

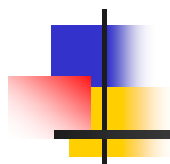
МИКРОСТРУКТУРЫ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 1.

Наноструктурированные материалы



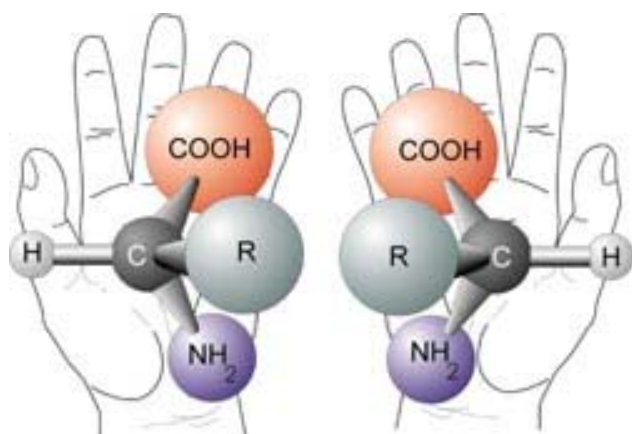
**МГУ им.М.В.Ломоносова
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
Москва
2006**



БИОМАТЕРИАЛЫ

Рисунок из «молекул жизни»

Органо - неорганические гибридные материалы обладают необычным сочетанием химических и физических свойств, принципиально важных для конструирования биоимплантантов, биосенсоров и лекарственных препаратов пролонгированного действия.



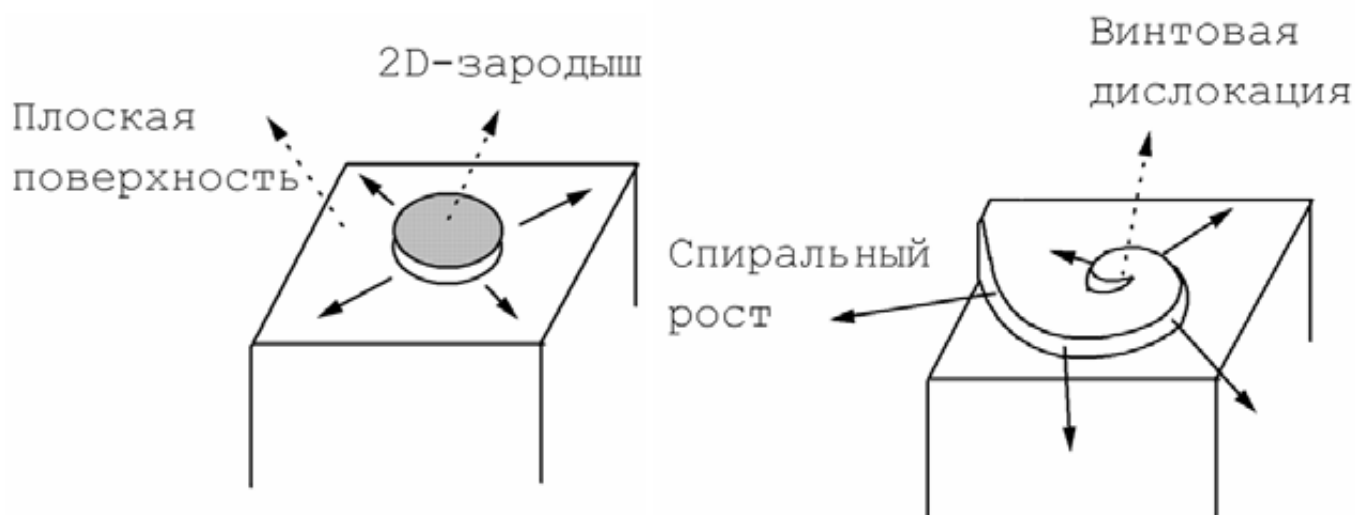
Оптические изомеры - хиральные, лево- и правовращающие молекулы, являющиеся зеркальным отражением друг друга.

Особый интерес уделяется наноструктурированию и предпочтительной иммобилизации биологических молекул на различных поверхностях для создания новых «умных» устройств, которые могут быть использованы для клинического

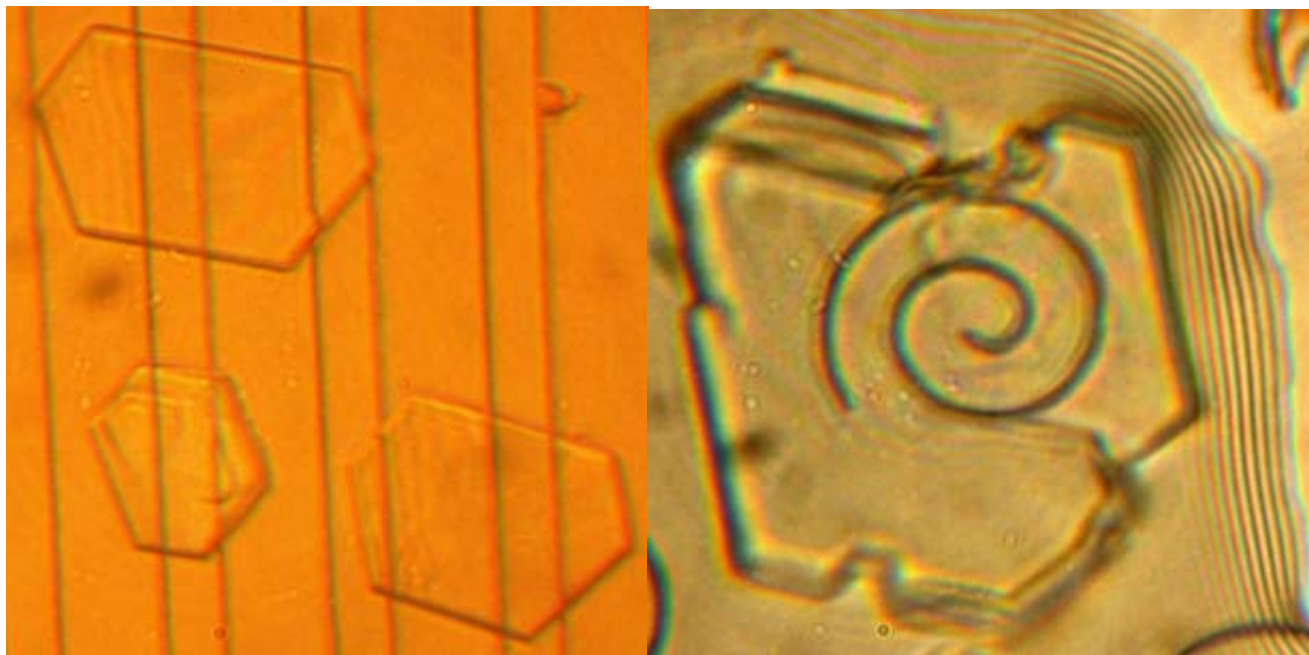
тестирования, скрининга, создания хиральных меток и специфических к антителам рецепторов, а также для установления связи «структура – функция».

Большая биологическая важность, хиральность и амфифильность в сочетании с низким молекулярным весом и относительной простотой молекулярной структуры делают аминокислоты одним из наиболее подходящих модельных объектов, являющихся типичными представителями природных биологически-активных веществ, структурными единицами ДНК и белков. Таким образом, изучение кристаллизационных свойств аминокислот может дать значительную информацию о взаимодействиях более крупных биомолекул.

Среди множества факторов, управляющих кристаллизацией биомолекул, - таких как температура, тип растворителя, пересыщение раствора и присутствие добавок – искусственный рельеф может играть очень важную роль, внося изменения в кинетику кристаллизации, морфологию кристаллов и полиморфизм, однако эти эффекты остаются малоизученными. Элементы микрорельефа существенно влияют на кристаллизацию аминокислот. Симметричный полосчатый рельеф выстраивает кристаллы аминокислот вдоль стенок канавок, тогда как асимметрический спиральный рельеф вызывает изменения в габитусе кристаллов.



Островковый (слева) и спиралевидный (справа) механизмы роста граней кристалла. Для реализации второго, более быстрого, механизма требуется наличие дефектов (винтовых дислокаций), которые, в частности, образуются при механической деформации кристалла, в том числе, и при встрече растущего кристалла с препятствием.



