

З КАФЕДРИ ПРЕЗИДІЇ НАН УКРАЇНИ



СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ДОСЛІДЖЕНЬ У ГАЛУЗІ НАНОСИСТЕМ І НАНОМАТЕРІАЛІВ В УКРАЇНІ

Стенограма наукової доповіді академіка
НАН України А.Г. Наумовця на засіданні
Президії НАН України 14 січня 2015 року

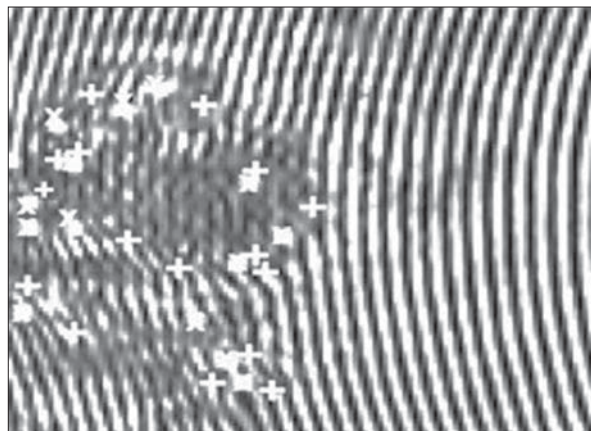
Шановні члени Президії, шановні учасники засідання!
Маю честь на ваше доручення виступити з доповіддю про стан і перспективи розвитку досліджень у галузі наносистем і наноматеріалів в Україні.

Нано у перекладі з грецької означає *карлик*, і щоб наочно уявити собі, з якими розмірами ми маємо справу, наведу такий приклад. Якщо чотири атоми заліза викласти у ланцюжок, він буде довжиною 1 нм. Чим спричинений великий інтерес у світі до нанооб'єктів? По-перше, зменшення до наномасштабних розмірів призводить до зміни властивостей матерії. У нанооб'єктах дуже велика частка припадає на поверхневі атоми. Так, площа поверхні куба з ребром у 1 см становить 6 см^2 , а якщо ми цей кубик подрібнимо на маленькі кубики з ребром у 1 нм, то загальна площа поверхні зросте до 6000 м^2 , що відповідає площі футбольного поля. І тут вступає в силу закон переходу кількості в якість — у нашому випадку «менше» означає «інакше». У нанорозмірних об'єктах змінюється рух електронів, вони відбиваються переважно від поверхні, і відповідно змінюються електронні властивості; змінюється процес утворення і рух дефектів і відповідно — міцність твердих тіл; змінюються оптичні, хімічні (в тому числі каталітичні), біологічні, магнітні та багато інших властивостей. Отже, ми, працюючи в галузі наносистем і нанотехнологій, експлуатуємо зміну властивостей речовини при зміні розмірів об'єктів.

Дослідження, про які я збираюся вам доповісти, виконано у рамках двох програм: Державної цільової науково-технічної

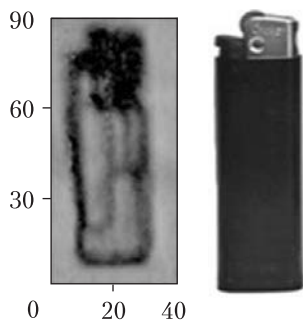
програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010–2014 рр., затвердженої постановою Кабінету Міністрів України від 28.10.2009 № 1231, і цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» на 2010–2014 рр., затвердженої постановою Президії НАН України 05.05.2010 № 129, причому Державна програма виконувалася як установами НАН України, так і установами МОН України. За цими двома програмами в Академії було виконано 240 проектів з фізики наноструктур; технології напівпровідникових наноструктур; наноматеріалів; нанохімії; нанобіотехнологій; діагностики наноструктур; забезпечення розвитку наноіндустрії. За тематикою ці програми дещо перетиналися, але в академічній програмі більший наголос було зроблено на фундаментальних і мультидисциплінарних дослідженнях. Тепер перейду безпосередньо до викладення конкретних результатів досліджень, отриманих в установах НАН України.

