

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.832'31

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО HfO_2

© 2020 г. Г. С. Таран^а, А. Е. Баранчиков^{а, *}, О. С. Иванова^а, К. Ю. Жижин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2019 г.

После доработки 13.12.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Проведен синтез нанокристаллического диоксида гафния методом гидротермальной обработки рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния при температурах 120–260°C в течение 1–7 сут в дистиллированной воде, а также в присутствии минерализаторов NaCl и NaOH. Показано, что размер кристаллитов HfO_2 определяется выбором температуры гидротермальной обработки, а также типом минерализатора. Размер кристаллитов HfO_2 , полученного в щелочной среде, в 2–3 раза меньше размера кристаллитов HfO_2 , полученного в нейтральной среде, и составляет ~8 нм. Диспергирование нанокристаллического HfO_2 , полученного гидротермальным методом, в воде в присутствии декстрана и поливинилпирролидона в условиях ультразвуковой обработки приводит к получению стабильных золей нанокристаллического HfO_2 .

Ключевые слова: диоксид гафния, водные золи, минерализаторы, поливинилпирролидон, декстран

DOI: 10.31857/S0044457X20060239

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе диоксида гафния находят широкое применение в различных областях благодаря уникальным физическим свойствам HfO_2 , в том числе химической и термической устойчивости (температура плавления >3000 К), высокой диэлектрической проницаемости (~30), ширине запрещенной зоны (>5 эВ), а также плотности (~10 г/см³) [1–4]. Особенно важными с точки зрения практического использования наноматериалов на основе HfO_2 являются характерное для атомов гафния высокое сечение захвата тепловых нейтронов, эффективное поглощение рентгеновского и гамма-излучения, высокая радиационная устойчивость и низкая токсичность [5–8]. Благодаря этому нанокристаллический HfO_2 рассматривается в настоящее время в качестве основы для создания перспективных тераностических препаратов для лучевой терапии опухолевых заболеваний [9, 10].

Для диоксида гафния, так же как для его химического аналога – диоксида циркония, характерен выраженный полиморфизм. При относительно низких температурах (<2100 К) термодинамически устойчивой является моноклинная модификация ($m\text{-HfO}_2$, $P2_1/a$, $a = 5.2851$, $b = 5.1819$, $c = 5.1157$ Å, $\beta = 99.259^\circ$) [11, 12]. В диапазоне температур 2100–2793 К устойчива тетрагональная модифи-

кация ($t\text{-HfO}_2$, $P4_2/nmc$, $a = 5.14$, $c = 5.25$ Å) [13]. При более высоких температурах стабильна кубическая модификация ($c\text{-HfO}_2$, $Fm\bar{3}m$, $a = 5.11$ Å) [12, 14]. В области высоких давлений зарегистрировано существование двух орторомбических модификаций HfO_2 ($Pbca$ и $Pnma$) [15]. Отметим, что особенности структуры и физические характеристики различных полиморфных модификаций HfO_2 , а также твердых растворов и сложных оксидов на его основе делают эти материалы перспективными для разработки термобарьерных покрытий [16, 17].

Для получения нанокристаллического диоксида гафния предложено использовать гидротермальный метод синтеза, имеющий ряд достоинств, в том числе использование относительно невысоких температур (до 300°C) и возможность варьирования состава и морфологии формирующихся продуктов за счет изменения условий обработки (температуры, продолжительности, а также состава реакционной смеси) [18–23]. Для применения в составе биомедицинских композиций важной задачей является разработка методов получения устойчивых водных золей диоксида гафния; использование таких материалов может обеспечить заданную локализацию наночастиц в организме, а также их эндоцитоз. В настоящее время эта задача остается в значительной степени нерешенной.