Различия в морфологии кристаллитов аминокислот, растущих на кремниевых подложках с симметричным (полосчатым, слева) и асимметричным (спиралевидным, хиральным, справа) рельефом поверхности. Только во втором случае образуется ростовая спираль.

Типичным для аминокислот является ростовой механизм «зародыш-над-зародышем» (островковый рост). В присутствии спирального рельефа механизм роста может изменяться и грани растут по механизму спирального роста, приводящего к более быстрому образованию кристаллов.

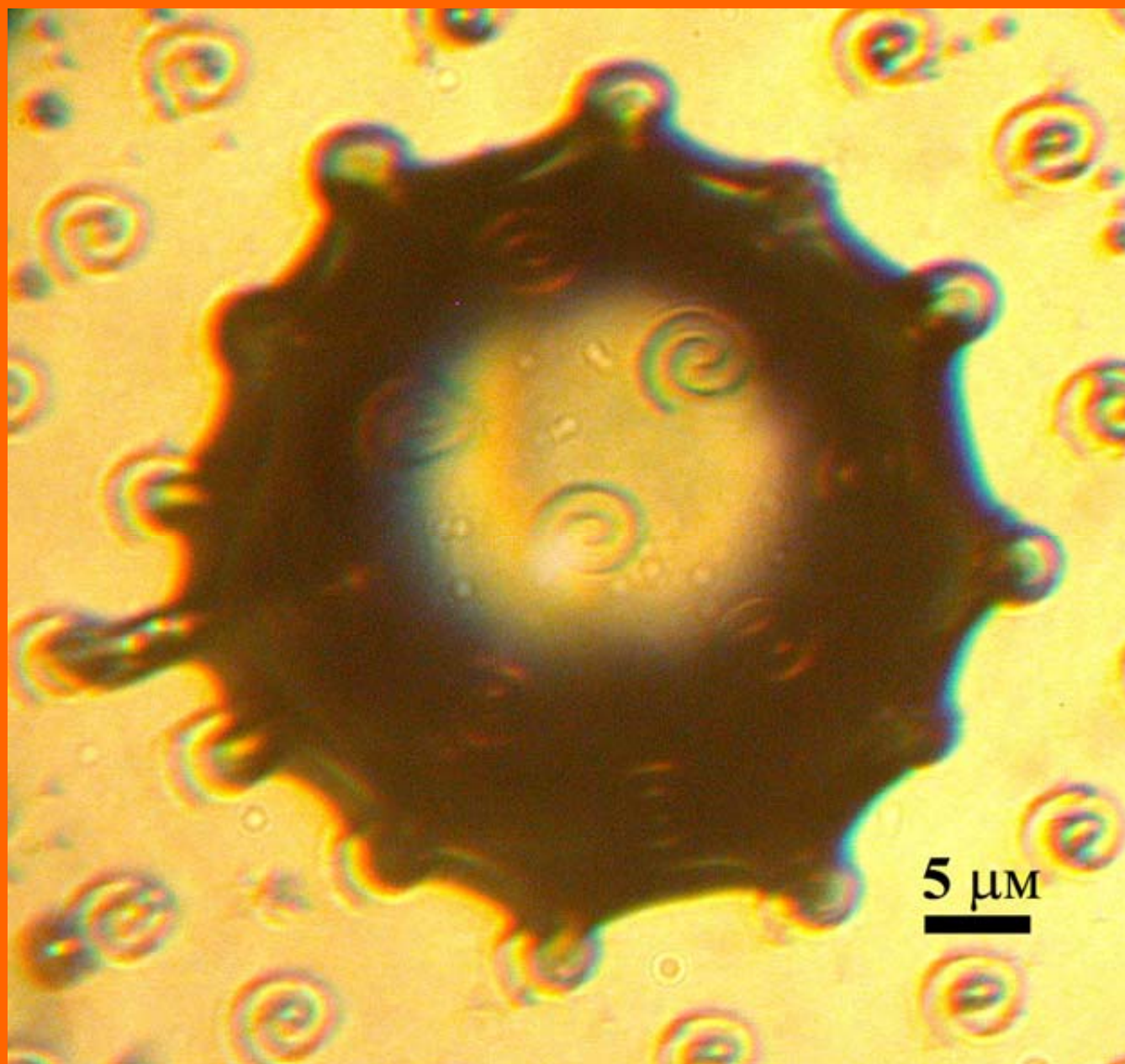
Понимание возможных механизмов формирования наблюдаемых форм роста может быть достигнуто с учетом специфических изменений, вызванных присутствием искусственного рельефа и его влияния на элементарные акты зародышеобразования, роста индивидуальных

кристаллов и взаимодействия кристаллитов, растущих в ансамбле, искусственно ограниченном в своем росте.

**д.х.н. Е.А.Гудилин,
асп. А.В.Григорьева,
группа функциональных материалов**

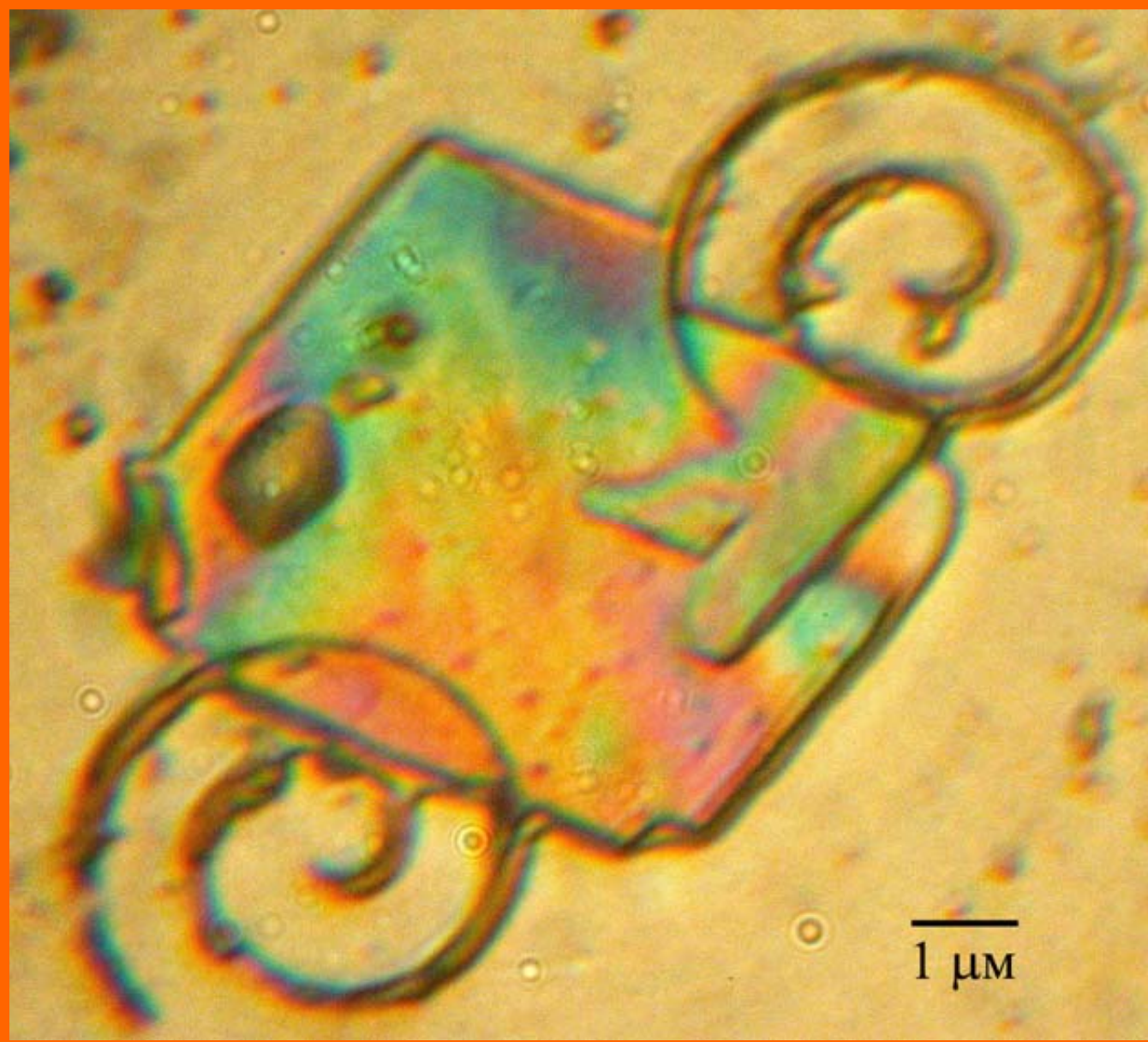
A.V.Grigoireva, E.A.Goodilin,
E.I.Givargizov, Y.D.Tretyakov, Crystallization
of aminoacids on substrates with superficial
chiral reliefs, Mend. Commun., n.4, 2004, pp.
150-153.

