

ЭВОЛЮЦИЯ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2011 Н. В. Захарова, М. М. Сычев, В. Г. Корсаков, С. В. Мякин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр. 26, 190013 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 27.10.2010 г.

Аннотация. Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с pK_a в интервале от -5 до 15 изучено изменение распределения донорно-акцепторных центров на поверхности сегнетоэлектриков состава $BaTiO_3 - CaSnO_3$ в процессе диспергирования в присутствии ПАВ. Корреляционный анализ показал, что диспергирование приводит к образованию пар кислотных ($pK_a \sim 7 - \Delta pK_a$) и основных ($pK_a \sim 7 + \Delta pK_a$) брэнстедовских центров с величинами $pK_a \sim 7.0$, смещенными относительно нейтральной точки $pK_a \sim 7.0$ на одинаковую величину ΔpK_a и характеризующихся симбатным изменением концентрации в зависимости от времени диспергирования. Кроме того, установлено взаимное превращение (трансмутация) льюисовских основных ($pK_a \sim -0.9$) и брэнстедовских кислотных ($pK_a \sim 0.8$) центров в процессе диспергирования. В целом показано, что селективная адсорбция кислотно-основных индикаторов является высокочувствительным методом анализа структурных дефектов, образующихся на поверхности дисперсных материалов в процессе механохимической обработки.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, диспергирование, донорно-акцепторные центры поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая и энергетическая неоднородность поверхности твердых тел определяется наличием на поверхности структурных дефектов и функциональных групп различного состава, проявляющих себя в качестве активных центров при адсорбции и химических реакциях. Свойства твердой поверхности определяются не только химической природой вещества. Они зависят от способа приготовления образца, дисперсности, пористости, степени гидратации, состава примесей в объеме и на поверхности. Активность и селективность поверхности твердых веществ в тех или иных процессах могут существенно изменяться в результате термообработки, диспергирования, прессования, в зависимости от условий хранения и др.

Одной из характеристик, наилучшим образом отражающей реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого вещества [1]. Поэтому определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать свойства твердых веществ, применяемых в качестве катализаторов,

наполнителей полимерных композитов, матриц при синтезе контактных соединений, в том числе и в процессах нанотехнологии.

Содержание активных центров и их распределения по величине констант ионизации, а также функция кислотности Гаммета могут быть найдены методом адсорбции гамметовских индикаторов [1]. Теоретическим основанием этого метода является гипотеза Гаммета о равенстве отношений коэффициентов активности не ионизированной и протонированной форм основания при взаимодействии кислотно-основных индикаторов с функциональными группами твердых веществ. Либрович [2] показал, что гипотеза Гаммета может соблюдаться для соединений различного строения при условии образования сильной симметричной водородной связи, что возможно и при взаимодействии индикаторов с поверхностью твердых веществ. В частности, это условие выполняется при адсорбции индикатора — пирогаллолового красного [3].

Однако и при более сложных механизмах ионизации и протонирования применение модифицированного индикаторного метода [4] позволило оценить донорно-акцепторные свойства поверхности люминофоров [5, 6], сегнетоэлектриков [7] и других

дисперсных материалов. Индикаторный метод успешно использован также при исследовании процессов образования и превращения донорно-акцепторных центров на поверхности оксидов, сульфидов и других твердых веществ при механико-химических процессах [6] и при электронно-лучевой обработке [8, 9].

Вместе с тем, для определения закономерностей, связывающих процессы дефектообразования и изменение состава активных центров поверхности, необходим детальный анализ соотношений между содержанием функциональных групп разных типов при химических и энергетических воздействиях на твердые вещества. С этой целью в данной работе с применением корреляционного анализа исследована эволюция донорно-акцепторных центров на поверхности сегнетоэлектрика в процессе диспергирования в водных суспензиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали распределения донорно-акцепторных центров — зависимости содержания центров с данной константой ионизации (q_{pK_a}) от pK_a