Цель настоящей работы – разработка методов получения водных зольей нанокристаллического HfO_2 с использованием гидротермальной обработки аморфного гидратированного диоксида гафния при температурах до 260°C , стабилизированных биосовместимыми органическими соединениями (декстраном, поливинилпирролидонном, полиэтиленгликолем, лимонной кислотой).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния к 100 мл 0.1 М раствора HfCl_4 (98%, Sigma-Aldrich 258202) добавляли 200 мл 0.3 М водного раствора аммиака (ос. ч.) до достижения pH 9. Кислотность среды контролировали с помощью pH-метра Crison GLP-22, снабженного универсальным измерительным электродом и термокомпенсатором. Полученные осадки белого цвета отделяли от маточного раствора центрифугированием и тщательно промывали дистиллированной водой до достижения электропроводности маточного раствора <0.03 мСм.

Для синтеза нанокристаллического HfO_2 1.00 г влажного гидратированного диоксида гафния смешивали с дистиллированной водой или с 1 М растворами NaOH или NaCl и помещали в стальной автоклав емкостью 12 мл при степени заполнения автоклава 70%. Гидротермальную обработку суспензий проводили при температурах 120, 160, 220, 260°C в течение 1 или 7 сут. По окончании гидротермальной обработки реактор охлаждали, осадки отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой до pH 7 и нейтральной реакции на хлорид-ионы. Полученные осадки не высушивали.

Золи нанокристаллического диоксида гафния получали суспендированием HfO_2 (10 мг) в 50 мл водных растворов декстрана ($M = 6000$, Sigma-Aldrich 31388), поливинилпирролидона ($M = 10000$, Диаэм), полиэтиленгликоля ($M = 6000$, ТУ 2483-166-05757587-2000, Химмед) или лимонной кислоты (х. ч., Химмед) в мольном соотношении стабилизатор (мономер) : $\text{HfO}_2 = 1 : 1$, после чего проводили ультразвуковую обработку суспензии в течение 15 мин с использованием генератора Bandelin Sonopuls HD 3200 с титановым волноводом Bandelin TT13 погружного типа. Частота ультразвуковых колебаний составляла 20 кГц при эффективной плотности акустической мощности 35 Вт/см².

Рентгенофазовый анализ (РФА) предварительно высушенных порошков проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, θ – 2θ геометрия) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° с шагом 0.02° и временем накопления сигнала не менее 0.3 с в точке. Оценку

размеров областей когерентного рассеяния диоксида гафния проводили по формуле Шеррера.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой образцы помещали на покрытые полимерной пленкой медные сетки. При получении изображений электронной дифракции применяли ограничивающую диафрагму диаметром 0.4 мкм.

Анализ распределения частиц по размерам в зольях проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью лазерного анализатора Photocor Complex, в качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер ($\lambda = 657.8$ нм). Объем измеряемой пробы составлял 3 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, при осаждении аммиаком из водного раствора хлорида гафния формируется рентгеноаморфный осадок, что хорошо согласуется с данными [24]. На рис. 1 приведены результаты РФА образцов, полученных гидротермальной обработкой аморфного гидратированного диоксида гафния при температуре 160°C в течение 1 сут. Все представленные дифрактограммы типичны для моноклинной модификации диоксида гафния. Существенное уширение дифракционных максимумов свидетельствует о малом размере областей когерентного рассеяния HfO_2 .

Дифрактограммы образцов, синтезированных при более высоких температурах и той же продолжительности синтеза, близки к результатам, представленным на рис. 1. Необычной особенностью, по данным РФА, является большее уширение дифракционных линий m - HfO_2 , полученного в гидротермальных условиях в щелочной среде, по сравнению с аналогичной характеристикой m - HfO_2 , полученного в нейтральной среде, в том числе при использовании NaCl в качестве минерализатора.