Тема «Нелінійна оптика, магнітофотоніка, фемтооптика наноматеріалів» (виконавці — Інститут фізики (ІФ) та Інститут магнетизму) охоплювала дослідження наноострівцевих плівок для створення нанометрів електронів, електролюмінесцентних наноджерел світла, помножувачів частоти, для використання в наноплазмоніці й каталізі; розроблення магнітооптичних модуляторів, які дозволяють змінювати і керувати властивостями електромагнітного випромінювання; систем візуалізації; нових сенсорів магнітного поля; оптичних затворів. Досягнуто цікавих результатів і в галузі фемтооптики, коли на матеріали діють потужним лазерним випромінюванням (10^{-15} с), нелінійної оптики, отримання наночастинок тугоплавких матеріалів. І хоча, як ви розумієте, ці дослідження мають суто фундаментальний характер, все ж таки це, скоріше, як їх часто називає Борис Євгенович [Патон], цілеспрямовані фундаментальні дослідження, які і примножують нові знання, і дають нові способи керування властивостями матеріалів.



Рідкокристалічні колоїди

У тісній співпраці фізиків, хіміків та біологів виконувався проект з дослідження епітаксії органічних сполук з розчинів і керування структурою їх плівок (ІФ, Інститут загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ), Інститут біологічної хімії (ІБКХ), Інститут органічної хімії (ІОХ)). Загалом органіка — це дуже насичений за кількістю об'єктів клас речовин, і, наносячи моношарові плівки різноманітних органічних сполук на підкладки, можна отримати матеріали з різними властивостями, причому, використовуючи, наприклад, лазерне випромінювання, можна керувати ними. Тут виявився неабиякий талант наших хіміків-синтетиків, які здатні синтезувати майже будь-які потрібні речовини. Вивчення нових рідкокристалічних наноматеріалів, так званих рідкокристалічних колоїдів, проводять в ІФ, ІБКХ, Інституті сцинтиляційних матеріалів. Тут ми маємо приклад нанооптики, оскільки, якщо у середовищі такого рідкокристалічного колоїду ввести наночастилки, то виникають промені з оптичними вихорами, що становлять предмет вивчення новітнього фізичного напрямку — сингулярної оптики. До речі, цей термін уперше запропонував присутній сьогодні у залі Марат Самуїлович Соскін. Не можу не згадати також роботи Валерія Павловича Гусиніна з Інституту теоретичної фізики, який передбачив аномально високу електропровідність графену та інші особливості цього матеріалу, які згодом



Зображення запальнички за шаром гіпсокартону, отримане за допомогою випромінювання терагерцового діапазону (ІФН)

було підтверджено експериментально, в тому числі й нобелівськими лауреатами А. Геймом і К. Новосьоловим.

У галузі наносистем і наноматеріалів активно працюють біологи, розробляючи біотехнології для синтезу і застосування наночастинок. Наприклад, в Інституті мікробіології і вірусології використовують молочнокислі бактерії та нанометрові прокапсиди бактеріофагів для синтезу наночастинок, що стимулюють імунітет; в Інституті харчової біотехнології та геноміки запропонували спосіб синтезу наночастинок CdS на волоскових корінцях рослини *Linaia*; в Інституті фізіології рослин і генетики біологічні наночастинок-транспозони застосовують у генетичній інженерії мікроорганізмів (штамів ризобій) з підвищеною здатністю до засвоєння атмосферного азоту, що дозволяє зменшити використання добрив; в ІБКХ за допомогою біоколоїдних технологій навчилися виготовляти нанопризми.

Коротко зупинюся на роботах наших фахівців з електроніки. Науковці Інституту фізики напівпровідників (ІФН), ІФ та НДІ «Оріон» розробили джерела і приймачі випромінювання терагерцового діапазону. Цей хвильовий діапазон, ще мало освоєний фізикою і промисловістю, цікавий тим, що дозволяє бачити предмети крізь непрозорі перешкоди.

У промисловості метали й досі залишаються основним конструкційним матеріалом. Розробка Донецького фізико-технічного інституту (ДонФТІ) пов'язана з винаходом методу гвинтової екструзії. Металевий брусок протискають крізь матрицю спіральної форми і отримують на виході брусок такої самої форми,

але при цьому в ньому утворюється величезна кількість дефектів, що змінює властивості матеріалу. Так, міцність вихідного зразка чистого титану з розміром зерна 100 мкм становить 430 МПа, а після гвинтової екструзії розмір зерна зменшується до 100 нм, а міцність зростає вдвічі — до 840 МПа. Крім того, збільшується пластичність металу. Цю розробку вже впроваджено на підприємстві «Мотор-Січ», зокрема для виготовлення деталей турбін.

