

УДК 544.138

ОСОБЛИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХНІ ОКСИДУ ЦИНКУ ФЕНІЛДІАЗОНІЙ ТЕТРАФТОРБОРАТОМ

Н. Мацюк, Є. Ковальчук, О. Перевізник

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна,
e-mail: natalya_macyuk@mail.ru*

Модифіковано мікро- та нанодисперсний оксид цинку фенілдіазоній тетрафторборатом у середовищі ацетонітрилу без та з використанням каталізатора. Термогравіметричним аналізом досліджуваних зразків визначено ступінь модифікації поверхні ZnO.

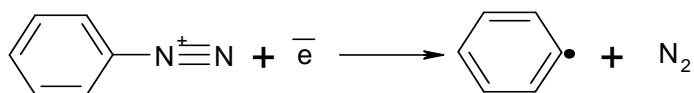
Ключові слова: оксид цинку, модифікація поверхні, прищеплення, органічний модифікатор, термограми.

Дослідження оксиду цинку становить великий інтерес завдяки його унікальним властивостям, зокрема, напівпровідним, нелінійним оптичним та електричним. Оксид цинку є одним із важливих функціональних матеріалів в електроніці, хемо- і біосенсоріці, оптоелектроніці та ін. [1], його застосовують замість ІТО ($\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$) у плоскопанельних дисплеях, як фотокаталізатор у лазерних і світловипромінювальних діодах, у польових транзисторах, низькотемпературних лазерах, нанорезонаторах тощо. Багатьма дослідниками отримано низку фізико-хімічних методів модифікації поверхні оксиду цинку [2].

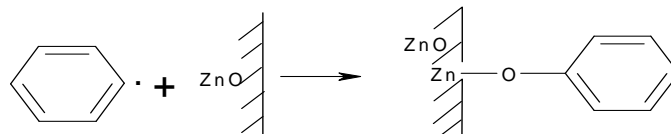
Фізико-хімічні властивості ZnO можна змінювати прищепленням органічного модифікатора. Органічний шар, що утворюється на поверхні, змінює гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні й запобігає агрегуванню частинок.

Для розширення можливостей застосування матеріалу ми модифікували поверхню мікро- та нанорозмірного оксиду цинку фенілдіазоній тетрафторборатом (ФТБ). Вихідним матеріалом був мікро- та нанорозмірний оксид цинку (99,5 % ZnO) з розміром частинок 2 мкм та 30 нм фірми "Sigma Aldrich". Синтезували ФТБ за стандартною методикою. Для модифікації застосовували зразки ФТБ з чистотою 99 %. Як розчинник у досліджах використовували ацетонітрил, який ретельно очищали та переганяли за відомою методикою [3].

Унаслідок реакції дедіазотування – відщеплення молекулярного азоту, утворюється фенільний радикал розривом зв'язку Ar-N₂ [4].



ФТБ, контактуючи з суспензією ZnO, гомолітично розпадається з утворенням фенільних радикалів, які взаємодіють з поверхневими атомами кисню ZnO з утворенням хімічного зв'язку Zn-O-Ar:



Для визначення ступеня прищеплення органічного шару до поверхні ZnO ми провели термогравіметричний аналіз зразків оксиду цинку, модифікованих ФТБ за різного часу експозиції. Досліди виконували в атмосфері повітря за швидкості нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ в інтервалі температур $20\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 1 зображено типову термограму деструкції оксиду цинку, модифікованого ФТБ.

