
**ЭВОЛЮЦИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАЗМОЛА В АТТРИТОРЕ**

© 2019 г. **И. А. Пронин¹*, Н. Д. Якушова¹, М. М. Сычев^{2,3}, А. С. Комолов⁴,
С. В. Мякин², А. А. Карманов¹, И. А. Аверин¹, В. А. Мошников⁵**

¹ Пензенский государственный университет, Россия, 440026, Пенза, ул. Красная, 40

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26

³ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

⁵ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

*e-mail: pronin_i90@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2018 г.

После доработки 30.05.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

В работе исследована эволюция кислотно-основных свойств поверхности порошков оксида цинка при механическом размол в аттриторе. Исследование проведено методами адсорбции кислотно-основных индикаторов и с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлены корреляции между результатами, полученными этими методами. Выявлено, что монотонное уменьшение размеров частиц порошков ZnO сопровождается немонотонным изменением кислотно-основных свойств поверхности.

Ключевые слова: оксид цинка, механический размол, аттритор, кислотно-основные свойства поверхности, распределение центров адсорбции, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.1134/S0132665119010153

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим электрическим, оптическим, структурным свойствам чистый и легированный оксид цинка (ZnO) применяют в качестве катализаторов, люминофоров, материалов для газовых сенсоров и фотокатализаторов, в варисторах и др. [1–4]. Среди методов синтеза ультрадисперсных порошков ZnO особой популярностью пользуется механический высокоэнергетический размол в шаровых и планетарных мельницах, аттриторах. Несмотря на хорошую изученность физико-химических процессов, протекающих при размоле [5, 6], в литературе недостаточное внимание уделяется изменению кислотно-основных свойств поверхности порошков. Кислотно-основные свойства поверхности являются важной характеристикой материалов. Они коррелируют с многими параметрами твёрдого тела (заряд и радиус ионов, кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны и др.), а также с реакционной способностью,

газочувствительными, каталитическими, фотокаталитическими, люминесцентными, электрофизическими, и оптическими свойствами [7]. Закономерное изменение кислотно-основных свойств при термообработке, размоле, химическом модифицировании и облучении позволяет использовать их в качестве контролируемого параметра при определении оптимальных условий синтеза при разработке различных материалов целевого назначения.

В данной работе исследована эволюция кислотно-основных свойств поверхности порошков оксида цинка при механическом размоле в атриторе, являющемся одним из способов реализации механического высокоэнергетического размола, благодаря чему можно достигнуть равномерного распределения частиц получаемого порошка по размерам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления нанопорошков оксида цинка методом высокоэнергетического механического размола была выбрана методика измельчения лабораторным атритором. На дно стакана атритора (Type: Batch-Lab HD/01) объемом 2 л засыпали мелющие тела из ZrO_2 , диаметром 3 мм. В стакан опускали мешалку с лопастями из оксида циркония и заполняли объем стакана до уровня верхних лопастей мешалки мелющими телами. Далее включали атритор, прокручивали мешалку и мелющие тела на малой скорости. Затем засыпался порошок оксида цинка “ч. д. а” до полного “поглощения” его мелющими телами. Итоговое соотношение массы мелющих тел к массе оксида цинка составило 18 : 1. Измельчение проводили в среде изопропилового спирта. Скорость измельчения – 400 об/мин. Пробы массой 20 г отбирали через 1, 3 и 5 ч измельчения. Отобранные пробы высушивали в течение 24 ч при температуре 70°C. Для устранения агломерации диспергированных порошков, возникшей во время сушки, образцы перетирали в агатовой ступке.

Исследование распределения поверхностных адсорбционных центров методом адсорбции кислотно-основных индикаторов. Исследование распределения донорно-акцепторных центров на поверхности полученных порошков проводили методом адсорбции кислотно-основных индикаторов [8–11]. При этом использовали набор индикаторов со значениями $pK_a = -4.4-14.2$ (табл. 1).

На первом этапе проводили измерение оптической плотности исходных растворов индикаторов D_0 на длине волны λ , соответствующей максимуму поглощения (табл. 1). Суспензии полученных образцов ZnO готовили в этих растворах. После установления адсорбционного равновесия проводили отделение жидкой фазы от осадка методом декантации, затем измерение оптической плотности D_1 . Для учета влияния изменения pH на оптическую плотность декантированных растворов, которое могло произойти при их контакте с порошками, были приготовлены суспензии исследуемых образцов в дистиллированной воде. Через 30 мин растворы отделяли от осадка методом декантации, в них добавляли растворы тех же индикаторов, после чего измеряли оптическую плотность D_2 . На основе полученных данных проводили расчет содержания активных центров $Q(pK_a)$ по следующей формуле:

$$Q(pK_a) = \frac{c_{\text{ind}}V_{\text{ind}}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right),$$

где c_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем индикаторов; m_1 и m_2 – массы образцов оксида цинка при измерении D_1 и D_2 ; знак “–” соответствует однонаправленному изменению

Таблица 1. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pK_a	λ , нм
Этиленгликоль	14.2	340
Индигокармин	12.8	610
Нильский голубой А	10.5	640
Тимоловый синий	8.8	430
Бромтимоловый синий	7.3	430
Бромкрезоловый пурпурный	6.4	540
Метиловый красный	5.0	430
Бромфеноловый синий	4.1	590
Метиловый оранжевый	3.5	460
Метанитроанилин	2.5	340
Фуксин (основание)	2.1	540
Бриллиантовый зеленый	1.3	610
Кристаллический фиолетовый	0.8	580
О-нитроанилин	-0.3	410
4-хлор-2-нитроанилин	-0.9	330
Динитроанилин	-4.4	340

D_1 и D_2 относительно D_0 , а знак “+” – разнонаправленному. В результате было получено распределение концентрации адсорбционных центров в координатах $Q = f(pK_a)$. Исходное значение $Q(pK_a)$ было получено в [ммоль/г], также проводили расчет $Q(pK_a)$ в [ммоль/м²] с использованием данных об удельной площади поверхности порошков.

