных в практическом отношении свойств. В ряде случаев для них достигается повышение протонной проводимости [10–12, 59, 60, 64, 65]. Аналогичный подход был реализован для повышения протонной проводимости сульфированных полиарилен-эфиркетонов. Путем модификации нанодисперсным кислым фосфатом циркония удалось добиться повышения их проводимости на порядок. Кроме того, для ряда материалов достигалось повышение селективности ионного переноса, выражающееся в снижении в несколько раз величины чисел переноса по аниону [65].

Следует отметить, что повышения проводимости путем модификации ионообменных мембран удалось достичь не во всех случаях. Отмечается некоторое понижение проводимости мембран из сульфированного полиэфирэфиркетона и «Nafion», модифицированных кислым фосфатом циркония [42–44].

Качество мембран определяется не только их гидравлическими характеристиками, механической, термической и химической стойкостью, высокими производительностью и селективностью, но и, самое главное, способностью сохранять эти параметры постоянными в течение всего срока эксплуатации.

Выпускать долговечные мембраны с характеристиками, соответствующими лучшим образцам в течение всего срока службы, под силу не всем производителям. И даже значительное снижение цены на мембраны не может компенсировать ухудшение их качества. Цены на мембраны и мембранные модули на российском рынке диктуют ведущие мировые производители, хотя на них и оказывает влияние его специфика. Ввиду того, что срок службы мембранного фильтровального элемента невелик по сравнению со сроком работы другого фильтрационного оборудования, цены на них несколько завышены.

Сравнивая основные характеристики мембран, приведенных в данной главе, можно сделать вывод, что однотипные мембраны от различных производителей имеют, за редким исключением, довольно близкие характеристики. Этот факт, а также совместимость по геометрическим размерам делает их взаимозаменяемым, и позволяет конечному пользователю забыть о проблемах совместимости и выбора того или иного производителя. Следует также отметить, что главные улучшения характеристик мембран связаны со снижением рабочего давления (а значит и энергопотребления) при сохранении или повышении

селективности, что особенно актуально при мембранном опреснении морских и высокосолёных вод.

В итоге, можно отметить, что прогресс в этой области идет стремительными темпами и мембранные методы разделения сегодня – это уже отлаженная и надежная технология для получения чистых продуктов в самых разных областях, в том числе подготовке обессоленных вод для питания энергетических котлов с высокими и сверхкритическими параметрами [42–44].

Литература

1. Белогорский А.А. Тенденции и перспективы применения мембранных технологий в системах водоснабжения и водоотведения / А.А. Белогорский, В.К. Лапшин // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – № 3. С. 9–13.
2. Белогорский А.А. Предварительная подготовка речной воды перед установкой обратного осмоса на ТЭЦ / А.А. Белогорский // Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. – № 2. С. 24.
3. Бредихин М.Н. Мембранные методы очистки воды, компания «Инфраспак-Лаб», Новосибирск // URL: www.sibai.ru
4. Бильдюкевич А.В. Пилотная ультрафильтрационная установка для исследования процессов очистки воды / А.В. Бильдюкевич, В.М. Евдокименко // Мембраны – 2007: Тез. докл. Всерос. науч. конф. 2007. – Москва, 2007. С. 120.
5. Беликова С.Е. Водоподготовка / С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
6. Березина Н.П., Вольфович Ю.М., Кононенко Н.А., Блинов Н.А. Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии // Электрохимия. – 1987. – №7 (23). – С. 912.
7. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. – М.: Изд-во МИСИС, 2005. – С. 362.
8. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. М. Блур. – Физматлит, 2008. – 376. с.
9. Васильев В.Н., Тальрозе Р.В., Севастьянов В.И., Пономарев А.Н. Энергосберегающие технологии модифицирования полимерных материалов с использованием плазмы газового разряда и вуф-излучения // Известия АН. Энергетика. – 2008. – № 2. – С. 133–141.

10. Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И., Павлов А.А., Шалимов А.С., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный транспорт в композиционных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами // Неорганическая химия. – 2008. – Т. 53. – № 10. – С. 1643–1649.

11. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония // Неорганическая химия. – 2008. – Т. 53. – № 11. – С. 1797–1801.

12. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния // Неорганическая химия. – 2008. – Т. 53. – № 10. – С. 1637–1642.

13. Волков В.В., Мчедlishвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., А.Б. Ярославцев. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии – 2008. – Т. 3. – № 11–12. – С. 67–99.

14. Галиев И.И., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Вафин Т.Ф. Состав и структура отложений в системе оборотного охлаждения ТЭС // Автоматизация и энергосбережение машиностроительного и металлургического производств, технология и надежность машин, приборов и оборудования. Тез. докл. V Междунар. научно-технич. конф. – Вологда, 2009. – С. 88–91.

15. Грибков В.Н., Горобец Б.Р., Покровский Д.Д. Фильтрующий элемент для микро- и ультрафильтрации и способ его изготовления. Патент РФ на изобретение № 2164444.

16. Грибков В.Н., Горобец Б.Р., Покровский Д.Д. Способ изготовления фильтрующего элемента для микрофильтрации. Патент РФ на изобретение № 2170610.

17. Григорьев Г.В., Мартынов П.Н., Ягодкин И.В. и др. Плазмохимическая технология получения наноструктурированных керамических мембран для фильтрации жидкостей и газов // Новые промышленные технологии. – 2004. – № 3. – С. 44–48.

18. Григорьев Г.В., Мартынов П.Н., Ягодкин И.В. Исследование структуры и состава нанокристаллических мембран // Научная сессия МИФИ-2003. Москва, 2003. – С. 258–259.

19. Гребенюк В.Д., Гребенюк О.В. // Электрохимия. / В.Д. Гребенюк, О.В. Гребенюк. – Киев: «Наукова думка», 1972. – 180 с.

20. Гаршина Т.И., Маркова Л.П. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах // Российская конференция с международным участием: Тез. докл. российской конференции. – Краснодар, 2006. – С. 44.

21. Десятов А.В., Асеев А.В., Подымова О.А., Баранов А.Е., Егоров А.В., Казанцева Н.Н., Прохоров И.А. Влияние температуры

на процесс обратноосмотического опреснения воды Каспийского моря // Мембраны. Критические технологии. – 2007. – № 3 (35). – С. 18–34.

22. Дзюбенко В.Г. Современные отечественные конкурентноспособные обратноосмотические, нанофильтрационные и микрофильтрационные мембранные элементы, установки и технологии для ликероводочной и спиртовой промышленности // Мембраны. Критические технологии. – 2004. – №23. – С. 21–31.

23. Добровольский Ю.А., Писарев А.В., Федотов Ю.А., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Всеросс. Хим. Ж. – 2006. – Т.50. – С. 95–104.

24. Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte V., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. – 2007. – № 5 (43). – С. 515–527.

25. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протон проводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 12. – С. 36–41.

26. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран // Электрохимия. – 2005. – № 10 (41). – С. 1185–1192.

27. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике: Учебное пособие для вузов / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Изд-во МЭИ, 2006. – 234 с.

28. Каграманов Г.Г., Качаров Р.Г., Дубровин А.А. Исследование очистки водных растворов от катионов с помощью керамических мембран // Химическая технология. – 2001. – № 1. – С. 42–47.

29. Козлов С.А. Динамические мембраны в процессах ультрафильтрации коллоидных растворов органических соединений // Мембраны. – 2009. – № 3. – С. 33–40.

30. Караванова Ю.А., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Акишев Ю.С., Трушкин Н.И., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах // Российская конференция с международным участием: Тез. докл. российской конференции. – Краснодар, 2008. – С. 136.