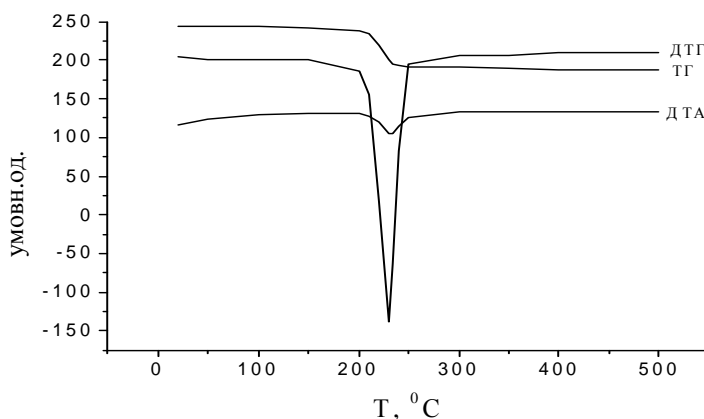


Рис. 1. Термограма мікродисперсного ZnO модифікованого в розчині 0,1 М ФТБ протягом 30 хв

Аналіз термограм ZnO модифікованого ФТБ дає змогу обчислити ступінь модифікації поверхні субстрату за різних умов одержання зразків. З термограм простежується закономірність втрати маси усіма зразками в температурних межах $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає за відщеплення від поверхні оксиду цинку фенільних компонентів. Інтенсивність втрати маси для усіх чотирьох зразків з різним часом експозиції є наближеною, як впливає з аналізу ДТГ - кривих. Окрім того, характер ДТА-кривих в інтервалі втрати маси підтверджує відщеплення фенільних радикалів від поверхні ZnO, описуючи інтервал ендотермічним максимумом. Решта ділянок ДТА-кривої відображає зміну теплоємності, характерну для оксидних систем.

Для того, щоб визначити ступінь модифікації поверхні, ми виконали обчислення згідно з даними ТГ-кривих. На всьому відрізку ДТГ-кривих простежується ще один невеликий максимум в інтервалі $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає за втрату фізично зв'язаної води. Для всіх зразків ми віднімали ці значення й обчислювали втрату маси лише для інтервалу температур $200\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$, приймаючи початкову точку $200\text{ }^\circ\text{C}$. Визначено співвідношення модифікованого агента до субстрату. Результати обчислень наведені в табл. 1.

На рис. 2 зображено криві втрати маси (ТГ) чотирьох зразків ZnO, модифікованого протягом 30, 60, 90 та 120 хв.

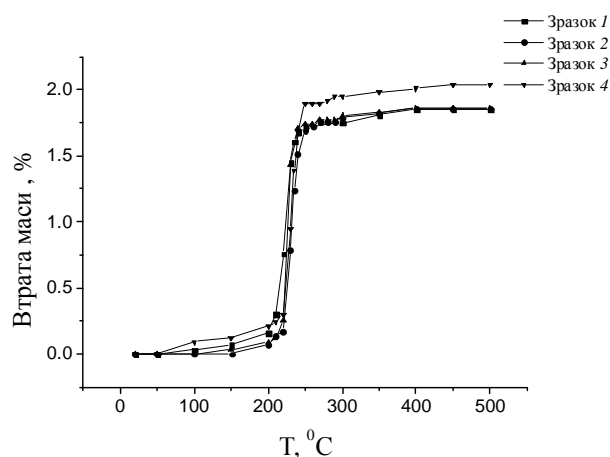


Рис. 2. Термогравіметричні криві, що відповідають втраті маси чотирьох зразків мікродисперсного ZnO

Згідно з аналізом термогравіметричних кривих ТГ визначено загальні втрати маси чотирьох зразків з різним часом експозиції. Найвищий відсоток втрати маси зафіксовано при 350 °С, він характерний для зразка 4, модифікованого протягом 120 хв.

Відносні втрати маси для чотирьох зразків за температури 350 °С становлять 1,81, 1,82, 1,83 та 1,98 % (див. табл. 1). Це свідчить про те, що час експозиції усіх зразків ZnO практично не впливає на ступінь прищеплення фенільних замісників діазосолі в 0,1 М розчині ФТБ в ацетонітрилі.