«Медуза». Капля водного раствора аминокислоты L-валина, обладающая анизотропной формой, после напыления «росы» на кремниевую подложку с хиральным (асимметричным) рельефом поверхности (размер поверхностных спиралей, полученных фотолитографией и создающих «жидкостные щупальца» «медузы», составляет 5 микрон в ширину и около 1 микрона в высоту). (*оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение»*). Наблюдение анизотропной смачиваемости поверхности при существовании поверхностного рельефа.



«Колыбель новорожденного кристалла». Взаимодействие растущего зародышевого кристалла аминокислоты L-валина с хиральным (несимметричным, спиралевидным) поверхностным рельефом (*оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение» в поляризованном свете*). Физический контакт кристалла с ветвями двух рельефных спиралей, составляющих часть поверхностного рельефа кремниевой пластинки-подложки, приводит к деформации «зажатого кристалла», возникновению механических

напряжений и, как следствие, к генерации нового ростового слоя, который виден справа на поверхности кристалла около точки его контакта со спиралью. Открыта возможность нового подхода по управлению процессами биокристаллизации – взаимодействие растущих кристаллитов с несимметричным поверхностным рельефом приводит к изменению режима (механизма) роста отдельных кристаллитов, скорости их роста и морфологии, что может позволить разделять оптические изомеры биологически активных веществ.

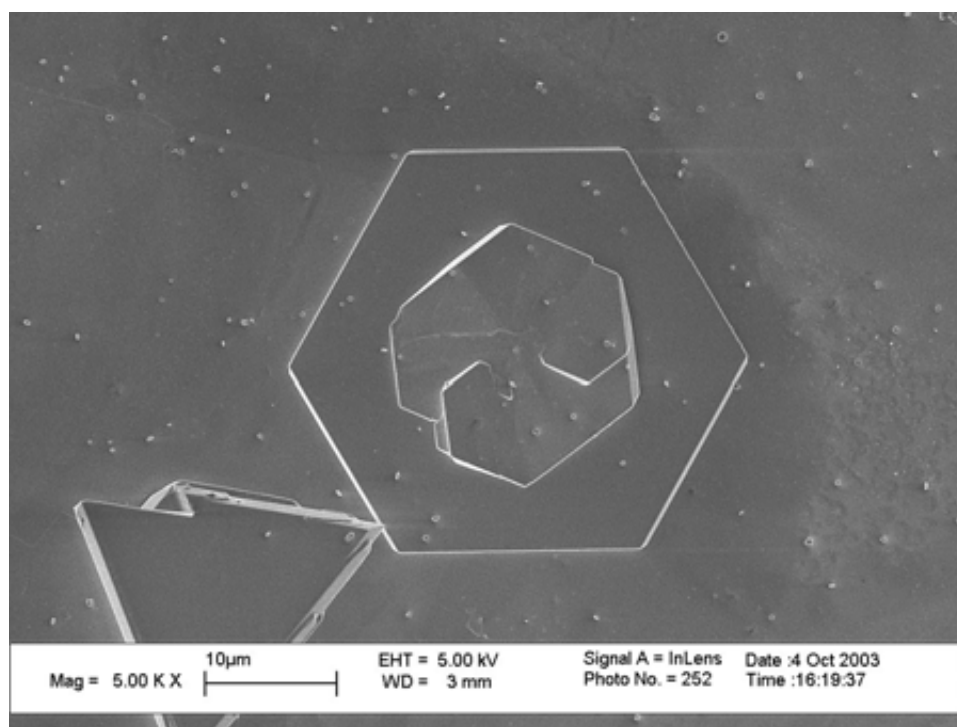
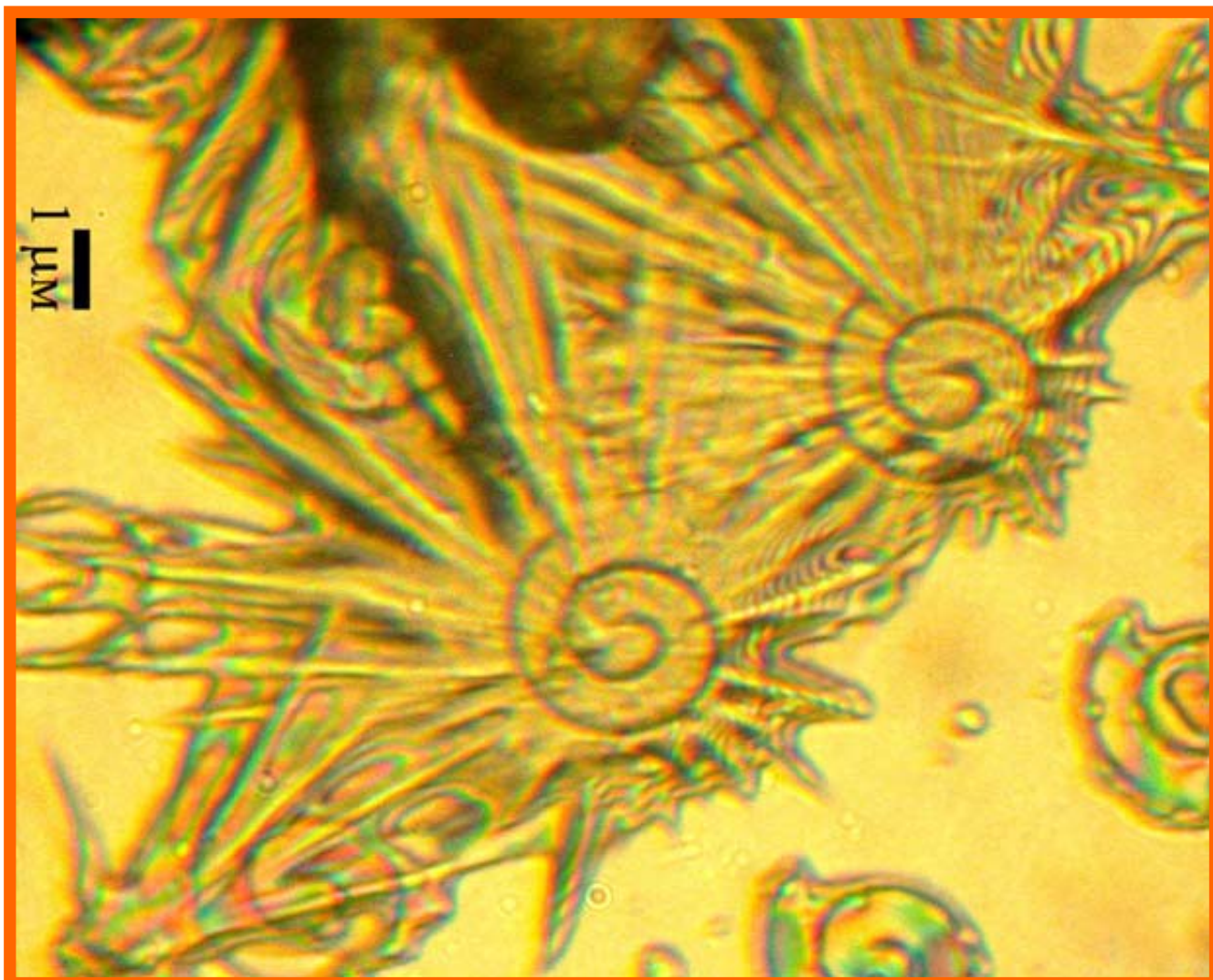


«Анизотропный микрореактор с «первичным бульоном». Анизотропное смачивание подложки с искусственным рельефом приводит к образованию капель раствора аминокислот («первичного бульона») анизотропной формы (*оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение»*). Подобные капли выступают в качестве своеобразного «микрореактора» с маточным раствором, в котором происходит кристаллизация органического вещества. Искусственно достигаемая асимметричность капли приводит к росту кристаллов аминокислот асимметричной формы (в данном случае на поверхности кристалла формируется ростовой слой, закрученный вправо), что может быть использовано на практике

для разделения «оптических антиподов» (изомеров). Радужные полосы при съемке возникают из-за интерференции света в тонком слое жидкости.