на поверхности частиц дисперсного сегнетоэлектрика — твердого раствора $BaTiO_3 - CaSnO_3$ (ТБСК). Сегнетоэлектрик диспергировали в шаровой мельнице со скоростью вращения валков 48 об/мин в дистиллированной воде, содержащей полиакрилат натрия (ПАВ анионоактивного типа фирмы Rhodia Rhodoline (E983) [7]). Содержание сегнетоэлектрика в суспензии C_f 82% масс. при соотношении диспергатор/сегнетоэлектрик $C_{df} \sim 0,25\%$. Для определения размеров частиц суспензии и построения дифференциальных функций распределения частиц по размерам использовали турбидиметрический метод (СТ СЭВ 2352-80). Удельную поверхность измеряли по низкотемпературной адсорбции воздуха (метод Клячко-Гурвич) ГОСТ 10898.4-84.

Изменение содержания донорно-акцепторных центров в процессе диспергирования определяли индикаторным методом с использованием кислотно-основных индикаторов со значениями pK_a в интервале от -5 до 15 В [7, 9]. Перечень используемых индикаторов и некоторые их характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики использованных кислотно-основных индикаторов

Название индикатора	pK_a	λ_{max} , нм	C_{ind} моль/мл
Этиленгликоль	14,2	340	1,76
Индигокармин	12,8	610	0,15
Тропеолин О	12,0	440	0,18
Нильский голубой А	10,5	640	0,29
Тимоловый синий	8,8	430	0,15
Бромтимоловый синий	7,3	430	0,20
Бромкрезоловый пурпур	6,4	540	0,17
Метилловый красный	5,0	430	0,20
Бромфеноловый синий	4,1	590	0,33
Метилловый оранжевый	3,5	460	0,30
Метанитроанилин	2,5	340	0,36
Фуксин (основание)	2,1	540	0,16
Бриллиантовый зеленый	1,3	610	0,18
Кристаллический фиолетовый	0,8	580	0,15
О-нитроанилин	-0,3	410	0,36
4-хлор — 2-нитроанилин	-0,9	330	0,46
Динитроанилин	-4,4	340	0,25

Примечание: λ_{max} — положение максимума в спектре поглощения исходной формы индикатора, нм; C_{ind} — концентрация индикатора, моль/мл

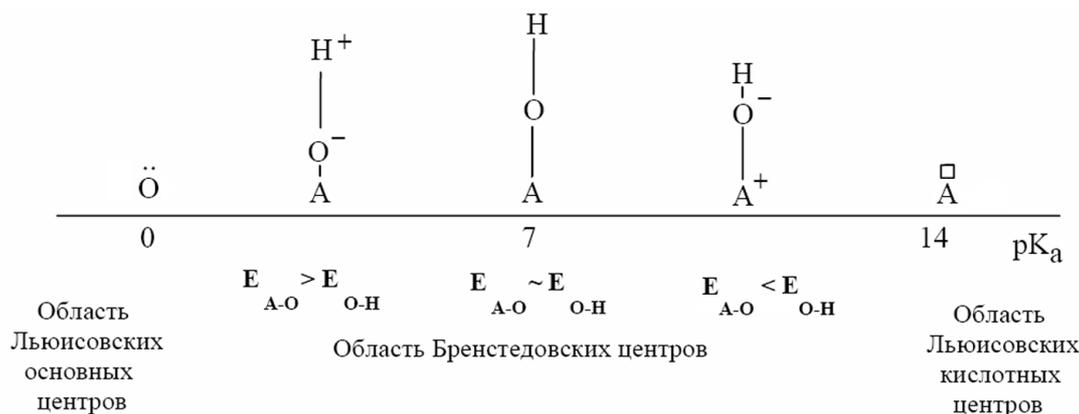


Рис. 1. Схема донорно-акцепторных центров на частично гидратированной поверхности кислородсодержащих твердых соединений

