

УДК 548.736.3

**ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЙ СТРУКТУРЫ И УПАКОВКИ СЛОЕВ  
НА ДИФРАКЦИОННУЮ КАРТИНУ ГИББСИТА И БАЙЕРИТА****К.И. Шефер<sup>1</sup>, С.В. Черепанова<sup>1,2</sup>, С.В. Цыбуля<sup>1,2</sup>, В.П. Исупов<sup>3</sup>, Э.М. Мороз<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: svch@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 30 июня 2012 г.

С доработки — 9 ноября 2012 г.

С использованием метода моделирования дифракционных картин одномерно разупорядоченных материалов проведен анализ влияния различных нарушений в слоистой структуре тригидроксидов алюминия (гиббсита и байерита) на их дифракционные картины. Рассмотрены особенности дифракционной картины образца разупорядоченного гиббсита, полученного интеркаляцией—деинтеркаляцией солей лития.

**Ключевые слова:** гиббсит, байерит, гидроксиды алюминия, интеркаляция, структура, дефекты, дефекты упаковки, моделирование дифракционных картин.

**ВВЕДЕНИЕ**

Известно большое количество модификаций гидроксидов алюминия, различающихся по химическому составу и кристаллической структуре [1, 2]. Для получения активного оксида алюминия, имеющего важное технологическое значение, используются в основном три гидроксида: тригидроксиды (гиббсит и байерит —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и монооксид (бемит  $\text{AlOOH}$ ). Гиббсит встречается в природе и является исходным веществом для всех оксидных соединений алюминия [3]. Байерит и бемит получают промышленным путем и применяют для получения активного оксида алюминия [4]. Все эти гидроксиды состоят из кислородного каркаса с октаэдрическими пустотами, которые занимают атомы алюминия. Симметрия каркаса определяет тип оксида, формирующегося в результате дегидратации данного гидроксида [5].

Структуры гиббсита и байерита показаны на рис. 1, структурные данные приведены в табл. 1 ([6]; расстояния, характерные для пакетов, в работе [4]). Гидроксиды составлены пакетами АВ из двух плотноупакованных двумерных слоев ОН-групп. Ионы алюминия заполняют две трети октаэдрических пустот в таком пакете. В обеих структурах пакеты накладываются друг на друга в направлении *c* и удерживаются водородными связями гидроксильных ионов. Различаются эти структуры тем, что в гиббсите пакеты объединяются в последовательности АВВА-АВВА, а в байерите — АВАВАВАВ. Параметр *c* у гиббсита вдвое больше, чем у байерита, поскольку гиббсит состоит из двух чередующихся типов пакетов (один повернут относительно другого на  $180^\circ$ ), а байерит из одного (см. рис. 1). У байерита ОН-группы слоя лежат в промежутке между ОН-группами слоя из соседнего пакета, в то время как у соседних пакетов гиббсита ОН-группы располагаются друг над другом, а не в позициях плотнейшей упаковки, поэтому у гиббсита больше межслоевые расстояния и параметры ячейки [1, 7]. Ранее считалось, что в состав гиббсита всегда входит 0,2—0,3 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , стабилизирующего его структуру [1].

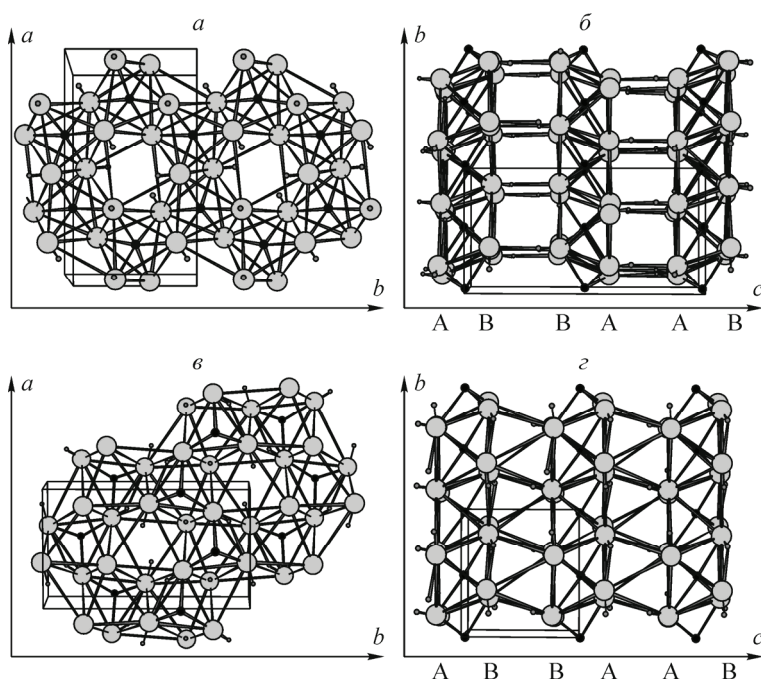


Рис. 1. Структура слоя, вид в направлении  $[001]$  для гиббсита (а) и байерита (б); вид слоистой структуры гиббсита (в) и байерита (г) в направлении  $[100]$ . Здесь  $\bullet$  —  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\bullet$  —  $\text{O}^{2-}$  [ 10, 11 ]

Однако оказалось возможным получение гидроксида алюминия со структурой гиббсита без этой примеси [ 8, 9 ].