«Аминозвезды». Образование кристаллов аминокислоты L-лизина на элементах искусственного рельефа поверхности (спирали) при кристаллизации из искусственно осажденных капель «росы» (*оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение»*). Любой дефект идеально гладкой поверхности благоприятствует протеканию гетерогенного зародышеобразования из-за снижения энергетического барьера образования зародышевых кристаллов. Поверхностный рельеф представляет собой периодически расположенные рельефные спирали, наличие которых вызывает формирование первых кристаллов именно на элементах искусственного рельефа. Образование кристаллов происходит, тем не менее, при достаточно больших пересыщениях в системе из-за органической природы кристаллизующего вещества. В силу этого рост уже образовавшихся кристаллов происходит с большой скоростью и приводит к образованию неравновесных форм кристаллов, имеющих большое число граней («звезды»). Показана возможность контролируемой кристаллизации веществ органической или биологической природы непосредственно на элементах искусственного рельефа.



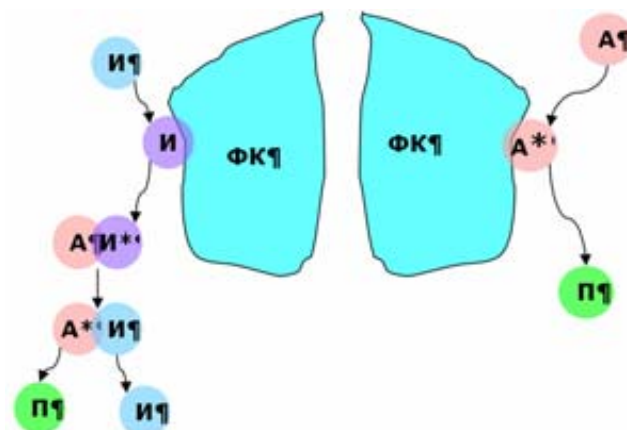
Изменение направлений ориентации эмбриокристаллов PbI_2 , формирующихся на поверхности первичных пластинчатых кристаллов иодида свинца в присутствии адсорбированных на поверхности D или L- изомеров аминокислот.

Убийцы грязи

Проблемы экологической безопасности в последнее время привлекают значительное внимание общества. В самом деле, если окружающая нас среда будет малопригодна для обитания, на обеспечение самых необходимых потребностей человека будут расходоваться огромные финансовые и производственные ресурсы. Так, если расходы на жизнеобеспечение каждого из нас будут сопоставимы с расходами на обеспечение современных космонавтов, жить на Земле будет экономически нецелесообразно. Поэтому даже скромная по масштабам экономия на охране окружающей среды при современном уровне производства в будущем может обернуться многомиллиардными расходами.

Самым необходимым ресурсом для человечества является вода. В самом деле, без воды не только производство, но и само существование человека просто невозможно. На протяжении последних 20 лет на Земле наблюдается недостаток пресной воды. В первую очередь это связано с увеличением численности населения, ведь помимо роста прямого потребления воды растет и потребность в товарах, а значит и их производство, а промышленные стоки, содержащие отходы, делают непригодными или опасными для употребления существенные объемы пресной воды. Большую опасность может представлять и биологическое загрязнение воды, способное вызвать масштабные эпидемии и гибель большого количества людей. Для очистки воды от загрязнений (в первую очередь органических) сейчас используются озонирование, хлорирование, электрохимическое окисление, окисление с помощью перманганата калия и перекиси водорода. Однако все эти методы достаточно дороги в эксплуатации, а некоторые из них (например, хлорирование) и вовсе небезопасны. Поэтому в последнее время значительное внимание ученых уделяется исследованию возможностей фотокаталитической очистки воды.

Фотокатализ – процесс окисления или восстановления органических соединений или неорганических ионов, который происходит при участии фотокатализатора под действием света. При этом окисление может происходить как прямо на поверхности фотокатализатора (рисунком справа – примесь А садится на поверхность катализатора, окисляется и превращается в безвредный продукт П), так и в растворе (в этом случае сначала на поверхности фотокатализатора окисляется промежуточное соединение – интермедиат (И) – например, гидроксид ион до гидроксид радикала, – который затем в растворе окисляет примесь А до безопасного продукта П – рисунок слева).



Принцип действия фотокатализатора

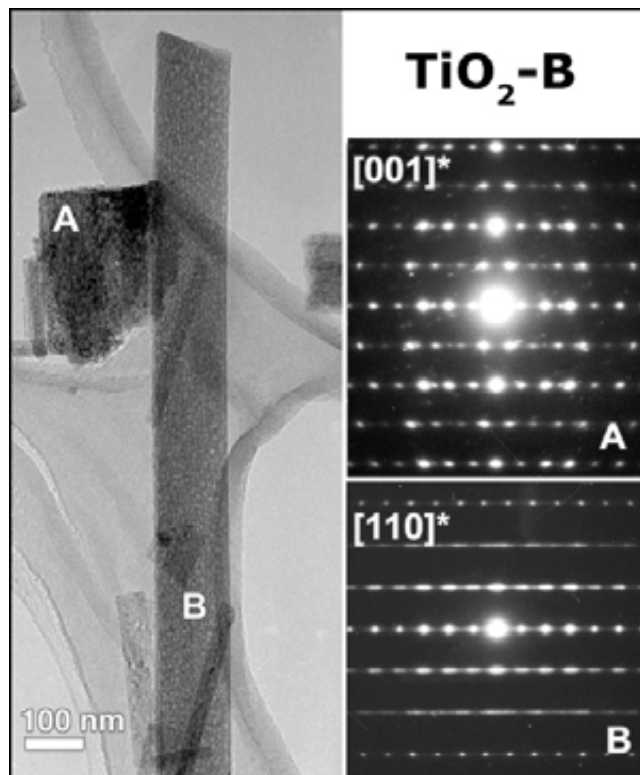
Фотокатализатором может быть только полупроводник с шириной запрещенной зоны, большей, чем энергия окисления или восстановления продукта или интермедиата. Окислительно-восстановительные реакции на его поверхности происходят при участии свободных носителей заряда – электронов и дырок, генерируемых при поглощении квантов света с энергией, превосходящей ширину запрещенной зоны. Наиболее известными фотокатализаторами являются TiO_2 и ZnO . Известно также, что фотокаталитическую активность могут проявлять SnO_2 , CeO_2 и другие соединения.

Вследствие того, что окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности материала, одним из основных требований, предъявляемых к фотокатализаторам, является наличие развитой поверхности. Таким образом, именно нанодисперсные полупроводниковые порошки представляют собой наиболее перспективные катализаторы фотохимического разложения органических примесей в воде. Так, один из наиболее известных в настоящее время фотокатализаторов, Degussa P25, получаемый пиролизом аэрозолей соединений титанила, является нанокристаллическим материалом с величиной удельной поверхности, равной 30-40 м²/г.

Другим существенным фактором, оказывающим влияние на фотокаталитическую активность полупроводниковых материалов, является степень их кристалличности. Известно, что наличие структурных дефектов способствует значительному снижению времени жизни свободных носителей заряда и, как следствие, фотоактивности. Наличие высокой удельной поверхности и хорошей кристалличности материала являются до некоторой степени противоречащими друг другу требованиями, таким образом, проблема синтеза материалов,

удовлетворяющих всем перечисленным условиям, весьма актуальна.

Для возможности практического использования фотокатализаторы должны не только быстро разлагать органические примеси, но и сами не загрязнять окружающую среду. Наночастицы размером 10-20 нм имеют огромную удельную поверхность, но с водой образуют устойчивую суспензию, и извлечь их из воды очень сложно даже с использованием центрифугирования.