На спектрофотометре СФ-26 измеряли оптические плотности исходных растворов индикаторов (D_0). Затем приготавливали суспензии сегнетоэлектрика в этих растворах и измеряли оптические плотности (D_1) после установления адсорбционного равновесия и отделения раствора от осадка декантацией или центрифугированием. Чтобы учесть влияние на оптическую плотность изменения рН при контакте образца с раствором, приготавливали суспензию сегнетоэлектрика в дистиллированной воде, через 30 мин отделяли осадок, добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность (D_2). Содержание активных центров (q_{pK_a} , ммоль/г) с данным значением pK_a рассчитывали по формуле:

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind} V_{ind}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right), \quad (1)$$

где C_{ind} и V_{ind} — концентрация и объем раствора индикатора, m_1 и m_2 — масса сегнетоэлектрика при измерении D_1 и D_2 ; знак «–» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , а знак «+» — разнонаправленному.

Распределения адсорбционных центров получали в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$. Функцию кислотности поверхности сегнетоэлектриков рассчитывали по уравнению:

$$H_0 = \frac{\sum pK_a q_{pK_a}}{\sum q_{pK_a}} \quad (2)$$

Среднеквадратичная относительная ошибка параллельных измерений оптической плотности одного образца $\Delta q_{pK_a} = \pm 0,45\%$. Дисперсия воспроизводимости величин q_{pK_a} изменялась в пределах от 20 до 5% отн. в зависимости от величины q_{pK_a} (от 0,003 до 50 ммоль/м²).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поверхность твердых растворов BaTiO_3 — CaSnO_3 можно представить в виде набора льюисовских и бренстедовских кислотных и основных центров, способных к взаимодействию с различными реагентами, в частности, с гамметовскими индикаторами. Гидратация льюисовских центров приводит к формированию соответствующих бренстедовских центров в виде групп типа $\text{A}^+ - \text{O}^- - \text{H}$, $\text{A} - \text{OH}$, $\text{A} - \text{O}^- - \text{H}^+$ [10, 11].

В качестве примера на рис. 1 представлена гипотетическая схема донорно-акцепторных центров на частично гидратированной поверхности кислородсодержащих твердых соединений. Приведенная схема удобна для качественной интерпретации химической природы центров с данными pK_a , хотя область льюисовских центров распространяется и на интервал pK_a от 0 до 14 (например, ионы кислорода кристаллической решетки, выходящие на поверхность).

Индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями pK_a селективно адсорбируются на активных центрах поверхности ТБСК льюисовского основного типа (BaO : и CaO :), способных к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды [1]. По мере роста величины pK_a индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных центрах (pK_a 0—7), которые могут быть идентифицированы, как функциональные группы $-\text{Ti}-\text{OH}$ и $-\text{Sn}-\text{OH}$ [7]. Протонодонорные свойства этих групп близки, поскольку близки значения ионных и октаэдрических ковалентных радиусов. Бренстедовские основные центры (pK_a 7—14) представлены группами $-\text{Ba}-\text{OH}$ и $-\text{Ca}-\text{OH}$, а льюисовские кислотные ($pK_a > 14$) — группами, способными к

