

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ

© 2019 г. С. И. Нифталиев¹, И. В. Кузнецова¹*, И. А. Саранов¹, Т. В. Жундрикова¹,
Л. В. Лыгина¹, В. Ю. Тунееков¹, И. В. Числова², И. А. Зверева²

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Россия, 394036, Воронеж, пр. Революции 19

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7–9

*e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.18 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 05.02.19 г.

Рассмотрен способ получения наночастиц оксида гадолия золь-гель методом из раствора нитрата гадолия. Определены условия выпадения осадка гидроксида гадолия, размер коллоидных частиц. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) установлены фазовые превращения в геле гидроксида гадолия при охлаждении до отрицательной температуры и последующем нагревании от –30 до 250°C, определена потеря массы (88.4%) в геле при нагревании до 250°C. Выявлена зависимость степени превращения в процессе дегидратации от температуры, рассчитана энергия активации данного процесса (54.03 кДж/моль). Методом ПЭМ оценен размер частиц после прокаливании геля 8–16 нм.

Ключевые слова: оксид гадолия, золь-гель метод, термический анализ, энергия активации, процесс дегидратации

DOI: 10.1134/S0132665119030065

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением современной науки является разработка методов синтеза наноразмерных материалов с различными функциональными свойствами и создание новых материалов на их основе. Интерес к получению и исследованию свойств нанопорошков оксида Gd_2O_3 вызван перспективой их использования в медицинской диагностике в качестве мультимодальных контрастных агентов (СА) [1] в ультразвуковой и магнитно-резонансной визуализации (MRI) [2], компьютерной томографии, для достижения терапевтических эффектов при радиотерапии и Gd-нейтрозахватной терапии рака, в биомедицине для маркировки клеток, флуоресцентной микроскопии, спинтронике и микроэлектронике [3].

Нанопорошки оксида гадолия используют для коррозионно-стойких покрытий, ингибиторов роста зерен при получении керамики. Тонкие пленки, содержащие частицы оксида гадолия, применяют в ультрафиолетовых лазерах, сенсорах и других областях науки и техники [4–7].

Наночастицы оксида гадолия, сложных оксидов гадолия, а также композитов на его основе получают с помощью золь-гель метода [4–6], микроэмульсионного метода [7], полиольного метода [8], соосаждением с элементами криотехнологии [9]. Авторы [10] получали ультрадисперсные порошки растворением оксида гадолия в

соляной кислоте с последующим осаждением 10% раствором аммиака. Дегидратация такого образца протекала в 2 стадии. Гидроксид гадолия при нагревании до 180°C теряет 8% своей массы и переходит в GdOОН, который при дальнейшем нагревании до 550°C превращается в Gd₂O₃.

По данным авторов [11] при получении Gd₂O₃ золь-гель методом на стадии осаждения аммиаком формируются оксигидраты, в процессе дегидратации которых различают три этапа: 190–282, 387–488 и 631–773°C. На первом этапе удаляется несвязанная поровая вода, затем координационная, связанная влага. Удаление воды на втором и третьем этапе происходит с меньшими затратами энергии, чем на первом. Авторы объясняют это тем, что оксигидратный гель является системой, в которой постоянно происходит реструктуризация.

Для уменьшения агрегации наночастиц оксида гадолия в водных суспензиях, и снижения токсичности частицы покрывают оболочками из различных органических и неорганических веществ: полиэтиленгликоля, декстрана, полисилоксана, оксида кремния [8]. Известна способность природного полисахарида агар-агара формировать двойные спирали с участием двух полимерных цепей 3,6-ангидро-L-галактозы, образуя трехмерную каркасную структуру, которая может удерживать молекулы воды в пустотах каркаса [12]. Авторы [13] использовали агар-агар как микроноситель нанодисперсного оксида железа для магнитно-резонансной томографии.