Наностержни TiO₂, полученные гидротермальным методом

В настоящее время наиболее широкое применение диоксид титана (нанопорошки и аэрогели) находит в качестве фотокатализаторов в таких областях, как очистка сточных вод; дезинфекция (операционные комнаты); самоочищающиеся покрытия (машинные ветровые стекла); защитные покрытия для мрамора и др. Нанокристаллические 1D-наноструктуры TiO₂ являются перспективными материалами для создания наноразмерных электронных, оптических и механических устройств с такими областями применения, как создание газовых сенсоров, прозрачных магнитных покрытий, литий - ионных батарей, электрохромных приборов и др.

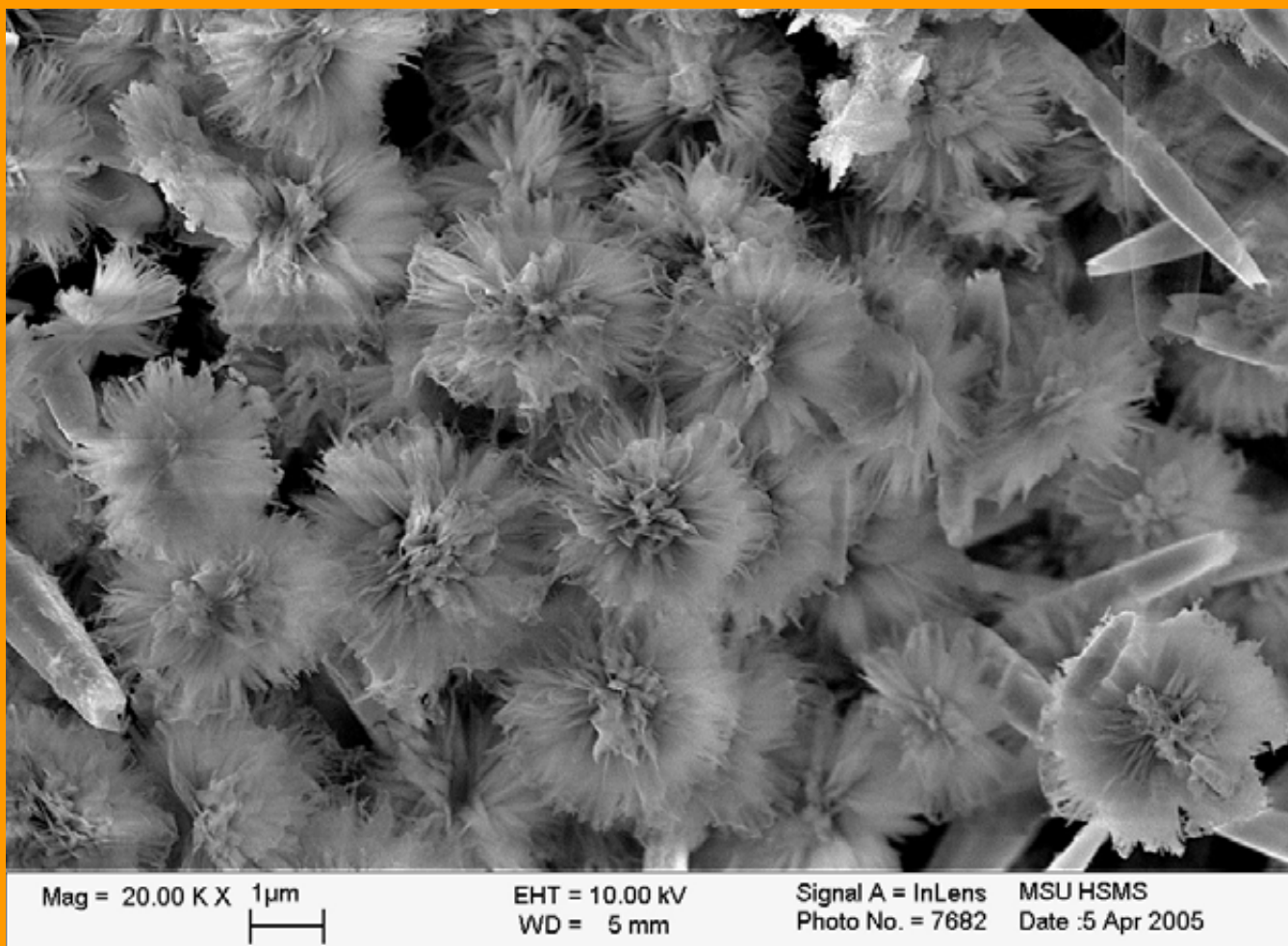
д.х.н. Б.Р.Чурагулов,
группа гидротермального синтеза
к.х.н. А.Н.Баранов,
ст. О.А.Ляпина

Yu.V.Kolen'ko, A.V.Garshev, B.R.Churagulov. Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. // J.Photochem.Photobiol. A: Chemistry. 2005. V. 172. P. 19-26.

Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Oleg I. Lebedev, Bulat R. Churagulov, Kirill A. Kovnir, Structural, Electronic, and Photocatalytic Properties of Nanosized Mesoporous Zn_{1-x}Ti_xO_{2-x} Solid Solution Prepared by Supercritical Drying. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20303-20309.

Yury V. Kolen'ko, Kirill A. Kovnir, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Oleg I. Lebedev, Bulat R. Churagulov, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4030-4038.

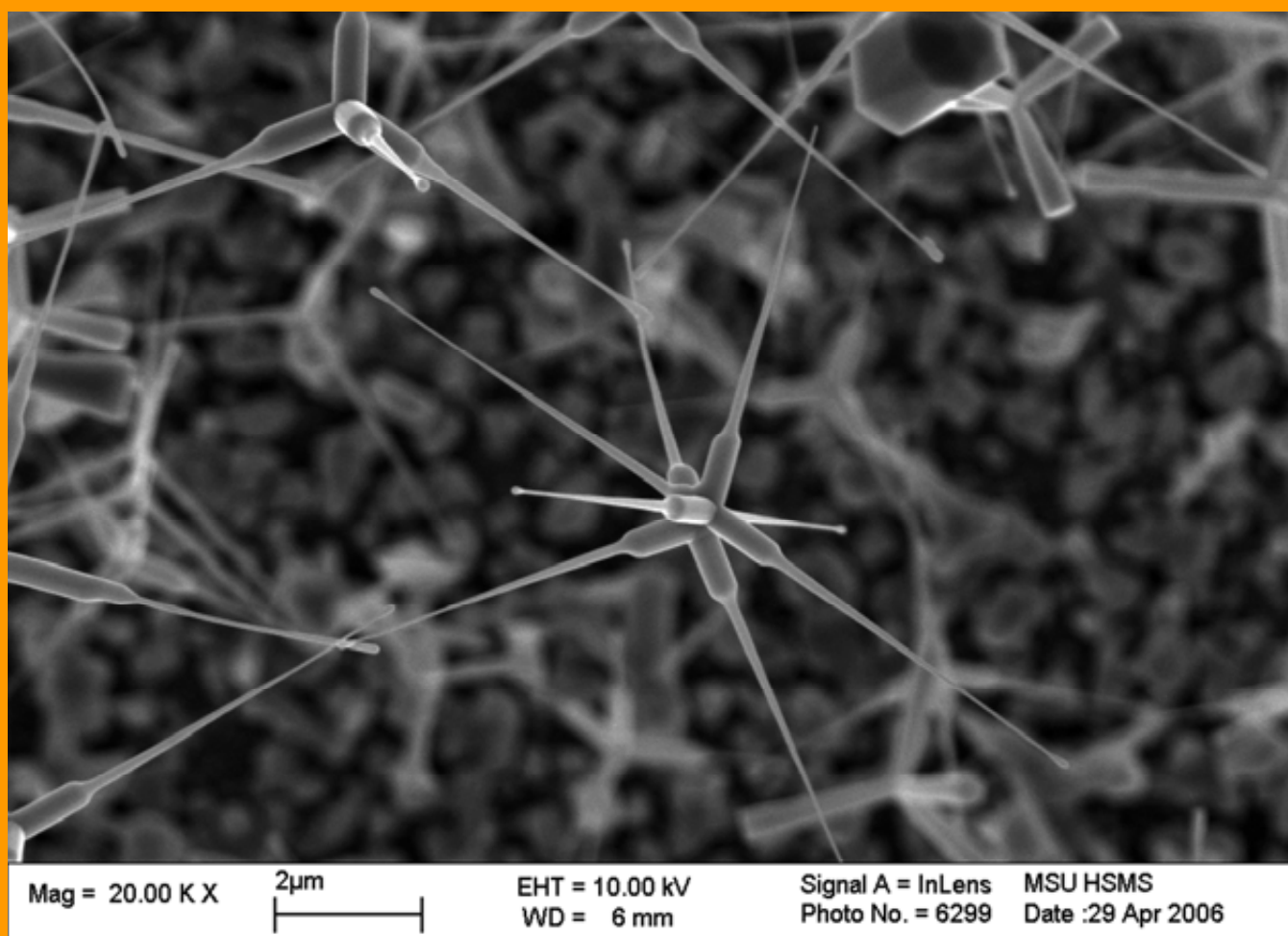
«Наноодуванчики». Наноструктурированные кристаллиты оксида цинка, полученные гидротермальным методом. (сканирующая электронная микроскопия).