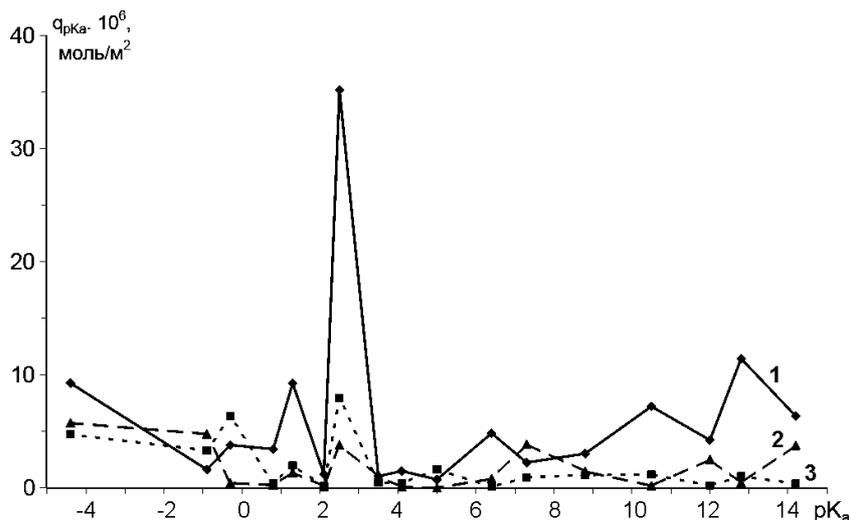


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности исходного сегнетоэлектрика (1) и после диспергирования в водном растворе полиакрилата натрия в течение 30 мин (2) и 8 ч (3)

захвату гидроксила при диссоциативной адсорбции воды.

Характерные распределения адсорбционных центров на поверхности сегнетоэлектрика и в процессе диспергирования в растворе полиакрилата натрия для исходного ТБСК и после диспергирования в течение 30 мин и 8 ч приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2 и табл. 2, на исходной поверхности сегнетоэлектрика ТБСК присутствуют как Льюисовские кислотные (pK_a 12,8 и 14,2) и основные (pK_a -4,4) центры, так и Бренстедовские основные (pK_a 2,5) и нейтральные (pK_a 6,4 и 7,3) центры. Поэтому функция кислотности поверхности H_0 близка к нейтральной и равна 4,8. После обработки исходного сегнетоэлектрика диспергатором и в процессе диспергирования происходит непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров поверхности (q_{pKa}) и функции кислотности H_0 . Диспергирование в течение 30 мин приводит к блокированию большей части бренстедовских кислотных центров (pK_a 2,5), а также значительной части льюисовских основных (pK_a -4,4) центров. Функция кислотности при этом понижается до H_0 4,0. Дальнейшее диспергирование приводит к некоторому увеличению содержания бренстедовских кислотных центров с pK_a 2,5 и льюисовских основных с pK_a -0,3, вероятно, в результате механоактивированной десорбции диспергатора. Величина H_0 при этом монотонно снижается до значения 1,9 при времени диспергирования 8 ч.

По результатам исследования распределений донорно-акцепторных центров поверхности рассчитали изменение величины Σq_{pKa} (суммарного

содержания центров адсорбции всех типов) в зависимости от времени диспергирования. Из таблицы 2 видно, что после обработки диспергатором (до диспергирования, время 0 ч) содержание основных льюисовских центров pK_a -4,4 снижается, а содержание центров pK_a -0,9 и Σq_{pKa} несколько возрастают при неизменной удельной поверхности. Это может быть связано с гидратацией поверхности и превращением основных льюисовских центров в менее активные, прежде всего, в бренстедовские кислотные центры pK_a 2,5 (q_{pKa} возрастает с 35,2 до 55,1 мкмоль/м²). Увеличение $S_{уд}$ после 15 мин диспергирования в результате разрушении агрегатов частиц сегнетоэлектрика не приводит к увеличению содержания активных центров, поскольку на вновь образованной поверхности адсорбируется диспергатор. Особенно это изменение заметно для центров с pK_a 2,5 (которые мы интерпретировали как кислотные гидроксилы Ti-OH и Sn-OH), что может объясняться конденсацией соседних групп с образованием связей -Ti-O-Ti-, -Ti-O-Sn- или -Sn-O-Sn-. Это подтверждается некоторым повышением содержания нейтральных центров pK_a 7,3 через 30 мин диспергирования (по сравнению с исходным образцом). На следующих стадиях диспергирования происходит снижение содержания всех типов центров из-за установления адсорбционного равновесия и экранирования активных участков поверхности диспергатором (удельная поверхность при этом мало изменяется).