В зависимости от условий роста кристалл гиббсита может иметь различную морфологию. Плоскости (010) и (011) не выходят на поверхность частицы гиббсита. Наиболее развита плоскость (001). Кроме нее могут присутствовать также плоскости (100), (101), (112) [ 10, 11 ]. Чаще всего гиббсит состоит из пластинчатых псевдогексагональных частиц. Частицы байерита пред-

Т а б л и ц а 1

Структурные данные для гиббсита и байерита

|  | Гиббсит   | Байерит   |
|--|---|---|
| Гидроксид алюминия                                     | Гиббсит   | Байерит   |
| № ICSD   | 6162  | 26830   |
| Сингония   | Моноклинная   | Моноклинная   |
| Пространственная группа                                | $P2_1/n$  | $P2_1/a$  |
| Параметры ячейки $a, b, c, \text{Å}$ ; $\beta$ , град. | 8,684, 5,078, 9,736; 94,5   | 5,062, 8,671, 4,713; 90,3   |
| Координаты атомов                                      | Al (0,1679, 0,5295, -0,0023)<br>Al (0,3344, 0,0236, -0,0024)<br>O (0,1779, 0,2183, -0,1115)<br>O (0,6692, 0,6558, -0,1023)<br>O (0,4984, 0,1315, -0,1044)<br>O (-0,0205, 0,6293, -0,1068)<br>O (0,2971, 0,7178, -0,1052)<br>O (0,8194, 0,1491, -0,1015) | Al (0,527, 0,167, -0,015)<br>O (0,365, -0,011, 0,215)<br>O (0,204, 0,176, 0,777)<br>O (0,344, 0,308, 0,229) |
| Занятости позиций                                      | $\text{Al}_{1,2} (1); \text{O}_{1-6} (1)$   | $\text{Al} (1); \text{O}_{1-3} (1)$   |
| Расстояние между пакетами, $\text{Å}$                  | 2,81  | 2,64  |
| Расстояние внутри пакета, $\text{Å}$                   | 2,03  | 2,07  |

ставляют собой нити, расходящиеся лучами из полусферических агрегатов, а иногда хлопья или слоистые кристаллы до 0,1 мм [12—14] микроскопией.

В работе [15] сообщается о возможности перехода байерита в гиббсит. В работе [16] наблюдали превращение гиббсита в байерит. Можно предположить, что в этих случаях происходит перестройка упаковки слоев, поскольку устройство самих слоев у обоих гидроксидов одинаково.

Опубликованы работы по изучению влияния механической активации на структуру байерита и гиббсита [17]. Делается вывод, что в результате образуется новая структура, содержащая элементы обоих гидроксидов. В результате сдвигов и азимутальных поворотов слоев относительно друг друга возникает последовательность ABCABC. В работе [18] после механической активации гиббсита обнаружено присутствие байерита, скорее всего это дефекты в исходной структуре из-за изменения порядка чередования слоев. Пакеты слоев сдвигаются, что сопровождается перестройкой структуры [19].

Поскольку тригидроксиды в силу особенности своей структуры способны к интеркаляции в них солей лития, был предложен метод получения дисперсного гиббсита с малым количеством примеси щелочных металлов [20]. Взаимодействие солей лития с гиббситом приводит к образованию литий-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов по реакции:  $Li_nX + 2nAl(OH)_3 + aq = [LiAl_2(OH)_6]_nX \cdot mH_2O$  [21]. В структуре образующихся соединений катионы лития занимают октаэдрические пустоты металл-гидроксидных слоев с образованием положительно заряженных слоев состава  $[LiAl_2(OH)_6]^+$ , анионы и молекулы расположены между этими слоями [22]. Взаимодействие двойных гидроксидов с водой приводит к деинтеркаляции солей лития по реакции:  $[LiAl_2(OH)_6]_nX \cdot mH_2O + aq = Li_nX + 2nAl(OH)_3$ . Образующийся тригидроксид алюминия имеет удельную поверхность около 10 м<sup>2</sup>/г и состоит из пластинок толщиной 0,1—0,3 мкм. На дифрактограмме такого гиббсита часть рефлексов остается и уширяется, а часть — исчезает. На основании этих данных, а также с учетом изменений в ИК спектрах было сделано предположение о том, что образующийся тригидроксид имеет дефекты в упаковке гидроксидных слоев [23]. Однако детального описания структуры образующегося соединения не было выполнено, что и явилось целью настоящей работы.

Информация о разупорядочении структуры может быть получена из анализа профиля линий дифракционной картины. Известны подобные работы, например, для структур металлов с кубическими гранцентрированной (ГЦК), объемно-центрированной (ОЦК) и гексагональной плотными упаковками (ГПУ) [24], структуры шпинели [25, 26] и графитоподобных материалов [27]. Опубликованы работы, описывающие влияние дефектов наложения слоев на дифракционную картину для некоторых слоистых гидроксидов двухвалентных металлов [28—30] и слоистых двойных гидроксидов [31, 32]. Однако для гидроксидов алюминия такие расчеты не выполнялись. Для того чтобы знать, как дефекты наложения слоев влияют на дифракционную картину гидроксидов алюминия, в данной работе нами были смоделированы варианты нарушений слоистой структуры гиббсита и байерита. Результаты подобных расчетов для структуры бемита приведены в работе [33].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ влияния различных дефектов в структурах гиббсита и байерита на его дифракционную картину выполнен методом моделирования дифракционных картин частично разупорядоченных и дисперсных материалов. Расчет модельных дифракционных картин проводили с помощью оригинальной программы, разработанной в Институте катализа СО РАН [27]. В этом методе структура кристалла рассматривается как последовательность двумерных слоев, расположенных вдоль выбранного направления, чередование которых задается вероятностными параметрами.