На основе полученных результатов был проведен расчет функции кислотности Гаммета H_0 поверхности порошков ZnO по уравнению:

$$H_0 = \frac{\sum pK_a Q(pK_a)}{\sum Q(pK_a)}$$

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Измерение спектров РФЭС проводили в сверхвысоковакуумных условиях ($P \sim 10^{-7}$ Па) на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с энергией фотонов $AlK_{\alpha} = 1486$ эВ. Обзорные спектры и спектры остовных уровней были записаны при энергии пропускания анализатора 100 и 50 эВ соответственно. При анализе измеренных РФЭС-спектров использовали библиотеку стандартных РФЭС-спектров производителя оборудования (Thermo Fisher Scientific Inc.) и учитывали табличные значения факторов чувствительности регистрации РФЭС сигнала, как описано в работах [12, 13]. Поверхности оксидов металлов, приготовленные *ex situ*, адсорбируют из воздуха кислород- и углерод-содержащие примеси [13–15], поэтому часть РФЭС измерений проводили после очистки исследованных поверхностей образцов ZnO методом бомбардировки ионами Ag^+ . Микроскопические изображения ультрадисперсных порошков ZnO были получены на сканирующем электронном

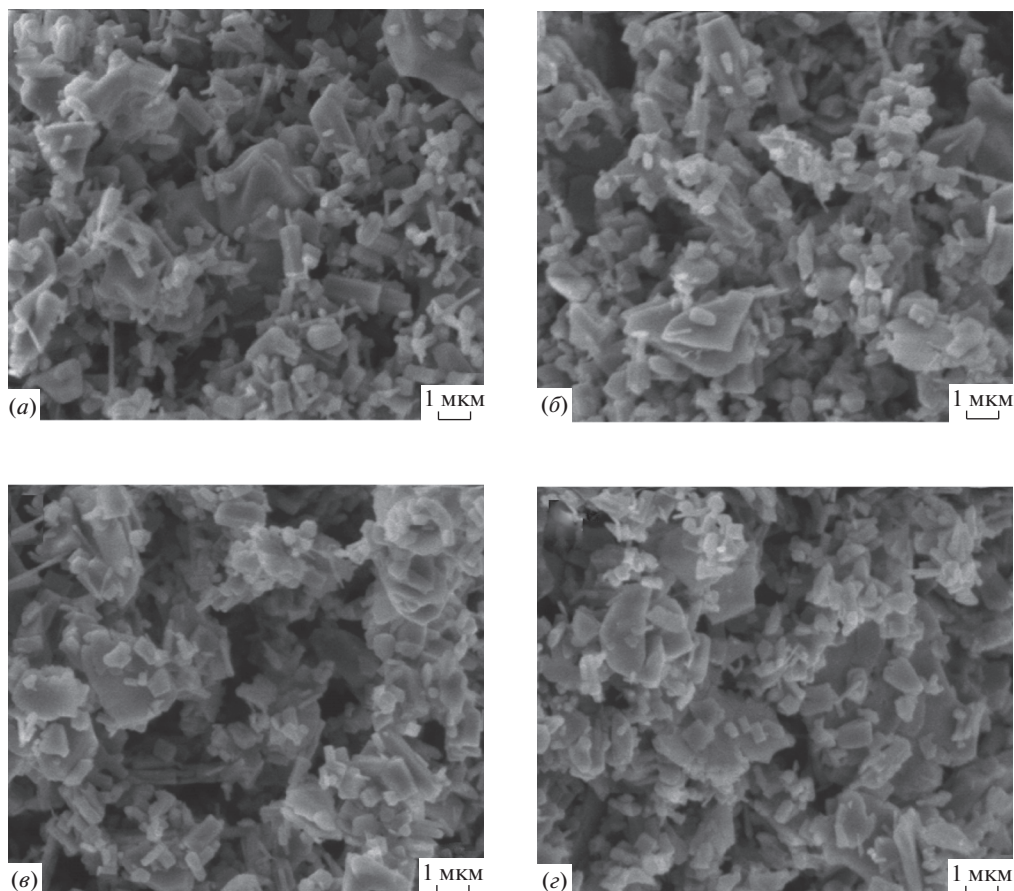


Рис. 1. Микроскопические изображения порошков ZnO: исходный порошок (а); 1 ч размол (б); 2 ч размол (в); 3 ч размол (г).

микроскопе Hitachi S3400N (Япония) в режиме вторичных электронов. Определение удельной площади поверхности образцов порошков ZnO и среднего размера зерна проводили при помощи метода тепловой десорбции азота на приборе “Сорби MS”. Дифрактограммы образца ZnO, а также образцов, размолотых 1, 3 и 5 ч, были получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют о структурной эволюции порошков оксида цинка, подвергнутых механическому высокоэнергетическому размолу (рис. 1).