Дифференциальные распределения донорно-акцепторных центров в процессе диспергирования исследовали корреляционным методом, что по-

Таблица 2. Изменение донорно-акцепторных свойств поверхности сегнетоэлектрика ТБСК в процессе диспергирования

Содержание центров, мкмоль/м ²	Время диспергирования						
	Исходный	После обработки диспергатором (0 ч)	15 мин	30 мин	1 ч	4 ч	8 ч
$q_{pKa-4,4}$	9,3	6,2	4,0	5,7	2,1	8,4	4,7
$q_{pKa-0,9}$	1,6	3,5	0,5	4,8	3,4	2,2	3,3
$q_{pKa-0,3}$	3,8	3,2	14,4	0,4	9,3	9,7	6,3
$q_{pKa 0,8}$	3,4	0,6	2,3	0,2	0,8	0,7	0,4
$q_{pKa 1,3}$	9,2	5,7	2,5	1,4	6,0	2,5	2,0
$q_{pKa 2,1}$	1,2	1,4	0,1	0,1	0,7	0,6	0,2
$q_{pKa 2,5}$	35,2	55,1	5,9	3,8	1,8	4,8	8,0
$q_{pKa 5,0}$	0,7	10,3	1,0	0,0	0,7	2,9	1,6
$q_{pKa 7,3}$	2,2	2,6	3,3	3,9	3,7	1,9	0,9
$q_{pKa 8,8}$	3,0	13,2	2,7	1,5	1,1	3,0	1,1
$q_{pKa 10,5}$	7,2	11,1	3,2	0,2	4,5	1,6	1,2
$q_{pKa 12,8}$	11,4	2,8	1,8	0,4	0,5	1,7	1,0
$q_{pKa 14,2}$	6,4	4,1	1,0	3,8	5,4	2,1	0,4
Σq_{pKa}	106,4	136,7	56,8	30,6	44,2	43,1	32,4
H_o	4,8	4,1	4,2	4,0	4,6	2,4	1,9
Удельная поверхность							
$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	0,5	0,51	1,28	1,24	1,19	1,25	1,56

зволило выделить отдельные группы кислотных и основных центров, содержание которых в процессе диспергирования изменяется симбатно (рис. 3). Это позволяет дополнить представления об интерпретации экспериментально измеренных распределений активных центров на поверхности твердых веществ.

В частности, нельзя считать дискретными центры с близкими значениями pK_a , например, 0,8 и -1,3 (рис. 3а), поскольку даже однотипные центры (функциональные группы) распределены по донорно-акцепторным свойствам. Аналогичным образом, донорно-акцепторные свойства центров ($\equiv\text{Ti}-\text{OH}$, $\equiv\text{Sn}-\text{OH}$) существенно зависят от окружения. Поэтому раздельная регистрация центров с близкими значениями pK_a может приводить к за-

вышению суммарного содержания центров, что необходимо учитывать в расчетах.

Другую группу центров, содержание которых изменяется симбатно, составляют пары центров с симметричным расположением величины pK_a относительно нейтральной точки (рис. 3б). Например, коэффициент линейной корреляции между содержанием центров 5,0 (донор) и 8,8 (акцептор) составляет 0,97. Такие же коррелирующие пары составляют центры с pK_a 2,5 и 10,5, а также с pK_a 0,8 и 12,8 (рис. 4). Можно предположить, что такие пары центров формируются одновременно в процессе образования структурных дефектов при механохимических процессах диспергирования (например, в результате разрыва связи $\text{Me}-\text{O}$) и экранируются при адсорбции молекул диспергатора.

