

О микроскопии на страницах “Нанометра”

В июне 2008 года Уральский государственный университет им. А.М.Горького посетил академик Ю.Д.Третьяков (см. дружеское фото с учеными, преподавателями химического факультета на фоне двери деканата: доценты Гусева А.Ф. и Гаврилова Л.Я.). Нас, ученых Екатеринбурга, связывают с Юрием Дмитриевичем давние и прочные связи, мы постоянно обмениваемся информацией (надеемся – взаимно обогащающей). По крайней мере, трое из преподавателей химического факультета УрГУ побывали на ФНМ МГУ в рамках повышения квалификации (стажировки). Первые экземпляры наших книг, посвященных фундаментальным аспектам, физико-химическим проблемам получения новых материалов, вопросам химии твердого тела и нанотехнологий мы всегда отправляем на Факультет наук о материалах. Нас очень интересует непредвзятое мнение московских коллег о наших достижениях. Ю.Д.Третьяков посетил центры коллективного пользования УрГУ, где ознакомился с результатами исследований на новейшем оборудовании, полученном химиками и физиками в рамках реализации проекта по инновационным университетам. Академику были продемонстрированы новые возможности университета в области создания и исследования наноматериалов. Когда мы беседовали с Юрием Дмитриевичем в нашей лаборатории, где успешно функционируют современные микроскопы, речь зашла о том, что оптическая микроскопия далеко не исчерпала себя как метод изучения новых материалов. Расширение функциональных возможностей микроскопов дает и ряд дополнительных возможностей, позволяет выявить новые подробности строения изучаемых объектов, особенности фазовых превращений и собственно морфологии фаз в них, а также многие другие детали. В конце концов, многие феномены, выявляемые микроскопически, являются следствием организации вещества на наноуровне. Кроме того, Ю.Д.Третьяков одобрил также наше стремление сделать получаемые научные микрофотографии максимально зрелищными и с эстетической точки зрения. Это важный момент в плане популяризации новых идей в студенческой среде, привлечения молодых исследователей, а также и на внешней арене, где мы можем донести часть своих знаний до широких кругов людей, не связанных напрямую с наукой. В ходе визита Юрием Дмитриевичем было высказано любезное предложение, представить полученные нами материалы микроскопических исследований на страницах “Нанометра”, как иллюстрацию вышесказанного. Пользуясь таким предложением, мы выбрали несколько интересных с научной точки и просто красивых сюжетов, и выносим их на обозрение посетителей сайта. Работы представлены также на фотовыставке “Мир в новом свете”, открывшейся на нашем химическом факультете. Открытие выставки было освещено на сайте УрГУ и телевидением Екатеринбурга.



Выставка научной фотографии:

Мир В Новом Свете



В ходе выставки использовались работы
А. А. Остроушко, О. В. Руских, М. О. Тонкушиной, В. Я. Шура,
З. А. Михайловской и К. В. Грегоржевского.
Творческий коллектив выражает особую благодарность
профкому химического факультета
в лице его председателя - Якимова Егора Викторовича
и Деканату Химического факультета
за оказанную поддержку в организации.

“Ищите ближе - так сказано самими Мудрыми”.

Николай Константинович Рерих. Гималаи. 1932 г.
Руководствуясь этим девизом и создавались наши фотоработы.
Создавались, чтобы показать: **в Жизни всегда есть место Красоте.**
Это не пустые слова. Убедитесь сами.



Знак “Знамя Мира”. Н. К. Рерих.

В течение длительного времени мы занимаемся изучением полимерно-солевых композиций, включающих водорастворимые неионогенные полимеры (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и пр.). Солевые компоненты – это термически разлагающиеся соединения лантана, редкоземельных, щелочноземельных элементов, d-переходных металлов, а также молибдаты, вольфраматы, ванадаты аммония. Такие композиции служат в качестве прекурсоров для синтеза сложнооксидных материалов с наноразмерными частицами в виде порошков, керамики, покрытий. Составы получаемых пиролизическим методом сложных оксидов и области их применения весьма разнообразны. Это ферритовые материалы, в т.ч. для высокоэрцитивных постоянных магнитов, перовскиты и допированные оксиды церия для изготовления топливных элементов, универсальных катализаторов защиты окружающей среды [1-3] с бимодальной пористой структурой (рис. 1), катализаторы окисления сажи на основе ванадата лантана, купратные высокотемпературные сверхпроводящие материалы и т.д. Полимерно-солевые композиции в виде растворов, гелей, пленок представляют и самостоятельный интерес как полифункциональные материалы. В композициях, включающих соединения молибдена, вольфрама, ванадия, обнаружены новые необычные явления [4]. К таковым относятся комплексообразование с возникновением наведенной жесткости полимерных цепей (рис. 2), возможность протекания обратимых колебательных фотохимических реакций частичного восстановления ионов d-металла, процесс термохимического генерирования зарядов в пленках, иммобилизация кислородсодержащих ионов в полимерной матрице и др. С использованием указанных композиций уже созданы циклически используемые управляемые катализаторы процессов тонкого органического синтеза, протекающего в мягких условиях.