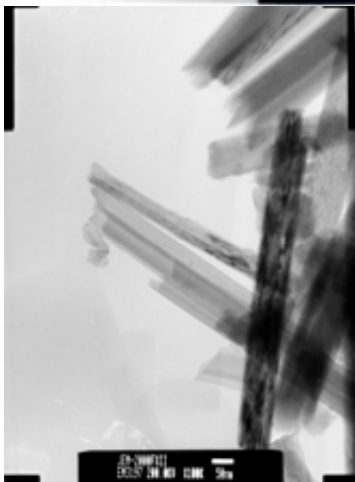
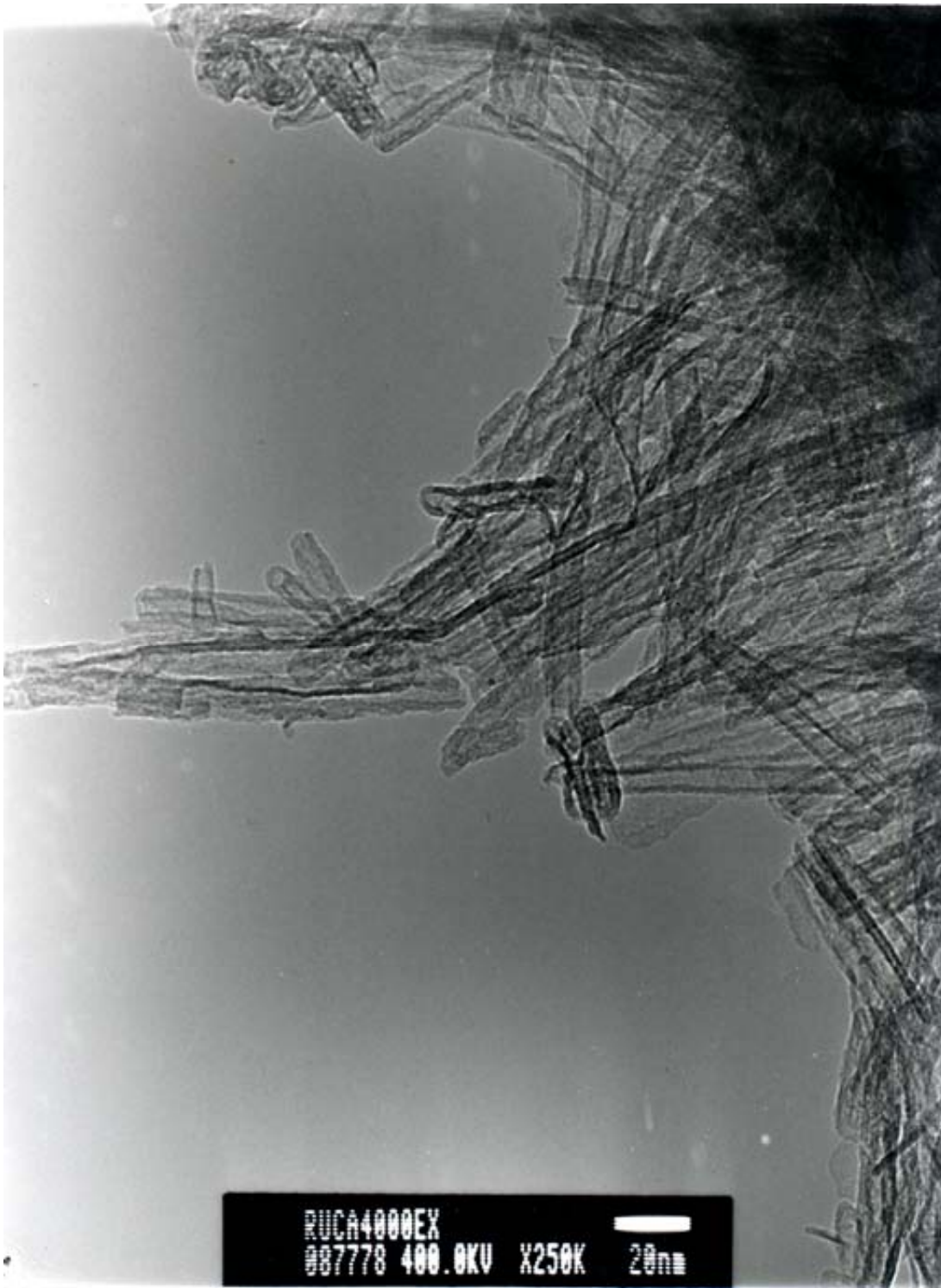
Эти «наноодуванчики» меньше своих природных собратьев в 50000 раз, и не растут в поле, а синтезируются гидротермальным методом из нитрата цинка и гексаметилентетраамина. Да и состоят они не из углерода, водорода, кислорода и азота, как обычные растения, а из оксида цинка. Толщина волосков этих «одуванчиков» составляет около 10-20 нанометров, поэтому материал, состоящий из них, имеет высокую удельную поверхность ($>50 \text{ м}^2/\text{г}$). Именно поэтому, несмотря на наличие большого количества дефектов структуры, и, следовательно, малое время жизни свободных носителей заряда, материал, состоящий из таких частиц обладает высокой фотокаталитической активностью. Таким образом, низкая степень кристалличности компенсируется очень высокой величиной удельной поверхности.

В обычной трубчатой печи при температурах 600-800°C в токе аргона и кислорода по реакции: $\text{Zn} + \text{O}_2 = \text{ZnO}$ может наблюдаться рост из газовой фазы других интересных наноструктурированных частиц ZnO – так называемых нанотетраподов.

«Нанотетраподы». Наноструктурированные кристаллиты оксида цинка, полученные при росте из газовой фазы. (сканирующая электронная микроскопия).



Нанотетраподы рассматриваются как перспективные материалы в многоканальных оптоэлектронных устройствах, в качестве щупов высокого разрешения. Они обладают исключительно высокими значениями полевой эмиссии и демонстрируют аномально высокую эмиссию в зеленой области спектра.



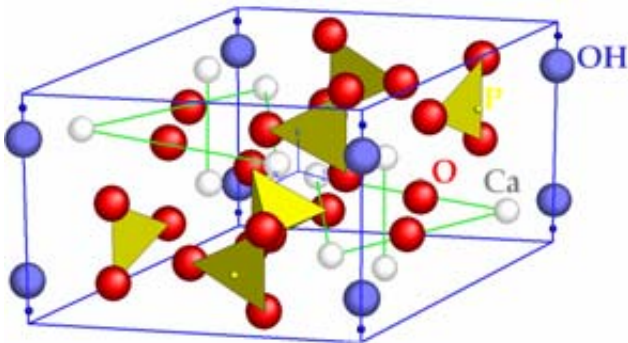
Микрофотографии (ПЭМВР) 1D –
наноструктур на основе TiO_2 :
нанотрубки и наностержни $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Делаем киборга

Основная черта нового тысячелетия – возрастающий интерес к увеличению качества и продолжительности человеческой жизни. Достижение подобной цели предполагает, в частности, создание материалов для искусственных органов и тканей.



