

Золь-гель технологии – технологический прорыв

Академик Олег Фиговский

За последние годы нами были опубликованы три книги, посвященные неорганическим материалам, в то числе золь-гель технологиям (см. <http://www.figovsky.iri-as.org/%D0%90%D0%BD%D0%BE%D0%BD%D1%81%20%D0%BA%D0%BD%D0%B8%D0%B3%D0%B8pdf>, <http://www.figovsky.iri-as.org/index.html>, http://www.figovsky.iri-as.org/stat/zol_gel.pdf). В этой статье будут рассмотрены только последние достижения в этой области науки и техники.

Финские исследователи разработали систему из двух расположенных рядом гидрогелей, которая способна к саморегуляции и поддерживает свою температуру в узком диапазоне значений, несмотря на меняющиеся внешние условия — прямо как живые организмы. Ученые поместили два гидрогеля в стеклянную трубку и светили на один из них лазером. Затем пучок света отражался от зеркала и нагревал второй гель, который передавал тепло первому. Он мутнел и переставал пропускать луч, а вся система охлаждалась. Тогда процесс начинался снова. Это не только сохраняло стабильное состояние материала, но и позволило ученым создать несколько интересных механизмов, которые динамически реагируют на окружающую среду и даже прикосновения. Учёные говорят, что такая технология — важный шаг в развитии интерактивных материалов и мягкой робототехники. Способность открытой системы сохранять относительное постоянство своего внутреннего состава и свойств при взаимодействии с окружающей средой называют гомеостазом. Для его поддержания биологические структуры от отдельных клеток до целых организмов используют петли обратной связи — ответные реакции на действие внешних факторов. Например, люди сохраняют температуру тела, которая вне зависимости от сезона или времени суток колеблется в небольшом промежутке значений от 36,6 до 37 градусов. Если становится слишком жарко, мы потеем, чтобы остыть. Также в постоянном диапазоне находятся наше кровяное давление и частота сердечных сокращений. Другой пример — циклические колебания интенсивности различных биологических процессов, связанные со сменой дня и ночи, у животных и растений, которые называют циркадными ритмами. Эти гомеостатические системы делают живые организмы устойчивыми к изменению внешних условий.

Подобные биологические процессы в биологических организмах, например то, как растения реагируют на механические раздражители, вдохновляют исследователей на создание динамических синтетических материалов. Например, исследователи прогнозируют создание материи, которая может взаимодействовать с окружающей средой, реагируя на внешние раздражители и адаптируя свою внутреннюю структуру. Однако для того, чтобы имитировать поведение живых организмов в неравновесных условиях, нужно достичь большего

понимания физических и химических реакций в петлях обратной связи гомеостатических систем. Шаг к созданию материалов нового поколения сделали ученые из Университета Аалто и Университета Тампере под руководством Хан Чжана (Hang Zhang) и Хао Цзэна (Hao Zeng). Они разработали систему, состоящую из двух расположенных рядом гидрогелей с разными свойствами, которые взаимодействуют между собой и сохраняют свое состояние, в данном случае — температуру, в пределах узкого диапазона значений. При этом даже сами гели, состоящие из мягких полимеров, набухающих в воде, похожи на ткани организмов — как правило, мягкие, эластичные и деформируемые.

Группа ученых из Кентского университета создала и запатентовала новый амортизирующий материал, который может произвести революцию в оборонной и космической отраслях. В клетках нашего организма присутствует особый белок талин, который выполняет амортизирующую функцию благодаря своей структуре, напоминающей пружину. При воздействии внешней силы на клетку талин распрямляется, не позволяя ей схлопнуться, а при прекращении воздействия — скручивается обратно. Чтобы проверить, можно ли использовать подобный белок для создания инновационных защитных материалов, группа химиков из Кентского университета (Великобритания) полимеризовала талин, получив новый материал, названный TSAM (Talin Shock Absorbing Material, ударопоглощающий материал на основе талина). Затем команда продемонстрировала реальное применение TSAM, подвергнув этот гидрогелевый материал сверхзвуковым ударам со скоростью полтора километра в секунду — это приблизительно соответствует скорости, с которой космические объекты сталкиваются с корабельной обшивкой, и начальной скорости выстрела из огнестрельного оружия. Удивительно, но TSAM не только поглощал удары, но и сохранял снаряды (базальтовые частицы и алюминиевую шрапнель) в себе после удара.