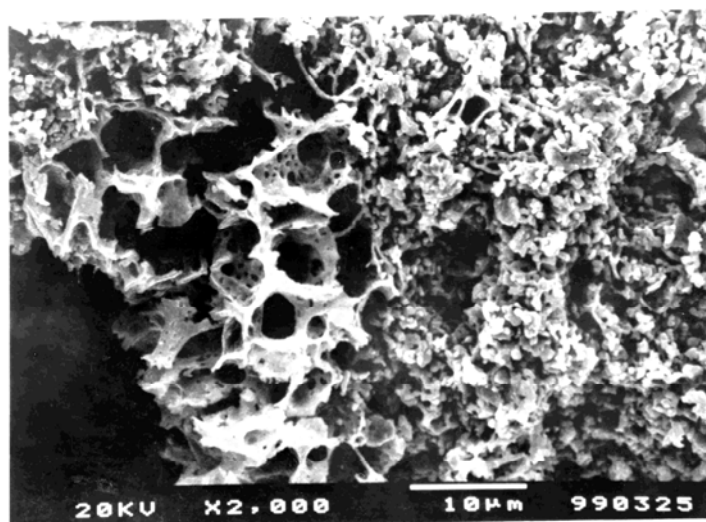


Рис. 1. Электронная микрофотография катализатора.

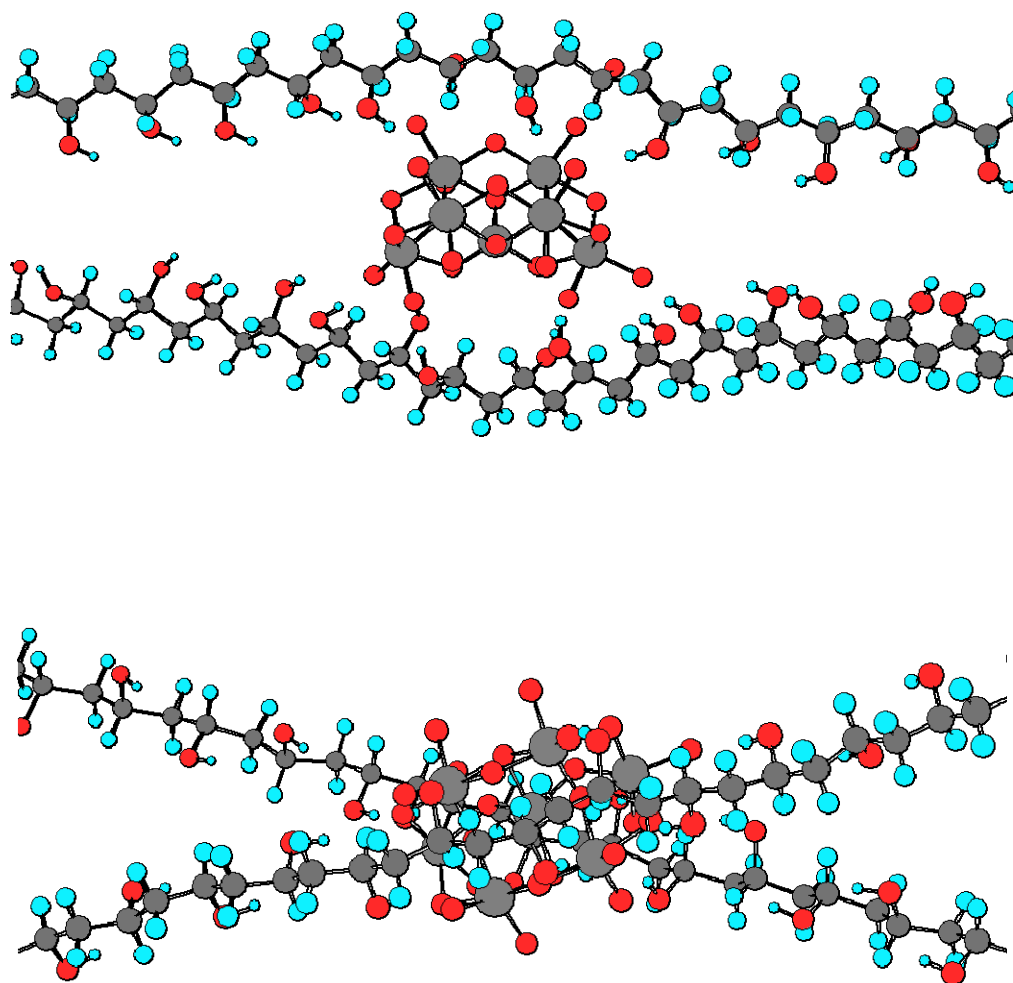


Рис. 2. Один из возможных вариантов строения комплекса поливинилового спирта (цепочки) с гептамолибдатом аммония (в середине). Изображение приведено в двух проекциях.

В результате осуществления инновационной деятельности к настоящему времени нами получены положительные решения по заявкам на патенты РФ на ионоселективные электроды на основе полимерно-солевых мембран для определения концентрации молибдена, вольфрама, ванадия в растворах, установку для получения сложных оксидов, топливный элемент, для изготовления которого используются сложные оксиды.

Для изучения полимерно-солевых композиций, конечно же, используется целый комплекс физико-химических методов. Одним из важнейших инструментов исследования полимерно-солевых систем является оптическая микроскопия, которая позволяет воочию увидеть ряд уникальных явлений, связанных с формированием композиций, поведением солевых кристаллов в них. А их поведение в полимерной среде действительно своеобразно.

