

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.654+544.723.54

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ФТОРИДА
ЛАНТАНА 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ¹

© 2024 г. А. В. Сафронихин^{a*}, Г. В. Лисичкин^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 3. Москва, 119991 Россия

*e-mail: safronikhin@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 10.02.2024 г.

Принята к публикации 25.07.24 г.

В работе исследовано взаимодействие 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) с наночастицами LaF₃ в водной среде. Изучена кинетика сорбции ПАР, получена изотерма сорбции ПАР при 20°C. Из данных сорбции, применяя адсорбционную модель Фрумкина – Фаулера – Гутенгейма, рассчитаны величина энергии латеральных взаимодействий адсорбированных на поверхности LaF₃ молекул ПАР и величина энергии их сорбции. На основании сорбционных и спектральных данных предложена структура привитого слоя молекул ПАР на поверхности наночастиц LaF₃.

Ключевые слова: фторид лантана, 4-(2-пиридилазо)резорцин, модифицирование поверхности, адсорбция, уравнение Фрумкина – Фаулера – Гутенгейма, латеральные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044185624030032, EDN: MEQHYH

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно исследуются процессы химического модифицирования поверхности малых частиц солей металлов. Такие модифицированные частицы применяются как квантовые точки (сульфиды металлов [1, 2]), агенты для медицинской диагностики (биовизуализация, томография) и терапии (радиотерапия, фотодинамическая терапия, доставка лекарств) [3–7], синтетические биоматериалы (гидроксиапатит [8]) и др. В качестве модификаторов поверхности обычно используют органические соединения, с помощью которых можно регулировать форму и размеры формирующихся частиц, процессы их агрегирования [9, 10], лиофильность, биосовместимость, а также изменять их трибологические [11] и оптические свойства (вызывать люминесценцию или усиливать уже

присущую частицам люминесценцию, например, за счет эффекта антенны) [12, 13].

В отличие от процессов модифицирования поверхностей оксидов, углеродных материалов, органических полимеров, основанных, как правило, на формировании ковалентной связи между молекулой модификатора и поверхностью частицы, процессы модифицирования поверхности частиц солей металлов изучены мало. В случае солей металлов одним из основных путей химического модифицирования поверхности может быть образование комплексов молекул модификатора с ионами металла на поверхности частиц [14]. Ранее нами было показано, что на поверхности частиц LaF₃ и EuF₃ 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) образует комплексы с ионами La³⁺ [15] and Eu³⁺ [16–17] соответственно. ПАР (Рис. 1) представляет собой удобную модель органического модификатора, так как сам лиганд и его комплексы с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) окрашены и имеют полосы поглощения с максимумами при 405 нм и 520

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания, тема № 121031300092–6.

нм (в случае комплекса с La(III)) соответственно [15], что позволяет применять спектральные методы исследования.

Цель настоящей работы состоит в выявлении особенностей химического модифицирования поверхности нанокристаллов фторида лантана в водной среде и установлении строения адсорбционного слоя.

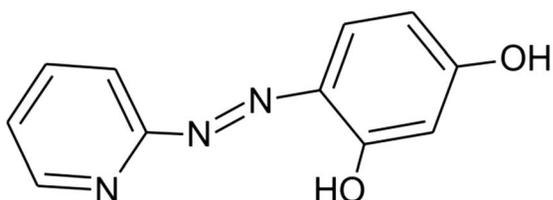


Рис. 1. Структура молекулы 4-(2-пиридилазо)резорцина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), NaF (х.ч.), 4-(2-пиридилазо)резорцин (ч.д.а.). Боратный буфер (рН 9.2) готовили из $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Синтез наночастиц LaF_3 проводили, взяв за основу опубликованную методику [15]: 10 мл 0.51 М водного раствора $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и 10 мл 1.53 М водного раствора NaF добавляли одновременно по каплям в 30 мл воды при 20°C и постоянном перемешивании. После окончания добавления реагентов реакционная смесь перемешивалась еще в течение 30 мин. С помощью центрифуги (скорость вращения — 8000 об/мин, время вращения — 15 мин) выделен белый порошок, который был промыт несколько раз водой и высушен на воздухе. Фазовый состав продукта определяли методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М в диапазоне 2θ от 20° до 70°, используя излучение $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 0.179021$ нм). Изображения синтезированных частиц были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO912 AB OMEGA. Удельная поверхность порошка была рассчитана методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) по сорбции азота при -196°C на анализаторе Gemini VII (Micromeritics).