Современные бронежилеты преимущественно состоят из керамического лицевого слоя, покрытого армированным композитом: они тяжелые и громоздкие, вдобавок, отражая пули и осколки, они не уберегают носителя от тупых травм за счет силы удара. Помимо этого, такая броня часто необратимо повреждается после удара из-за нарушенной структурной целостности материала. Включение TSAM в структуру бронежилета не только увеличит срок его использования, но и обеспечит защиту от более широкого спектра травм, а также сделает бронежилет менее тяжелым. TSAM может найти применение и в космонавтике — не только как новый материал для обшивки кораблей, но и в виде «космических пылеуловителей», расчищающих околоземное пространство от мусора, ведь он в буквальном смысле поглощает все, что об него ударится. В любом случае у нового материала блестящие перспективы, и вполне возможно, что вскоре «белковая броня» поступит в массовое производство.

Ученые Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ нашли новый метод изготовления наноплёнок из оксида алюминия для современной электроники. Новая технология позволит обеспечить более высокие параметры электронных датчиков, а также имеет преимущество перед аналогами в низкой себестоимости и возможностью управления свойствами получаемого

материала. В последнее время во многих сферах производства применяются специально подготовленные электронные компонентные базы. Они представляют собой специально подготовленные электронные изделия, а также дополнительные модули. Создание электронной компонентной базы (ЭКБ) – важнейшее и приоритетное направление развития науки, технологий и техники Российской Федерации (Указ Президента России от 7.07.2011 № 899). Поиск эффективных технологий создания нанопленок и бездефектных покрытий – одна из ключевых задач в развитии современной электроники и оптики. Ученые ИНЭП ЮФУ предложили новый метод получения наноразмерных мембран из оксида алюминия, основанный на синтезе пленки золь-гель методом и ее спекании электронным лучом. «Золь-гель метод» – это технология получения твердых частиц необходимого материала в пленкообразующем растворе с последующим формированием структурного каркаса. Удаление раствора при сохранении структуры пленки и термическом спекании позволяет получать монолитный материал.

«В нашей работе предложен оригинальный способ создания акустического мембранного датчика, диафрагма которого выполнена из монолитного оксида алюминия. Диафрагма из пленкообразующего раствора оксида алюминия наносилась на рабочий диффузор и спекалась электронным лучом», – рассказал доцент кафедры нанотехнологий и микросистемной техники ИНЭП ЮФУ Сергей Авдеев. По словам специалистов, в последние годы пленки оксида алюминия нашли применение в датчиках поверхностных акустических волн. Основой разрабатываемых датчиков послужил сапфир, одна из фазовых модификаций оксида алюминия, – тугоплавкий материал с высокими механическими параметрами и хорошими изоляционными свойствами. А электронно-лучевая обработка позволила сформировать пленки с нужными свойствами, создать уникальные поверхности и поверхностные структуры, устранить механические дефекты, а также удешевить производство компонентов и повысить их качество. Такие датчики можно использовать в агрессивной среде, например, в морской воде. «Существует метод получения датчиков на сапфировой мембране, однако это устаревшая технология, крайне трудоемкая и затратная. Наша технология позволяет получать такие же и более тонкие мембраны с меньшими ресурсными и трудовыми затратами», – подчеркнул Сергей Авдеев.

Ученые из Швейцарской высшей технической школы Цюриха (ETH Zurich) создали гидрогель для дешевой и безопасности перевозки вакцин. Авторы утверждают, что эта технология позволит отказаться от холодильных камер в пользу обычных контейнеров — вакцины, покрытые новым веществом, могут храниться при температуре до 65 градусов Цельсия. С новой системой доставлять вакцины в районы, страдающие от регулярных вспышек различных заболеваний в развивающихся странах, станет гораздо проще. С началом пандемии вырос спрос не только на вакцины, но и на инструменты их хранения и транспортировки. Большинство вакцин должны храниться в холодильниках, что затрудняет их доставку в отдаленные регионы — это касается как препаратов против коронавируса, так и других лекарств, вроде вакцин от оспы, холеры и малярии. С целью упростить работу медиков, ученые из ETH Zurich в партнерстве со

стартапом Nanoly Bioscience разработали новый метод инкапсуляции — гидрогелевую оболочку, которая сохраняет вакцины «свежими» независимо от окружающей среды.

Для того чтобы вызвать иммунный ответ, вакцины содержат белки и живые вирусы, которые уязвимы к теплу. По этой причине большая часть современных препаратов должна храниться при температуре ниже 8°C на всех этапах — от завода-изготовителя до момента введения пациенту. Используя синтетический полимер - полиэтиленгликоль (ПЭГ), ученые смогли инкапсулировать белки в вакцинах и разделить их. Это означает, что, пока действует гидрогель, вещества внутри вакцины не активны и, соответственно, более устойчивы к температурным изменениям. В таком состоянии лекарства могут храниться как при комнатной температуре, так и в более жарких условиях — вплоть до температуры 65 градусов Цельсия. Чтобы подготовить такую вакцину к введению, достаточно просто добавить раствор сахара, чтобы растворить гидрогель и высвободить белки. Согласно данным, опубликованным ETH Zurich, компоненты самого гидрогеля полностью безопасны для организма человека. В ближайшее время ученые планируют провести еще одну серию испытаний нового гидрогеля, по итогам которых планируют предложить технологию фармацевтическим компаниям.

