

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	8
<b>1. Свойства наноматериалов. Размерный эффект (А.Б. Ярославцев).....</b>	<b>11</b>
1.1. Размерный эффект .....	11
1.2. Особенности строения наночастиц .....	13
1.3. Физические свойства наноматериалов .....	20
1.4. Сорбционные и химические свойства наноматериалов .....	23
Литература .....	25
<b>2. Механизмы роста наночастиц (В.К. Иванов, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков) .....</b>	<b>29</b>
2.1. Классические модели образования и роста кристаллов .....	30
2.2. Образование и рост кристаллов по модели ориентированного присоединения и сращивания .....	32
2.3. Основные методы анализа процесса ориентированного сращивания наночастиц .....	40
2.4. Направленный синтез материалов с использованием ориентированного сращивания наночастиц .....	45
2.5. Современные направления исследований в области механизма и кинетики ориентированного сращивания наночастиц .....	47
Литература .....	51
<b>3. Аэрогели – синтез, свойства и практическое применение (С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, В.К. Иванов).....</b>	<b>56</b>
3.1. Основы методов получения аэрогелей .....	57
3.2. Типы аэрогелей .....	60
3.3. Применение аэрогелей .....	69
Литература .....	73

<b>4. Функциональные наноматериалы типа «ядро-оболочка», синтезированные методом молекулярного наслаивания (А.А. Малыгин).....</b>	<b>84</b>
4.1. Научно-экспериментальные основы метода молекулярного наслаивания.....	88
4.2. Принципы молекулярного наслаивания в твердофазном материаловедении.....	94
Литература.....	109
<b>5. Наноструктура материалов газоразделительных мембран (Ю.П. Ямпольский, Н.А. Белов, А.Ю. Алентьев).....</b>	<b>114</b>
5.1. Транспортные свойства полимеров.....	115
5.2. Свободный объем – макроскопическая интерпретация.....	115
5.3. Зондовые методы для измерения свободного объема в полимерах.....	117
5.3.1. Метод аннигиляции позитронов.....	119
5.3.2. Связь коэффициентов диффузии и проницаемости газов и свободного объема.....	121
5.3.3. Концентрация ЭСО в полимерах.....	125
5.3.4. Изменение свободного объема в процессе стеклования полимера.....	128
5.4. Гибридные композиционные материалы с добавками наночастиц.....	137
Литература.....	142
<b>6. Наноматериалы с ионной проводимостью (И.А. Леонидов, А.Б. Ярославцев).....</b>	<b>146</b>
6.1. Влияние дисперсности соединений на их ионную проводимость... ..	146
6.2. Ионная проводимость мембранных материалов.....	151
6.3. Ионная проводимость композиционных материалов.....	155
6.4. Наноматериалы со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью.....	158
Литература.....	166
<b>7. Наноматериалы для альтернативной энергетики (А.Б. Ярославцев, Т.Л. Кулова, А.М. Скудиди, Ю.А. Добровольский) ..</b>	<b>170</b>
7.1. Низкотемпературные топливные элементы.....	171
7.1.1. Протонпроводящие мембраны для топливных элементов.....	173
7.1.2. Гибридные протонпроводящие мембраны.....	174
7.1.3. Причины изменения свойств гибридных ионпроводящих мембран.....	178
7.1.4. Электрокатализаторы для низкотемпературных топливных элементов.....	183

7.1.5. Носители для катализаторов топливных элементов.....	186
7.2. Твердооксидные топливные элементы .....	189
7.3. Наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов.....	192
7.3.1. Углеродные анодные наноматериалы .....	193
7.3.2. Композиты с углеродными наноматериалами.....	195
7.3.3. Металлические анодные наноматериалы .....	195
7.3.4. Наноструктурированные оксиды металлов как электроды литий-ионных аккумуляторов .....	197
7.3.5. Анодные наноматериалы на основе кремния .....	203
7.3.6. Наноструктурированные катодные материалы положительных электродов на основе феррофосфата лития ....	206
7.3.7. Наноструктурированные катодные материалы на основе оксидов ванадия .....	210
Литература .....	215
<b>8. Солнечные элементы на основе сенсibilизированных широкозонных полупроводников (С.А. Козюхин, А.А. Шерченков, В.А. Гринберг, В.К. Иванов) .....</b>	<b>240</b>
8.1. Принцип действия ССЭ .....	242
8.2. Фотоанод на основе наноструктурированного диоксида титана .....	244
8.3. Медиаторные системы в ССЭ.....	247
8.4. Полимерные электролиты в ССЭ .....	250
8.5. Дизайн красителей для ССЭ .....	252
8.6. Перспективы применения перовскитов в ССЭ в качестве поглощающих солнечный свет материалов и/или материалов с дырочной проводимостью.....	255
8.7. Солнечные элементы с экстремально тонким поглощающим слоем .....	259
Литература .....	265
<b>9. Полимерные нанокомпозиты, наполненные углеродными нанотрубками (С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков).....</b>	<b>271</b>
9.1. Влияние на величину порога перколяции параметров УНТ и их распределения по объему нанокомпозита.....	273
9.2. Формирование электропроводящих сетей в полимерном нанокомпозите с углеродными нанотрубками .....	281
9.3. Формирование электрического контакта между углеродными нанотрубками в нанокомпозите.....	287
9.4. Перспективные способы создания конструкционных материалов с функциональными свойствами .....	293
Литература .....	301