Учитывая вышесказанное, получение наночастиц Gd₂O₃ в оболочке стабилизатора – агар-агара золь-гель методом, представляет интерес. Для достижения этой цели реализуются следующие задачи: уточнение условий осаждения гидроксида гадолия, разработка блок-схемы получения наночастиц, определение форм связи воды в геле, определение размеров коллоидных частиц и наночастиц после спекания.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ использовали Gd(NO₃)₃ · 6H₂O кристаллический квалификации “х. ч.” и NH₄ОН, “ч.”, агар-агар кристаллический. Готовили растворы с молярной концентрацией 0.1 моль/дм³. Потенциометрическое титрование раствора соли 0.1 М Gd(NO₃)₃ водным раствором аммиака проводили с использованием рН-метра (рН-637М). Синтез геля проводили по схеме, представленной на рис. 1. Размер коллоидных частиц определяли методом нефелометрии на спектрофотометре марки UVmini 1240 UV-VIS-Spectrophotometer SHIMADZU. Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter NETZSCH в алюминиевых тиглях. Калибровку по температуре и чувствительности приборов проводили по семи эталонным веществам: C₁₀H₁₆, In, Sn, Bi, Zn, CsCl, Al. Образец охлаждали до –30°C со скоростью 5 К/мин, и нагревали до 250°C в атмосфере аргона (скорость продувки 40 мл/мин).

Фазовый состав образца, отожженного при 700°C, исследовали методом рентгенофазового анализа на автоматическом порошковом дифрактометре Mini Flex II (Rigaku), излучение рентгеновской трубки – CuK_{α1+2}, длины волн λCuK_{α1} = 1.54059 Å и λCuK_{α2} = 1.54443 Å, T = 25°C, атмосфера – воздух. Образец готовили на стекле, укрепляли спиртом. Фазы идентифицировали с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2011).

Исследование образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120, (ZEISS). Приготовление препаратов для ПЭМ-исследования делали следующим образом: предметные сетки с тонкой пленкой аморфного углерода погружали в суспензию порошка со стабилизатором, содержащим желатин. Лишнюю жидкость удаляли с помощью обеззоленной фильтровальной бумаги.

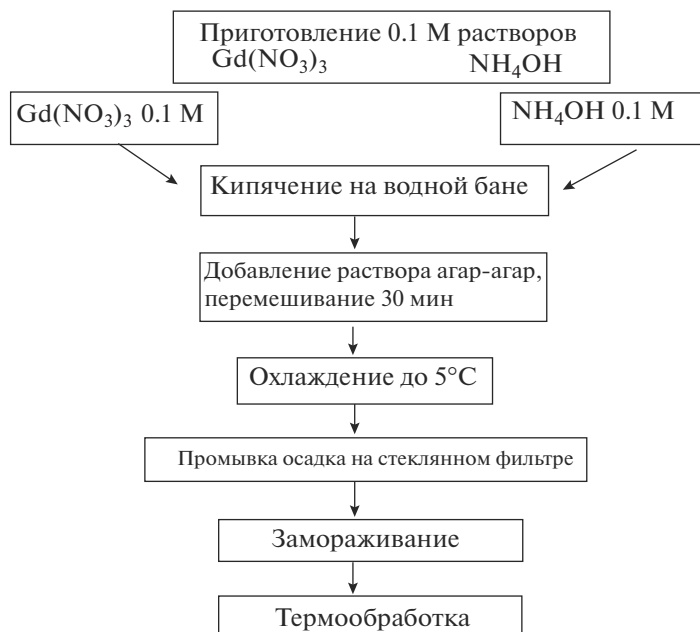


Рис. 1. Схема получения оксида гадолиния.

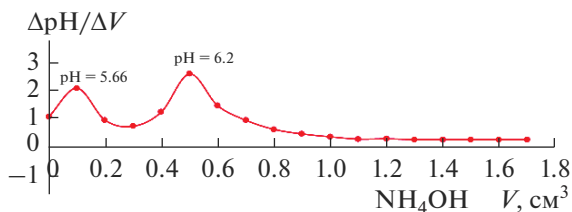
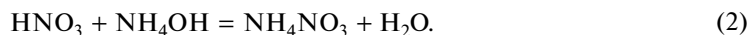
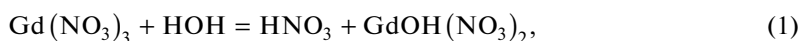


Рис. 2. Кривая титрования нитрата гадолиния раствором аммиака.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для уточнения условий осаждения гидроксида гадолиния было проведено потенциметрическое титрование раствора соли 0.1 М $Gd(NO_3)_3$ водным раствором аммиака (рис. 2). Первый скачок титрования наблюдается в интервале $pH = 5.70\text{--}5.90$, он соответствует нейтрализации азотной кислоты в результате гидролиза нитрата гадолиния по реакциям (1), (2):



Второй скачок титрования происходит в интервале $pH = 6.00\text{--}6.70$, соответствует взаимодействию основной соли с гидроксидом аммония (3):