В расчетах исходили из структур гиббсита и байерита, структурные данные для которых были взяты из картотеки ICSD [6] и приведены в табл. 1. Поскольку для каждого типа структуры свойственны определенного рода дефекты, то, прежде всего, был проведен кристаллохимический анализ возможных нарушений в структурах гидроксидов. Дифрактограммы расчи-

ывались для медного излучения ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Полученные модельные дифракционные картины были сравнены с экспериментальными для образца дисперсного гиббсита, синтезированного интеркаляцией и деинтеркаляцией солей лития, условия получения которого приведены в работе [20]. Дифрактограмма образца получена на дифрактометре URD-63 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Моделирование дифракционных картин тригидроксидов алюминия

Нами рассматривалось влияние на дифракционную картину следующих факторов: 1) размер и форма частиц; 2) микроискажения первого и второго рода в разных направлениях; 3) дефекты смещения слоев в плоскости  $hk0$ ; 4) дефекты чередования слоев.

Поскольку структуры рассматриваемых тригидроксидов моноклинные, при расчетах необходимо было образовать нужный угол между осями  $a$  и  $c$  в кристаллите. Для этого при наложении слоев друг на друга каждый пакет сдвигали относительно другого в направлении  $[100]$  на вектор  $0,044a$  для гиббсита и  $0,005a$  для байерита.

Дефекты наложения упаковки слоев, скорее всего, должны встречаться в дисперсных веществах. Но для того чтобы определить, какие именно дифракционные линии претерпевают изменения, были получены модельные дифрактограммы для кристаллитов достаточно большого размера (размер в одном измерении несколько сотен ангстрем).

**1.1. Влияние размера, формы частиц и наличия микроискажений на дифракционную картину гидроксидов.** Для слоистых структур наиболее вероятной является форма частиц, при которой размеры в плоскости слоя (далее они характеризуются значением  $n_1$  — количество слоев в направлении  $[001]$ ) существенно превышают размер в направлении наложения слоев  $D_{hk0}$ . По этой причине прежде всего было рассмотрено влияние на дифракционную картину размера частиц в направлении наложения слоев. Известно, что изменение межслоевого пространства может происходить неравномерно, при этом могут возникнуть микроискажения в структуре. Этот дефект также был смоделирован.

При одинаковом размере кристаллитов гидроксидов в плоскости  $(110)$  с уменьшением размеров кристаллита в направлении  $[001]$  и с ростом величины микроискажений второго рода в этом же направлении уширяются пики с  $l \neq 0$ . Для того чтобы определить присутствие микроискажений, необходимо проанализировать уширения дифракционных пиков 002 и 004 в структуре гиббсита и 001 и 002 у байерита. Надо иметь в виду, что широкие пики 001 байерита и 002 гиббсита смещаются в сторону меньших углов по  $2\theta$  под влиянием изменения факторов Лоренца и поляризации [34] в интервале углов, где расположены эти пики, но не так сильно, как в случае псевдобемита [30]. Положение максимума 001 на дифрактограмме байерита для частицы, содержащей 10 слоев, —  $18,64^\circ$ , содержащей 100 слоев —  $18,83^\circ$  по  $2\theta$ ; положение максимума 002 на дифрактограмме гиббсита для частицы, содержащей 10 слоев,  $18,11^\circ$ , содержащей 100 слоев —  $18,28^\circ$  по  $2\theta$  (рис. 2). Поскольку у байерита и гиббсита параметры ячейки  $a$  и  $b$  немного различаются, для этих структур был рассмотрен вариант микроискажений в плоскости  $(110)$ . Такие микроискажения приводят к уширению на дифракционных картинах всех дифракционных пиков, кроме  $hk0$  и  $00l$ .

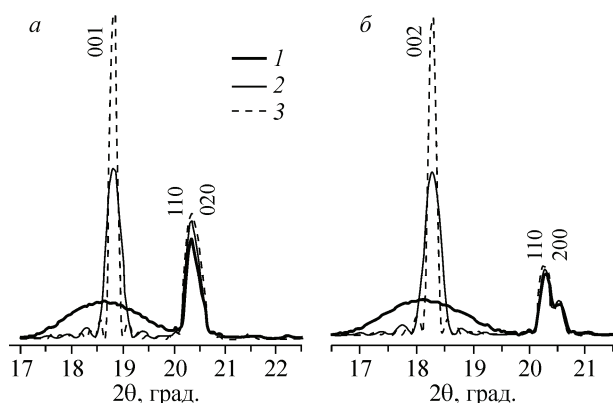


Рис. 2. Сравнение модельных дифрактограмм байерита с  $D_{hk0} = 470 \text{ \AA}$  (а) и гиббсита с  $D_{hk0} = 490 \text{ \AA}$  (б) для кристаллитов,  $n_1 = 10$  слоев (1),  $n_1 = 50$  слоев (2),  $n_1 = 100$  слоев (3), что соответствует размерам частиц в направлении наложения слоев 50, 250 и  $500 \text{ \AA}$  соответственно