Указанные наблюдения находятся в соответствии с результатами ПЭМ образцов HfO_2 , полученных в различных условиях (рис. 2). Из приведенных данных следует, что гидротермальная обработка в нейтральных средах приводит к формированию плотных кристаллических частиц (агрегатов) размером ~ 50 нм со слабовыраженной анизотропией формы. В щелочной среде преимущественно формируются игольчатые агрегаты большего размера (до 100 нм), состоящие, в свою очередь, из ультрамалых частиц. Отметим, что для образца, полученного в щелочной среде, характерна более выраженная кольцевая картина дифракции (см. врезку на рис. 2в), что косвенно свидетельствует о меньшем размере кристаллических частиц.

Известно, что механизм роста частиц диоксида гафния связан в первую очередь с протеканием

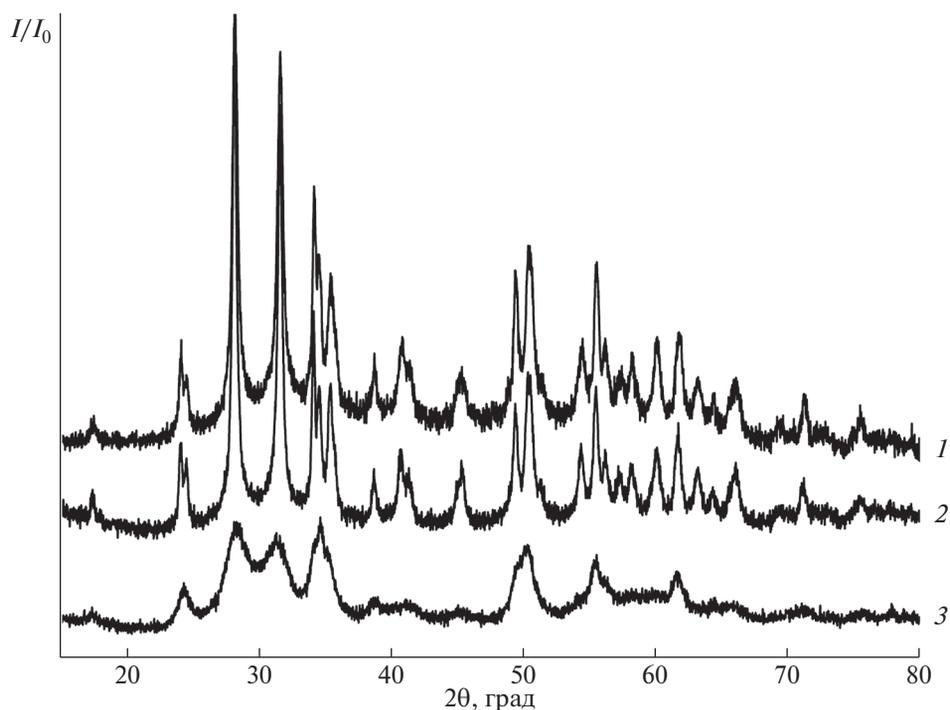


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния при 160°C в течение 1 сут в дистиллированной воде (1), 1 М растворе NaCl (2), 1 М растворе NaOH (3).