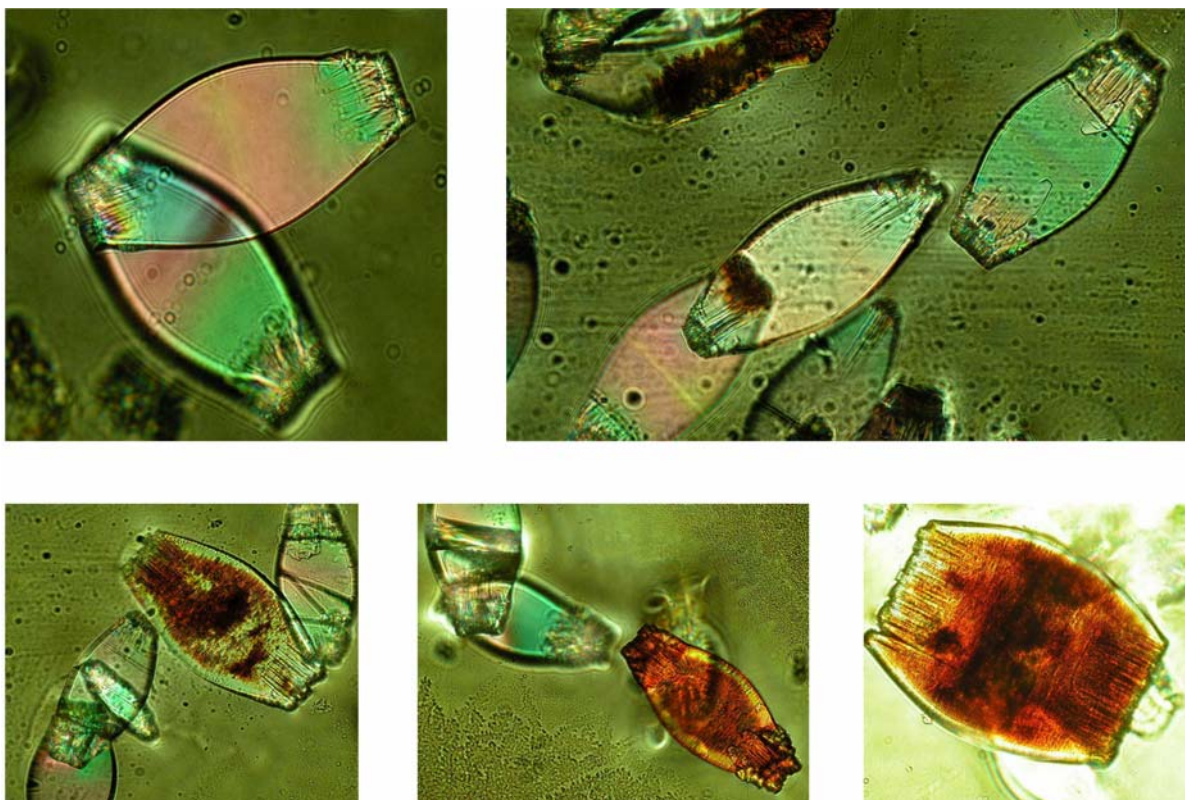


Рис. 3. Оптический микроскоп Olympus BX51. Проходящий поляризованный свет. Размер поля изображения 230 X 300 мкм. На фотографиях видно, что кристаллы ванадата аммония в пленке поливинилового спирта имеют достаточно сложное иерархическое строение с малыми кристаллами внутри больших, кроме того, внутри за счет фотохимических превращений них могут появляться зародыши новой фазы с частично восстановленным ванадием. Благодаря специфическим условиям возникают кристаллы нетипичной формы, которые изображены на фотографиях.

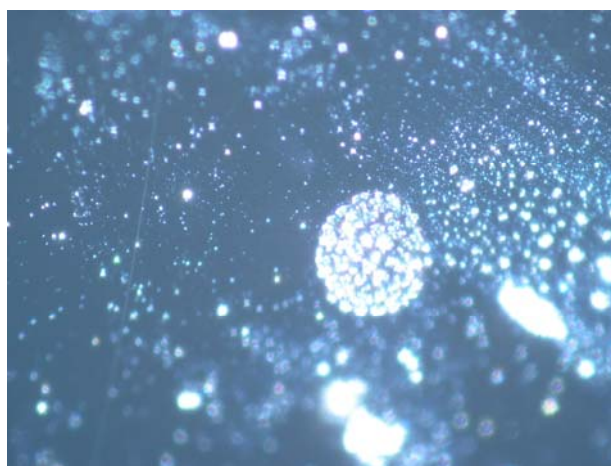


Рис. 4. Зарождение кристаллов гептамолибдата аммония в пленке поливинилового спирта. Оптический микроскоп Olympus BX51. Фотография в отраженном свете (темное поле). Размер поля изображения 460 X 600 мкм.

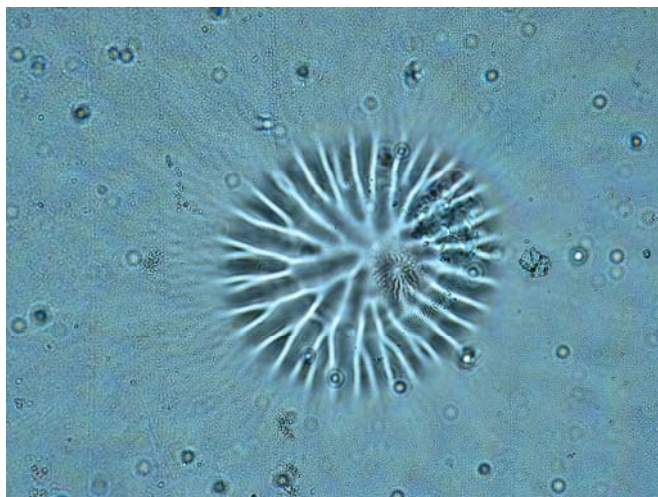


Рис. 5. Возникновение кристаллов нитрата меди в пленке поливинилового спирта. Оптический микроскоп Olympus VX51. Проходящий поляризованный свет. Размер поля изображения 230 X 300 мкм. На фотографии видно, что появление кристаллов может протекать по сложному фрактальному механизму и сопровождаться возникновением механических напряжений.