<b>10. Магнитные и радиопоглощающие металлсодержащие</b>	
<b>нанокомпозиты (А.С. Фионов, Г.Ю. Юрков)</b> .....	<b>306</b>
10.1. Простые (монометаллические) наночастицы .....	308
10.2. Наночастицы со структурой ядро–оболочка.....	309
10.3. Ферритовые наночастицы .....	312
10.4. Материалы с комбинированными наполнителями .....	314
10.5. Наночастицы на ультрадисперсных носителях .....	318
10.6. Поглотители электромагнитных волн на основе нанокомпозитов .....	319
Литература.....	324
<b>11. Наноразмерные катализаторы для нефтепереработки</b>	
<b>и нефтехимии (С.Н. Хаджиев, А.Л. Максимов, Х.М. Кадиев)</b> .....	<b>330</b>
11.1. Нанесенные катализаторы переработки нефти и газа.....	332
11.2. Наногетерогенные катализаторы переработки нефти и газа .....	340
Литература.....	350
<b>12. Многокомпонентные биоактивные наноструктурированные</b>	
<b>покрытия (Д.В. Штанский, Е.А. Леваинов, И.В. Сухорукова)</b> .....	<b>355</b>
12.1. Композиционные мишени для осаждения покрытий.....	357
12.2. Первое поколение МБНП с высоким комплексом химических, механических, трибологических и биологических свойств .....	358
12.3. Второе поколение МБНП с улучшенными остеокондуктивными свойствами.....	363
12.4. МБНП на поверхности нерастворимых полимеров .....	363
12.5. Получение биоматериалов с контролируемым составом и морфологией поверхности.....	365
12.6. Механические характеристики материалов с МБНП.....	369
12.7. Третье поколение МБНП – биоактивные покрытия с антибактериальным эффектом.....	371
12.8. Деимунизированный костный матрикс с МБНП .....	375
Заключение .....	377
Литература.....	378
<b>13. Роль неавтономного состояния вещества в формировании</b>	
<b>структуры и свойств наноматериалов (В.В. Гусаров,</b>	
<b>О.В. Альмяшева)</b> .....	<b>384</b>
13.1. Общие представления о неавтономных фазах .....	385
13.2. Строение и свойства неавтономных фаз .....	389
13.3. Процессы фазообразования и фазовые переходы.....	392
Литература.....	405

<b>14. Сенсоры на основе нанокристаллического диоксида олова</b> <i>(А.В. Марикуца, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов)</i> .....	<b>410</b>
14.1. Структура объема и поверхности диоксида олова .....	412
14.2. Типы активных центров на поверхности диоксида олова .....	414
14.3. Кислотно-основные центры.....	416
14.4. Адсорбированные формы кислорода.....	420
14.5. Парамагнитные центры.....	424
14.6. Гидратно-гидроксильный слой.....	428
14.7. Влияние модификаторов на активные центры на поверхности нанокристаллического диоксида олова .....	433
14.8. Влияние активных центров на сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова .....	443
Литература.....	449

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Нам довелось жить на рубеже XX и XXI веков. В это время в науке произошли революционные перемены, связанные с широким распространением нанотехнологий, которые уже в ближайшем будущем прочно войдут во все сферы деятельности человека.

По сути предшественницей нанотехнологий стала коллоидная химия, объектом исследования которой являются системы, содержащие наноразмерные частицы. К первым работам в области систем, содержащих коллоидные растворы высокодисперсных частиц хлорида серебра, серы и берлинской лазури, относятся исследования Ф. Сельми, выполненные в 1845 году. Основоположником коллоидной химии принято считать Т. Грэма, который во второй половине XIX века впервые провел систематические исследования коллоидных систем (золей).