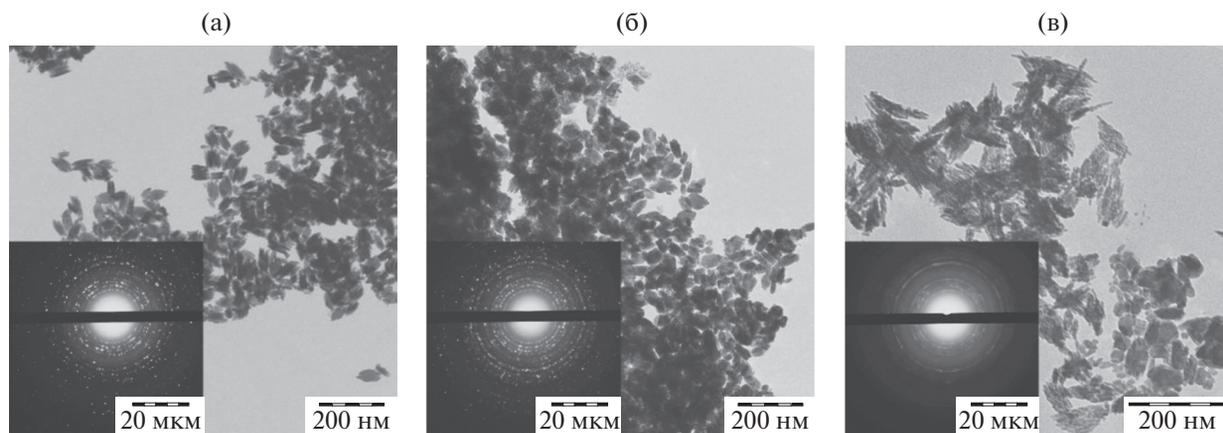


Рис. 2. Микрофотографии образцов диоксида гафния, полученных гидротермальной обработкой рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния при 160°C в течение 1 сут в среде дистиллированной воды (а), 1 М NaCl (б), 1 М NaOH (в). Результаты электронной дифракции приведены во врезках.

процессов растворения—кристаллизации наночастиц (оствальдова созревания) [21], при этом в кислых и сильнощелочных средах растворимость HfO_2 существенно выше, чем в нейтральных [25]. Таким образом, скорость роста частиц HfO_2 должна быть меньше именно в нейтральных средах, что противоречит полученным нами данным. Тем не менее в работе [22] показано, что особенностью кристаллизации HfO_2 из рентгеноаморф-

ного гидратированного диоксида гафния в щелочных средах при относительно низких температурах гидротермальной обработки является формирование промежуточной тетрагональной (или кубической) модификации HfO_2 , которая, в свою очередь, превращается в стабильную моноклинную модификацию. Важным фактором, определяющим возможность такого маршрута кристаллизации HfO_2 , является присутствие в си-

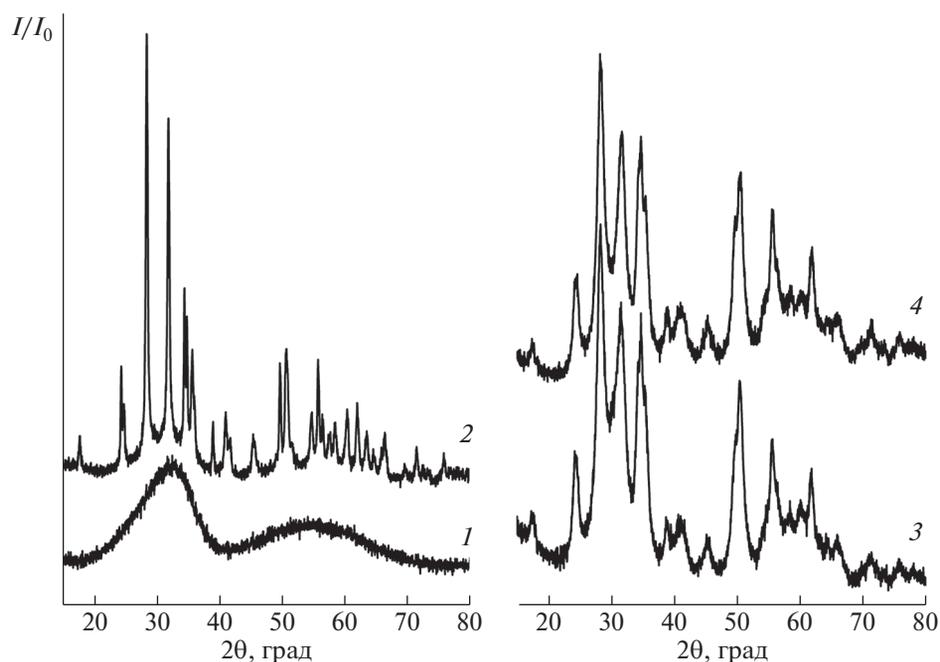


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния при температуре 120°C в течение 1 (1, 3) и 7 сут (2, 4) в дистиллированной воде (1, 2) и 1 М растворе NaOH (3, 4).