31. Кравченко Т.А., Цивадзе А.Ю., Калинин А.И., Золотухина Е.В., Конев Д.В., Пешков С.В. Нанокompозиты «металл-ионнообменник» в процессах окислительно-восстановительной сорбции // Доклады РАН. 2008. – Т. 419. – № 6. – С. 778–781.

32. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Столповский А.С., Филатов Г.А., Золотухина Е.В., Загородный А.А. Вклад размерного фактора в потенциал медьсодержащих электроноинообменников // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 3. – С. 272–278.

33. Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В., Полянский Л.Н., Крысанов В.А. Электроосаждение меди в ионообменник // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 725–733.

34. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Федотов Ю.А., Кот Д., Никоненко В.В. Влияние химической модификации ионообменной мембраны МА-40 на ее электрохимические характеристики // Электрохимия. – 2006. – Т.42. – № 8. – С. 942–949.

35. Новикова С.А., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Вересов А.Г., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в катионообменных мембранах МК-40, модифицированных фосфатом циркония // Электрохимия. – 2005. –Т. 41. – № 7. – С. 1203–1209.

36. Никоненко В.В., Ярославцев А.Б.. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. – 2009. –Т. 4. – № 3–4.– С. 44–65.

37. Петров А.Г., Юрчевкий Е.Б. Использование мембранных технологий в системах водоподготовки энергетических объектов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2005. – № 5. – С. 10–14.

38. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Сиса Ф., Пурсели Ж., Ларше К. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 325–345.

39. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Сандо Р., Пурсели Ж., Цхай А.А. Влияние конструкции камер обессоливания на массообменные характеристики электродиализаторов при токах выше предельного // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 7. – С. 882–892.

40. Пономарев А.Н., Москвин Ю.Л., Бабенко С.Д. Исследование транспортных свойств отдельных мембран МФ-4СК при щелочном электролизе воды // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – С. 290–297.

41. Романова И.А., Петрова И.В., Лебедева В.И. Одноволоконный каталитический мембранный контактор/реактор для удаления растворенного кислорода из воды // Мембраны. – 2007. – № 3 (35). – С. 3–10.

42. «Dow Chemical» [официальный сайт]. URL: www.Dow.com. И www.Filmtec.com.

43. «Rochem» [официальный сайт]. URL: www.Rochem.com и www.Rochem.ru.

44. «Фильтр» [официальный сайт]. URL: www.ftov.ru.
45. «GE Osmonics» [официальный сайт]. URL: www.osmonics.com.
46. «Hydranautics» [официальный сайт]. URL: www.Membranes.com.
47. «Владипор» [официальный сайт]. URL: www.vladipor.ru.
48. ООО «Пластполимер» [официальный сайт]. URL: www.plastpolymer.ru.
49. ООО ОХК «Щекиноазот» [официальный сайт]. URL: www.n-azot.ru.
50. Компания «Трекпортехнолоджи» [официальный сайт]. URL: www.tracpore.ru.
51. Ассоциация делового сотрудничества в области передовых комплексных технологий «Аспект». URL: www.aspect.ru.
52. Ионообменные мембраны. URL: www.alobuild.ru.
53. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / Суздальев И.П. М.: КомКнига, – 2006. – 592 с.
54. Стенина И.А., Ильина А.А., Пинус И.Ю., Сергеев В.Г., Ярославцев А.Б. Катионная подвижность в системах на основе высокомолекулярных сульфокислот и полианилина // Известия РАН Сер. Хим. – 2008. – № 10. – С. 2217–2220.
55. Терещенко Г.Ф., Орехова Н.В., Ермилова М.М. Метеллосодержащие мембранные реакторы // Мембраны. – 2007. – № 1 (33). – С. 4–17.
56. Федотов Ю.А., Волков Е.В., Тарасов А.В., Лепешин С.А., Чеботарев В.П. Сульфосодержащие ароматические полиамиды и полисульфоны. Синтез свойств и возможность их использования в качестве протонпроводящих мембран// Всероссийская научная конференция «Мембраны -2007»: Тез. докл. Всерос. науч. конф. – Москва, 2007. – С. 233.
57. Чичирова Н.Д., Власов С.М. Баромембранные технологии в энергетике: Монография. / Н.Д. Чичирова, С.М. Власов – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011. – 272 с.
58. Чичиринов А.А. Чичирова Н.Д., Вафин Т.Ф. Электромембранные технологии в энергетике: Монография. / А.А. Чичиринов, Н.Д. Чичирова, Т.Ф. Вафин. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2012. – 272 с.
59. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в катионообменных материалах МФ-4СК, модифицированных кислым фосфатом циркония // Неорганическая химия. – 2006. – Т. 51. – № 5. – С. 767–772.

60. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Стенина И.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным кислым фосфатом циркония // Неорган. химия. – 2008. – Т. 53. – № 12. – С. 403–408.

61. Efanov A.D., Martynov P.N., Bogdanovich N.G., Boltoev Yu.D., Grigor'ev G.V., Konovalov E.E. // The 11th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal-Hydraulics (NURETH-11). Avignon, France, 2005. – P. 209–223.

62. Larchet C., Zabolotsky V.I., Pismenskaya N., Nikonenko V.V., Tskhay A., Tastanov K., Pourcelly G. Comparison of different ED stack conceptions when applied for drinking water production from brackish waters// Desalination. – 2008. – V. 222. – № 1. – P. 489–496.

63. Yaroslavtsev A.B. Modification of solid state proton conductors // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2935.

64. Zhang Y., Zhang H., Bi C., Zhu X. Information on Ionic Boundary Effects by a Novel Penetration Impedance Technique // Electrochim. Acta. – 2008. – V. 53. – P. 4096–5008.

65. Lin Y.-F., Yen C.-Y., Ma C.-C.M., Liao S.-H., Lee C.-H., Hsiao Y.-H., Lin H.-P. High proton-conducting Nafion-S03H functionalized mesoporous silica composite membranes // Power Sources. – 2007. – V. 171. – P. 388–396.

66. Tominaga Y., Hong I.-C., Asai S., Sumita M. Proton conduction in Nafion composite membranes filled with mesoporous silica // Power Sources. – 2007. – V. 171. – P. 530–534.

67. Sang S., Wu Q., Huang K. Preparation of zirconium phosphate (ZrP)/Nafionl 135 composite membrane and H⁺ transfer property investigation // Membr. Sci. – 2007. – V. 305. – P. 118–124.

68. Wang H.-L., Li W., Jia Q.X., Akhadov E. Electrodeless deposition of metals and metal nanoparticle using conducting polymers // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – P. 520–527.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Авторами разделов являются:

- Абдуллазянов Э.Ю., к.т.н., ректор ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Ахметова И.Г., к.э.н., зав.кафедрой «Экономика и организация производства» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Власов С.М., зам. директора ИТЭ по инновациям ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Галеев М.М., директор ООО «НУР-ТЕХ»;
- Голенищев-Кутузов А.В., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой «Промышленная электроника» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Голенищев-Кутузов В.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры «Промышленная электроника» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Гуреев В.М., д.т.н, профессор, проректор по развитию КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, советник ректора ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Ермаков В.Л., к.ф.-м.н., доцент кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Зверева Э.Р., д.т.н., профессор кафедры «Технология воды и топлива» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Зуев Ю.Ф., д.х.н., профессор, зам. директора КИББ КазНЦ РАН по научной работе, зав. лабораторией КИББ КазНЦ РАН;
- Зуева О.С., к.ф.-м.н., профессор кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Исрафилов З.Х., генеральный директор ООО «НУР»;
- Калимуллин Р.И., д.ф.-м.н., профессор кафедры «Промышленная электроника» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Калимуллин Р.Р., научный сотрудник НИЛ № 16 «КНИТУ-КАИ»;
- Короткова М.В., главный технолог ООО «КАИ-НУР-Автопластик»;
- Мингалеева Г.Р., д.т.н., зав. лабораторией Академэнерго КазНЦ РАН;
- Рухлов В.С., к.ф.-м.н., доцент кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Сироткин О.С., д.т.н., профессор, академик РАЕ, зав. кафедрой «Материаловедение и технология конструкционных материалов» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Сироткин Р.О., к.х.н., доктор философии (в области науки о полимерах), доцент кафедры «Химия» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;