Розробки Інституту електрозварювання (ІЕЗ) спрямовані на використання нанотехнологій у зварюванні. Так, для зміцнення зварних швів у «холодну» частину зварювальної ванни вводять компоненти, що сприяють утворенню наночастинок оксидів Zr і Ti в мікроструктурі металу, а параметри процесу зварювання оптимізують за допомогою математичного моделювання. Або інший приклад. На поверхні деталей, які потрібно зварити, наносять один за одним наночастиці Ti, Al, Ni, потім деталі з'єднують і пропускають невеликий струм, достатній для того, щоб почалася екзотермічна реакція, спалахує так зване «тверде полум'я», і деталі зварюються так міцно, що у випробуваннях розтяг розрив відбувається у вихідному металі, а не в місцях зварювання. Ще одна цікава розробка ІЕЗ — це електронно-променева технологія нанесення демпферних наноструктурованих покриттів на титанові лопатки газотурбінних двигунів. Квазікристалічні покриття Al-Cu-Fe і металокерамічні покриття MgO-Cr-Sn на титані підвищують демпферну здатність у 5–10 разів, а міцність — до 10–15 ГПа.

В Інституті металофізики (ІМФ) розроблено технологію виробництва магнітом'яких аморфних і нанокристалічних сплавів. Це без перебільшення революція в електротехніці, оскільки ці матеріали кардинально зменшують втрати на вихрові струми. Загалом у світі до 4% використаної енергії у трансформаторах, електродвигунах, реле тощо припадає на вихрові струми. Тому осердя, виготовлені з магнітом'яких аморфних і нанокристалічних сплавів, мають надзвичайно широкий спектр використання. Аморфні стрічкові матеріали можна застосовувати й для виготовлення про-

мислових сушарок чи низькотемпературних побутових нагрівачів. Обладнання такими обігрівачами крісел у конференц-залі ІМФ дозволило вдвічі знизити витрати на опалення.

У співпраці Інституту проблем матеріалознавства (ІПМ) та Інституту надтвердих матеріалів отримано наноструктурні інструментальні й зносостійкі керамічні матеріали на основі нітридних фаз, які дуже потрібні у нафтодобувній галузі, машино-, авто- і авіабудуванні та багатьох інших сферах. Ці матеріали мають робочі температури до 1000 °С, корозійностійкі в агресивних середовищах, можуть працювати на швидкостях до 12 тис. об./хв. Кераміка на основі Si_3N_4 на 40% легша за сталі, а ресурс механізмів, виготовлених з неї, зростає в 2–3 рази. В ІПМ розроблено також технологію синтезу нанопорошків, які використовують як присадки до мастил для поліпшення їх триботехнічних властивостей. У ДонФТІ розроблено порошкову технологію отримання нанокompозитних матеріалів і технологію одержання нанопорошків шляхом поєднання осадження і ультразвукового змішування компонентів. Деталі, які виготовляють з таких матеріалів, характеризуються високою тріщино- і зносостійкістю.

Важливою сферою застосування біоактивних нанокерамік є медицина. Ці матеріали, розроблені в ІПМ, використовують для відновлення кісткової тканини і виготовлення імплантатів для лікування важких травм черепа, міжхребцевої грижі, відновлення слуху, а також у стоматології. Один із розробників таких біокерамічних імплантатів, Віталій Андрійович Дубок, присутній тут у залі. В Інституті хімії високомолекулярних сполук створено нові матеріали для лікування туберкульозу кісткової тканини на основі епоксиполіуретанового нанокompозиту з додаванням силікагелю та аеросилу і протитуберкульозних препаратів широкої дії, що поліпшує процес вживлення імплантатів у живу тканину.

В ІЗНХ розроблено діелектричні й нелінійні НВЧ-матеріали на основі наноструктурованих оксидних систем для НВЧ-приладів зв'язку та радіолокації. Ці матеріали мають високу і



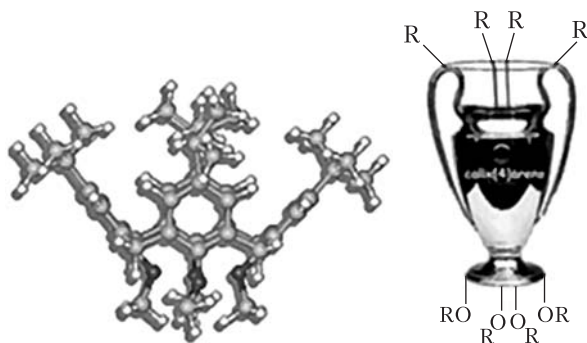
Мікроструктура наносаруватого нафтосорбенту на основі терморозширеного графіту

термостабільну проникність $\epsilon = 80\text{--}100$, а виробу з них уже випробувано на підприємствах України.