Таблиця 1

Результати модифікації мікродисперсного ZnO ФТБ у середовищі ацетонітрилу

Показник	Зразок			
	1	2	3	4
Час експозиції, хв	30	60	90	120
Відносна втрата маси при 350 °С (термогравіметричний метод), %	1,81	1,82	1,83	1,98
Втрата маси зразків, мг	10,4	10	11,4	12
Співвідношення модифікувального агента до субстрату, %	1,74	1,75	1,80	1,81

Також ми модифікували мікродисперсний оксид цинку ФТБ у середовищі ацетонітрилу з використанням каталізатора Гаттермана – дрібнодисперсного Cu.

Виконано термогравіметричний аналіз цих зразків. Отримані термограми подібні, однак відрізняються втратою маси (Δm). За термогравіметричними кривими (рис. 3) визначено відносні втрати маси зразків (табл. 2).

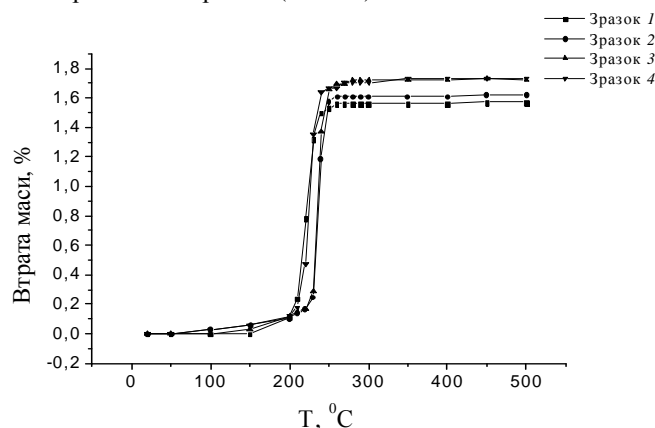


Рис. 3. Термогравіметричні криві, що відповідають втраті маси чотирьох зразків ZnO, модифікованого протягом різного часу з каталізатором Cu

Відносні втрати маси для чотирьох зразків за температури 350 °C становлять 1,56, 1,61, 1,72 та 1,73 % (див. табл. 2).

Таблиця 2

Результати модифікації мікродисперсного ZnO ФТБ у середовищі ацетонітрилу з каталізатором Cu

Показник	Зразок			
	1	2	3	4
Час експозиції, хв	30	60	90	120
Відносна втрата маси при 350 °C (термогравіметричний метод), %	1,56	1,61	1,72	1,73
Втрата маси зразків, мг	11,6	11	11,6	11,6
Співвідношення модифікувального агента до субстрату, %	1,58	1,58	1,72	1,73

Отже, найбільша спостережувана втрата маси зразків, очевидно, зумовлена найвищим ступенем прищеплення арил-радикалів до поверхні ZnO. Вплив каталізатора на досліджуваний процес дає значно менші втрати маси в разі модифікації порівняно зі звичайною модифікацією ZnO, що свідчить про менший ступінь покриття поверхні органічним шаром. Це означає, що процес супроводжується декількома

конкурентними реакціями, ймовірність перебігу реакції рекомбінації є вищою порівняно з реакцією взаємодії фенільних радикалів з поверхнею ZnO. У ході аналізу ТГ-кривих в інтервалі температур 350–500 °С відбувається часткове збільшення втрати маси, що свідчить про окиснення Си.

Для порівняння виконано модифікацію поверхні нанорозмірного оксиду цинку. Типові термограми деструкції нанодисперсного оксиду цинку, модифікованого ФТБ, подібні до мікродисперсного ZnO. На підставі їхнього аналізу визначено загальні втрати маси зразків за різних умов їх одержання, а також з'ясовано співвідношення модифікованого агента до субстрату. (див. табл. 3).

На рис. 4 зображено криві втрати маси нанодисперсного оксиду цинку та чотирьох зразків ZnO, модифікованого протягом 30, 60, 90, та 120 хв.