ИЗ МАТЕРИАЛОВ ФОТОВЫСТАВКИ

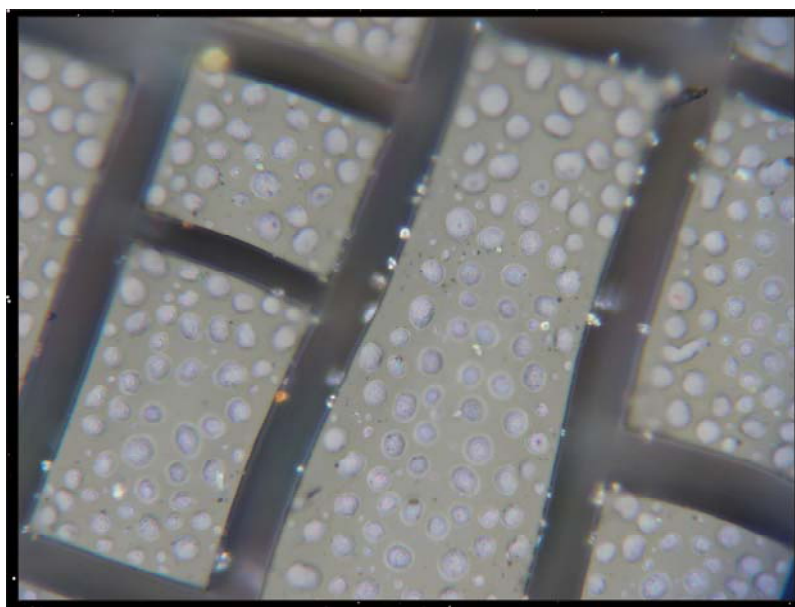


Рис. 6. Композиция поливинилпирролидона с нанокластерным полиоксометаллатом Mo132 со структурой букибола.

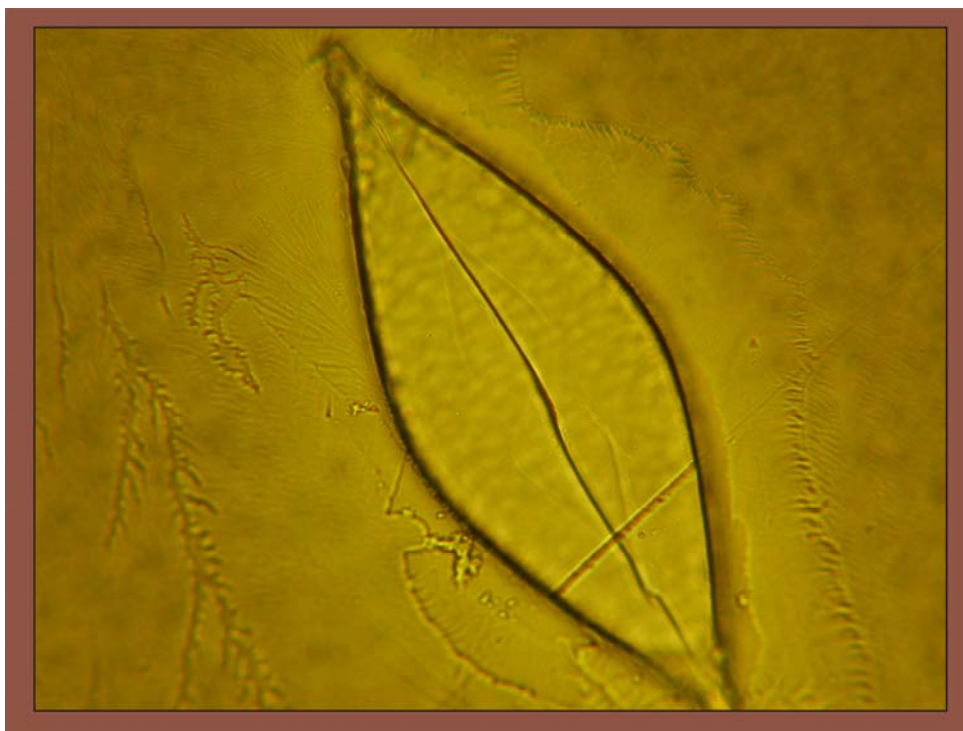


Рис. 7. Кристалл ванадата аммония в полимерной пленке.