Кинетику сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) изучали при 20°C и рН 9.2 (боратный буфер) по следующей методике. К 0.01 г синтезированного LaF_3 добавляли 2 мл

боратного буфера, 7.6 мл дистиллированной воды и 0.4 мл $2.35 \cdot 10^{-5}$ М раствора ПАР. Полученную систему интенсивно перемешивали в течение необходимого периода времени (время сорбции варьировали до 120 ч), после чего частицы LaF_3 отделяли от раствора. Концентрацию несвязанного ПАР в растворе определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Jenway 6310 (Bibby Scientific Ltd.) по интенсивности полосы поглощения при 405 нм.

Сорбцию ПАР на поверхности частиц LaF_3 проводили при 20°C следующим способом. К 0.01 г LaF_3 добавляли 2 мл боратного буфера, необходимый объем $1.84 \cdot 10^{-3}$ М раствора ПАР и воду до общего объема системы 10 мл. Систему перемешивали в течение 72 ч, далее отделяли раствор от осадка с помощью центрифуги TG16WS (Xiangyi Instrument), скорость вращения 8 000 об/мин, время центрифугирования 5 мин. Концентрацию несвязанного ПАР определяли так же, как и в кинетических экспериментах. Величину сорбции ПАР Γ (ммоль/г) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{1000V(C_0 - C_{\text{равн}})}{m}, \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация ПАР в системе до сорбции, моль/л; $C_{\text{равн}}$ — концентрация несвязанного ПАР в системе после сорбции, моль/л; V — объем системы, л; m — масса LaF_3 , г.

Регистрацию спектров поглощения образцов LaF_3 до и после сорбции ПАР проводили в глицерине на спектрофотометре Jenway 6310. Спектры диффузного отражения сухих образцов LaF_3 до и после сорбции ПАР регистрировали на колориметре Спектротон (ОКБА НПО Химавтоматика).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА полученного порошка (рис. 2а) указывают на то, что он состоит из частиц LaF_3 , обладающих гексагональной структурой (JCPDS 32–0483) и средним размером области когерентного рассеяния 16 нм. Как следует из изображения, полученного методом ПЭМ, образец представляет собой отдельные частицы гексагональной формы размером 5–20 нм (рис. 2б). Величина удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ синтезированного LaF_3 , рассчитанная с помощью метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота при -196°C , составила 23 ± 2 м² г⁻¹.