В Інституті газу отримано наносаруватий нафтосорбент на основі терморозширеного графіту. Цей сорбент, вихідним матеріалом для якого є дизельне паливо, характеризується великою сорбційною ємністю (45–65 кг/кг), високим ступенем очищення (99,7%), можливістю регенерації, він плавучий і не шкідливий для довкілля. Цим нафтосорбентом зацікавилися вже великі компанії з Німеччини, Росії, Китаю.

В Інституті фізичної хімії в інтересах енергетики створено елементи CR 2016 з катодами на основі гібридних нанокompозитів LiFePO_4 /графен/поліанілін, які вирізняються великою питомою енергоємністю, а також розроблено нанокompозитні метал-оксидні каталізатори на структурованих носіях для селективного відновлення оксидів азоту NO_x . Дуже корисна розробка ІЗНХ дає змогу вдвічі зменшити втрати тепла у тепломережах, використовуючи для ізоляції труб наноструктуровані гідрофобні волокнисті матеріали, отримані за допомогою оптимізації шорсткості поверхні волокна і розміру нанокластерів кремнійорганічного модифікатора.

Основні зусилля сучасної медицини спрямовані на боротьбу із серцево-судинними захво-



Структура молекули каліксарену

рюваннями, злоякісними пухлинами, інфекційними захворюваннями, діабетом та аутоімунними захворюваннями, порушенням мінерального обміну, хворобами опорно-рухового апарату, а також на створення ефективних і дешевих профілактичних препаратів, діагностикумів і ліків. Головні проблеми ефективності медикаментозної онкотерапії пов'язані з неспецифічністю дії протипухлинних препаратів, їх високою токсичністю щодо органів і тканин, не ушкоджених пухлиною, з природною та набутою резистентністю, коли з часом препарат припиняє діяти. І тут можуть допомогти лікарські форми на основі наноферромагнетиків. Наприклад, в Інституті органічної хімії та Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії досліджують функціоналізовані каліксарени і фулерени як потенційні інгібітори терапевтично значущих протеїн-тирозинфосфатаз для лікування діабету II типу і злоякісних пухлин. Справа в тому, що молекули каліксарену мають форму келиха або корзини, і потрапляючи в таку корзину, молекули, що містять небажані радикали, так би мовити, нейтралізуються. Крім того, каліксарени є ефективними селективними інгібіторами центрів полімеризації фібрину — високомолекулярного протеїну, який спричинює утворення тромбів. В Інституті біохімії каліксарени досліджують як перспективні «молекулярні платформи» для створення нових антитромботичних препаратів.

У галузі нанофармакології ми маємо приклад плідної співпраці академічної і освітньої науки. Так, в Інституті хімії поверхні роз-

роблено препарат нанодисперсного кремнезему «Силікс», ефективність якого для лікування різних захворювань доведено у Київському і Вінницькому медичних університетах. Інститут біоколоїдної хімії запропонував технологію одержання композиту нанозаліза з аскорбіною кислотою, що має набагато сильніший протианемічний ефект, ніж нанозалізо. У співробітництві з Інститутом фармакології і токсикології НАМН України створено і впроваджено в медичну практику нанопрепарат «Ліпін». В Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології активно проводять роботи, спрямовані на перспективи застосування лікарських наноконкомпозитів. Так, змінюючи фармакокінетику існуючих препаратів, можна досягти підвищення концентрації препарату в крові, прицільно доставляючи нанопрепарати, можна ефективніше пригнічувати ріст пухлини, а завдяки синергетичному ефекту цитостатику і наноносіїв знижується загальний рівень токсичності. Розроблено методику стабілізації наночастинок ферромагнетиків біосумісними сурфактантами і полімерами та спосіб синтезу магнітної рідини на основі порошку магнетиту для векторної доставки препаратів, створено систему спрямованого транспорту протипухлинного препарату «Цисплатин», засновану на комбінації дії наноконкомпозиту «магнітна рідина+цисплатин» і постійного магнітного поля.