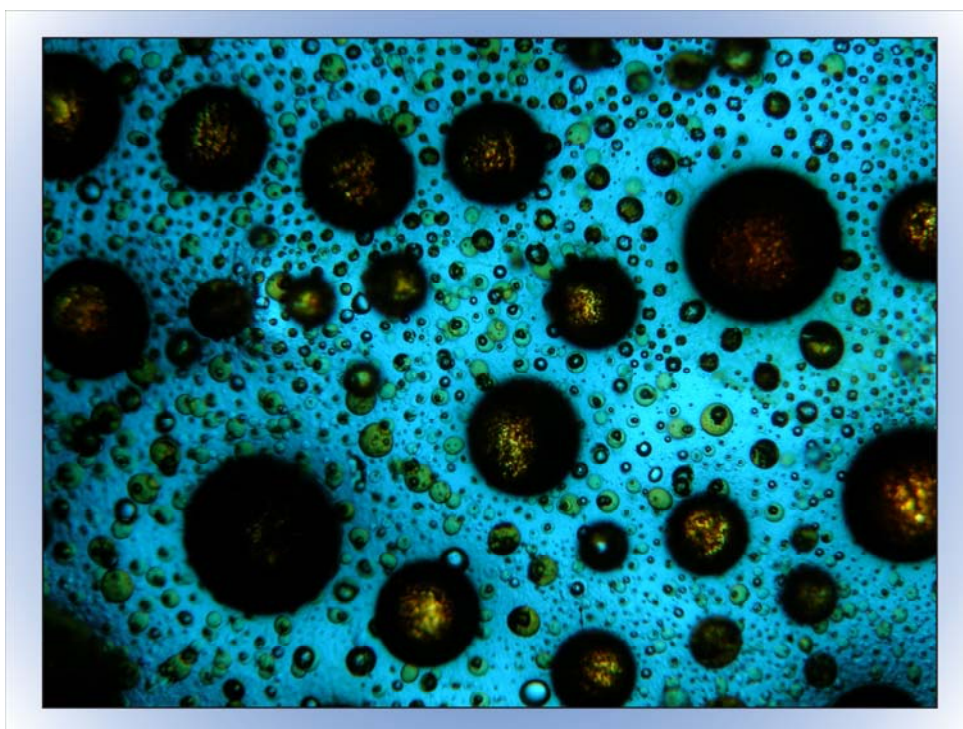


Рис. 8. Полимерно-солевой прекурсор для синтеза ванадата лантана-цезия.

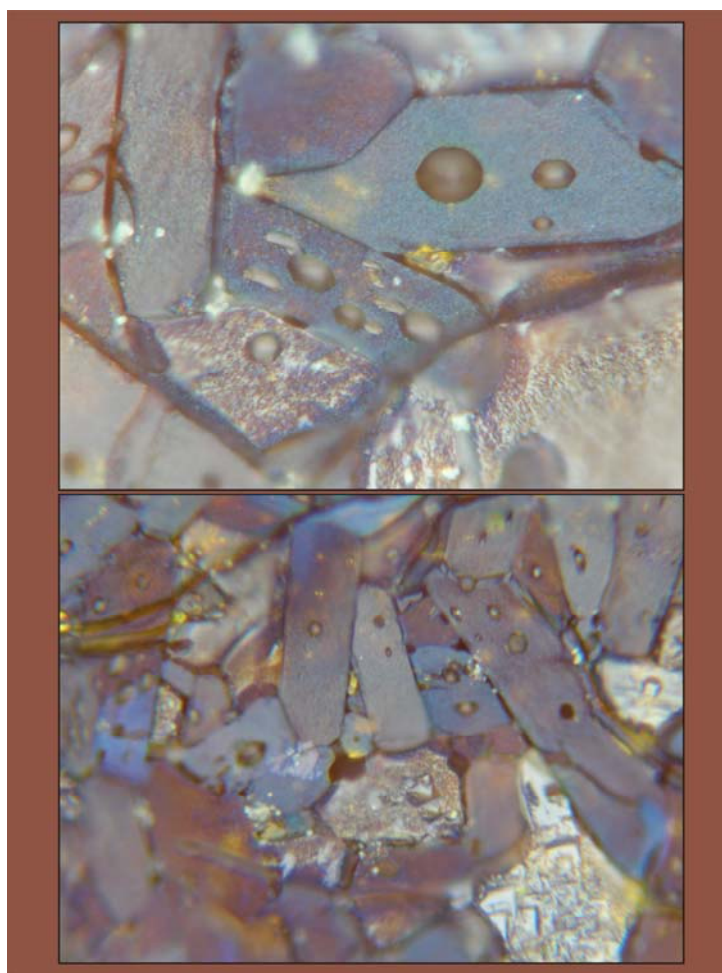


Рис. 9. Сложнооксидная керамика семейства BIMEVOX, содержащая германий.

