

Том 28, выпуск 11/12

июнь 2021 г.

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Биокomпозиты из отходов аквакультуры восстанавливают костную ткань

Аквакультура, разведение и выращивание водных организмов в естественных и искусственных водоемах и на специальных плантациях, имеет долгую историю. Около 4 тысячелетий назад в Китае появились пруды для разведения рыбы. В России рыбоводством начали заниматься в XII веке, сначала в монастырских хозяйствах. Сейчас ежегодный объем продукции аквакультуры в мире превышает сотню миллионов тонн. В основном, это, конечно, рыба, но также ракообразные (креветки, крабы), моллюски (устрицы, мидии, гребешки), лягушки, черепахи и различные водоросли. Вместе с быстрым ростом продукции растёт и объем отходов. Лишь малая часть их используется, да и то как корм или компост. Ученые пытаются найти отходам более полезное применение. Об одном из успешных примеров недавно рассказывал ПерсТ [1]. Японские ученые получили из панцирей морских крабов нановолокна хитина и путем пиролиза превратили их в 3D пористые наноуглеродные материалы, необходимые для электрохимических устройств.

Огромное количество других отходов – чешуи, плавников, кожи – тоже содержит ценные компоненты. Это коллаген и фосфаты кальция, которые можно использовать в биомедицине, особенно для биоинженерии костных тканей. Природная костная ткань состоит из двух основных компонентов – гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (неорганическая фаза) и коллагена (органическая фаза). Известны работы, в которых добавление синтетического гидроксиапатита к полученному из кожи и чешуи коллагену привело к активному росту костных клеток остеобластов. В других исследованиях из чешуи и раковин моллюсков выделили природный гидроксиапатит и использовали его как добавку для формирования костной ткани на полимерном каркасе. Ученые из Сингапура предложили новый подход к решению проблемы создания 3D пористого каркаса для биоинженерии костных тканей. Они синтезировали гибридный биокomпозит из природных коллагена и гидроксиапатита, причем оба компонента были получены из отходов аквакультуры [2].

И далее ...

3 На смену графену

НАНОСТРУКТУРЫ

4 Загадка прочности
наноструктур –
роль поверхностных
дислокаций



Коллаген BFCol в виде нановолокон диаметром 20-25 нм и длиной 200-400 нм выделили из кожи лягушки-быка (Bullfrog)

разработанным в лаборатории механохимическим способом. По сравнению с обычно получаемыми микронными фибриллами коллагена такая наноструктура может способствовать взаимодействию клеток с материалом. Для повышения структурной стабильности добавили сшивающий агент В (далее – коллаген B-BFCol).

Гидроксиапатит НА получили термообработкой при 850°C (для удаления органических примесей)



чешуи крупной рыбы змеголовца с последующим измельчением в шаровой мельнице. Размер частиц ~ 1600 нм.

Только в Сингапуре ежегодное потребление достигает до 100 млн кг рыбы и 15 млн крупных лягушек, а ведь рыбу и лягушачьи лапки едят во многих странах (даже лягушек люди съедают не менее 3,2 млрд ежегодно). Можно представить, какое количество отходов образуется во всем мире.

Для создания биокompозита B-BFCol/HA исследователи добавили к раствору коллагена B-BFCol порошок полученного ими гидроксиапатита НА. Смесь выливали на подложку, чтобы получить 2D биокompозит, или в форму для 3D биокompозитного каркаса. SEM изображения сечений образцов коллагена и биокompозита приведены на рис. 1. Пористость обоих материалов превышает 90%, что важно для формирования костной ткани (проникновения клеток, питательных веществ, продуктов метаболизма). Важно отметить, что механические свойства (твердость, прочность) биокompозита B-BFCol/HA гораздо лучше, чем коллагена B-BFCol без добавления гидроксиапатита.