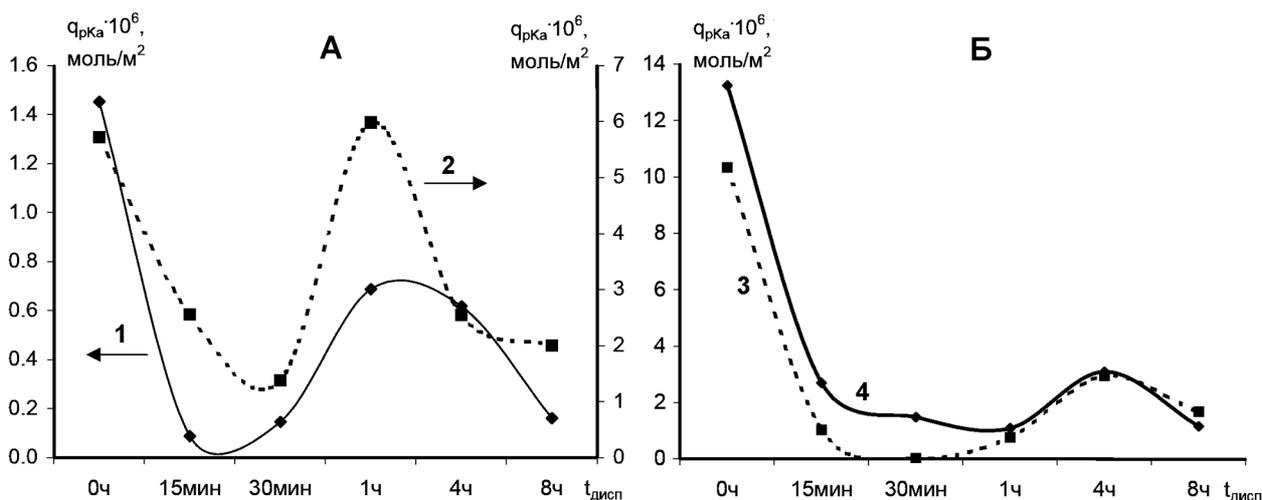


Рис. 3. Симбатное изменение содержания донорно-акцепторных центров с близкими pK_a (А) и с pK_a , симметричными по отношению к нейтральной точке (Б), в зависимости от времени диспергирования. $pK_a = -0,3$ (1); 0,8 (2); 5,0 (3); 8,8 (4)

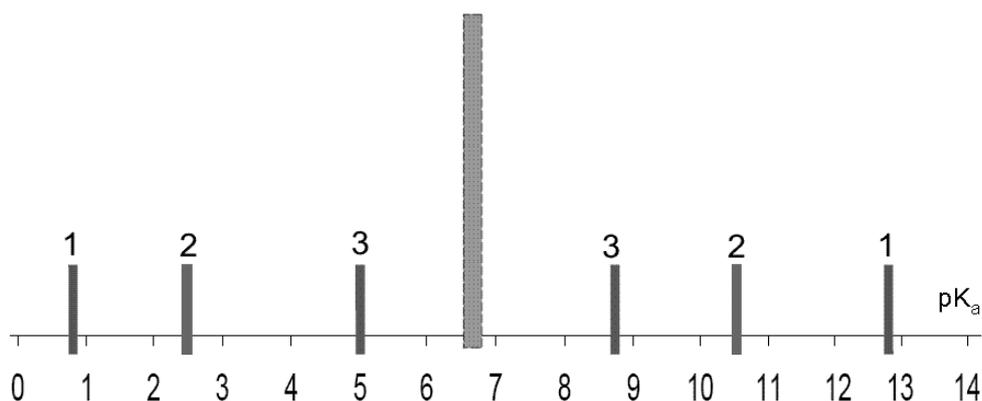


Рис. 4. Схема расположения некоторых центров адсорбции относительно нейтральной точки по шкале pK_a . (Пары с $pK_a = 1,3$ и $12,0$ (1); 2,1 и $10,5$ (2); 5,0 и 8,8 (3))

Отрицательные значения коэффициентов корреляции получены для некоторых льюисовских основных и бренстедовских кислотных центров, что указывает на превращение (трансмутацию) наиболее активных центров в процессе диспергирования в менее активные бренстедовские центры. В частности, льюисовские основные центры с $pK_a -0,9$ в процессе диспергирования превращаются в бренстедовские кислотные центры с $pK_a 0,8$ (рис. 5), (коэффициент линейной корреляции составляет 0,9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Индикаторным методом установлено изменение состава донорно-акцепторных центров на поверхности сегнетоэлектрика на основе твердого раствора $BaTiO_3 - CaSnO_3$ при механохимических процессах диспергирования в присутствии ПАВ.