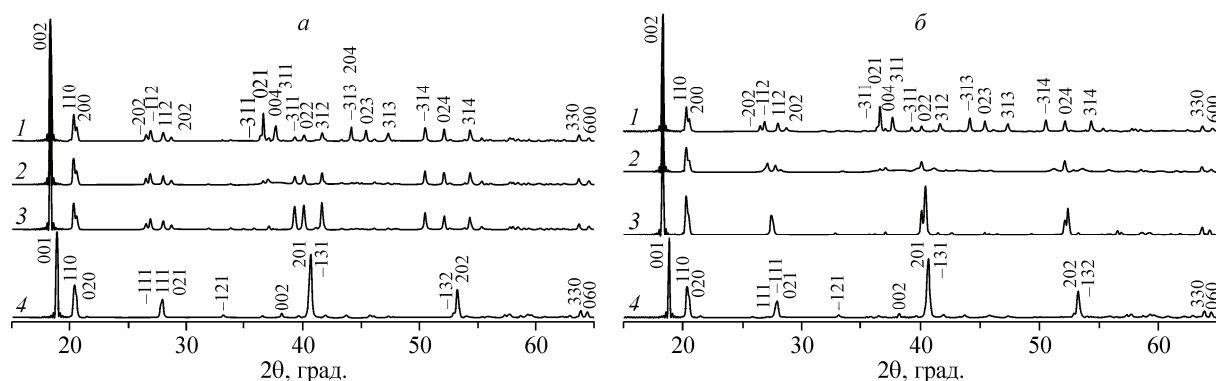


Рис. 3. Дифрактограммы гиббсита с отличающимся процентным содержанием слоев второго типа:  $W_2 = 0,5$  — модельная дифрактограмма гиббсита без дефектов (1),  $W_2 = 0,3$  (2),  $W_2 = 0$  (3) с учетом угла моноклинности гиббсита (а), без учета моноклинности гиббсита ( $\beta = 90^\circ$  для смежных слоев одного типа) в сравнении с дифрактограммой байерита без дефектов (4) (б). Для всех дифрактограмм размеры кристаллитов  $n_1 = 100$ ,  $D_{hko} = 500 \text{ \AA}$

**1.2. Варьирование чередования пакетов гиббсита и байерита.** Как было отмечено выше, гиббит и байерит отличаются чередованием однотипных слоев. Поэтому можно ожидать, что в определенных условиях могут возникать специфические дефекты чередования слоев. Был проведен расчет для кристаллитов, состоящих из гиббитных пакетов с разной вероятностью появления второго типа пакета  $W_2$ . На рис. 3, а показаны модельные дифрактограммы для кристаллитов гиббсита, отличающихся соотношениями типов пакетов, и для кристаллита, состоящего из пакетов байерита. С уменьшением вероятности появления пакета второго типа на модельной дифрактограмме начинают расти группы максимумов, расположение которых сходно с расположением основных одиночных максимумов байерита. Первые два максимума при этом не изменяются.

Поскольку углы моноклинности у байерита и гиббсита разные, был проведен расчет, при котором пакет АВ, следующий за пакетом ВА, смещается относительно предыдущего пакета на  $0,044a$ , а пакет АВ, следующий за пакетом АВ, смещался на  $0,005a$ . Из рис. 3, б видно, что в этом случае с уменьшением вероятности появления второго слоя получаем дифрактограмму, очень похожую на дифрактограмму байерита. Максимумы смещены в сторону меньших углов, поскольку параметры ячейки у байерита немного меньше, чем у гиббсита.

Таким образом, модельные дифракционные картины, приведенные на рис. 3, дают представление о характере трансформации дифракционных картин при постепенном переходе от гиббсита к байериту.

**1.3. Дефекты смещения слоев в тригидроксидах.** Обычно в структурах гиббсита и байерита пустые октаэдры расположены друг над другом в направлении чередования слоев. Рассмотрим смещение, приводящее к тому, что в близлежащем пакете над пустым октаэдром будет находиться заполненный. При этом последовательность наложения кислородных слоев (АВВААВ) и слоев алюминия остается такой же, изменяется только расположение вакансий в пакетах. Для моделирования такого дефекта проводили смещение пакета на  $1/3a$ ,  $2/3a$  или на  $1/6a + 1/2b$ . Оказалось, что с появлением небольшого количества смещенных на  $1/3a$  слоев изменяется форма максимума, включающего линии 110 и 200, и размывается группа рефлексов  $\bar{2}02$ ,  $\bar{1}12$ , 112, 202 (рис. 4, а).

Для того чтобы смоделировать аналогичный дефект у байерита, пакеты нужно сместить на векторы  $1/3b$ ,  $2/3b$  или на  $1/6b + 1/2a$ , поскольку у него по сравнению с гиббитом параметры ячейки  $a$  и  $b$  меняются местами. С появлением смещенных на  $1/3b$  пакетов на дифрактограмме размываются максимумы  $\bar{1}11$ , 111 и 021. У максимумов 110, 020 с ростом количества смещенных слоев изменяется форма профиля (см. рис. 4, б).