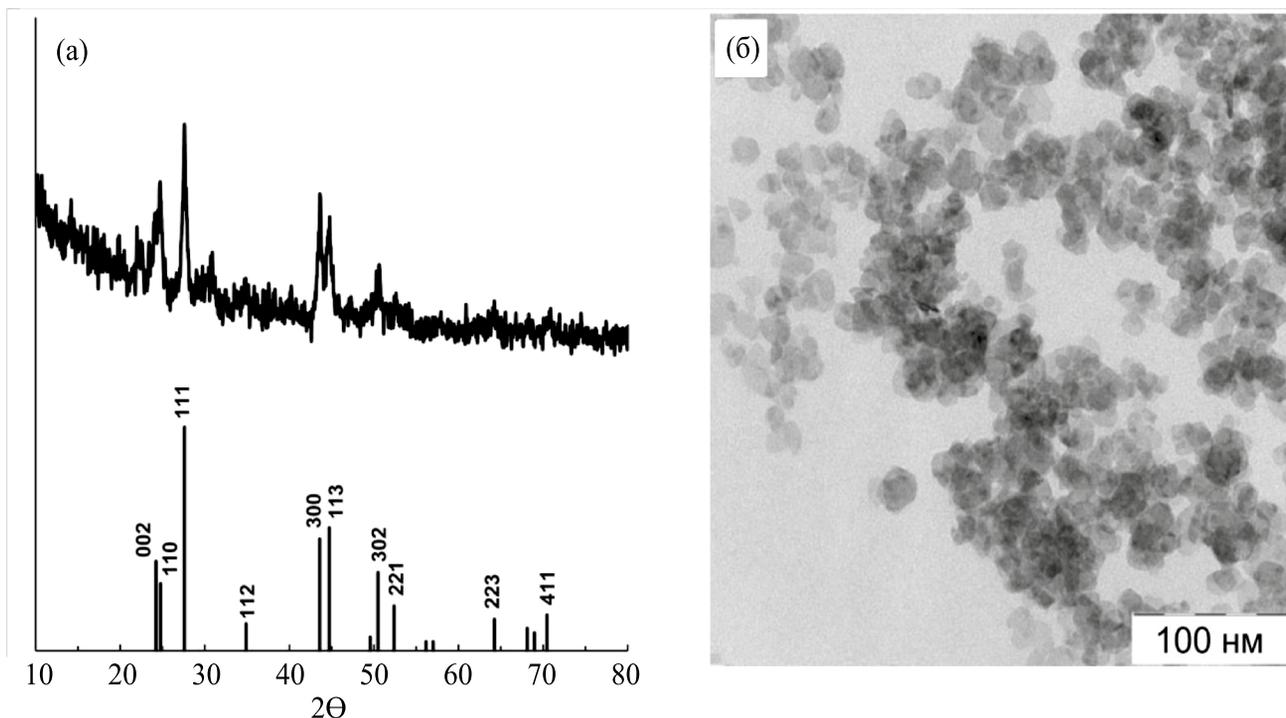


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного LaF_3 (а) и его изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (б).

Изучение кинетики взаимодействия ПАР с частицами LaF_3 в водной среде показало (рис. 3), что равновесие в системе при 20°C достигается в течение 72 ч. При этом уменьшение количества ПАР в растворе (степень связывания ПАР), вызванное его сорбцией на поверхности LaF_3 , составляет 21%. Таким образом, продолжительность всех экспериментов по сорбции составляла 72 ч.

На основании полученных экспериментальных данных была построена графическая зависимость сорбции (Γ , ммоль/г) ПАР от равновесной концентрации ($C_{\text{равн}}$, моль/л) ПАР (рис. 4а). Полученная зависимость может быть отнесена к классу изотерм L-3 (класс Лэнгмюра), имеющих сигма-образную форму и представляющих наиболее общий класс изотерм. На полученной кривой можно выделить три участка. Первый — восходящий участок в диапазоне концентраций $C_{\text{равн}}(\text{ПАР}) < 8.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, переходящий во второй, горизонтальный участок. В соответствии с теорией сорбции первый участок кривой соответствует формированию монослоя сорбата на поверхности твердого тела. Завершение заполнения монослоя выражается выходом изотермы на плато. Затем на изотерме сорбции следует третий, восходящий участок, который может быть вызван