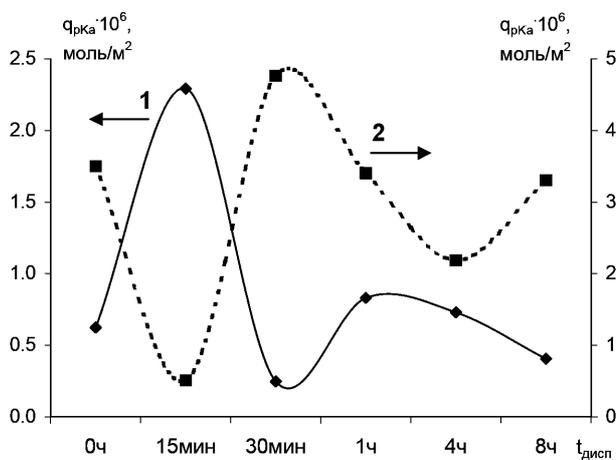


Рис. 5. Антибатное изменение содержания донорно-акцепторных центров с $pK_a 0,8$ (1) и $-0,9$ (2) в зависимости от времени диспергирования

По данным корреляционного анализа обнаружено возникновение парных (донор-акцептор) центров в процессе диспергирования, по-видимому, в результате разрыва связи $-Ti-O-Va-$, pK_a которых расположены симметрично относительно нейтральной точки, и взаимное превращение льюисовских и бренстедовских центров ($pK_a -0,9$ и $0,8$). Отсюда следует, что индикаторный метод позволяет с высокой чувствительностью контролировать процессы образования и превращения донорно-акцепторных центров на поверхности твердых тел при механохимических процессах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы и проекта МНТЦ 3920.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 156 с.
 2. *Либрович Н.Б.* // Химическая физика. 1992. Т. 11. № 5. С. 627—631.
 3. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* // Вестник Московского Университета. Химия. 2002. Т. 43. № 3. С. 167—171.
 4. *Нечиторенко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И.* // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. № 9. С. 1907—1912.
 5. *Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V., Nakanishi Y., et al.* // J. SID. 2003. V. 11. № 1. P. 33—38.
 6. *Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y., et al.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 244. № 1—4. P. 461—464.
 7. *Черемисина О.А., Сычев М.М., Мякин С.В. и др.* // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1625—1628.
 8. *Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V., Mjakin S.V., et al.* // Electronics Information Display Conf., Nagasaki, 2002. P. 67—71.
 9. *Васильева И.В., Мякин С.В., Рылова Е.В., Корсаков В.Г.* // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 92—97.
 10. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. / Под ред. С.В. Мякина и др. СПб.: ПГУПС, 2006. 104 с.
 11. *Алексеев С.А., Корсаков В.Г., Сычев М.М. и др.* // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 700—703.
-
- Захарова Наталья Владимировна* — к.х.н., доцент, кафедра химической нанотехнологии материалов и изделий электронной техники, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949359, e-mail: zakharova@lti-gti.ru
- Сычев Максим Максимович* — к.х.н., доцент, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com
- Корсаков Владимир Георгиевич* — д.х.н., профессор, кафедра химической нанотехнологии материалов и изделий электронной техники, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949359, e-mail: vg_korsakov@mail.ru
- Мякин Сергей Владимирович* — к.х.н., научный сотрудник, кафедра теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет); тел.: (812) 4949324, e-mail: sergey_mjakin@mail.ru
- Zakharova Natalia V.* — PhD (chemical sciences), associate professor, Department of Chemical Nanotechnology and Electronic Engineering Materials of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949359, e-mail: zakharova@lti-gti.ru
- Sychov Maxim M.* — PhD (chemical sciences), associate professor, head of Department of Materials Science of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com
- Korsakov Vladimir G.* — grant PhD (chemical sciences), professor, Department of Chemical Nanotechnology and Electronic Engineering Materials of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949359, e-mail: vg_korsakov@mail.ru
- Mjakin Sergey V.* — PhD (chemical sciences), researcher, Department of Materials Science of the Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949324, e-mail: sergey_mjakin@mail.ru