Исходные порошки оксида цинка преимущественно состоят из вытянутых гексагональных призм с основанием размером 150–250 нм, наблюдается значительная дисперсия, следствием которой является наличие крупных элементов, превышающих по одному из линейных размеров 500 нм (рис. 1, а). Продолжительное диспергиро-

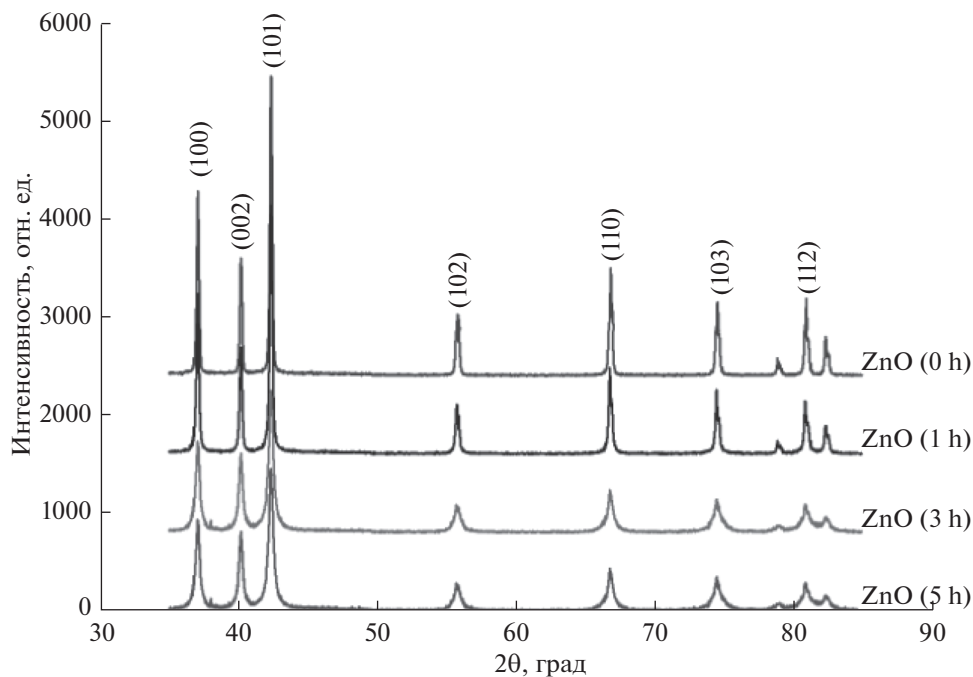


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ZnO.

вание в атриторе приводит к уменьшению среднего размеров самых крупных частиц, практически не влияя на размер мелких. Это приводит к уменьшению разброса частиц по размерам.

По данным рентгенофазового анализа, во всех образцах присутствует только вюрцитная фаза ZnO с рефлексами, соответствующими плоскостям (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) (рис. 2), следов других фаз не обнаружено. Качественный анализ полученных дифрактограмм показывает, что с увеличением времени размола интенсивность всех рефлексов уменьшается и наблюдается уширение пиков. Это указывает на уменьшение среднего размера областей когерентного рассеяния, а также потенциальное возникновение микродеформаций при увеличении времени размола образцов.

На рис. 3 представлено распределение центров адсорбции на поверхности порошков оксида цинка (исходных и механоактивированных 1, 3 и 5 ч) в диапазоне $pK_a = -4.4$ – 14.2 (для удобства данные о центрах с $pK_a = -4.4$ и 14.2 представлены на правом графике в другом масштабе). Весь представленный диапазон pK_a можно условно разделить на 4 области: $pK_a < 0$ – основные центры Льюисовского типа; $0 < pK_a < 7$ – кислотные центры Бренстедовского типа; $7 < pK_a < 14$ – основные центры Бренстедовского типа; $pK_a > 14$ – кислотные центры Льюисовского типа.

Основные центры типа Льюиса с $pK_a = -4.4$... -0.3 представляют собой двухэлектронные орбитали поверхностных атомов кислорода \ddot{O} . Концентрация таких центров косвенно характеризует концентрацию вакансий в подрешетке цинка V_{Zn} на поверхности порошков ZnO.

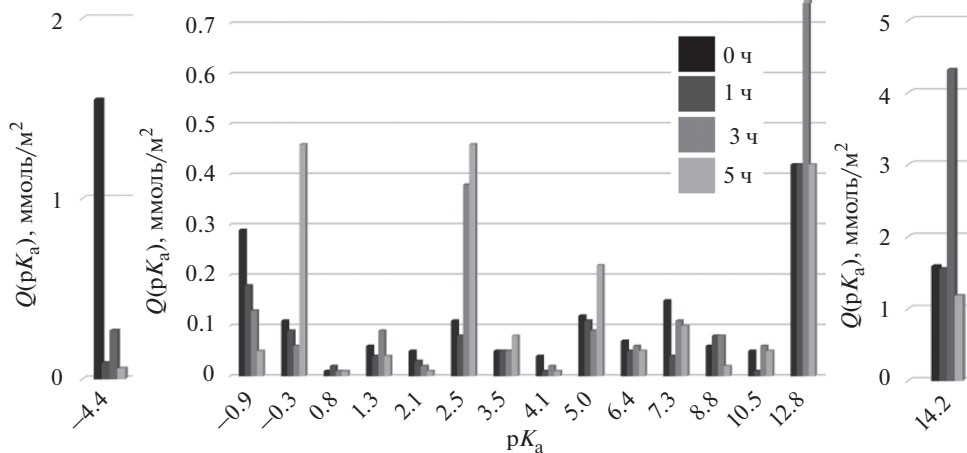


Рис. 3. Распределение центров адсорбции на поверхности порошков оксида цинка, механоактивированных различное время (0, 1, 3 и 5 ч). На вставке слева представлены данные о центрах с $pK_a = -4.4$ в другом масштабе, справа – для $pK_a = 14.2$.