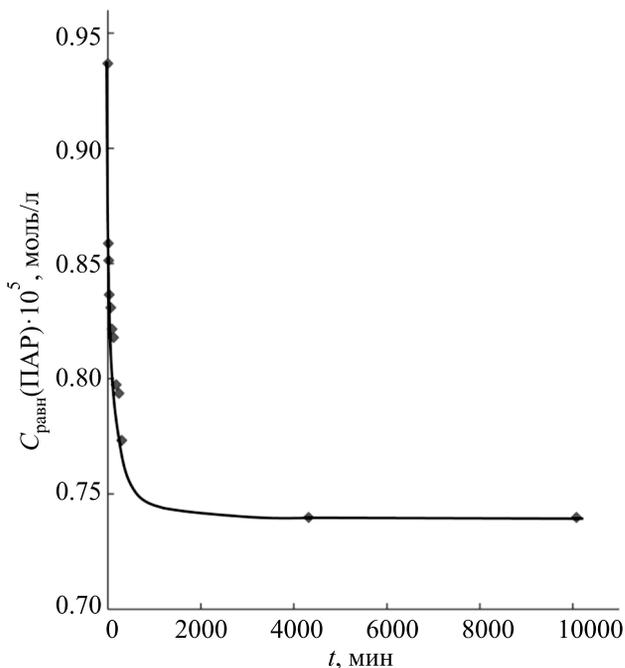


Рис. 3. Кинетическая кривая расходования 4-(2-пиридилазо)резорцина при 20°C и pH 9.18 (боратный буфер) в водной системе объемом 10 мл с концентрацией 4-(2-пиридилазо)резорцина $9.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л и содержащей 0.01 г LaF_3 .

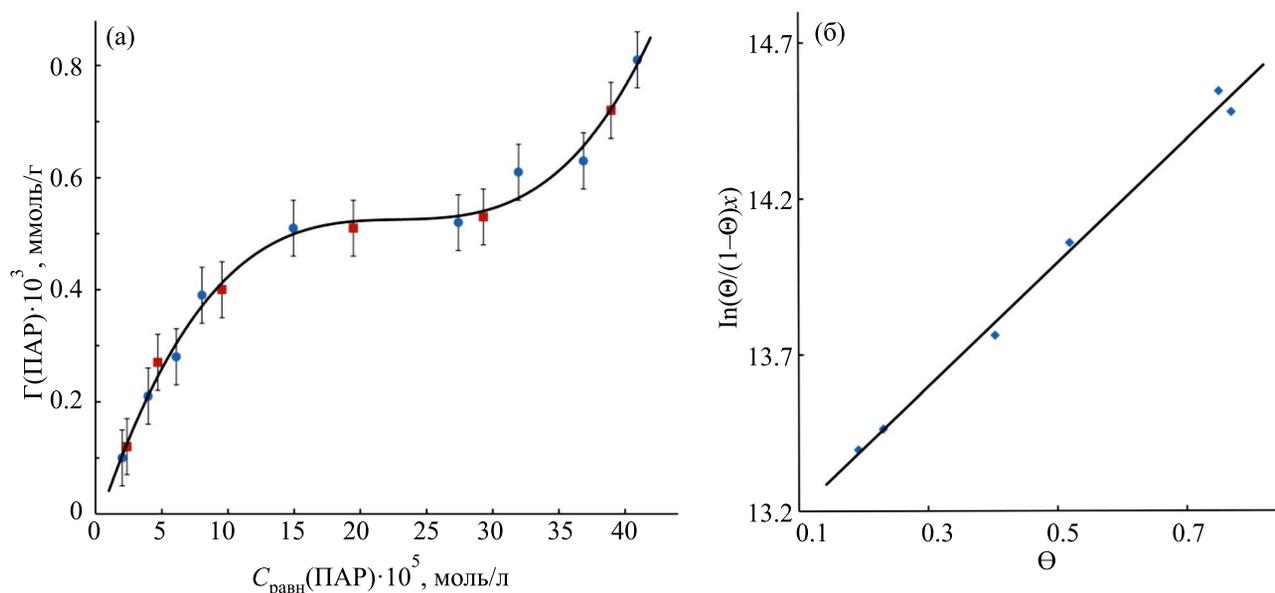


Рис. 4. Зависимость сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина на поверхности частиц LaF_3 от равновесной концентрации 4-(2-пиридилазо)резорцина в водном растворе при pH 9.18 (боратный буфер) и 20°C , разными значками показаны данные двух сорбционных экспериментов, (а) и линейризация начального участка сорбционной кривой по уравнению Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма (б).