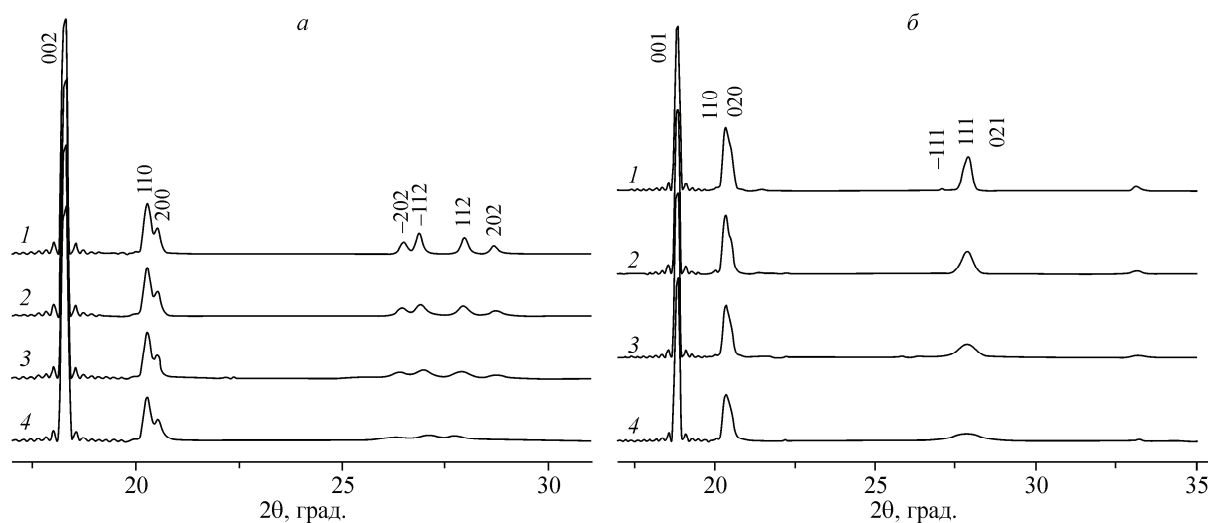


Рис. 4. Модельные дифрактограммы  $W_2$  гиббсита со смещением слоев в кристаллитах на  $1/3a$  (а) и байерита со смещением слоев на  $1/3b$  (б): без дефектов (1),  $W_2 = 0,02$  (2), 0,05 (3), 0,1 (4).  $D_{hko} = 500 \text{ \AA}$ , количество слоев  $n_l = 100$

Если имеются дефекты смещения пакетов гиббсита на  $1/6a$ , или  $1/2b$ , или  $1/2a$ , центры октаэдров у смещенного пакета оказываются расположенными между центрами октаэдров исходного (рис. 5, а и б). В первом случае остается неизменной относительная интенсивность максимумов с  $h = 0$ , в других — еще и с  $k = 0$ . Остальные максимумы изменяют свою интенсивность. Второй пик при этом раздваивается, а линии  $\bar{2}02$ ,  $202$ ,  $\bar{1}12$  и  $112$  раздвигаются.

У байерита такой же дефект получается при смещении пакетов на  $1/6b$ ,  $1/2b$  или  $1/2a$ . В первом случае линии с  $k = 0$  остаются неизменными, в двух других — линии с  $h$  или  $k = 0$ . Остальные линии с увеличением вероятности появления смещенных слоев уширяются (см. рис. 5, в и г).

Изменения, происходящие на дифрактограмме в случае наличия небольших концентраций дефектов смещения слоев (см. рис. 5, а и в), аналогичны изменениям, вызванным наличием микроискажений в том же направлении: для байерита остаются неизменными линии с  $k = 0$ , для гиббсита — с  $h = 0$ . Различия для этих двух случаев заключаются в том, что на дифрактограмме байерита при дефектах смещения пик на  $28^\circ$  по  $2\theta$  не только уширяется, но и раздваивается (см. рис. 5, д), а у гиббсита — рефлексы  $\bar{1}12$  и  $112$  изменяют свое положение (см. рис. 5, е).

Рассмотренные смещения приводят к изменению взаимного расположения ОН-групп смежных слоев гидроксидов, поэтому вместе с ними нужно учитывать уменьшение межслоевого расстояния у гиббсита и его увеличение у байерита.

Поскольку в литературе уже отмечалась возможность расположения байеритных пакетов в последовательности АВСАВС, характерной для кубической плотной упаковки (КПУ), то интересно рассмотреть, каким образом ее можно получить и каково ее влияние на дифракционную картину. Для того чтобы за пакетом АВ в структуре следовал пакет СА, нужно сместить следующий пакет на  $1/3a$ . Дальше должен следовать пакет ВА. Для этого исходный пакет АВ нужно сместить на  $2/3a$  относительно первого или на  $1/3a$  относительно второго, уже смещенного на  $1/3a$  пакета. Таким образом, для того чтобы получить последовательность слоев, аналогичную КПУ, нужно каждый последующий пакет сдвинуть на  $1/3a$ . Модельные дифрактограммы для такого случая представлены на рис. 6, а. На них остается максимум 001, при небольшой концентрации дефектов возникают диффузные максимумы  $d = 3,72$ ,  $2,37$  и  $1,90 \text{ \AA}$  (в области  $24$ ,  $38$  и  $48^\circ$  по  $2\theta$ ).

Из последовательности АВ—ВА—АВ гиббситных пакетов можно получить последовательность АВСВАВ, если сдвинуть на  $1/3b$  пакет ВА, следующий за пакетом АВ. На рис. 6, б представлены дифрактограммы для кристаллитов из пакетов гиббсита с указанным смещением.