Уперше в Україні в Інституті технічної теплофізики розроблено технологію виробництва високобілкового харчового продукту спеціального дієтичного призначення для застосування при важких формах захворювань, пов'язаних з білково-енергетичною нестачею. Застосування методу ДІВЕ дозволяє розбити великі молекули на менші складові з тим, щоб наблизити амінокислотний склад продукту до параметрів так званого ідеального білка, який містить до 70% фізіологічно активних пептидів і вільних амінокислот, а також ліпідні наноструктури. Отриманий продукт легко засвоюється в організмі, не викликає алергічних реакцій, має високу якість, а його оптова ціна у 3–5 разів нижча, ніж закордонних аналогів.

Завдяки використанню методу ДІВЕ можна переводити у ліпосомальну форму препарати для захисту рослин і регулятори росту, що значно зменшує їх витрати, знижує вартість оброблення та підвищує врожайність. У разі підживлення рослин ліпосомальною формою препаратів маса лісопосадкового матеріалу збільшується майже вдвічі.

Отже, в рамках виконання програм у 12 інститутах НАН України синтезовано і досліджено наноматеріали для використання в медицині при створенні нових ліків, зокрема проти діабету II типу і злоякісних пухлин; компонентів нового класу антитромботичних препаратів, регуляторів скорочення гладких м'язів, біокерамічних імплантатів; носіїв фармпрепаратів цільового призначення; протимікробних препаратів; у нових діагностичних і сенсорних тест-системах, а також для застосування в харчовій промисловості, сільському господарстві, екології. І, що найважливіше, проведено дослідження з нанобіобезпеки наноматеріалів, на що завжди звертає нашу увагу присутній тут Юрій Ілліч Кундієв.

У сфері діагностики наноматеріалів відкрито явище колосального підсилення (на декілька порядків величини) прояву дефектів у картині динамічної рентгенівської дифракції (ІМФ); закладено теоретичні та експериментальні основи унікального методу і апаратури нового покоління для неруйнівної пошарової (з нанорозмірним кроком по глибині) дифрактометрії, рефлектометрії і топографії наноматеріалів; розроблено методи діагностики структурно-морфологічних, фрактальних, динамічних та фізико-хімічних властивостей наносистем; створено технологічні й діагностичні бази даних; розвинуто прецизійні методи дослідження наносистем.

Тепер я коротко наведу окремі приклади впровадження розробок установ НАН України, отриманих у результаті виконання цих двох програм. Створено старт-ап компанію «Нанотехцентр» для виробництва нанопорошків потужністю до 350 т/рік (ІПМ). На Новокраматорському машинобудівному заводі апробовано технологію підвищення якості



Лапи для культиваторів з бейнітного чавуну

зварних швів високоміцних низьколегованих сталей завдяки формуванню наноутворень у швах (ІЕЗ). Технологію нанесення надтвердих нанопокриттів TiN на плунжери паливної апаратури для літаків впроваджено на харківському машинобудівному заводі «ФЕД» (ННЦ ХФТІ). На підприємстві «Мелта» використовують промислову технологію виробництва нанокристалічних магнітопроводів, а на підприємствах «Олтест», «Біонтоп», «Хартрон-Плант», запорізькому заводі «Перетворювач», київському заводі автоматики, «Радар», «Аеротехніка» виготовлено понад 1 млн високо-економічних компактних трансформаторів і дроселів (ІМФ). Технологію отримання нанодисперсного діоксиду цирконію для зносостійких плунжерів шахтних гідронасосів і маслостанцій, сопел гідрозбивачів окалини впроваджено на Маріупольському металургійному комбінаті ім. Ілліча і шахті ім. О.Ф. Засядька (ДонФТІ). Організовано атестовану лабораторію вимірювань геометричних параметрів поверхні відповідно до вимог УкрСЕПРО. Виконується діагностика поверхонь дзеркал на замовлення ЦКБ «Арсенал» (ІФН). У Полтавській області на ПП «Агроєкологія» впроваджено змінні деталі для сільськогосподарської техніки, зокрема лапи для культиваторів з бейнітного чавуну, які мають великий ресурс роботи і в 3–8 разів дешевші за імпортні аналоги



Результати виконання програм опубліковано в колективній монографії та збірнику резюме

(ІПМ). Технологію одержання ліпідних наноструктур впроваджено для оброблення насіння та вегетуючих рослин на Київській лісовій науково-дослідній станції та у ТОВ «НДІ сої»; у ветеринарії для лікувального і профілактичного харчування тварин застосовують препарат «Мембраностабіл» (ТДВ «Терезине», ТОВ «Стейкагро»), а також на ПАТ «Закарпатне-рудпром» використовують оптимальні режими аерації, реагентного оброблення і знезалізнення води (ІТТФ). Створено вітчизняну технологію виготовлення підкладок для виконання поверхнево-підсиленої раманівської спектроскопії, що дозволяє в 10^4 – 10^6 разів підвищити чутливість виявлення ультрамалих кількостей різних хімічних сполук (ІФ, ІФН).