перестройкой монослоя, связанной с его уплотнением и сопровождаемой дополнительной сорбцией сорбата, и полислойной сорбцией, обусловленной взаимодействием сорбат — сорбат.

Наличие плато (второй участок сорбционной кривой) позволяет рассчитать емкость монослоя ПАР на поверхности частиц LaF_3 q_m , которая составляет $5.2 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Это небольшая величина, из чего можно заключить, что на поверхности частиц LaF_3 присутствует относительно немного доступных для комплексообразования ионов $\text{La}(\text{III})$. Первый (восходящий) участок изотермы сорбции свидетельствует о наличии латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами ПАР. Для определения энергии таких взаимодействий было применено уравнение Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма [17, 18]:

$$Kx = \frac{\theta}{(1-\theta)} e^{\left(\frac{-2w\theta}{RT}\right)} \quad (2)$$

где K — константа адсорбционного равновесия, x — мольная доля сорбтива в растворе при достижении равновесия, θ — степень заполнения поверхности адсорбатом, w — энергия латеральных взаимодействий адсорбата (Дж/моль), R — газовая постоянная (8.31 Дж/(моль К)), T — температура (К). Величина x рассчитывается как отношение равновесной концентрации сорбтива ($C_{\text{равн}}$,

моль/л) к концентрации воды (55.5 моль/л). Уравнение Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма может быть приведено к следующему виду:

$$\ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)x}\right) = \ln K + \frac{2w\theta}{RT}. \quad (3)$$

Линеаризация в координатах $\ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)x}\right)$ от

θ (рис. 4б) позволяет найти значения $\ln K = 13.00$ и $\frac{2w}{RT} = 1.98$. Таким образом, энергия латераль-

ных взаимодействий w между молекулами ПАР на поверхности LaF_3 составляет 2.4 кДж/моль. Значение $w > 0$ указывает на наличие сил притяжения между соседними сорбированными молекулами ПАР [18–19]. Это может быть причиной того, что образовавшиеся на поверхности гетерогенные комплексы ПАР с ионами лантана(III) более стабильны, чем их гомогенные аналоги, что было показано ранее [15]. Стандартная свободная энергия адсорбции $\Delta G_{\text{адс}}$, рассчитанная по уравнению [20]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln K \quad (4)$$

составила -31.7 кДж/моль.

Полученную изотерму сорбции целесообразно сопоставить с результатами изучения образцов LaF_3 после сорбции спектральными методами. Анализируя спектры поглощения в видимой области суспензий в глицерине порошков LaF_3 до сорбции и после сорбции, которые соответствуют разным участкам кривой сорбции (рис. 5а), можно заключить, что в спектрах всех образцов после сорбции присутствуют полосы поглощения как комплекса ПАР с лантаном(III) (ПАР : La = 1 : 1) при 515–530 нм [21], так и полосы поглощения не связанного в комплекс ПАР (форма H_2L), при 390–400 нм [22]. Таким образом, при взаимодействии ПАР с частицами LaF_3 на их поверхности происходит образование гетерогенных комплексов, сходных по структуре с гомогенными комплексами состава ПАР : La = 1 : 1. Кроме комплексов на поверхности образцов спектрально зарегистрировано присутствие свободных молекул ПАР даже при малых степенях заполнения поверхности (первый, восходящий участок кривой сорбции), то есть в присутствии свободных центров адсорбции. Это указывает на связывание молекул ПАР из раствора с лигандом в составе комплекса. Такие агрегаты могут получаться за счет $\pi - \pi$ взаимодействий между

пиридиновым и бензольным кольцами разных молекул ПАР. Подобное расположение молекул наблюдается, например, в кристаллах ПАР [23]. В пользу этого предположения говорит и положительная величина энергии латерального взаимодействия между лигандами расположенных рядом гетерогенных комплексов. Тот факт, что ПАР предпочитает собираться в агрегаты, а не образовывать комплексы на свободных центрах адсорбции, не является чем-то уникальным. На реальных поверхностях формирование адсорбционной фазы чаще происходит по кластерному, а не послойному механизму заполнения поверхности и в субмонослойных структурах регистрируются кластеры (агрегаты) молекул адсорбата [24].