Основные центры типа Бренстеда с диапазоном $pK_a = 7.3–12.8$ на поверхности порошков оксида цинка представлены поверхностными гидроксильными группами и имеют строение $Zn-OH$ в различных конфигурациях. Их количество коррелирует с содержанием на поверхности образцов вакансий в подрешетке кислорода V_O . Кислотные центры типа Бренстеда с $pK_a = 0.8–6.4$ представляют собой протоны, связанные с поверхностными атомами кислорода, находящимися в различных конфигурациях. Кислотные центры типа Льюиса ($pK_a = 14.2$) представлены поверхностными атомами цинка, испытывающими дефицит соседей, которые также могут находиться в различных конфигурациях.

Для анализа полученных результатов в табл. 2 сведены данные об удельной поверхности образцов S_{sp} , суммарном содержании всех центров $\sum Q(pK_a)$, и функции кислотности Гаммета H_0 .

Таблица 2. Характеристики полученных порошков

Параметры образцов	Время механоактивации, ч			
	0	1	3	5
$S_{sp}, м^2/г$	5.4	6.1	7.6	10.0
$\sum Q(pK_a), мкмоль/м^2$	4.7	3.1	6.5	3.2
$\sum Q(pK_a), мкмоль/г$	25.5	19.3	49.2	32.2
H_0	5.2	10.6	11.4	8.1

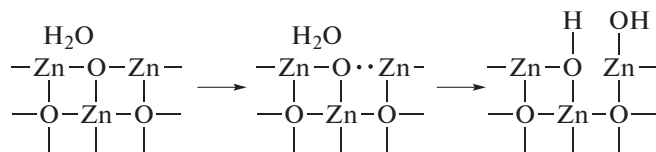


Рис. 4. Схема формирования кислотного и основного центров в результате разрыва связи металл–кислород.

Анализ полученных результатов показывает, что поверхность исходного порошка оксида цинка представлена, в основном, кислотными центрами типа Льюиса с $pK_a = 14.2$ и основными центрами типа Льюиса с $pK_a = -4.4$ с приблизительно равными поверхностными концентрациями 1.59 ммоль/м^2 и 1.55 ммоль/м^2 соответственно. Это говорит о близких значениях концентраций поверхностных вакансий как в подрешетке кислорода, так и в подрешетке цинка. Исходная поверхность имеет слабокислую природу, $H_0 = 5.4$.

Механоактивация исходных образцов в течение 1 ч приводит к резкому снижению количества адсорбционных центров с $pK_a = -4.4$. Это указывает на удаление с поверхности образцов рыхлого дефектного слоя. В конечном счете, данные процессы приводят к депротонированию поверхности (суммарная поверхностная концентрация адсорбционных центров с $pK_a = 0.8-6.4$ падает в 1.3 раза), росту концентрации на поверхности гидроксильных групп (суммарная поверхностная концентрация адсорбционных центров с $pK_a = 7.3-12.8$ возрастает в 1.25 раза) и смещению реакции поверхности в основную сторону ($H_0 = 10.6$). Следует отметить, что несмотря на рост площади удельной поверхности, суммарная концентрация всех типов поверхностных центров уменьшается. Это говорит об обеднении полученной поверхности адсорбционными центрами по сравнению с поверхностью исходных порошков.

Увеличение времени механоактивации до 3 ч приводит к резкому росту концентрации льюисовских кислотных центров с $pK_a = 14.2$ и бренстедовских основных центров с $pK_a = 12.8$ с одной стороны и бренстедовских кислотных центров с $pK_a = 2.5$ с другой стороны. Такой эффект одновременного возникновения при механическом или ином воздействии центров, симметрично расположенных относительно нейтральной точки ($pK_a = 7$) уже наблюдали в работе [9] и объясняли разрывом связей металл-кислород, что приводит к образованию пары активных центров, связанных соответственно с решеточными кислородом и металлом (рис. 4).

За счет роста общей дефектности поверхности порошков, суммарное количество активных центров существенно возрастает (в 2.5 раза), в то время как величина функции кислотности поверхности изменяется незначительно за счет одновременного возникновения основных и кислотных центров.

Дальнейшее увеличение времени механоактивации (5 ч) приводит к заметному снижению общего количества активных центров, а также снижению их энергии, т.е. происходит перераспределение центров от краев к центру ($pK_a = 7$) по шкале pK_a – рис. 3. Снижается концентрация льюисовских кислотных и основных центров с $pK_a = -4.4$ и 14.2 и возрастает количество льюисовских основных центров с $pK_a = -0.3$ и бренстедовских кислотных центров – протонов с $pK_a = 2.5$ и 5 . Появление центров с $pK_a = -0.3$ с низкой льюисовской основностью указывает на появление анионов кислорода с увеличенным количеством соседних избыточных катионов цинка, что

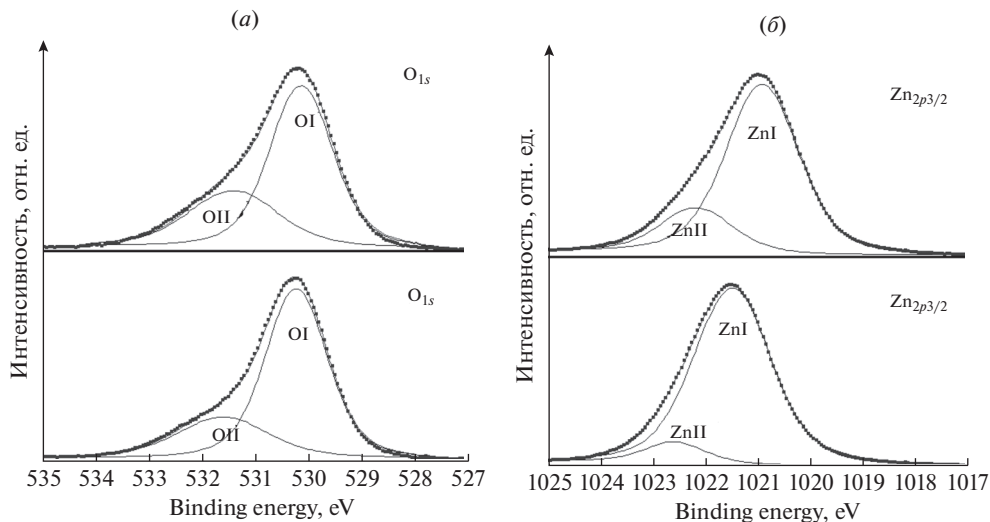


Рис. 5. РФЭС-спектры O_{1s} (а) и Zn_{2p_{3/2}} (б) исходных образцов до травления (верхние картинки) и после травления в течение 30 с ионами Ag⁺.