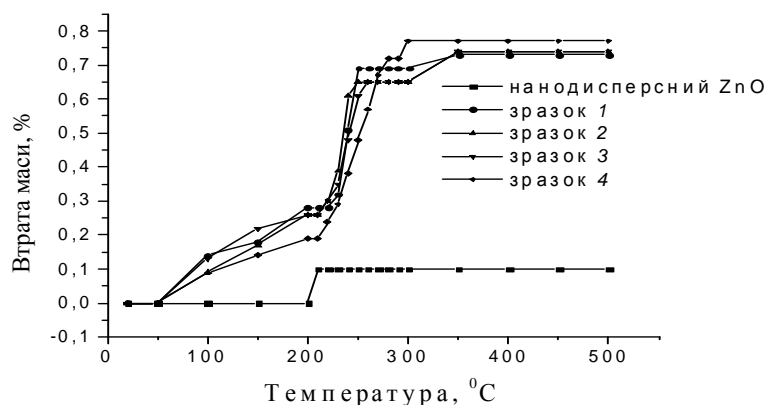


Рис. 4. Термогравіметричні криві, що відповідають втраті маси для немодифікованого нанорозмірного оксиду цинку та чотирьох зразків нанорозмірного ZnO

Відносні втрати маси для чотирьох зразків за температури 350 °С становлять 0,73, 0,74, 0,74 та 0,77% (табл. 3). Це свідчить про те, що час експозиції зразків ZnO практично не впливає на ступінь прищеплення фенільних замісників діазосолі в 0,05 М розчині ФТБ в ацетонітрилі.

Таблиця 3

Результати модифікації нанорозмірного ZnO ФТБ у середовищі ацетонітрилу

Показник	Зразок			
	1	2	3	4
Час експозиції, хв	30	60	90	120
Відносна втрата маси при 350 °С (термогравіметричний метод), %	0,73	0,74	0,74	0,77
Втрата маси зразків, мг	2,0	2,4	2	2,2
Співвідношення модифікувального агента до субстрату, %	0,46	0,52	0,44	0,53

Виконано модифікацію нанорозмірного оксиду цинку ФТБ у середовищі ацетонітрилу з використанням каталізатора Гаттермана. Термогравіметрично зафіксовано втрати маси зразків (табл. 4).

На рис. 5 зображено термогравіметричні криві, що відповідають втраті маси для немодифікованого нанорозмірного оксиду цинку та чотирьох зразків нанорозмірного ZnO, модифікованого протягом різного часу.

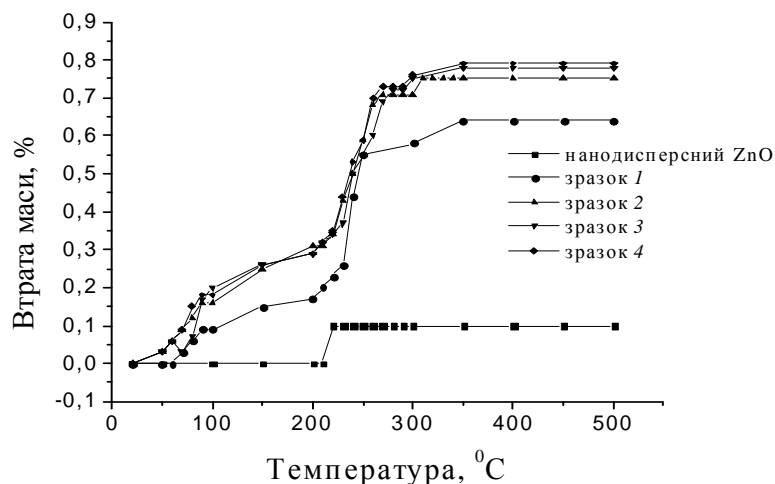


Рис. 5. Термогравіметричні криві, що відповідають втраті маси для немодифікованого нанорозмірного оксиду цинку та чотирьох зразків нанорозмірного ZnO, модифікованого протягом різного часу

Таблиця 4

Результати модифікації нанорозмірного ZnO ФТБ у середовищі ацетонітрилу з каталізатором Cu