В спектре образца, соответствующего плато (второй участок) на изотерме сорбции, интенсивности обеих полос поглощения увеличиваются, что свидетельствует о большем количестве молекул ПАР, связанных как с ионами лантана, так и с молекулами ПАР в составе комплексов. А в образце, соответствующем третьему, восходящему участку изотермы сорбции, увеличивается только интенсивность полосы поглощения не связанного в комплекс ПАР (при 390–400 нм), интенсивность полосы

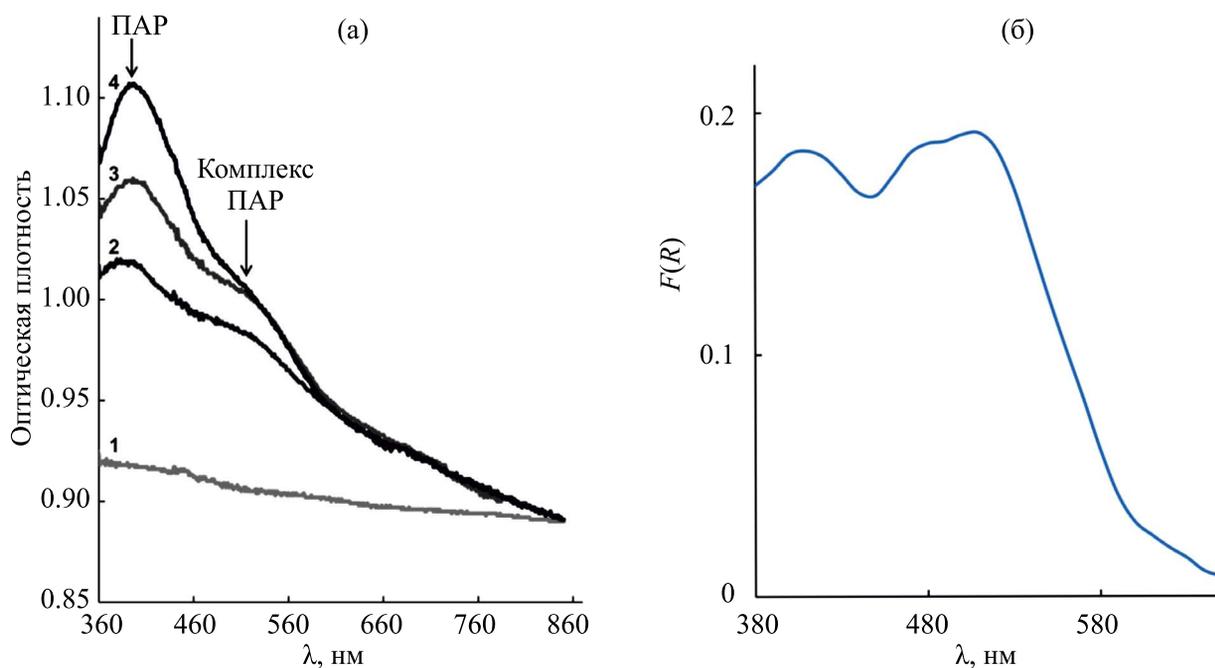


Рис. 5. Спектры поглощения суспензий LaF_3 в глицерине (а), соответствующие разным участкам изотермы сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина: 1 — до сорбции; 2 — первый (восходящий) участок, $\Gamma = 1.0 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г; 3 — второй участок (плато), $\Gamma = 3.9 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г; 4 — третий (восходящий) участок, $\Gamma = 8.1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г; и типичный спектр диффузного отражения образца LaF_3 после сорбции 4-(2-пиридилазо)резорцина (б).