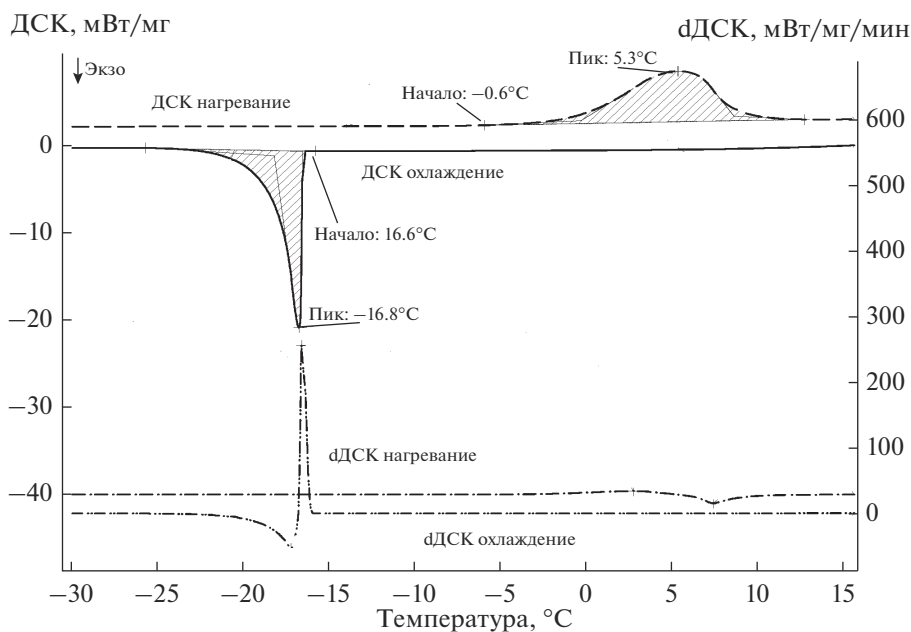


Рис. 3. Кривые ДСК и dДСК при охлаждении и нагревании образца.

Характеристики в точке стехиометричности (2-й скачок на кривой титрования) следующие: $pH = 6.20$; $[OH^-]/[Me^{n+}] = 10^{-5.80}$.

В соответствии с вышесказанным, pH осаждения гидроксида гадолиния должен быть в пределах 6.2–7. Избыток раствора аммиака добавлять не следует в связи с возможным комплексообразованием и растворением осадка гидроксида гадолиния.

После определения pH осаждения готовили гели гидроксида гадолиния по схеме (рис. 1). Получали гель белого цвета, с размером частиц 145 ± 10 нм, устойчивый в течении 4 мес. При проведении термообработки осажденного геля, получаются агломерированные частицы с большим размерным интервалом, это требует дополнительной механической обработки порошков и, как следствие, загрязнения их [7, 8, 10]. Использование замораживания геля с последующей термообработкой позволит, на наш взгляд, избежать агломерации и приведет к уменьшению размеров частиц.

Для определения оптимальной температуры замораживания образец исследовался методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, рис. 3). Гель гидроксида гадолиния охлаждали до отрицательной температуры, затем нагревали от $-30^\circ C$ до комнатной температуры. Замерзание геля происходит в пределах $-16...-18^\circ C$, процесс кристаллизации сопровождается экзотермическим эффектом. Низкая температура кристаллизации (меньше $0^\circ C$) говорит о кристаллизации не чистой воды, а раствора электролита, содержащего ионы гадолиния, гидроксогруппы. Нагревание приводит к плавлению льда в интервале $-1...-9^\circ C$. Теплоты кристаллизации и плавления почти совпадают (-486.6 и 481.6 Дж/г; табл. 1). Это похоже на конгруэнтное плавление кристаллических веществ (состав расплава совпадает с составом твердой фазы).

Процесс термодеструкции геля исследовали методом синхронного термического анализа (ТГ и ДСК, рис. 4). Были получены термоаналитические кривые в интервале $25-250^\circ C$, показывающие, что процесс дегидратации идет с потерей массы 88.4% в интервале температур $73-111^\circ C$. На кривых ДСК наблюдается эндоэффект, сопровож-

Таблица 1. Результаты охлаждения–нагрева образца

Этапы термического анализа	Температура начала эффекта, °С	Температура пика эффекта, °С	Температура окончания эффекта, °С	Теплота, Дж/г	Вид пика	Процесс
1. Охлаждение 25...–30°С	–16.6	– 16.8	–18.3	–486.6	Экзотермический	Кристаллизация
2. Нагревание –30...25°С	–0.6	5.3	8.7	481.6	Эндотермический	Плавление льда
3. Нагревание 25–250°С	73.6	100.5	111.1	2140	Эндотермический	Дегидратация, потеря массы 88.4%

дающийся изменением массы на кривых ТГ, что соответствует удалению воды из геля гидроксида гадолиния.