приводит к снижению электронодонорных свойств. Этот факт подтверждает и рост количества центров со слабой бренstedовской кислотностью ($pK_a = 5$), также отражающий снижение электронодонорных свойств поверхностных ионов кислорода. В результате происходит снижение основности поверхности ($H_0 = 8.1$) и двукратное снижение общего количества поверхностных адсорбционных центров (по сравнению с образцами, диспергированными 3 ч). В целом, указанное изменение функционального состава поверхности порошков, механоактивированных в течение 5 ч указывает на существенную реконструкцию поверхности порошков и множественные разрывы связей при длительном диспергировании. Следует отметить, что такое немонотонное изменение концентрации различных типов поверхностных центров на поверхности оксида цинка при размоле типично и для других материалов, например, ферроэлектриков на основе BaTiO₃–CaSnO₃ [16, 17].

Все полученные образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рис. 5 представлены РФЭС-спектры O_{1s} и Zn_{2p_{3/2}} уровней для исходных образцов, не подвергавшихся механической обработке, до и после травления в течение 30 с пучком ионов Ag⁺.

Асимметричный сигнал Zn_{2p_{3/2}} раскладывается на компоненты с энергиями связи 1020.9 эВ (ZnI) и 1022.2 эВ (ZnII). Компонента ZnI может быть отнесена к катионам цинка Zn²⁺ или атомам Zn в связи Zn–O. Компонента ZnII может отвечать одной из связей Zn–O, окруженной кислородными вакансиями [18].

Сигнал O_{1s} также состоит из двух компонент, расположенных на 530.1 эВ (OI) и 531.4 эВ (OII). Доминирующий компонент OI с низкой энергией связи относится к связи O–Zn, а компоненту OII связывают как с общим дефицитом кислорода в материале (по сути, связь O–Zn в окружении кислородных вакансий) [19], так и с наличием поверхностных гидроксильных групп OH [20].

Таблица 3. Параметры O_{1s} образцов, полученные методом РФЭС

Время обработки образцов, ч	E , эВ, ат. %	До травления		После травления	
		OI	OII	OI	OII
0	E , эВ	530.09	531.35	530.21	531.58
	ат. %	66.7	33.3	74.12	25.88
1	E , эВ	529.89	531.42	529.97	531.59
	ат. %	79.09	20.91	83.85	16.15
3	E , эВ	530.21	531.50	530.55	532.09
	ат. %	63.50	36.50	79.52	20.48
5	E , эВ	529.93	531.34	530.55	532.21
	ат. %	69.07	30.93	83.29	16.71

Таблица 4. Параметры $Zn_{2p_{3/2}}$ образцов, полученные методом РФЭС

Время обработки образцов, ч	E , эВ, ат. %	До травления		После травления	
		ZnI	ZnII	ZnI	ZnII
0	E , эВ	1020.90	1022.17	1021.47	1022.58
	ат. %	79.97	20.03	92.27	7.73
1	E , эВ	1021.05	1022.10	1021.24	1022.32
	ат. %	93.97	6.03	96.97	3.03
3	E , эВ	1021.18	1022.26	1021.56	1022.46
	ат. %	56.80	43.20	66.56	33.44
5	E , эВ	1020.95	1021.65	1021.98	1022.83
	ат. %	69.66	30.34	88.56	11.44

В табл. 3 и 4 представлены некоторые количественные характеристики спектров исходных образцов. Видно, что в результате травления поверхности ионами аргона доля форм ZnII и OII уменьшается, что можно связать с удалением поверхностного дефектного слоя образцов, сформированного в результате механоактивации. Количественный состав зависит от времени механоактивации и, по-видимому, он представлен кислородными вакансиями, о чем говорит снижение концентрации поверхностных центров с $rK_a = -4.4$ для всех размолотых образцов по сравнению с исходным и, соответственно, избытком атомов цинка), а также десорбцией атмосферных газов.

На рис. 6 представлены РФЭС-спектры O_{1s} образцов, размолотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления и после травления в течение 30 с ионами Ag^+ , а в табл. 3 – некоторые количественные характеристики данных спектров.

На рис. 7 представлены РФЭС-спектры $Zn_{2p_{3/2}}$ образцов, размолотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления и после травления в течение 30 с ионами Ag^+ , а в табл. 4 – некоторые количественные характеристики данных спектров.