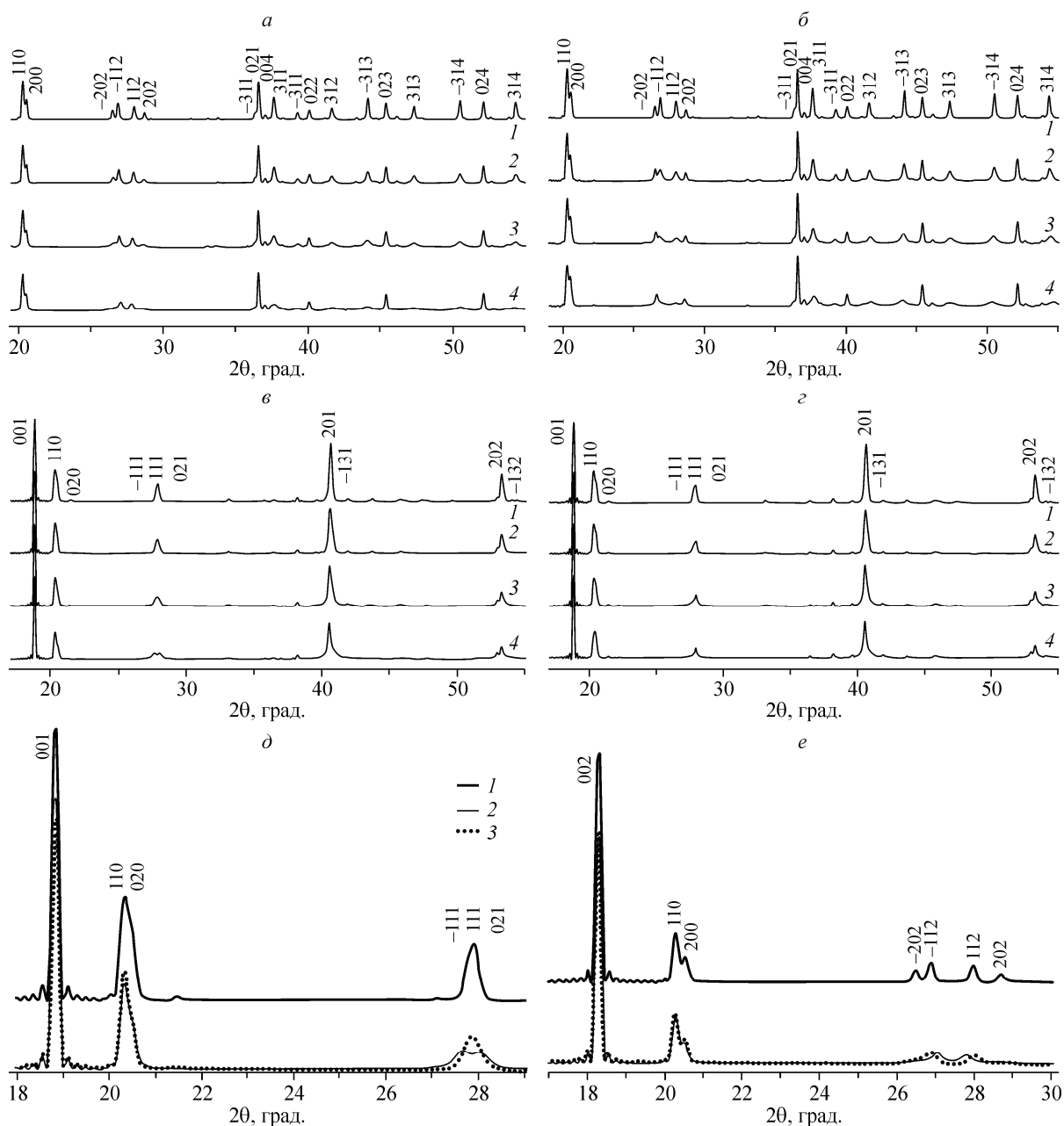


Рис. 5. Модельные дифрактограммы гиббсита со смещением на  $1/6a$  (а) и  $1/2b$  (б) и байерита со смещением на  $1/6b$  (в) и  $1/2a$  (г) с разными вероятностями появления смещенных слоев  $W_2$ : без дефектов (1), 0,02 (2), 0,05 (3), 0,1 (4). Влияние на дифракционную картину дефектов смещения слоев (на величину  $1/6b$  для структуры байерита (д) и  $1/6a$  для структуры гиббсита (е) с вероятностью  $W_2 = 0,1$  и микроискажений второго рода величиной  $0,01b$  для байерита и  $0,01a$  для гиббсита: без дефектов (1), смещение (2), микроискажения (3). Во всех случаях  $D_{hko} = 500 \text{ \AA}$ ,  $n_1 = 100$

С увеличением вероятности появления такой последовательности растут слабые максимумы с  $d = 4,06, 3,93, 1,59, 1,54$  и  $1,49 \text{ \AA}$  ( $21,9, 22,6, 58,1, 60,0$  и  $62,4^\circ$  по  $2\theta$ ).

В случае этих двух смещений взаимное расположение ОН-групп на поверхности двух смежных пакетов у байерита и гиббсита не изменяется, а межслоевое расстояние должно оставаться таким же, как и у исходных гидроксидов.

В табл. 2 приведены типы смещения и перечислены пики, которые изменяются и возникают в случае наличия таких смещений.