Количественную оценку форм связи воды в геле выполняли по экспериментальным зависимостям изменения массы образца ТГ и скорости изменения массы ДТГ, полученным методом термогравиметрии (рис. 5).

Из кривых ТГ следует, что удаление воды из геля гидроксида гадолиния (потеря массы 88.4%) идет в один этап. По термогравиметрическим кривым рассчитывали степень превращения α (отношение изменения массы к моменту времени к общему изменению массы в конце процесса). Кривая ТГ в координатах α – T имеет S-образный вид (рис. 5).

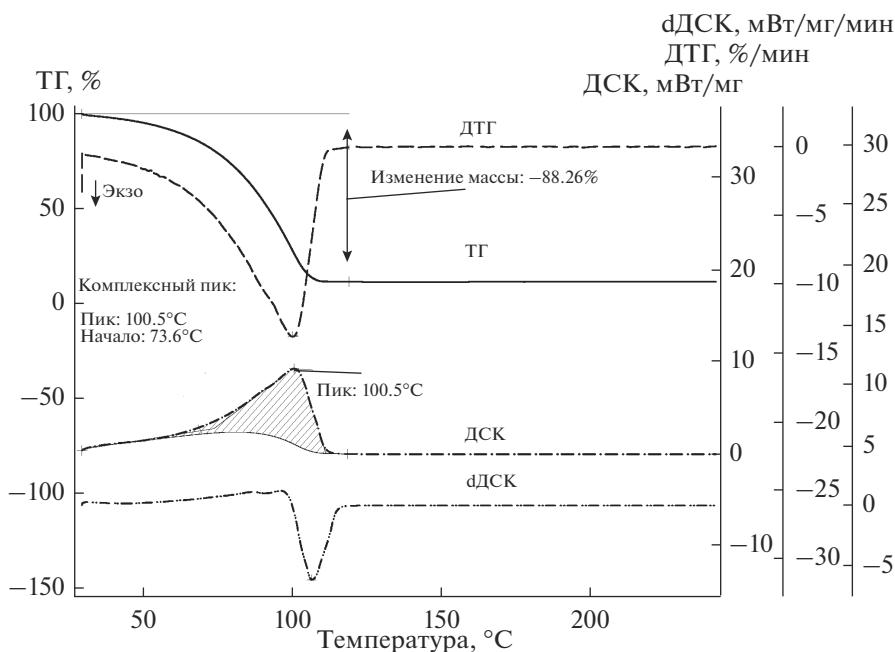


Рис. 4. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, дДСК нагревания образца до 250°С.

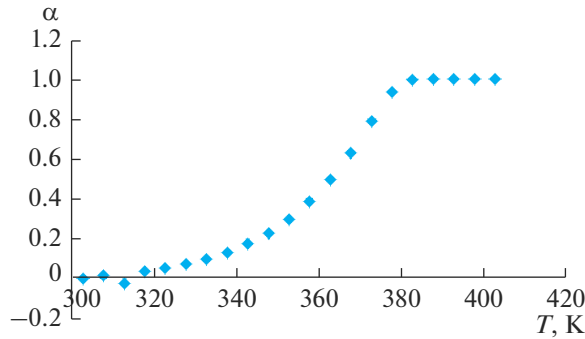


Рис. 5. Зависимость степени превращения α от T при дегидратации геля гидроксида гадолиния.

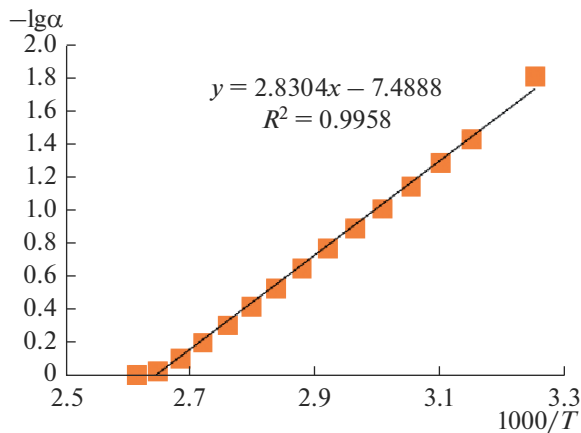


Рис. 6. Зависимость $-\lg\alpha$ от $1000/T$ при дегидратации геля гидроксида гадолиния.