Ученые из Университета Дьюка (США) создали первый заменитель хряща на основе геля, который еще прочнее и долговечнее, чем настоящий хрящ. Гидрогель изготовлен из водопоглощающих полимеров. Его можно сжимать и тянуть с большей силой, чем натуральный хрящ, и он в три раза более устойчив к износу. Чтобы получить этот материал, команда наполнила тонкие листы целлюлозных волокон поливиниловым спиртом — полимером, состоящим из нитевидных цепочек повторяющихся молекул, — для образования геля. Волокна целлюлозы действуют подобно волокнам коллагена в естественном хряще: они придают прочность гелю при растяжении. Поливиниловый спирт же помогает ему вернуться к своей первоначальной форме. В результате получается желеобразный материал, состоящий на 60% из воды. Он эластичный, но удивительно прочный. Этот материал крепится к титановой основе, которую устанавливают на место поврежденного хряща.

Лабораторный хрящ оказался на 26% прочнее естественного хряща при растяжении, и на 66% прочнее при сжатии. Раньше, в попытке создать более прочные гидрогели, ученые использовали процесс замораживания-оттаивания. Он позволял получить кристаллы внутри геля, которые вытесняют воду и помогают удерживать полимерные цепи вместе. В новом исследовании вместо этого применили термическую обработку – отжиг, – чтобы заставить еще больше кристаллов сформироваться в полимерной сетке. Увеличив содержание кристаллов, исследователи смогли создать гель, способный выдерживать в пять раз большую нагрузку от растяжения и почти в два раза большую нагрузку от сжатия по сравнению с методами замораживания-оттаивания. Улучшенная прочность отожженного геля также помогла закрепить его на суставе и заставить его оставаться на месте. Искусственный гидрогель имитирует гладкую, скользкую

и податливую природу настоящего хряща. При этом он защищает другие суставные поверхности от трения, когда они скользят по имплантату. Его поверхность оказалась в три раза прочнее поверхности настоящего хряща. Имплантаты из нового материала в настоящее время разрабатываются компанией Sparta Biomedical и тестируются на овцах. Исследователи готовятся начать клинические испытания на людях в следующем году.

Исследователи Макгиллского университета (Канада) обнаружили, что они могут контролировать липкость медицинского гидроклея с помощью ультразвуковых волн и пузырьков. Разработка позволит наносить пластырь, например, на влажную кожу. Чтобы сделать клей более липким, команда экспериментировала с интенсивностью ультразвука, чтобы в клею образовались микропузырьки. «Ультразвук индуцирует множество микропузырьков, которые кратковременно проталкивают клей к коже для более сильной биоадгезии», — отмечают авторы работы. С помощью этого метода ученые могут, например, точно контролировать липкость медицинских пластырей или липких повязок на многих тканях. Исследование показывает, что биоклей совместим с живыми тканями. Также его потенциально можно использовать для доставки лекарств через кожу.

Эта дешевая и безопасная процедура может произвести революцию в лечении некоторых форм нарушений зрения. Международная группа исследователей разработала искусственную роговицу, состоящую из свиного коллагена. После пересадки у слепых пациентов с кератоконусом восстановилось средняя острота зрения, в том числе у трех участников клинических испытаний до 100%. Исследователи наблюдали за двумя группами испытуемых из Ирана и Индии в течение двух лет после пересадки. Исследование показало, что у всех участников эксперимента зрение восстановилось как минимум до 20/58. Это означает, что с расстояния в 20 м они видят объекты, которые люди с нормальным зрением видят с расстояния 58 м. При этом зрение в среднем улучшилось на 13,9 дптр в Индии и 11,2 дптр в Иране. Через два года после операции у пациентов все еще сохранялись эти улучшения. И хотя их роговицы теперь технически содержат чужеродный биологический материал, поскольку коллаген представляет собой структурированный белок, в котором отсутствуют отдельные клетки, иммунная система пациента не отвергла имплант. Коллаген из свиной кожи является побочным продуктом пищевой промышленности, поэтому он широко доступен и дешев. В своей работе исследователи растворили ткань кожи свиньи, чтобы извлечь коллаген, очистили его, а затем использовали для создания гидрогеля, который имитирует человеческую роговицу. Гидрогель вводили в полости роговицы пациента, чтобы утолщать ее и изменять ее форму, чтобы восстановить функцию роговицы.