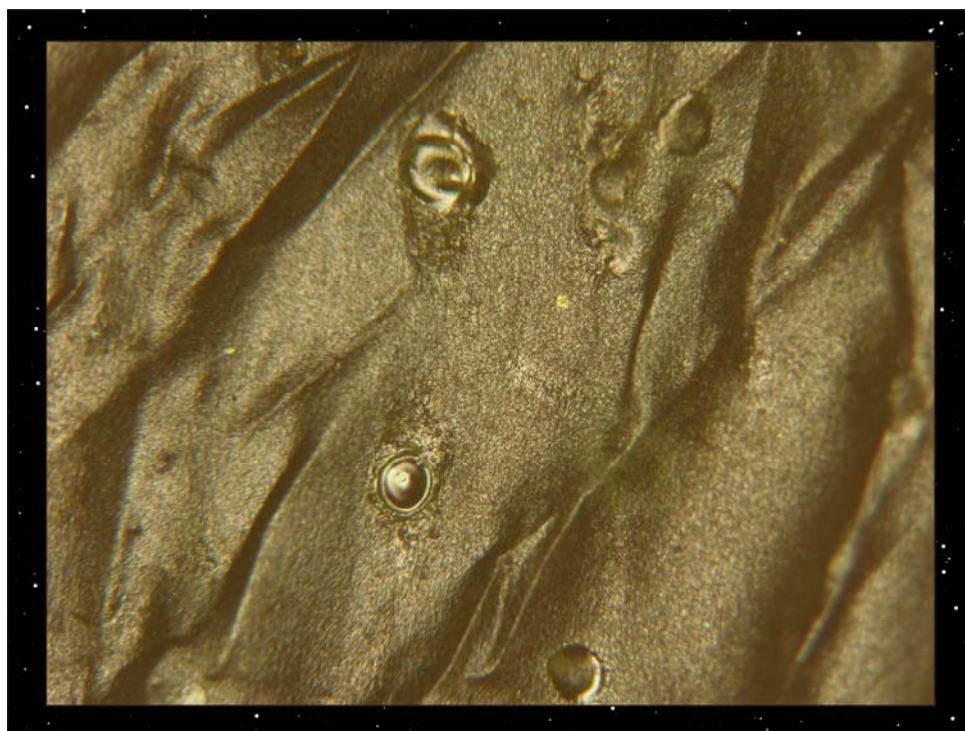


Рис. 10. Полимерно-солевой прекурсор для синтеза ванадата лантана-цезия.

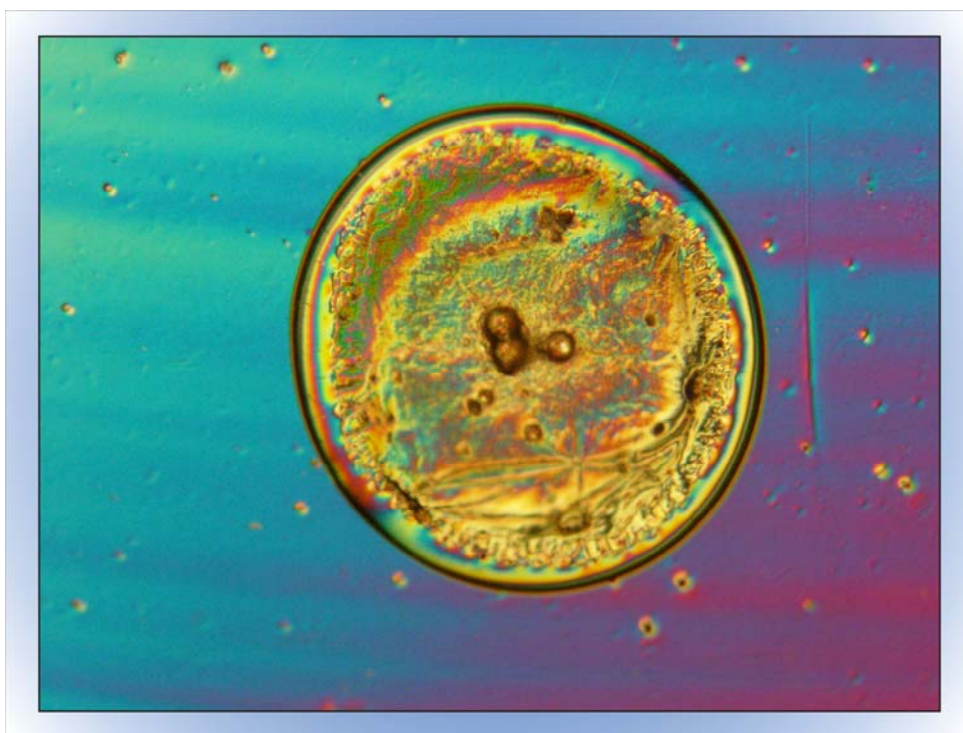


Рис. 11. Кристаллизационные явления в композиции поливинилового спирта с нанокластерным полиоксометаллатом Mo132 со структурой букибола.

Продолжение. Надо отметить, конечно же, что исследование полимерно-солевых композиций и при помощи сканирующей зондовой микроскопии (рис. 12) не менее информативно. В композиции видны наноразмерные участки с большей степенью кристалличности полимера (более светлые).

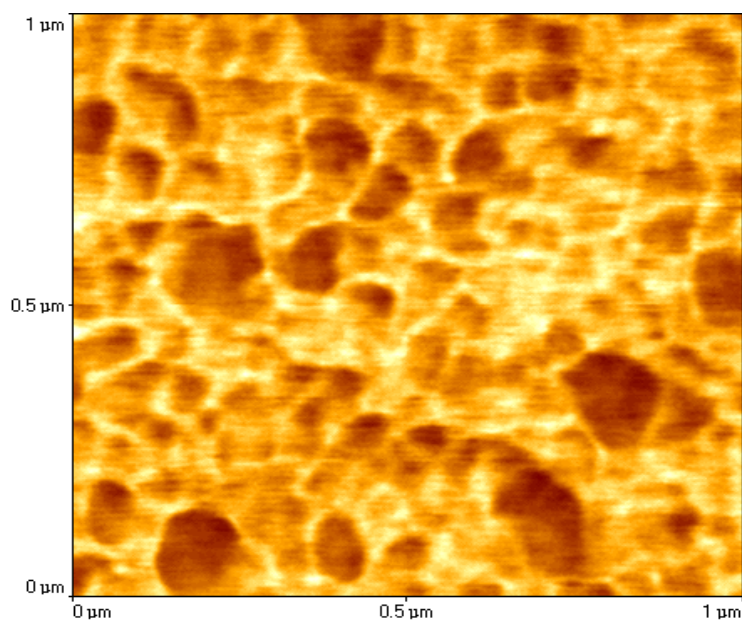


Рис. 12. СЗМ изображение композиции поливинилового спирта с нанокластерным полиоксометаллатом Mo132 со структурой букибола в режиме измерения микротвердости.