стеме катионов натрия (гидротермальная обработка в среде гидроксида тетраметиламмония не приводила к подобному эффекту [22]). Таким образом, наблюдаемая нами зависимость уширений рефлексов $m\text{-HfO}_2$ от условий гидротермальной обработки подобна результатам, полученным в [22].

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой аморфного гидратированного HfO_2 при 120°C в течение 1 и 7 сут в среде дистиллированной воды и в 1 М растворе NaOH (дифрактограммы образцов, полученных в среде 1 М NaCl, аналогичны результатам анализа образцов, полученных в дистиллированной воде).

Видно, что гидротермальная обработка рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния в нейтральной среде при 120°C в течение 1 сут не приводит к формированию кристаллического $m\text{-HfO}_2$, значительное количество кристаллической фазы образуется при обработке в течение 7 сут. Напротив, гидротермальная обработка при той же температуре в среде 1 М NaOH приводит к получению кристаллического $m\text{-HfO}_2$ уже за 1 сут. Указанные наблюдения соответствуют полученным ранее данным, указывающим на существенно более высокую скорость кристаллизации диоксида гафния в щелочных (и кислых) средах по сравнению с нейтральными в результате реализации механизма растворения–кристаллизации, а не механизма топотактической кристаллизации [22, 26].

Указанный механизм также подтверждают результаты анализа размера кристаллитов $m\text{-HfO}_2$, полученного в результате длительной (7 сут) гидротермальной обработки рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния в нейтральных и щелочных средах. Увеличение продолжительности гидротермального синтеза в нейтральных средах от 1 до 7 сут практически не приводит к изменению размера кристаллитов $m\text{-HfO}_2$. Так, размер областей когерентного рассеяния, оцененный по формуле Шеррера, для образцов HfO_2 , полученных при температуре 160°C в течение 1 и 7 сут, составил в обоих случаях 21 нм. Напротив, в щелочной среде увеличение продолжительности синтеза приводит к существенному увеличению размеров кристаллитов. Размеры областей когерентного рассеяния увеличиваются от 7–8 нм (гидротермальная обработка при температурах 160–260°C в течение 1 сут) до 12, 14 и 20 нм (гидротермальная обработка при 160–260°C в течение 7 сут). Отметим, что при температуре 120°C размер кристаллитов HfO_2 , синтезированного в течение 1 и 7 сут, практически не различается и составляет 8 нм.

В результате ультразвуковой обработки влажного оксида гафния в воде (а также в растворах декстрана или поливинилпирролидона) были получены золи, характеризующиеся высокой седиментационной устойчивостью — образование осадка в них не наблюдалось по меньшей мере в течение недели. В золях, полученных в водных растворах лимонной кислоты и полиэтиленгликоля, формирование осадка наблюдалось менее

Таблица 1. Результаты анализа методом ДРС водных золей HfO_2 , полученного гидротермальной обработкой рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния при 160°C в течение 1 сут с последующим диспергированием в воде/водных растворах органических стабилизаторов

Минерализатор при гидротермальной обработке	Стабилизатор золя		
	–	декстран	ПВП
–	128/28*	85/25	97/35
NaOH	–**	103/31	79/19
NaCl	135/34	115/30	83/26

* Средний гидродинамический диаметр частиц/стандартное отклонение, нм.