поглощения гетерогенного комплекса при 515–530 нм сохраняется такой же, как и в спектре образца, соответствующего плато на изотерме сорбции. Это указывает на то, что все центры адсорбции на поверхности частиц LaF_3 заняты (сформированы гетерогенные комплексы ПАР с ионами лантана) и наблюдаемая сорбция связана только с взаимодействием молекул ПАР с лигандами этих гетерогенных комплексов. То есть на поверхности частиц происходит рост молекулярных агрегатов ПАР, что в терминах теории адсорбции можно назвать формированием полислоев.

Полосы поглощения некоординированного ПАР и ПАР в составе гетерогенных комплексов зарегистрированы и в спектрах диффузного отражения сухих порошков LaF_3 после сорбции (рис. 5б). В спектре также можно выделить полосу поглощения в области 470 нм. Она может быть обусловлена гетерогенными комплексами ПАР с искаженной структурой [22]. Искажения структур комплексов на поверхности частиц (рис. 6) могут происходить в связи тем, что комплексы, исследуемые спектроскопией диффузного отражения, находятся на границе раздела фаз твердое тело — газ, а не на границе раздела фаз твердое тело — жидкость, что имеет

место в случае регистрации спектров поглощения в видимой области. Поскольку полоса поглощения в области 520 нм в спектрах диффузного отражения LaF_3 после сорбции сохраняется, это свидетельствует о том, что не все гетерогенные комплексы ПАР, формирующиеся со структурой, аналогичной гомогенному комплексу ПАР с ионом лантана, подвергаются искажению при высушивании порошков LaF_3 . Это указывает на неравноценность адсорбционных центров на поверхности LaF_3 . Очевидно, что ионы La(III) , расположенные на вершинах, ребрах и поверхностных дефектах кристаллитов, энергетически и стерически более доступны для комплексообразования, чем ионы La(III) на поверхности граней. В последнем случае у ионов металла может не быть достаточного количества свободных координационных мест, чтобы ПАР участвовал в формировании комплекса как тридентатный лиганд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что молекулы 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) сорбируются на поверхности наночастиц LaF_3 с образованием гетерогенного комплекса, структура которого близка к структуре гомогенного комплекса ПАР с ионом La(III) . Зависимость сорбции от концентрации ПАР хорошо описывается адсорбционной моделью Фрумкина — Фаулера — Гугенгейма. Анализ изотермы сорбции ПАР приводит к выводу о наличии между лигандами близко расположенных друг к другу гетерогенных комплексов латерального взаимодействия с энергией 2.4 кДж/моль, которое вызывает взаимное притяжение этих лигандов. Такие латеральные взаимодействия могут быть причиной более высокой стабильности гетерогенных комплексов La(III) с ПАР по сравнению с их гомогенными аналогами. Совокупность результатов сорбционных экспериментов и спектральных методов анализа указывает на то, что сорбция ПАР на поверхности частиц LaF_3 происходит двумя способами: образование гетерогенных комплексов с ионами La(III) и формирование агрегатов за счет взаимодействия молекул ПАР из раствора с лигандами гетерогенных комплексов. Это свидетельствует о кластерном (островковом) механизме роста слоя модификатора на поверхности частиц. Полученные сведения могут быть использованы при разработке подходов к модифицированию поверхности частиц солей металлов органическими соединениями.