Одним из направлений нашей научной деятельности в настоящее время является изучение более сложных нанокластерных полиоксометаллатов молибдена. Такие соединения стали известны около 10 лет назад, в первую очередь благодаря трудам немецких ученых (школа проф. А.Мюллера, университет г.Билефельд). Полиоксометаллаты образуют многозарядные анионы размером 2 и более нм шарообразной, торообразной формы или в виде мяча для регби [5]. Молибден, например в букиболах может находиться в составе полианионов в степени окисления 5 и 6, образуя кислородные координационные полиэдры, соединяющиеся в сложные каркасные структуры, имеющие внутренние полости и окна. Возможно замещение молибдена другими ионами, например железа. Все это придает нанокластерным полиоксометаллатам ряд необычных и полезных характеристик, в том числе и в композициях с полимерами [6-11], с которыми они образуют комплексы (рис. 13). Обнаружен стабилизирующий эффект присутствия полиоксометаллатов в виде букиболов (фуллеренов) в полимерах в условиях фото- радиационного воздействия на них. Букиболы способны подавлять образование радикалов на макромолекулах полимеров. Весьма перспективно выглядят сорбционные и каталитические свойства полиоксометаллатов и каркасных продуктов их термообработки. Привлекает внимание их возможное использование как своеобразных контейнеров для различных молекул, например лекарственных средств. Учитывая имеющийся у полианионов заряд, возможна доставка таких контейнеров в необходимое место под действием слабых электрических полей. Способность их к диссоциации при разбавлении позволяет освободить заключенные внутри молекулы, а более низкомолекулярные молибденовые соединения могут усваиваться организмом в качестве микроэлемента. Создание микро- и наночипов на специальных носителях на основе полиоксометаллатов – еще одна из возможностей их использования. Полиоксометаллаты в виде колечек (торов) или корзинок (незавершенные букиболы с чашеобразной каликс-структурой) в виде тонких слоев могут менять свои физические свойства в присутствии тех или иных веществ, т.е. возможно формирование искусственных рецепторов. Нельзя не порадоваться успехам наших коллег, получивших поистине уникальное изображение торообразных полиоксометаллатов, “рядочками” уложенных на суперполированную золотую поверхность (рис. 14). Это изображение выставлено на сайте Университета г.Билефельд (Германия) [12]. Ранее коллегами из Института неорганической химии СО РАН получено изображение букиболов в среде эпоксидной смолы. Таким образом, получено непосредственное и исчерпывающее подтверждение модельных представлений о строении нанокластерных полиоксометаллатов. Для формирования слоев полиоксометаллатов на носителях может быть использовано явление комплексообразования полиоксометаллатов, например с амфифильными молекулами или полимерами. Комплексы

могут быть растворимы не только в воде, но и в органических растворителях, в т.ч. летучих. А это удобно при формировании тонких покрытий.

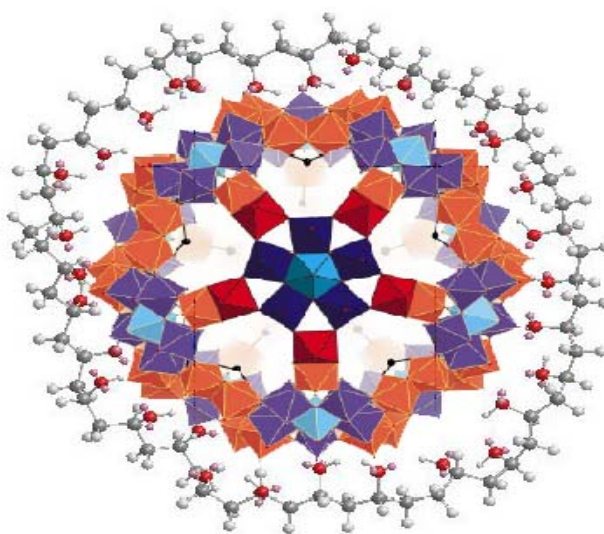


Рис. 13. Схема строения полимерно-солевого комплекса (разрез по экваториальной плоскости букибола Mo132, изображение которого приведено в [1]).