Реакция дегидратации гидроксида гадолиния относится к процессам типа: $A(\text{тв.}) \rightarrow B(\text{тв.}) + C(\text{г.})$. Скорость процесса зависит от температуры и степени превращения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = w(T)f(\alpha), \tag{4}$$

где $w(T)$ – скорость процесса, α – степень превращения, τ – время превращения. Скорость процесса можно также выразить через уравнение Аррениуса:

$$w(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \tag{5}$$

где A – предэкспоненциальный множитель, Ea – энергия активации.

Другим приемом является использование представления о веществе как квазигомогенной системе и о процессе дегидратации как необратимой реакции первого порядка. В этом случае в качестве исходных данных используют зависимости $(-\lg\alpha)$ от величины обратной температуры ($1000/T$), выделяя на графике линейные участки. По массе воды, удаляемой в пределах этих участков, определяют ее количество с различ-

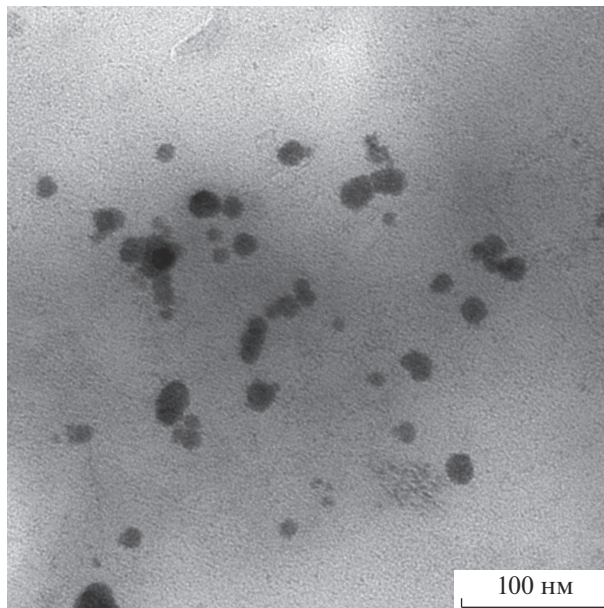


Рис. 7. ПЭМ микрофотография частиц Gd_2O_3 после термообработки при $700^\circ C$.

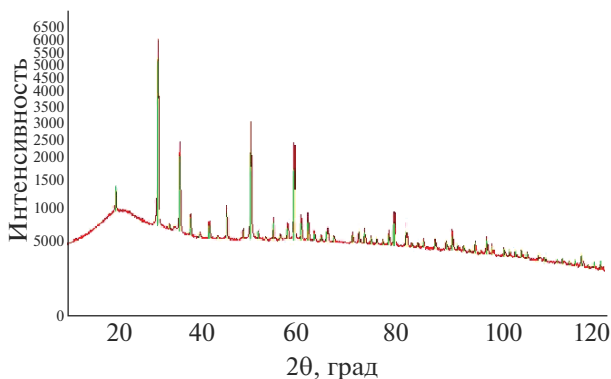


Рис. 8. Рентгенофазовый анализ образца после термообработки при $700^\circ C$.

ной степенью связанности с веществом, а по наклону — энергии активации процесса дегидратации (расчет по Аррениусу) [14].

Этот подход позволил выделить один линейный участок выделения воды из геля (рис. 6). Данная зависимость является линейной. Произведен расчет энергии активации 54.03 кДж/моль. Обычно энергия активации для свободной воды находится в пределах $5\text{--}20$ кДж/моль, свободная вода начинает выделяться при температуре свыше $20^\circ C$. По-видимому, после замораживания и расплавления вода выходит из геля и занимает положение в пустотах каркаса оболочки из агар-агара и является связанной в

структуре полисахарида, а затем выделяется из него при дальнейшем нагревании. Данный факт должен учитываться при разработке технологии сушки данного продукта.

После промывки осадка на стеклянном фильтре по разработанной схеме (рис. 1) гель замораживали в морозильной камере при температуре -20°C , затем высушивали при 100°C (температуры замораживания и высушивания согласованы с результатами термического анализа, таблица) и прокаливали при 700°C .