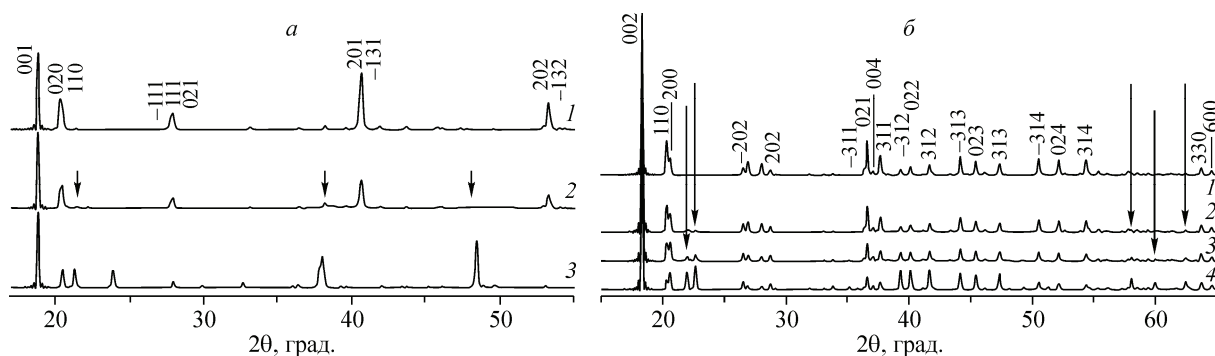


Рис. 6. Модельные дифрактограммы байерита без дефектов (1) и для кристаллитов, включающих последовательность байеритных слоев ABCABC с вероятностью появления смещенных слоев  $W_2 = 0,2$  (2) и 1 (3) (а). Стрелками показаны новые максимумы. Модельные дифрактограммы для кристаллитов гиббсита, в которых слой АВ смещен на  $1/3b$  с вероятностью  $W_2 = 0,2$  (1), 0,5 (2) и 1 (3) (б). Жирными стрелками показаны новые, тонкими — неизменяющиеся максимумы. Здесь  $D_{hkl} = 500 \text{ \AA}$ ,  $n_1 = 100$  слоев

Т а б л и ц а 2

Влияние появления смещенных пакетов на дифракционные картины тригидроксидов алюминия

| Гидроксид | Смещение                | Изменяющиеся пики   |
|-----------|-------------------------|---|
| Байерит   | $1/3b, 2/3b, 1/6b+1/2a$ | $\bar{1}11, 111, 021, 110$ и $020$  |
|           | $1/3a$                  | Все, кроме 001, 330 и 060.<br>Растут максимумы с $d = 3,72, 2,37$ и $1,58 \text{ \AA}$ ( $24, 38$ и $48^\circ$ по $2\theta$ )                                 |
|           | $1/6b$                  | $k \neq 0$  |
| Гиббсит   | $1/2b, 1/2a$            | Все с $h$ или $k \neq 0$  |
|           | $1/3a$                  | $\bar{1}12, 112, \bar{2}02, 202, 110$ и $200$   |
|           | $2/3a, 1/6a+1/2b$       | Все, кроме 002, 330 и 600. Растут максимумы с $d = 4,06, 3,93, 1,59,$<br>$1,54$ и $1,49 \text{ \AA}$ ( $21,9, 22,6, 58,1, 60,0$ и $62,4^\circ$ по $2\theta$ ) |
|           | $1/3b$                  | $h \neq 0$  |
|           | $1/6a$                  | $h$ или $k \neq 0$  |
|           | $1/2b, 1/2a$            | $h$ или $k \neq 0$  |

**2. Экспериментальная дифракционная картина от образца разупорядоченного гиббсита.** На дифрактограмме данного гидроксида (рис. 7, а) видны пики, отмеченные стрелками, которые могут быть приписаны структуре дисперсного байерита. Как уже было отмечено в литературном обзоре, авторы работы [20] объясняли необычное уширение пиков на дифрактограмме такого гиббсита именно наличием дефектов упаковки.

Из рис. 7, б видно, что в образце присутствуют слоистые частицы с дефектной структурой. Поскольку структура гиббсита и байерита образована похожими слоями, то можно предположить, что в этом образце нарушается порядок наложения слоев, поэтому на дифрактограмме и видны максимумы, принадлежащие байериту.

Исходя из этого предположения, для сравнения с экспериментом использовались предварительно проведенные расчеты, в которых варьировалось чередование слоев гиббсита и байерита (п. 1.2). Было обнаружено, что наибольшее сходство с экспериментальной дифрактограммой имеет модельная для кристаллита из двух гиббситных пакетов АВ и ВА, в котором вероятность появления одного из них значительно меньше, а именно  $W_1 = 0,365$ ,  $W_2 = 0,635$ , при этом вероятность появления смежных пакетов первого типа  $P_{11} = 0$ . Дифрактограмма модели представлена на рис. 8, кривая 2. Видно, что полученная дифрактограмма плохо совпадает с экспе-