Специальные эксперименты *in vitro* показали, что риск острых воспалительных откликов при имплантировании биокompозитов очень низкий. Далее авторы [2] продемонстрировали рост клеток костной ткани человека на 3D пористом каркасе из биокompозита B-BFCol/HA (рис. 2). Количество клеток заметно увеличи-

лось за 7 дней. На образцах, полученных без добавления гидроксиапатита НА, такого эффекта нет.

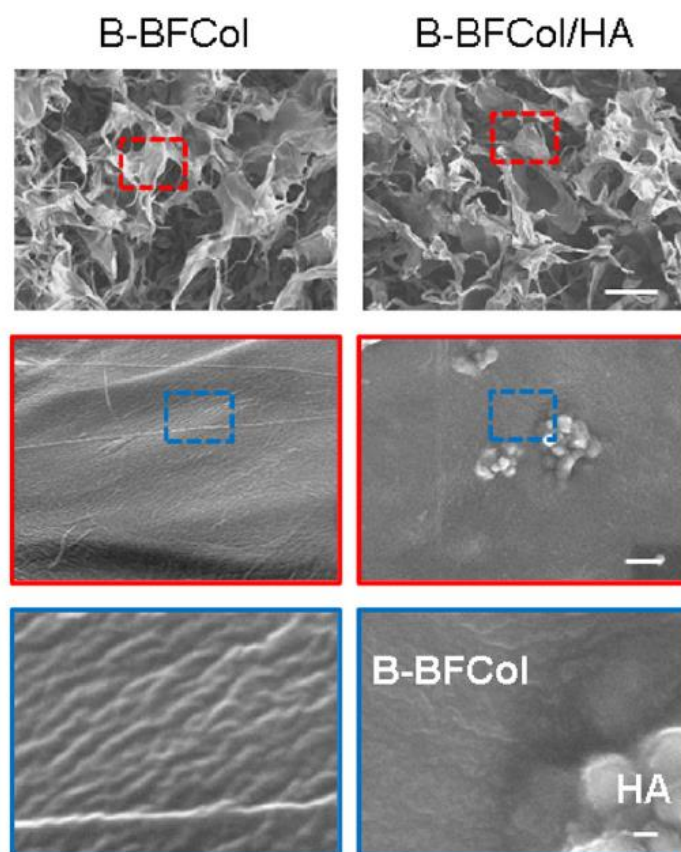


Рис.1. SEM изображения сечений образцов коллагена B-BFCol и гибридного биокompозита B-BFCol/HA при разном увеличении (масштаб 100мкм, 1 мкм и 1 нм).

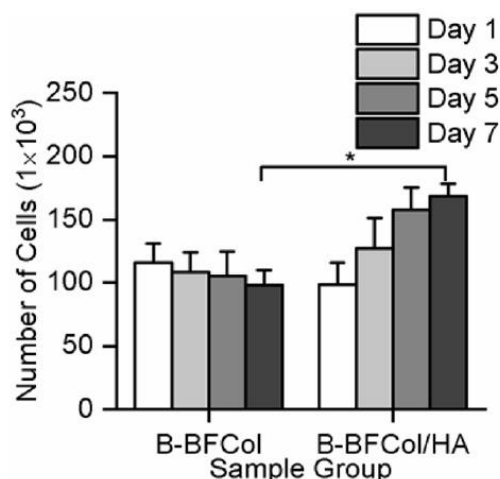


Рис. 2. Количественная оценка роста клеток костной ткани на 3D пористом каркасе в течение 7 дней культивирования.

Сингапурские ученые из отходов аквакультуры не только выделили ценные коллаген и гидроксиапатит, но и создали новый биокompозит B-BFCol/HA, который можно использовать для

регенерации костной ткани. Он не токсичен, способен поддерживать адгезию, размножение и миграцию клеток, образующих костную ткань, и, кроме того, обладает хорошими механическими свойствами. Следующий этап исследований – имплантация для изучения длительных откликов и возможности восстановления кости *in vivo*.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 28, вып. 7/8, с. 1 \(2021\).](#)
2. J.K.Wang et al., *Mater. Sci. & Eng.C* **126**, 112104 (2021).