По данным ПЭМ (рис. 7), синтезированный образец Gd_2O_3 состоит преимущественно из округлых частиц. Размер частиц, отожженных при 700°C , равен 8–16 нм. Порошок сыпучий, не требует дальнейшей механической обработки.

Полученная дифрактограмма термообработанного образца (рис. 8) соответствует карточке 01-086-2474 базы данных Power Diffraction File – кубический Gd_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения наночастиц Gd_2O_3 золь-гель методом с использованием стабилизатора агар-агара. Размеры коллоидных частиц в дисперсной системе гидроксид гадолиния–агар-агар составляют 145 ± 10 нм. Определена энергия активации процесса дегидратации геля, значение которой говорит о существовании воды после размораживания в связанном состоянии в структуре агар-агара. Прокаливание геля при температуре 700°C приводит к образованию наночастиц Gd_2O_3 размером 8–16 нм.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета инженерных технологий и ресурсного центра “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park J.Y., Baek M.J., Choi E.S., Woo S., Kim J.H., Kim T.J., Jung J.C., Chae K.S., Chang Y., Lee G.H. Paramagnetic ultrasmall gadolinium oxide nanoparticles as advanced T1 MRI contrast agent: account for large longitudinal relaxivity, optimal particle diameter, and *in vivo* T1 MR images // ACS Nano. 2009. № 3. P. 3663–3669.
2. Caravan P. Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium based MRI contrast agents // Chem. Soc. Rev. 2006. № 6. P. 512–523.
3. Il'vesa V.G., Sokovnina S.Yu., Uporov S.A., Zuev M.G. Properties of the amorphous–nanocrystalline Gd_2O_3 powder prepared by pulsed electron beam evaporation // Physics of the Solid State. 2013. V. 55. № 6. P. 1262–1271.
4. Shao Y.Z., Liu L.Z., Song S.Q., Cao R.H., Liu H., Cui C.Y., Li X., Bie M.J., Li L. A novel one-step synthesis of Gd^{3+} -incorporated mesoporous SiO_2 nanoparticles for use as an efficient MRI contrast agent // Contrast Media Mol. 2011. № 6. P. 110–118.
5. Zarkov A., Stanulis A., Salkus T., Kezionis A., Jasulaitiene V., Ramanauskas R., Tautkus S., Kareiva A. Synthesis of nanocrystalline gadolinium doped ceria via sol–gel combustion and sol–gel synthesis routes // Ceramics International. 2016. V. 42. № 3. P. 3972–3988.
6. Числова И.В., Матвеева А.А., Волкова А.В., Зверева И.А. Золь-гель синтез наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 6. С. 653–660.
7. Баковец В.В., Трушников Л.Н., Плюснин П.Е., Корольков И.В., Долговесова И.П., Пивоварова Т.Д., Савинцева С.А. Особенности золь-гель процесса формирования наноструктурированного оксида гадолиния // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 10. С. 1596–1602.
8. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю., Упоров С.А., Зюев М.Г. Свойства аморфно-нанокристаллического порошка Gd_2O_3 , полученного импульсным электронным испарением // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 6. С. 1171–1179.
9. Симоненко Т.Л., Калинина М.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Хамова Т.В., Шилова О.А. Исследование процесса синтеза и физико-химических свойств нанопорошков и керамики в системе CeO_2 – Gd_2O_3 // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 314–321.

10. *Панов В.С., Лопатин В.Ю., Еремеева Ж.В., Агеев Е.В.* Получение методом синтеза нанопорошка гидроксида гадолиния для легирования материалов топливных таблеток и исследование его физико-химических свойств // Известия юго-западного государственного университета. 2016. № 2 (65). С. 78–86.
11. *Сухарев Ю.И., Белканова М.Ю.* Термические превращения гелей оксигидратов гадолиния // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. 2003. № 4 (21). С. 110–115.
12. *Williams P.A., Phillips G.O.* Introduction to food hydrocolloids. In: Handbook of Hydrocolloids. Eds., CRC Press, Boca Raton, 2009. P. 1003.
13. *Богачев Ю.В., Марченко Я.Ю., Наумова А.Н., Фролов В.В., Черненко Ю.С.* Исследование эффекта резонансного насыщения в модельных образцах биоструктур, содержащих суперпарамагнитные наночастицы оксида железа // Известия СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. 2012. № 10. С. 23–27.
14. *Котов В.В., Соколова С.А., Нетёсова Г.А., Карнов С.И., Кузнецова И.В.* Состояние воды в ароматических полиамидных мембранах // Журн. физической химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1896–1901.