** Золь быстро теряет устойчивость.

чем через 1 сут. В табл. 1 приведены результаты анализа полученных золей методом ДРС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние наличия минерализатора (NaOH, NaCl), температуры ($120\text{--}260^\circ\text{C}$) и продолжительности (1 или 7 сут) гидротермальной обработки на фазовый состав и размер кристаллитов диоксида гафния, формирующегося из рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния. Размер кристаллитов HfO_2 , полученного в щелочной среде, в 2–3 раза меньше размера кристаллитов HfO_2 , полученного в нейтральной среде, и составляет ~ 8 нм при синтезе в течение 1 сут вне зависимости от температуры гидротермальной обработки. Диспергирование нанокристаллического HfO_2 , полученного гидротермальным методом, в воде в присутствии декстрана и поливинилпирролидона в условиях ультразвуковой обработки приводит к получению стабильных золей нанокристаллического HfO_2 . Таким образом, предложена простая методика получения водных золей нанокристаллического диоксида гафния с использованием биологически совместимых стабилизаторов, пригодных для дальнейшей оценки их биологической активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-13-00459) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Li H.P., Stevens R. // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. P. 5397.
<https://doi.org/10.1007/BF00541601>
2. Robertson J. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2004. V. 28. P. 265.
<https://doi.org/10.1051/epjap:2004206>
3. Глушкова В.Б., Кравчинская В.Б., Кузнецов А.К., Тухонов П.А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1984. 174 с.
4. Yakovkina L.V., Kichai V.N., Smirnova T.P. et al. // *Inorg. Mater.* 2005. V. 41. P. 1300.
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0305-8>
5. Giacobbe J., Dunning D.N. // *Nucl. Sci. Eng.* 1958. V. 4. P. 467.
<https://doi.org/10.13182/NSE58-A25543>
6. Cunningham G.W., Foulds A.K., Keller D.L., Ray W.E. // *Nucl. Sci. Eng.* 1958. V. 4. P. 449.
<https://doi.org/10.13182/nse58-a25541>
7. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. Киев: Наук. думка, 1973. 456 с.
8. Field J.A., Luna-Velasco A., Boitano S.A. et al. // *Chemosphere.* 2011. V. 84. P. 1401.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.067>
9. Maggiorella L., Barouch G., Devaux C. et al. // *Futur. Oncol.* 2012. V. 8. P. 1167.
<https://doi.org/10.2217/fo.12.96>
10. Popova N., Kolmanovich D., Shcherbakov A. et al. // XV Int. Interdisciplinary Congr. “Neuroscience for Medicine and Psychology”. М.: Maks Press, 2019. P. 335.
<https://doi.org/10.29003/m519.sudak.ns2019-15/335-336>
11. Adam J., Rogers M.D. // *Acta Crystallogr.* 1959. V. 12. P. 951.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X59002742>
12. Ruh R., Garrett H.J., Domagala R.F., Tallan N.M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1968. V. 51. P. 23.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb11822.x>
13. Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1954. V. 37. P. 458.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13977.x>
14. Lee C.-K., Cho E., Lee H.-S. et al. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 012102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.012102>
15. Ponce C.A., Casali R.A., Caravaca M.A. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 045213.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/04/045213>
16. Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1436.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110068>
17. Folomeikin Yu.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 934.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070088>
18. Wan Y., Zhou X. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 7763.
<https://doi.org/10.1039/C6RA26663K>

19. *Sahraneshin A., Asahina S., Togashi T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 5219.
<https://doi.org/10.1021/cg3005739>
20. *Meskin P.E., Sharikov F.Y., Ivanov V.K. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 104. P. 439.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.03.042>
21. *Štefanić G., Molčanov K., Musić S.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 90. P. 344.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.015>
22. *Štefanić G., Musić S., Molčanov K.* // J. Alloys Compd. 2005. V. 387. P. 300.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.064>
23. *Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Treť'akov Y.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 665.
<https://doi.org/10.1134/s0036023610050037>
24. *Treť'akov Y.D., Kopitsa G.P., Sharp M. et al.* // Dokl. Chem. 2009. V. 427. P. 160.
<https://doi.org/10.1134/s0012500809070040>
25. *Rai D., Xia Y., Hess N.J. et al.* // J. Solution Chem. 2001. V. 30. P. 949.
<https://doi.org/10.1023/A:1013337925441>
26. *Denkewicz R.P., TenHuisen K.S., Adair J.H.* // J. Mater. Res. 1990. V. 5. P. 2698.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2698>