Иерархические уровни организации костной ткани



Кристаллическая структура гидроксилапатита

Наиболее масштабное производство связано с получением материалов для ортопедии. Костная ткань является композитом на основе нанокристаллического фосфата кальция и белка коллагена. Поэтому керамика и цементы на основе фосфатов кальция находят все большее применение в медицине в качестве материалов – имплантатов кости. Важнейшими параметрами биоматериалов являются состав, микроморфологические особенности

порошковых прекурсоров, микроструктура керамики и цементов.

Синтез ГАП проводился по схеме: $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \downarrow + 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Было показано наследование керамикой агрегатной структуры порошкового прекурсора, исследованы кинетика и механизм роста зерен в керамике на основе гидроксилапатита (ГАП). Замещение малой части фосфатных групп (до 4 масс.%) гидроксилапатита на силикатные приводит к изменению морфологии полученных кристаллов, при получении керамики роль кремния сводится к подавлению роста зерен на ранних стадиях спекания.

Методом осаждения из водных растворов с использованием различных кальциевых солей (хлорида, нитрата, ацетата) были синтезированы порошки гидроксилапатита с различной микроморфологией (иглы, пластинки, равноосные частицы). Различия в размерах и форме кристаллов связаны с различной способностью анионов к адсорбции на поверхности или к анионному замещению в структуре ГАП.

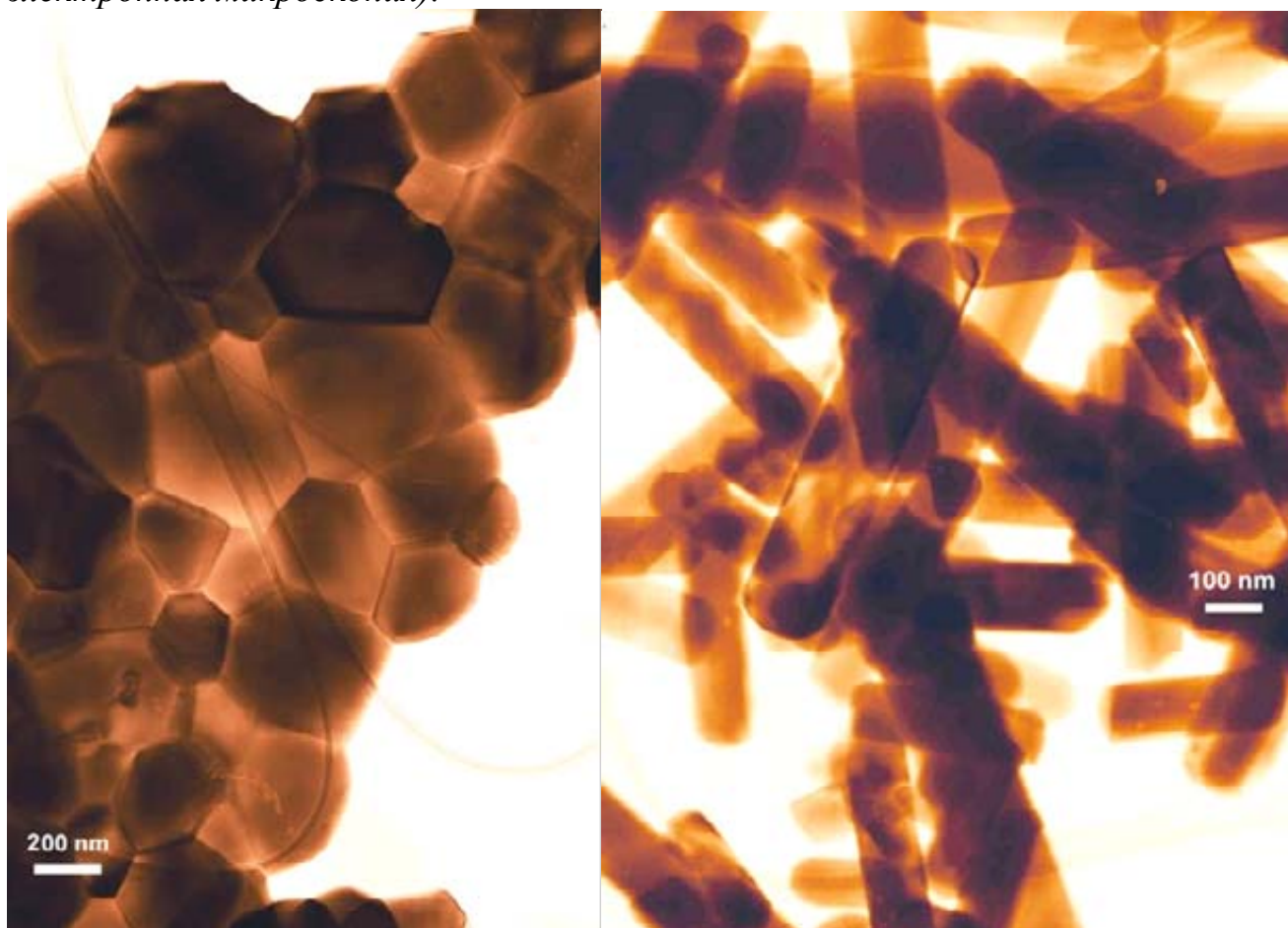


Образец биоцемента после механических испытаний

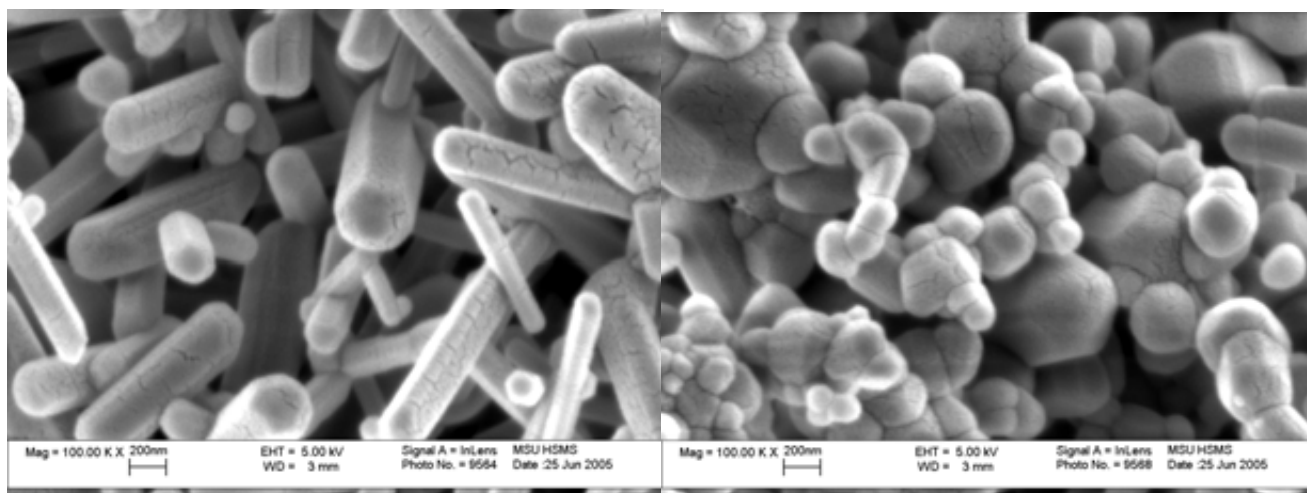
Синтез исходного порошка для получения цемента проводили по схеме: $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ (1100-1300 °C), реакция цементирования заключалась во взаимодействии: $3\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$. Предварительное прессование цементной пасты (200 МПа 1 мин) позволило увеличить прочность цементов на сжатие в 5 раз до 120 МПа.