Термин «нанотехнология» впервые употребил Н. Танигути в 1974 году, который назвал им производство частиц размером несколько нанометров. В восьмидесятых годах XX века этот термин был использован Э.К. Дрекслером в своих книгах *«Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology»* и *«Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation»*.

Но всемирную известность нанотехнологии приобрели позже. В 2000 году в США была принята национальная программа исследований и разработок в области нанотехнологий (Национальная нанотехнологическая инициатива), которой был приписан наивысший приоритет. В том же 2000 году к выводу о необходимости развития нанотехнологий пришло и правительство России, которое приняло программу «Военная нанoeлектроника Вооруженных Сил Российской Федерации на период до 2010 года», а в 2002 году в Федеральную целевую научно-техническую программу «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы» были включены разделы, связанные с нанотехнологиями. Фактически в это время в научном сообществе России и произошли серьезные изменения, которые привели к интенсивному росту исследований в области наноматериалов.

Возникает вопрос: почему нанотехнологии получили такое стремительное развитие лишь на рубеже столетий, если исследования наносистем начались на полтора века раньше, а применяют их очень давно – например, при изготовле-

нии витражных стекол, краска для которых состоит из наночастиц? Ответ заключается в том, что именно сейчас возникли предпосылки для реального изучения материи на наноуровне. Конечно, дифракционные методы уже давно дали человечеству ключ к разгадке строения веществ. Но только недавно ученые получили возможность визуализировать наночастицы, увидеть своими глазами не только расположение атомов на поверхности кристалла, но и дефекты в их расположении. Было замечено, что структура на поверхности вещества и в его объеме может существенно различаться.

При помощи современных электронных микроскопов научились выбивать отдельные атомы из заданных структурных позиций на поверхности и осуществлять сборку нанообъектов, перемещая наночастицы или даже отдельные атомы. Произошел скачок в миниатюризации электронных приборов. В кармане современного человека легко помещается небольшой мобильный телефон, позволяющий ему общаться со знакомыми и коллегами почти вне зависимости от того, где он находится. В последние годы то же устройство одновременно выполняет функции фотоаппарата, кинокамеры, диктофона, калькулятора, помогает нам писать письма и следить за новостями, узнавать место своего положения и пр. При этом с каждым годом потребности человека растут. Мы хотим, чтобы у наших приборов было больше функций, чтобы они стали еще меньше, легче, изящнее. Можно сравнить память современного мобильного телефона, разрешающую способность матрицы цифрового фотоаппарата, емкость аккумулятора с теми устройствами, которыми мы пользовались 10 лет назад. При этом легко убедиться, что многие элементы современных устройств (например, электронная память) уже давно состоят из наноразмерных объектов, а другие движутся к этим рубежам семимильными шагами. Об этом же говорят и изменения в наших компьютерах, мобильных телефонах и в ряде других приборов. Наконец, все достижения в микробиологии стали бы невозможными без перехода к исследованию на наноуровне.

Следует сказать, что начало масштабных исследований в области нанотехнологий в России произошло почти одновременно с развитыми странами, и даже существенное отставание в приборном обеспечении не привело к значимому отставанию отечественной науки. Поэтому мне очень понравилась идея написания книги, сочетающей в себе обзор мировых разработок с достижениями российских ученых.

А ведь нам действительно есть чем гордиться! Так, например, именно наш соотечественник В.Б. Алесковский на основе рассмотрения типичных нанообъектов – катализаторов и сорбентов – высказал гипотезу о том, что основой строения их наночастиц является остов, поверхность которого может видоизменяться, вступая во взаимодействие с различными химическими средами. Эта гипотеза во многом созвучна взглядам на строение ряда наноматериалов. На ее основе В.Б. Алесковский разработал метод молекулярного наслаивания для получения материалов с новыми свойствами (глава 4). Велики достижения российских ученых и в фотovoltaике, ионике твердого тела, катализе, сенсорике, моделировании и в ряде других направлений.

Следует отметить, что большинство авторов книги являются авторитетными учеными и находятся на пике своей творческой деятельности. Это дает основание полагать, что ее прочтение окажется для читателей полезным. При этом большинство разделов написаны так, что даже человек, не являющийся специалистом в данной области, сможет многое из нее почерпнуть. А это значит, что книга ориентирована на широкую аудиторию – от студентов до маститых ученых и людей, занимающихся коммерциализацией нанотехнологий.

Желаю Вам приятного прочтения книги и надеюсь, что Вы сможете найти в ней много полезных сведений. А если захочется узнать о некоторых направлениях более подробно, Вы сможете сделать это на страницах журнала «Российские нанотехнологии».

*Академик  
М.В. Алфимов*