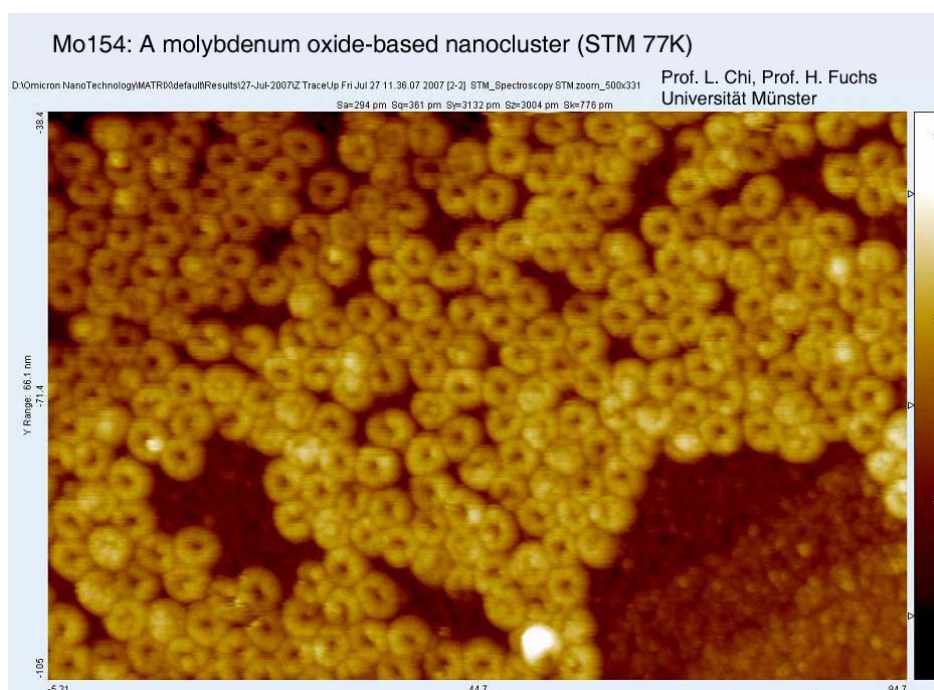


Рис. 14. Нанокластеры Mo154.

Полиоксометаллаты кристаллизуются из водной или полимерсодержащей среды, при этом среда кристаллизации также оказывает воздействие на морфологию кристаллов (рис. 15). Возникают переходные зоны, т.к. полимерные макромолекулы способны входить внутрь

кристалла, образуемого крупными полианионами. При этом происходит увеличение параметров кристаллической решетки букибольного кристалла.

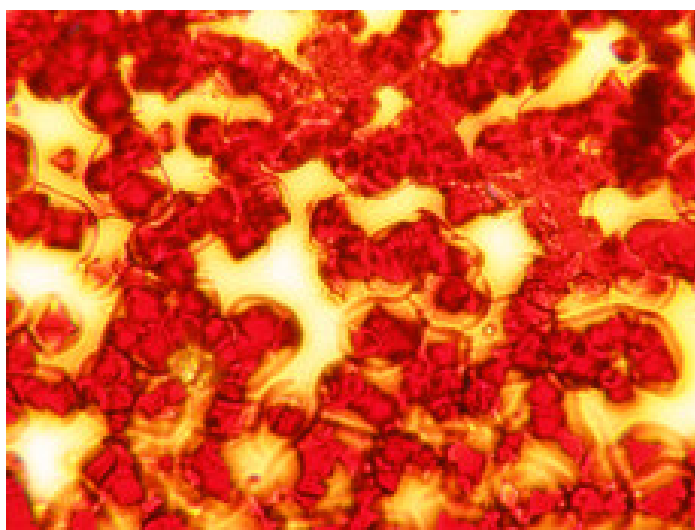


Рис. 15. Кристаллы Mo132 в полимерной пленке.

Следует отметить, что мы уже участвовали с нашими работами в фотовыставках, за что были отмечены, в частности, дипломом и премией.





В завершение данного небольшого экскурса в наши дела, связанные с изучением явлений нано- и микромира, преподносим посетителям сайта наш коллективный снимок и надеемся, что представленные материалы будут интересны и полезны.



Члены коллектива лаборатории: **Остроушко А.А., Гржегоржевский К.В., Русских О.В. и Тонкушина М.О.**

Литература.

1. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.
2. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 64с.
3. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 2008. 204с.
4. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции // В сб. «Российская наука: "Природой здесь нам суждено..."» / Сб. научно-популярных статей — лауреатов конкурса Российского фонда фундаментальных исследований 2002 г. М.: «Октопус» - «Природа», 2003. С.117-126.
5. Müller A. Chem. Commun. 2003. P.803–806.
6. Остроушко А. А. Химическое материаловедение: взгляд сквозь призму нанотехнологий // Известия Уральского государственного университета. 2008. №56. С.15-24.
7. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П., Меньшиков С.Ю., Коротаяев В.Ю. Термическое поведение полиоксометаллата Mo132 // Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. Вып. 2. С.204-211.
8. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Политермическое изучение электрофизических характеристик полимерно-солевых пленок на основе поливинилового спирта // Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. №1. С.116-121.
9. Остроушко А.А., Сенников М.Ю. Некоторые кинетические параметры фотохимических процессов в полимерно-солевых системах // Журнал физической химии. 2009. Т.83. №1. С.127-131.
10. Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П., Меньшиков С.Ю., Коротаяев В.Ю. Термическое поведение полиоксометаллата Mo132 // Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. Вып. 2. С.204-211.
11. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Тонкушина М.О. Взаимодействие полиоксометаллата Mo132 с поливиниловым спиртом // Журн. неорган. химии. 2009. Т.54. №4. (В печати).
12. Chi L., Fuchs H. / Mo154: A molybdenum oxide-based nanocluster (STM 77K) (www.uni-bielefeld.de/chemie/ac1/index.htm: Prof. A.Müller).

Материал подготовили

Заведующий Отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Уральского Государственного университета им.А.М.Горького, профессор кафедры физической химии, д.х.н. **Остроушко А.А.**

Студент 3 курса Уральского Государственного университета им.А.М.Горького **Гржегоржевский К.В.**

Аспиранты кафедры физической химии УрГУ, м.н.с. Отдела химического материаловедения НИИ ФПМ Русских **О.В. и Тонкушина М.О.**