Показник	Зразок			
	1	2	3	4
Час експозиції, хв	30	60	90	120
Відносна втрата маси при 350 °C (термогравіметричний метод), %	0,64	0,75	0,78	0,79
Втрата маси зразків, мг.	3,6	2,8	3,0	3,4
Співвідношення модифікувального агента до субстрату, %	0,52	0,43	0,43	0,50

Згідно з аналізом отриманих результатів, у разі використання нанорозмірного ZnO зменшується кількість приєднаного органічного шару до поверхні порівняно з мікродисперсним. Це пояснюють тим, що в полікристалічній структурі мікродисперсного ZnO більша кількість дефектів, по місцю яких відбувається атака діазокатіона.

Спектрофотометричне дослідження плівок оксиду цинку, нанесених на поверхню скла, підтверджує модифікацію зміщенням смуг поглинання в інтервал більших значень оптичної густини D зі збільшенням часу експозиції функціоналізації поверхні. Форма спектрів поглинання ZnO та ZnO, модифікованого протягом різного часу, практично однакова (рис. 6).

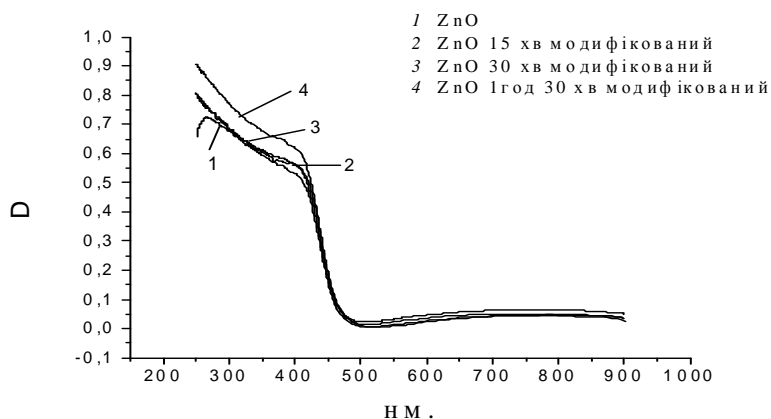


Рис. 6. Спектри поглинання ZnO та модифікованого ZnO

Отже, на підставі виконаних досліджень можна стверджувати, що модифікація поверхні оксиду цинку фенілдіазоній тетрафторборатом відбувається, це підтверджено дериватографічним і спектрофотометричним методами дослідження.

1. Liu D., Wu W., Qiu Y. et al. Surface Functionalization of ZnO nanotetrapods with photoactive and electroactive organic monolayers // *Langmuir*. 2008. Vol. 24. N 9. P. 5052–5059.
2. Hong R., Li J., Chen L. et al. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles // *Powder Technology*. 2009. N 189. P. 426–432
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
4. Galli C. Radical reactions arendiazonium ions: an easy entry into the chemistry of the aryl radical // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88. N 5. P. 765–792.

**FEATURES SURFACE FUNCTIONALIZATION OF ZnO BY
PHENYLDIAZONIUM TETRAFLUORBORATE****N. Matsyuk, E. Koval'chuk, O. Pereviznyk***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: natalya_macyuk@mail.ru*

Modification of micro- and nanodispersed zinc oxide by phenyldiazonium tetrafluorborate in acetonitrile medium with and without using catalyst was carried out. Thermogravimetric analysis of samples determined the degree of ZnO surface modification as well.

Key words: zinc oxide, surface modification, grafting, organic modifier, thermograms.

**ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА
ЦИНКА ФЕНИЛДИАЗОНИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТОМ****Н. Мацюк, Е. Ковальчук, О. Перевізник***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: natalya_macyuk@mail.ru*

Осуществлено модификацию микро- и нанодисперсного оксида цинка фенилдиазоний тетрафторборатом в среде ацетонитрила без и с использованием катализатора. Термогравиметрическим анализом исследуемых образцов установлено степень модификации поверхности ZnO.

Ключевые слова: оксид цинка, модификация поверхности, привитие, органический модификатор, термограммы.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011