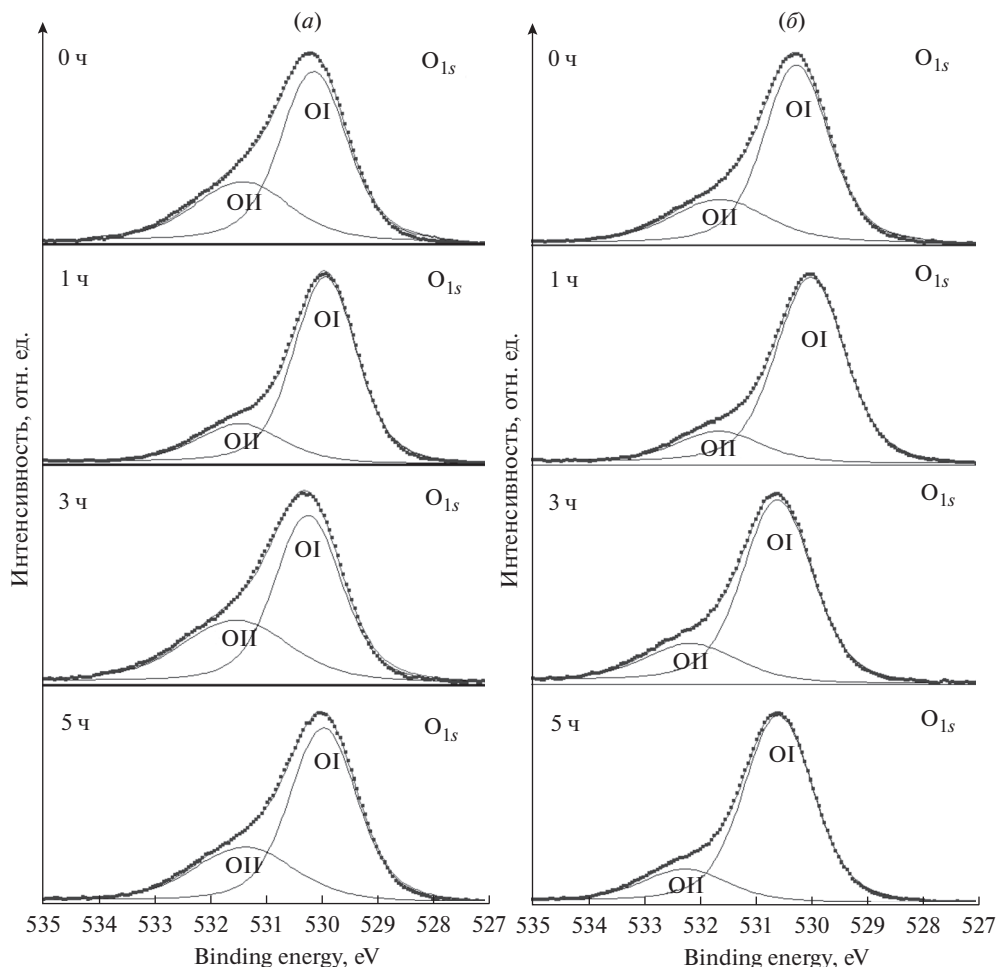


Рис. 6. РФЭС-спектры O_{1s} образцов, размотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления (а) и после травления (б) в течение 30 с ионами Ag^+ .

Проанализируем полученные результаты РФЭС совместно с данными по адсорбции кислотно-основных индикаторов. Поскольку интенсивность формы кислорода OII на спектрах РФЭС пропорциональна количеству находящихся на поверхности гидроксильных групп, рассмотрим корреляцию между атомной долей формы OII от общего количества кислорода и суммарным количеством адсорбционных центров с $pK_a = 7.3-12.8$, характеризующих основные центры типа Бренстеда (ОН-группы). На рис. 8, а представлены зависимости концентрации адсорбционных центров с $pK_a = 7.3-12.8$ (сплошная линия, левая ось ординат) и атомные доли кислорода в форме OII (правая ось ординат, штрихпунктирная линия – без травления Ag^+ , точечная линия – после травления Ag^+ в течение 30 с) от времени механоактивации образцов.

Из рисунка видно, что все три зависимости изменяются симбатно. После одного часа механоактивации доля кислорода в форме OII сокращается, затем, после трехча-