Исследуя гель, который образуется из расслаивающихся растворов с добавлением наночастиц диоксида кремния и затвердевает при повышении температуры, ученые обнаружили необычное и ранее неизвестное оптическое явление. Одна из задач, часто встречающихся в самых разных областях технологии — и в быту, и в науке, — пропустить сквозь какое-либо устройство

электромагнитное излучение некоторых длин волн и частот, но не пропустить все остальное. Проще говоря, сделать фильтр электромагнитного излучения, к которым относятся и светофильтры для фотоаппарата, и контуры настройки в радиоприемнике. Важнейшей характеристикой фильтра является его полоса – диапазон длин волн, который он пропускает или поглощает. Фильтры для радиоволн обычно пропускают именно тот диапазон длин волн, который и нужен. Вдобавок их нетрудно делать настраиваемыми: радиоволновые фильтры состоят из электронных компонентов, параметры которых можно регулировать.

В более коротковолновых диапазонах электромагнитного излучения, таких как видимый свет, изготовить настраиваемый фильтр гораздо сложнее. Электронные компоненты на таких частотах не работают. В простых светофильтрах используют красители, но они обладают фиксированными полосами поглощения. Ширина и положение этих полос определяются структурой их молекул, а в молекулах, как правило, нельзя так просто взять и что-нибудь настроить. Поскольку набор полос поглощения красителей ограничен и фиксирован, регулируемые оптические фильтры делают на основе явления интерференции и других физических явлений, и это довольно сложные приборы. Команда ученых из Национального института стандартов и технологий (США) во главе с Юинем Си (Yuyin Xi) создала материал для перестраиваемого оптического фильтра, положение полосы пропускания которого можно регулировать простым нагревом и охлаждением. Это открытие стало в некоторой мере случайным. Авторы работы исследовали свойства материала SeedGel, который подобен силикагелю и может применяться в аккумуляторах, фильтрах для воды, создании искусственных биологических тканей и многих других технологиях.

В творениях писателей-фантастов часто описываются межгалактические путешествия, колонизации далеких планет и невероятные корабли, благодаря которым все это и становится возможным. В реальности же космический вояж на большое расстояние пока невозможен, ибо у нас нет ни двигателей на темной энергии, ни установок, разрывающих порталы в пространственно-временном континууме. Необходимый толчок, запускающий в движение космический аппарат, использует силу химических реакций, протекающих с применением определенных веществ, служащих в данном случае топливом. Глядя на технологии из научной фантастики, такой метод кажется примитивным, но, как говорится, работаем с тем, что есть. И работать приходится очень осторожно, ибо нарушение правил использования, транспортировки или хранения такого топлива может привести к катастрофе. Потому, пока одни ученые заняты поисками альтернативных топливных элементов, другие сосредоточены на повышении степени безопасности имеющегося. Исследователи из Технологического института Шибаура (Токио, Япония) предложили использовать полимерные гели в качестве «хранилища» для жидкого топлива с высокой плотностью энергии.

Многие камеры сгорания используют жидкое топливо с высокой плотностью энергии. К ним относятся ракеты, газовые турбины, автомобильные двигатели и котлы. Поиски новых типов топлива привели ученых к открытию биоэтанола и биодизеля, получаемых посредством переработки биомассы. Несмотря на

отличный от классического топлива источник биотоплива, в обоих случаях остаются крайне важными аспекты безопасности на различных этапах их использования: устойчивость при транспортировке и хранении, система подачи жидкого топлива, скорость испарения, характеристики горения. В нескольких исследованиях изучались характеристики горения загущенного жидкого топлива с целью повышения плотности энергии и повышения безопасности при транспортировке и хранении. Например, отдельные частицы геля асимметричного диметилгидразина (самовоспламеняющегося топлива) подвергаются процессу горения, состоящему из четырех стадий. Возникновение микровзрывов из-за «лопания» гелевых пузырей может оказывать существенное влияние на скорость горения. В гелевых частицах, содержащих топливо, горение происходит с образованием эластичного слоя или оболочечной структуры внутри частиц. Также проводились работы с гелеобразным топливом на основе этанола, что позволяет контролировать самовозгорание или достичь задержки горения. Чтобы получить жидкое этанольное топливо с определенной вязкостью, в него добавляют специальные добавки, такие как метилцеллюлоза или перекись водорода.