На смену графену

Углерод не перестает нас удивлять многообразием возможных аллотропов, наверное, самым известным из которых сегодня является графен. Исследователи возлагают на него огромные надежды, как на материал для приложений электроники будущего, однако не перестают искать новые двумерные материалы, в том числе углеродные, свободные от недостатков графена, но не лишенные его достоинств.

Известно, что графен представляет собой один изолированный слой графита. Каждый атом в такой системе ковалентно связан с тремя соседями, что приводит к образованию углеродных шестичленных колец, напоминающих соты. Однако теоретически могли бы существовать и другие двумерные сетки из трижды координированного углерода, которые до настоящего времени, к сожалению, получены не были. Проблема синтеза подобных материалов обусловлена, в основном, отсутствием надежных протоколов формирования негексагональных колец в процессе плоскостной укладки атомов углерода. И вот, наконец, в работе [1] коллективу исследователей из Philipps-Univ. Marburg (Германия) и Aalto Univ. (Финляндия) удалось обойти эту трудность и осуществить успешный синтез “снизу-вверх” двумерного графеноподобного аллотропа, построенного из четырех-, шести- и восьмичленных колец sp^2 -гибридизованных атомов углерода, образующих упорядоченную решетку (рис. 1).

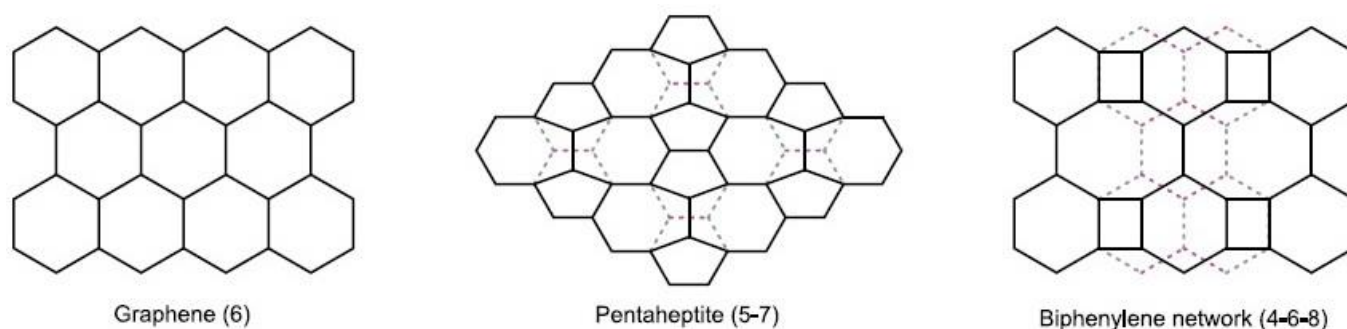


Рис. 1. Кристаллические решетки “плоских” углеродных аллотропов: графена (слева), пентагептита (5-7) (в центре) и бифениленовой сетки (4-6-8) (справа). Последние две можно формально получить из графена с помощью перестройки ковалентных связей (пунктирные линии).