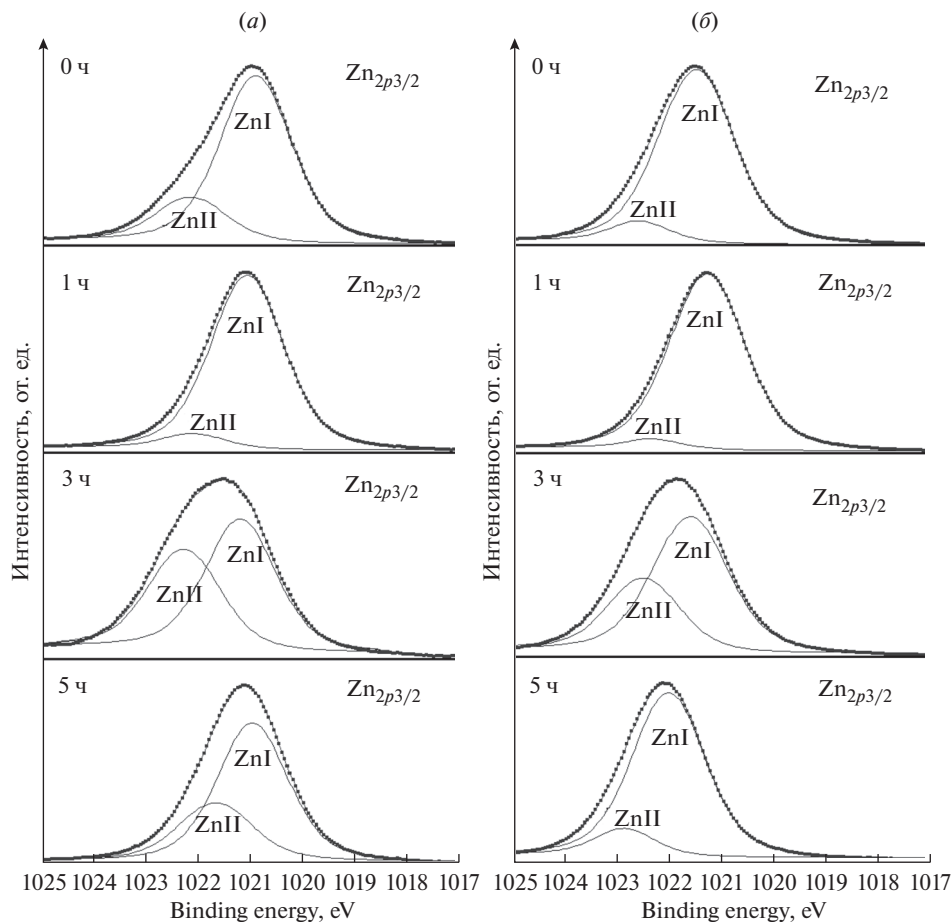


Рис. 7. РФЭС-спектры $Zn_{2p_{3/2}}$ исходных образцов, размолотых 0, 1, 3 и 5 ч до травления (а) и после травления (б) в течение 30 с ионами Ag^+ .

сового диспергирования возрастает и после 5 ч размола снова уменьшается. Данная закономерность прослеживается как для образцов, подвергнутых травлению, так и без травления Ag^+ . Этот результат коррелирует с данными о поверхностной плотности гидроксильных групп, полученными с помощью метода адсорбции кислотно-основных индикаторов.

Как было отмечено ранее, компонент РФЭС-спектра цинка ZnII характеризует катионы цинка, испытывающие дефицит соседей кислорода, что позволяет говорить о корреляции между интенсивностью ZnII и концентрацией кислотных центров типа Льюиса на поверхности порошков.

Из рисунка видно, что, как и в случае формы кислорода ОII, все три зависимости изменяются симбатно. После 1 ч диспергирования порошков концентрация кислотных центров типа Льюиса сокращается, после 3 ч резко возрастает, а через 5 ч механоактивации уменьшается до значений, близких к исходным. Аналогичным образом себя ведут зависимости атомной доли формы ZnII.

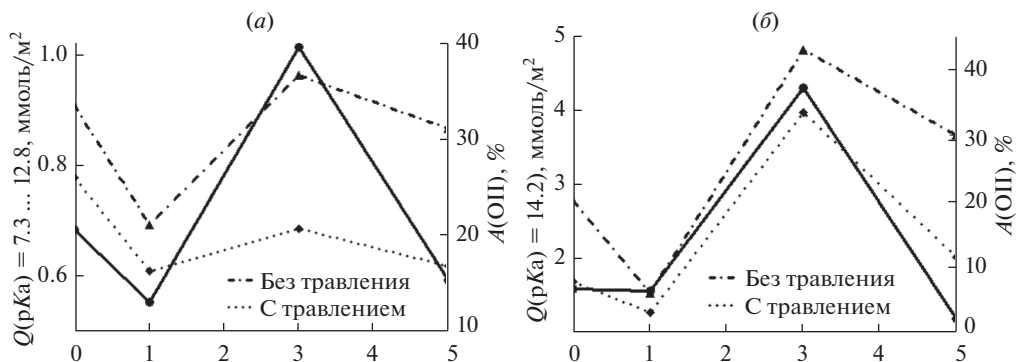


Рис. 8. Зависимости концентрации адсорбционных центров: $pK_a = 7.3\text{--}12.8$ и атомные доли кислорода в форме ОП от времени механоактивации образцов (а), $pK_a = 14.2$ и атомные доли цинка в форме ZnII от времени механоактивации образцов (б). Сплошная линия – зависимость концентрации адсорбционных центров, штрихпунктирная линия – атомные доли ОП и ZnII от времени механоактивации образцов.

Следует также отметить, что у образцов, подвергнутых травлению ионами аргона, наблюдается смещение максимумов интенсивности форм ОI и ОП в сторону меньшей энергии связи (особенно, это заметно для образцов, механоактивированных 3 и 5 ч). Для формы ОI это говорит об общем росте дефектности структуры, а для формы ОП об ослаблении связи с катионом Zn^{2+} , что подтверждается в данными метода адсорбции кислотно-основных индикаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована эволюция кислотно-основных свойств поверхности порошков оксида цинка при механическом размоле в атриторе.

Монотонное уменьшение размеров частиц порошков ZnO сопровождается немонотонным изменением кислотно-основных свойств поверхности. Это связано с тем, что при измельчении материала в термодинамически неравновесных условиях одновременно протекают различные процессы. Во-первых – это процессы разрушения кристаллов материала, сопровождающиеся разрывом химических связей и формированием новой поверхности с активными поверхностными центрами. Во-вторых – адсорбционные процессы, приводящие к экранированию части активных центров поверхности. Также происходит рекомбинация центров и их экранирование в результате агломерации частиц. Для исходной поверхности характерно наличие кислотных центров типа Льюиса с $pK_a = 14.2$ и основных центров типа Льюиса с $pK_a = -4.4$ с приблизительно равными поверхностными концентрациями. Механоактивация исходных образцов в течение 1 ч сопровождается резким снижением количества центров с $pK_a = -4.4$. Дальнейшее увеличение времени механоактивации до 3 ч приводит к резкому росту концентрации льюисовских кислотных с $pK_a = 14.2$ и бренстедовских основных центров с $pK_a = 12.8$ и бренстедовских кислотных центров с $pK_a = 2.5$. Рост времени механоактивации до 5 ч приводит к заметному снижению общего количества активных центров, и снижению их энергии. Происходит перераспределение центров от краев к центру шкалы pK_a .