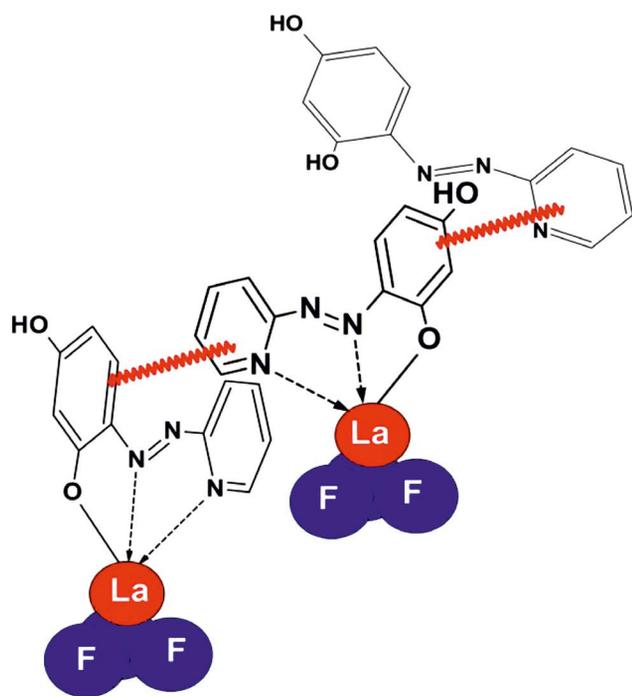


Рис. 6. Схема латеральных взаимодействий несвязанных и связанных с поверхностью LaF_3 молекул 4-(2-пиридилазо)резорцина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weilin Du, Lei Liao, Li Yang et al.* // *Sci. Rep.* 2017. № 7. P. 11451.
2. *Zhezhe Wang, Xinxin Xing, Yue Yang et al.* // *Sci. Rep.* 2018. № 8. P. 8953.
3. *Cao C., Hong C., Li Y. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2020. V. 646. P. 1607.
4. *Carniato F., Thangavel K., Tei L., Botta M.* // *J. Mater. Chem. B.* 2013. № 1. P. 2442.
5. *Evanics F., Diamente P.R., van Veggel F.C.J.M. et al.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 10. P. 2499.
6. *Gee A., Xu X.* // *Surface.* 2018. V. 1. № 1. P. 96.
7. *Yin W., Tian G., Ren W. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 10. P. 3861.
8. *Ivanchenko P., Delgado-López J.M., Iafisco M. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. № 7. P. 8901.
9. *Safronikhin A., Ehrlich H., Lisichkin G.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 694. P. 1182.
10. *Martínez-Esaín J., Faraudo J., Puig T. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 2127.
11. *Wang L., Gao Y., Li Z. et al.* // *Lubrication Sci.* 2015. V. 27. P. 241.
12. *Safronikhin A., Ehrlich H., Kuzmina N., Lisichkin G.* // *Appl. Surf. Sci.* V. 307. P. 482.
13. *Khudoleeva V.Yu., Utochnikova V.V., Goloveshkin A.S. et al.* // *Dyes Pigm.* 2019. V. 160. P. 890.
14. *Safronikhin A.V., Ehrlich H.V., Lisichkin G.V.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. № 5. P. 578.
15. *Safronikhin A.V., Ehrlich H.V., Shcherba T.N., Lisichkin G.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. P. 1576.
16. *Safronikhin A., Ehrlich H., Shcherba T. et al.* // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.* 2011. V. 377. P. 367.
17. *Frumkin A.* // *Z. Phys. Chem.* 1925. V. 116. P. 466.
18. *Afonso R., Gales L., Mendes A.* // *Adsorption.* 2016. V. 22. № 7. P. 963.
19. *Frumkin A., Damaskin B.* // *Pure and Applied Chemistry.* V. 15. № 2. P. 263.
20. *de Keizer A., Lyklema J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 75. № 1. P. 171.
21. *Sommer L., Novotna H.* // *Talanta.* 1967. V. 14. P. 457.
22. *Shi Y., Eyring E.M., van Eldik R.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. V. 21. P. 3565.
23. *Xiaojie X., Genpei L., Zeying Z., Shenyang T.* // *Chem. J. Chinese Universities.* 1982. V. 3. № 2. P. 229.
24. *Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зомеев А.В.* Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ, 1999. 284 с.