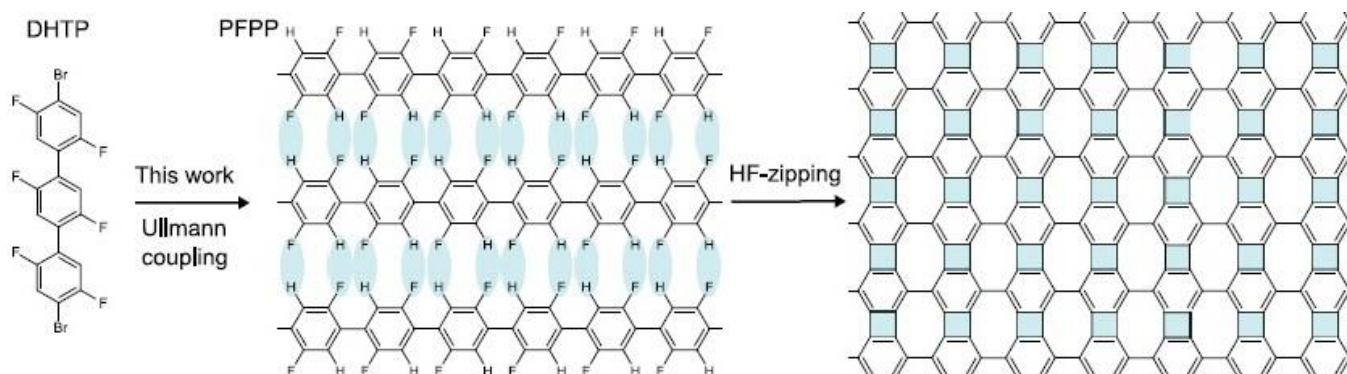


Рис. 2. Иллюстрация химической реакции получения бифениленовой сетки: мономер DHTP образует небензоидную бифениленовую сетку в процессе линейной полимеризации с последующим межцепочечным “HF-застегиванием”.

Новый двумерный материал, названный бифениленовой сеткой, изготавливается с помощью сборки углеродсодержащих молекул на гладкой золотой подложке Au(111). Эти молекулы сначала образуют цепочки, которые состоят из ковалентно связанных шестиугольников, а последующая реакция, которую авторы условно назвали реакцией “HF-застегивания” (HF-zipping), поскольку она протекает по аналогии с принципом действия застёжки-молнии, соединяет эти цепочки вместе (рис. 2)

Таким образом и образуются углеродные квадраты и восьмиугольники. К слову, авторы уверены, что этот метод способен неплохо проявить себя для синтеза и других двумерных аллотропов углерода небензоидного типа. Кроме того, оказалось, что уникальная структура, которую они подтвердили с помощью сканирующей зондовой микроскопии, наделяет этот материал отличными от графена электронными свойствами. Исследователи рассмотрели соответствующие наноленты, проследив поведение полупроводниковой щели по мере увеличения их ширины. Выяснилось, что даже узкие полоски, шириной всего в двадцать один атом, уже ведут себя как металл, в то время как графеновые аналоги являются полупроводниками. Результат подтвердился последующими численными расчетами, выполненными в рамках теории функционала плотности с функционалом HSE06. В конечном итоге, перспективы у данного материала, по мнению авторов, многообещающие. Например, такая углеродная сетка может послужить в качестве эффективного материала анода в литий-ионных батареях с большей емкостью лития по сравнению с существующими материалами на основе графена. В настоящий момент авторы работают над производством более крупных листов бифениленовых сеток, чтобы исследовать их потенциал более детально. Пожелаем им в этом удачи.

М. Маслов

1. Q.Fan et al., *Science* 372, 852 (2021).

НАНОСТРУКТУРЫ

Загадка прочности наноструктур – роль поверхностных дислокаций

Известно, что наличие дефектов и дислокаций ограничивает прочность материалов – теоретически достижимая предельная прочность идеальных кристаллов в несколько раз больше реальной, наблюдаемой на практике. При малой плотности дислокаций под действием нагрузки смещения происходят в области дислокаций, и дефекты свободно движутся, создавая необратимые изменения в кристалле. С другой стороны, при определенной плотности дефектов их движение становится ограниченным, и кристалл будет гораздо меньше деформироваться под действием нагрузки. Вопрос влияния дефектов до сих пор остается на пике интереса, и особенно актуальным является исследование прочности наноструктур. В них эффект упрочнения за счет дефектов проявляется особенно ярко. В недавней статье [1] учёные из Китая изучили влияние поверхностных дефектов на прочность нанопористого золота.

Нанопористое золото состоит из большого числа золотых волокон, разделенных пустотами. Характерная толщина волокна в экспериментах составляла от 10 до 1000 нм.

Авторы исследовали два типа образцов нанопористого золота – мелкозернистые и крупнозернистые (рис. 1б). У мелкозернистых образцов плотность поверхностных дефектов значительно выше, чем у крупнозернистых, таким образом, можно в эксперименте сравнить их прочность и выделить вклад поверхностных дефектов.