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 16.897.2017/ПЧ), гранта и Стипендии Президента РФ (проекты МК-1882.2018.8 и СП-84.2018.1). В работе использовали оборудование научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Znaidi L.* Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review // *Mater. Sci. Eng. B.* 2010. V. 174. P. 18–30.
2. *Dimitrov D. Tz., Nikolaev N. K., Papazova K. I., Krasteva L. K., Pronin I. A., Averin I. A., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakushova N. D., Peshkova T. V., Karmanov A. A., Kaneva N. V., Moshnikov V. A.* Investigation of the electrical and ethanol-vapour sensing properties of the junctions based on ZnO nanostructured thin film doped with copper // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 392. P. 95–108.
3. *Пронин И.А., Донкова Б.В., Димитров Д.Ц., Аверин И.А., Пенчева Ж.А., Мошников В.А.* Взаимосвязь фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств оксида цинка, легированного медью и марганцем // *Физ. и тех. полупр.* 2014. Т. 48. № 7. С. 868–874.
4. *Meng P., Lyu S., Hu J., He J.* Tailoring low leakage current and high nonlinear coefficient of a Y-doped ZnO varistor by indium doping // *Mater. Lett.* 2017. V. 188. P. 77–79.
5. *Bazazi S., Arsalani N., Khataee A., Tabrizi A. G.* Comparison of ball milling-hydrothermal and hydrothermal methods for synthesis of ZnO nanostructures and evaluation of their photocatalytic performance // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 62. P. 265–272.
6. *Chen D., Ai S., Liang Z., Wei F.* Preparation and photocatalytic properties of zinc oxide nanoparticles by microwave-assisted ball milling // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 2. P. 3692–3696.
7. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов // СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.
8. *Sychov M. M., Mjakin S. V., Nakanishi Y., Korsakov V. G., Vasiljeva I. V., Bakhmetjev V. V., Solovjeva O. V., Komarov E. V.* Study of active surface centers in electroluminescent ZnS:Cu,Cl phosphors // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 244. № 1–4. P. 461–464.
9. *Sychov M. M., Zakharova N. V., Mjakin S. V.* Effect of milling on the surface functionality of BaTiO₃–CaSnO₃ ceramics // *Ceram. Int.* 2016. V. 39. P. 6821–6826.
10. *Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Нечипоренко А.П.* Применение индикаторного метода для исследования поверхностной кислотности сульфида цинка // *ЖПХ.* 1990. № 8. С. 1709–1714.
11. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 284 с.
12. *Komolov A. S., Schaumburg K., Møller P. J., Monakhov V. V.* Characterization of conducting molecular films on silicon: Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and surface photovoltage // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 142. P. 591–597.
13. *Komolov A. S., Zhukov Y. M., Lazneva E. F., Aleshin A. N., Pshenichnik S. A., Gerasimova N. B., Panina Yu. A., Zashikhin G. D., Baramygin A. V.* Thermally induced modification of the graphene oxide film on the tantalum surface // *Mater. Des.* 2017. V. 113. P. 319–325.
14. *Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б., Панина Ю.А., Барамыгин А.В., Зашихин Г.Д., Пшеничник С.А.* Структура вакантных электронных состояний поверхности окисленного германия при осаждении пленок перилена-тетракарбонового диангида // *Физика твердого тела.* 2016. Т. 58. С. 367–371. [*Komolov A. S., Lazneva E. F., Gerasimova N. B., Panina Yu. A., Baramygin A. V., Zashikhin G. D., Pshenichnyuk S. A.* Structure of vacant electronic states of an oxidized germanium surface upon deposition of perylene tetracarboxylic dianhydride films // *Phys. Sol. State.* 2016. V. 58. № 2. P. 377–381.]
15. *Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И.* Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах наноструктур на основе смешанных оксидов // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 57. С. 2304–2312. [*Averin I. A., Karmanov A. A., Pronin I. A., Igoshina S. E., Sigaev A. P., Moshnikov V. A., Terukov E. I.* Correlations in infrared spectra of nanostructures based on mixed oxides // *Phys. Sol. State.* 2015. V. 57. № 12. P. 2373–2381.]
16. *Sychov M. M., Zakharova N. V., Mjakin S. V.* Surface functional transformations in BaTiO₃–CaSnO₃ ceramics in the course of milling // *Cer. Int.* 2013. V. 39. P. 6821–6826.

17. Черемисина О.А., Сычев М.М., Мякин С.В., Корсаков В.Г., Попов В.В., Арцутанов Н.Ю. Влияние диспергирования на донорно-акцепторные свойства поверхности сегнетоэлектриков // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1625–1628. [Cheremisina O.A., Sychev M.M., Myakin S.V., Korsakov V.G., Popov V.V., Artsutanov N.Y. Dispersing effects on the donor-acceptor properties of the surface of ferroelectrics // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 9. P. 1472–1475].
18. Chen Y.Y., Hsu J.C., Lee C.Y., Wang P.W. Influence of oxygen partial pressure on structural, electrical, and optical properties of Al-doped ZnO film prepared by the ion beam co-sputtering method // J. Mater. Sc. 2013. V. 48. № 3. P. 1225–1230.
19. Zhang P.F., Liu X.L., Wei H.Y., Fan H.B., Liang Z.M., Jin P., Wang Z.G. Rapid thermal annealing properties of ZnO films grown using methanol as oxidant // J. of Phys. D: App. Phys. 2007. V. 40. № 19. P. 6010.
20. Meng L.J., de Sá C.P.M., Dos Santos M.P. Study of the structural properties of ZnO thin films by X-ray photoelectron spectroscopy // App. Surf. Sci. 1994. V. 78. № 1. P. 57–61.