Важливим результатом виконання програм є також збереження і зміцнення кадрового потенціалу НАН України в галузі нанонаук і нанотехнологій. За результатами досліджень були захищені 41 докторська та 164 кандидатські дисертації; опубліковано 120 монографій, 115 оглядів, 4190 статей; отримано 353 патенти, подано 230 заявок на винаходи. Організовано і проведено II Міжнародну конференцію «Наноструктурні матеріали – 2010: Україна–Білорусь–Росія» (НАНО-2010), IV Міжнародну конференцію «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (НАНСИС-2013) та 90 інших міжнародних і вітчизняних наукових заходів. Результати виконання програм опубліковано в колективній монографії

«Наноразмерные системы и наноматериалы», виданій Видавничим домом «Академперіодика» (тут присутня директор цього видавництва Олена Геннадіївна Вакаренко, і я хочу їй особисто подякувати за якісну роботу), та у збірнику «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів і нанотехнологій». Крім того, результати представлено на сайті НАН України¹ у розділі «Науково-технічні проекти», створено також бізнес-портал «Нанотехнології і наноматеріали» з текстами українською, російською і англійською мовами², проведено кілька заходів під назвою «Нанотехнологічні зустрічі» з прямою трансляцією в Інтернеті.

Тепер наведу дані щодо фінансування цих програм. За Державною програмою НАН України отримувала щороку близько 20 млн грн, що за 5 років становило трохи менше 100 млн грн. У середньому на один проект припадало 165 тис. грн на рік. Що стосується академічної програми, то обсяг її фінансування був приблизно вдвічі меншим: за 5 років було витрачено близько 52 млн грн, а на один проект припадало в середньому 87 тис. грн на рік.

Насамкінець хочу привернути вашу увагу до перспектив подальшого розвитку нанотехнологій в Україні. Я сподіваюся, що мені вдалося переконати вас у тому, що ця сфера досліджень приносить багато корисних результатів. Чи задоволені ми масштабом впровадження наших розробок? Відверто можу сказати, що ні, не задоволені. Проте все ж таки 10–15% проектів завершилися впровадженням отриманих результатів у практичну діяльність. Незважаючи на те, що за світовими стандартами обсяги фінансування були не дуже великі, що цілком зрозуміло в наших скрутних умовах, виконавці програм змогли зробити конкурентоспроможну продукцію, за що я їм хочу щиро подякувати.

У майбутньому, на наш погляд, нанотехнології потрібно розвивати в таких напрямках:

¹ www.nas.gov.ua.

² <http://www1.nas.gov.ua/programs/nano2b/RU/Pages/home.aspx>.

- поверхневі та багат шарові наноструктури (квантоворозмірні об'єкти, надгратки, контакти, нанокластери, спінтроніка);

- фулереноподібні матеріали, вуглецеві нанотрубки (високоміцні композити, наноемітери, нанопровідники, нанозонди, матеріали для електроніки);

- нові класи наноматеріалів і наноструктур (фотонні кристали, функціональна нанокераміка, квазікристалічні наноматеріали, наноструктурні метали і сплави, полімерні нанокомпозити, біосумісні наноматеріали, органічні наноматеріали, полімерні наноплівки і покриття, сегнетоелектричні наноплівки, рідкокристалічні наноматеріали, нанофармакологія, метаматеріали, фрактальні матеріали, матеріали для 3D-принтингу);

- нано- та молекулярна електроніка (високороздільна літографія, розпізнавання і збереження інформації, сенсорика, плазмоніка);

- оборонна тематика.

Нагадаю, що постановою Президії НАН України від 02.07.2014 №160 започатковано цільову комплексну програму фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» на 2015–2019 рр. Звичайно, бажано, щоб була ще й державна програма розвитку нанотехнологій, але особливих сподівань на це немає.

Дякую за увагу.

За матеріалами засідання підготувала О.О. МЕЛЕЖИК