- Чичирова Н.Д., д.х.н., директор ИТЭ, зав. кафедрой «Тепловые электрические станции» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Шагиев Н.Г., к.т.н., доцент кафедры «Тепловые электрические станции» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Шамсутдинов Э.В., к.т.н., проректор по научной работе ФГБОУ ВПО «КГЭУ»
- Шibaев П.Б., к.т.н., доцент кафедры «Материаловедение и технология конструкционных материалов» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;
- Шмидт Е.В., к.ф.-м.н., доцент кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «КГЭУ»;

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Нанотехнологии на рынке энергетики	
Абдуллазянов Э.Ю., Ахметова И.Г.	14
2. Природа наноструктурированных систем. Нанотрибология	39
2.1. Фундаментальные основы специфики природы наноструктурированных систем	
Сироткин О.С.	39
2.2. Нанотрибология	
Шибает П.Б.	77
3. Наноматериалы в энергетике	99
3.1. Наноматериалы для электроэнергетики и нанотехнологии их получения	
Сироткин О.С., Сироткин Р.О.	99
3.2. Углеродные наноматериалы в современных энергетических технологиях	
Шмидт Е.В.	132
3.3. Органонаполненные наномодифицированные полимерные композиционные материалы. Получение, свойства, применение	
Исрафилов З.Х., Галеев М.М., Короткова М.В., Гуреев В.М., Калимуллин Р.Р.	156
3.4. Коллоидные наносистемы	
Зуева О.С., Рухлов В.С., Зуев Ю.Ф.	169
4. Современные проблемы нанoeлектроники	201
4.1. Физические основы нанoeлектроники	
Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И.	201
4.2. Нанoeлектронные структуры и приборы	
Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И. ...	223
4.3. Микро- и наноструктурированные элементы – основа нового поколения функциональной опто- и акустоэлектроники	
Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И. ...	243
4.4. Квантовые технологии – основа будущих информационных устройств	
Ермаков В.Л.	252
5. Нанотехнологии в атомной и топливной энергетике	265
5.1. Наноматериалы и нанотехнологии в атомной энергетике	
Шагиев Н.Г.	265

5.2. Улучшение эксплуатационных свойств топлив наноприсадками	
Зверева Э.Р.	280
5.3. Водотопливные эмульсии и суспензии в энергетике	
Зверева Э.Р.	311
5.4. Технологические аспекты производства композиционных суспензионных топлив на основе органических компонентов	
Шамсутдинов Э.В., Мингалеева Г.Р.	334
6. Наноматериалы мембранных элементов	
Чичирова Н.Д., Власов С.М.	355
6. Сведения об авторах	396

Научное издание

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭНЕРГЕТИКЕ

Монография

В двух томах

Том I

Под редакцией

Э.В. Шамсутдинова и О.С. Зуевой

Редактор издательского отдела *С.Н. Касимова*

Компьютерная верстка *Т.И. Лунченкова*

Дизайн обложки *Ю.Ф. Мухаметшина*

Подписано в печать 12.09.14.

Формат 60 × 84/16. Гарнитура «Times». Вид печати РОМ. Бумага ВХИ.

Усл. печ. л. 23,37. Уч.-изд. л. 25,93. Тираж 1000 экз. Заказ № 4822

Редакционно-издательский отдел КГЭУ,
420066, Казань, Красносельская, 51