Проблема загущенного жидкого топлива заключается в том, что в его состав входят те самые загустители, без которых оно не было бы загущенным. Эта парадоксальная проблема влияет на процесс горения, так как снижает степень чистоты топлива. Дополнительные трудности возникают и на стадии хранения такого топлива. Поэтому ученые решили, что гель можно использовать, но не в качестве добавки, а в качестве мини-хранилища. Представьте себе воздушные шарики, наполненные водой. В рассматриваемом нами сегодня труде роль шарика исполнил химический гель из поли(N-изопропилакриламида) (PNIPAAm), внутри которого был этанол. Химические гели имеют бесчисленное множество трехмерных полимерных сетчатых структур и поглощают растворители. Их синтезируют путем полимеризации в присутствии сшивающего агента, а сетки химических гелей химически объединяются. Физические же гели образуются в результате физических взаимодействий, таких как водородные связи, комплексообразование ионов и агрегация полимерных цепей. Гели проявляют свойства как твердого, так и жидкого тела. В целом, поскольку сшивающая структура химических гелей образуется за счет ковалентной связи, она более стабильна к термодинамическим изменениям, чем у физических гелей. Ученые отмечают, что предложенная ими методика позволяет использовать чистое топливо внутри геля, а не загущенное топливо, в составе которого присутствуют добавки. А это может разительным образом отобразиться на процессе горения.

Научная группа, в которую вошли специалисты ЛЭТИ, обнаружила новые свойства боросиликатных пленок, которые, в частности, используются для создания высокоэффективных транзисторов, применяемых в современной микроэлектронике. Появление микроэлектроники стало возможным благодаря созданию интегральных микросхем, компоненты которой выполнены из полупроводниковых материалов. Развитие микроэлектроники сегодня направлено не только на миниатюризацию и повышение быстродействия устройств, но и на улучшение их технико-экономических характеристик. Поэтому исследовательские группы по всему миру занимаются поиском новых эффективных материалов и

технологий их получения для создания необходимой компонентной базы. Одни из перспективных веществ для микроэлектроники — это соединения бора. Прежде всего борная кислота (H_3BO_3) и ее соединения. Одним из методов получения таких материалов считается золь-гель технология. Боросиликатные тонкие пленки, получаемые золь-гель методом, используются в качестве источника диффузии бора в полупроводниковых материалах при изготовлении интегральных схем, мощных биполярных транзисторов, кремниевых мембран и кремниевых модулей солнечных элементов.

«Несмотря на то, что тонкие боросиликатные материалы и пленки, получаемые золь-гель методом, давно применяются при изготовлении стекла, а также в микроэлектронике, их субмолекулярная структура изучена недостаточно», — рассказывает директор ИХС РАН, доктор технических наук, доцент базовой кафедры нанотехнологий и наноматериалов в радиоэлектронике СПбГЭТУ «ЛЭТИ» при Институте химии силикатов (ИХС РАН) Ирина Кручинина. Цель ученых состояла в изучении структуры высоколегированных боросиликатных пленок в зависимости от состава исходных золь-гель композиций. Специалисты проанализировали большой массив научных статей, посвященных исследованию процессов, сопровождающих золь-гель синтез боросодержащих и боросиликатных материалов и их свойств, которые были написаны в последние годы. Затем ученые исследовали структуру и состав несколько перспективных образцов боросиликатных материалов, которые были синтезированы в ИХС РАН за прошедшие семь лет. Причем они смогли изучить не только процессы формирования структуры боросиликатных материалов и их физико-химические свойства, но и проследить, как изменили их прошедшие годы. Для изучения соединений применялись современные методы исследования (оптическая, сканирующая и просвечивающая микроскопия, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и ИК-Фурье спектроскопия). «Особый интерес представляет изучение структуры боросодержащих пленок с высоким содержанием бора, потому что такие пленки наиболее эффективны для практических применений — они могут использоваться для легирования кремния заданным количеством бора без искажения его кристаллической структуры. Это позволяет изготавливать ценные компоненты для электронной техники, например, малошумящие биполярные транзисторы. Интерес в мире к данной технологии не иссяк. Например, в нашем исследовании мы указываем, что исследование тонких боросиликатных пленок, получаемых золь-гель методом, ведет целый ряд научных групп в Китае», — поясняет профессор базовой кафедры нанотехнологий и наноматериалов в радиоэлектронике СПбГЭТУ «ЛЭТИ» при Институте химии силикатов (ИХС РАН), главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН Ольга Шилова.

Разработками петербургских ученых заинтересовались в Новгородском государственном университете им. Ярослава Мудрого. Они планируют изучить возможность использования тонких золь-гель пленок для создания новых магнитных материалов.