к.х.н. А.Г.Вересов,
к.х.н. В.И.Путляев,
группа биокерамических материалов

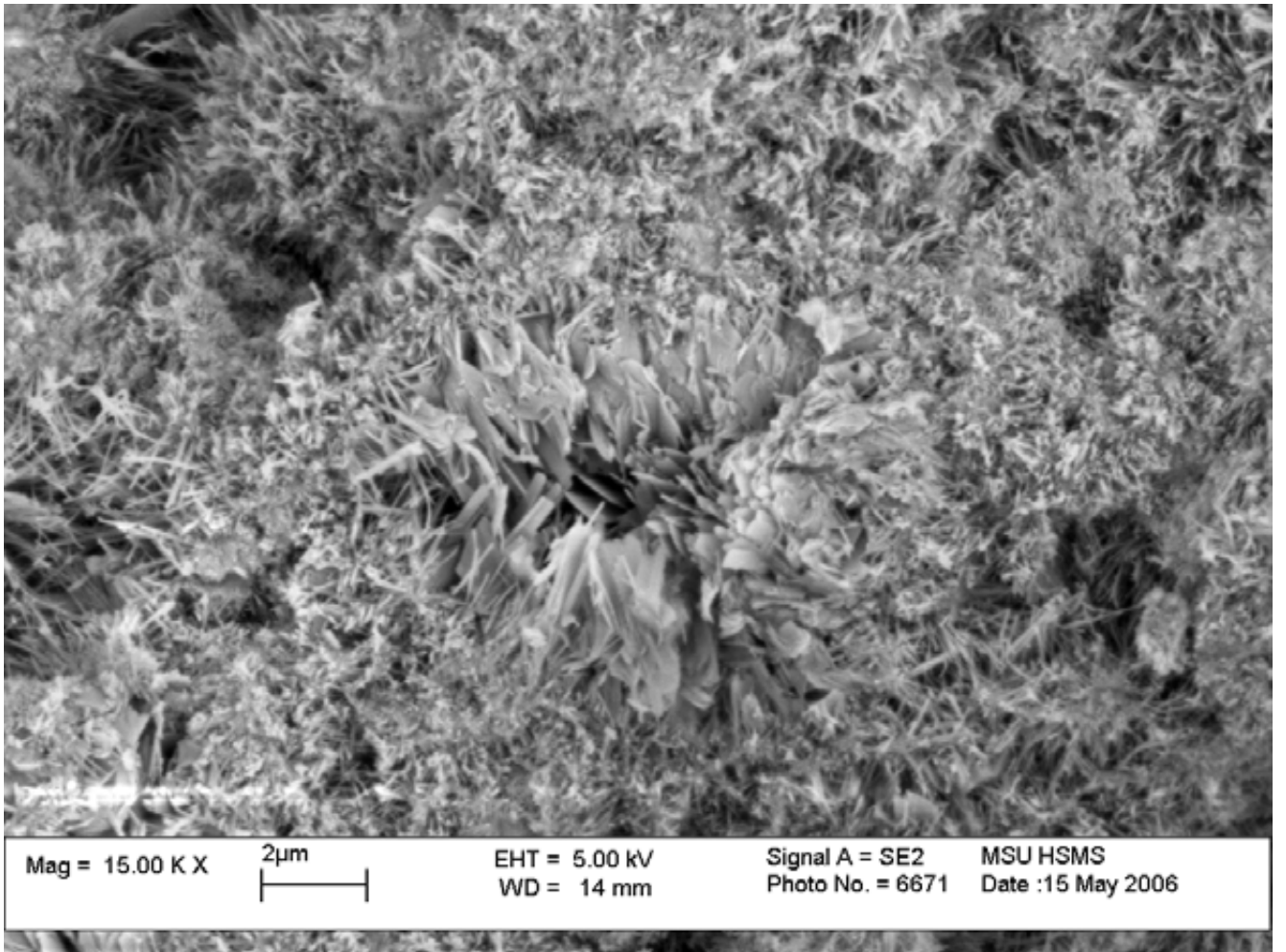
«Кирпичики скелета». Внешний вид кристаллитов гидроксилапатита, используемых для получения биокерамики и имплантантов. (просвечивающая электронная микроскопия).



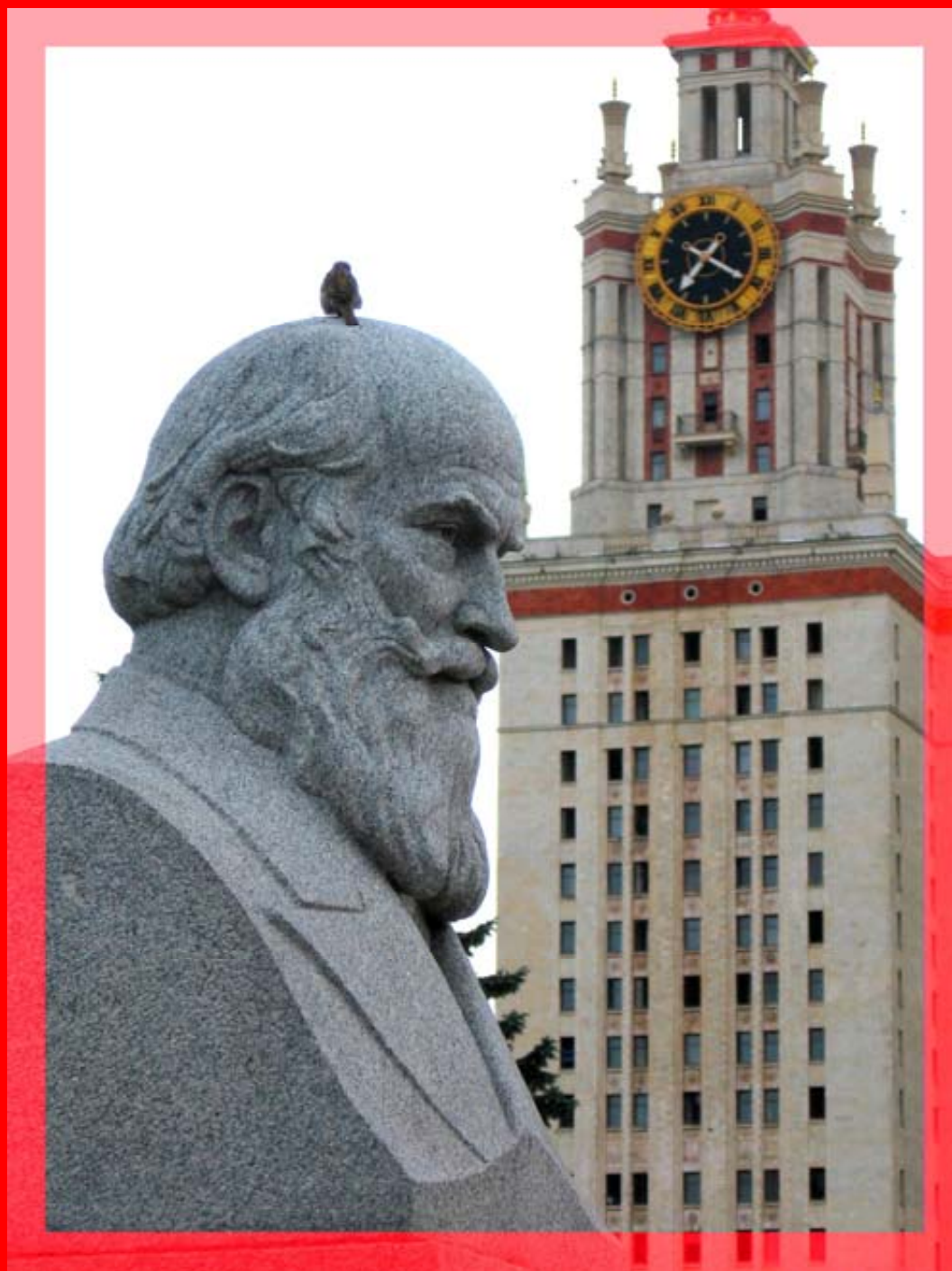
Микрофотографии незамещенных и кремниймодифицированных порошков ГАП



Морфология порошков ГАП, полученных из разных солей: нитрата (слева) и хлорида (справа) кальция после отжига при 700 °С



Микроструктура образца биоцемента после механических испытаний.



119992, Москва, Ленинские горы, ФНМ МГУ
fmg.inorg.chem.msu.ru, www.hsms.msu.ru
тел. (495)-939-47-29 факс (495)-939-09-98
goodilin@inorg.chem.msu.ru

**Издание осуществлено при поддержке
национальной программы «Образование»
и Российской Академии Наук**