Чтобы отделить поверхностные дефекты от объемных, была использована электролитическая ванна с возможностью подачи различных электрических напряжений на образец (рис. 1а). При одной величине электрического потенциала поверхность образца покрывается оксидной пленкой, при другой – очищается от неё. Объемные дефекты будут нечувствительны к такому рода воздействию, а на поверхностные дефекты наличие или отсутствие оксидной пленки будет значительно влиять.

Кубик из нанопористого золота помещали под нагрузку, и фиксировали изменение размеров под действием нагрузки, при подаче различного напряжения на электроды. Исследователи снимали кривую напряжение–деформация для разных типов образцов – мелкозернистых и

крупнозернистых, и разных типов поверхностей – чистой и оксидированной.

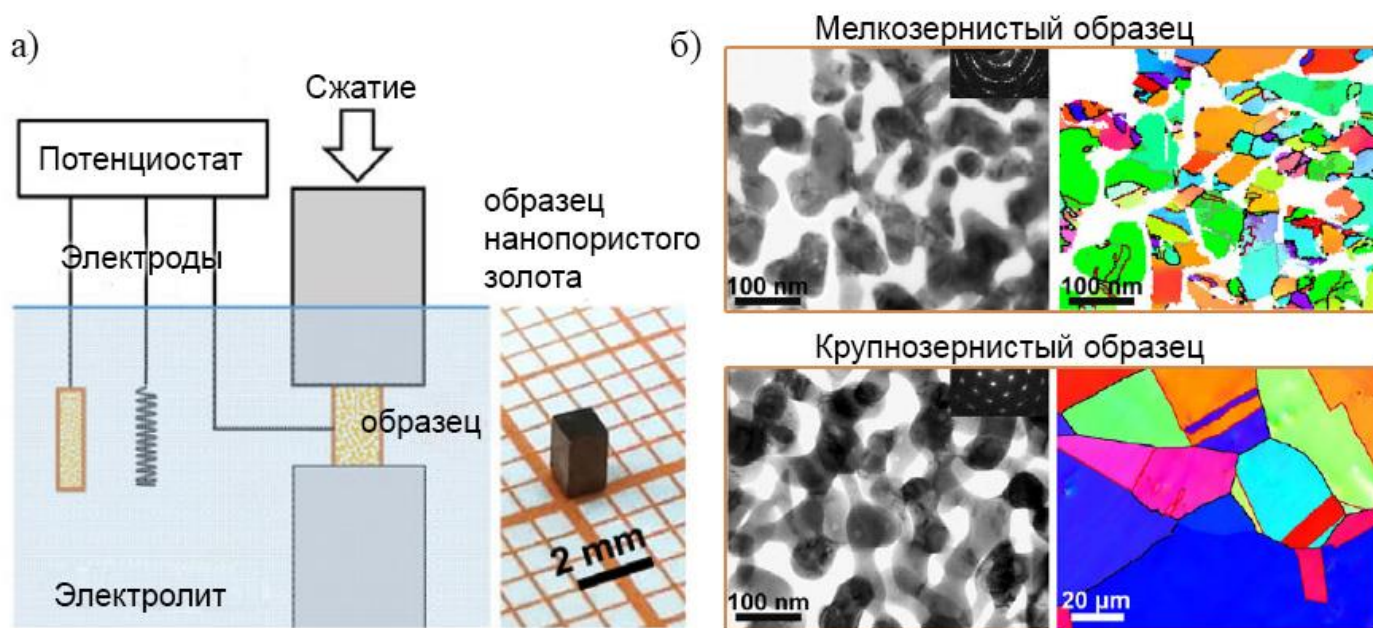


Рис. 1. Экспериментальная установка и микрофотографии образцов

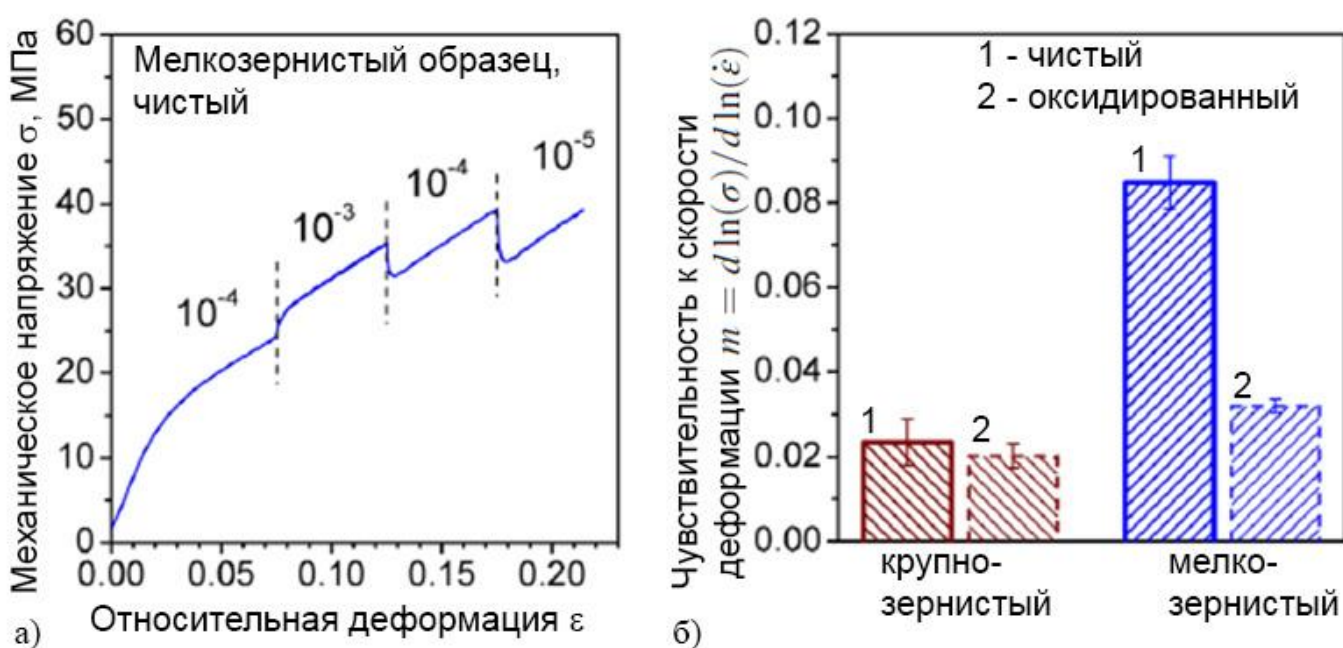


Рис. 2. Характерная кривая напряжение–деформация и чувствительность к скорости деформации для разных типов образцов и типов поверхностей.

Как видно из рисунка 2б, в мелкозернистом образце с большим количеством поверхностных дефектов оксидирование влияет гораздо силь-

нее, чем в крупнозернистом. Таким образом, получается, что упрочнение идет в основном за счёт поверхностных дефектов. Авторы объяс-

няют этот эффект тем, что поверхностные дефекты ограничивают движение внутренних дислокаций.

Такой эффект имеет место, когда характерный размер волокна нанопористого золота становится меньше 100 нм. Для больших размеров волокон золота изменение прочности мелкозернистых образцов близко к тому, что имеет место для крупнозернистых.

Итак, поверхностные дефекты в некотором случае бывают полезными, и заставить дефекты работать на нас – нетривиальная задача для исследователей и технологов.

З. Пятакова

1. Ye-Yuan Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.* **126**, 235501 (2021).

2. D.Garisto, *Physics* **14**, 87 (2021);
<https://physics.aps.org/articles/v14/87>

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт»
--

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: ichugueva@yandex.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О. Алексеева, М.Маслов, З.Пятакова

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64