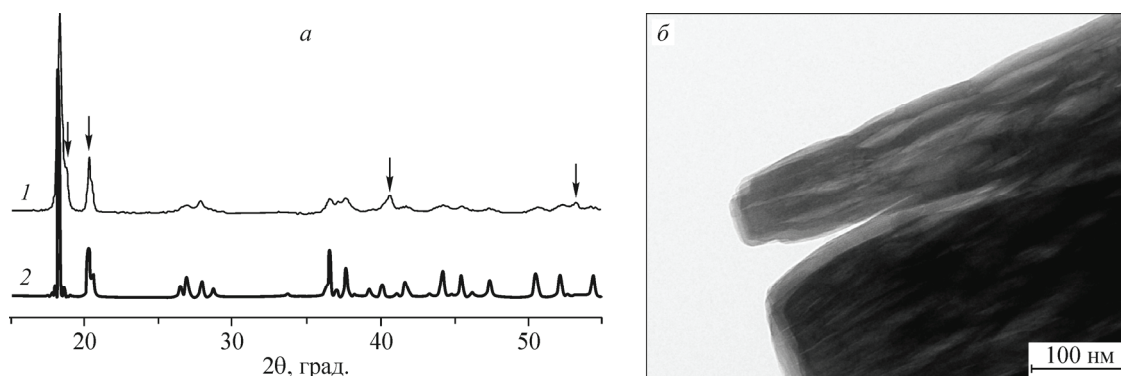


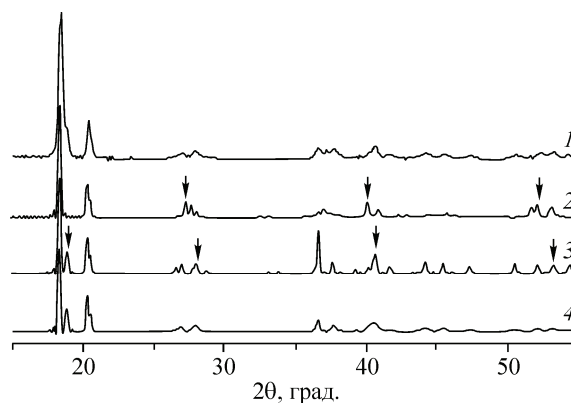
Рис. 7. Экспериментальная дифрактограмма гиббсита в сравнении с модельной, рассчитанной для кристаллита из 100 слоев диаметром 500 Å (а). Стрелками на дифрактограмме указаны максимумы байерита. Микрофотография образца разупорядоченного гиббсита (б)

риментом, поскольку максимумы гиббсита на экспериментальной дифрактограмме слишком размыты, а положение дифракционных максимумов байерита в модели и эксперименте различаются.

Для того чтобы избавиться от разницы в положении максимумов байерита, в модели были учтены различия параметров ячеек гиббсита и байерита. Была рассчитана модельная дифрактограмма частицы, состоящей из трех типов пакетов: гиббситного АВ ( $W_1 = 0,365$ ), гиббситного ВА ( $W_2 = 0,365$ ) и пакета АВ с координатами атомов и параметром  $c$ , как у байерита, параметрами  $a$  и  $b$  — как у гиббсита ( $W_3 = 0,27$ ). Вероятности появления смежных пакетов  $P_{12} = 1$ ,  $P_{21} = 1$ ,  $P_{11} = 0$ ,  $P_{22} = 0$ ,  $P_{33} = 1$ . Смежные гиббситные слои первого и второго типа сдвигались относительно друг друга на  $0,044a$ , как в структуре гиббсита, а смежные пакеты второго типа — на  $0,005a$ , как у байерита. Такая модель может описывать появление в объеме частицы гиббсита в ходе интеркаляции включений слоев со структурой байерита. Полученная дифрактограмма показана на рис. 8, кривая 3. Видно, что в этом случае положения пиков на модельной дифрактограмме хорошо совпадают с экспериментом. По-видимому, при появлении фрагментов со смежными пакетами одного типа (т.е. чередование слоев, как в структуре байерита), эти фрагменты приобретают структурные характеристики, свойственные байериту — параметры ячейки и угол  $\beta$  уменьшаются.

Однако на дифрактограмме рассматриваемого образца два первых максимума значительно уже всех остальных. Действительно, из расчетов модельных дифракционных картин, проведенных выше, следует, что такая ситуация наблюдается у гиббсита в случае присутствия микроискажений в направлениях  $[100]$  и  $[010]$  одновременно. Такой дефект может возникать в структуре при изменении параметров ячейки гиббсита в ходе превращения его слоев в байеритные. На рис. 8, кривая 4 приведена модельная дифрактограмма для частиц, состоящих из тех же ти-

Рис. 8. Сравнение экспериментальной дифрактограммы разупорядоченного гиббсита (1) с модельной, рассчитанной для модели из двух типов пакетов ( $W_1 = 0,365$ ,  $W_2 = 0,635$ ,  $P_{11} = 0$ ) (2), рассчитанной для модели из трех типов пакетов ( $W_1 = 0,365$ ,  $W_2 = 0,365$ ,  $W_3 = 0,27$ ,  $P_{11} = 0$ ,  $P_{22} = 0$ ,  $P_{33} = 1$ ) (3) и рассчитанной для модели из трех типов пакетов с теми же вероятностями и микроискажениями второго рода величиной 0,01 по направлению  $[100]$  и  $[010]$ . Для всех моделей частицы состоят из 70 слоев диаметром 500 Å. Стрелками показаны пики фазы байерита в моделях



пов пакетов с таким же содержанием и таким же законом чередования слоев, но с микроискажениями второго рода в направлениях [100] и [010]. В целом, эксперимент совпадает с такой моделью значительно лучше, чем с вышеописанными. Значение  $R$ -фактора для последней модели — 5 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен теоретический анализ влияния характерных нарушений слоистой структуры гидроксидов алюминия гиббсита и байерита на их дифракционные картины с учетом следующих факторов: форма частиц, микроискажения и дефекты упаковки слоев. Были рассмотрены случаи смещений, приводящих: 1) к расположению пустых октаэдров над заполненными алюминием в соседних пакетах, 2) к расположению октаэдров одного пакета между центрами октаэдров другого пакета, 3) к появлению последовательности слоев ABCABC и ABCBAB. Установлены дифракционные проявления, позволяющие идентифицировать эти микроструктурные особенности и дефекты.

Рассмотрены особенности дифрактограммы образца разупорядоченного гиббсита, полученного интеркаляцией—деинтеркаляцией литием. Проведенные расчеты показали, что структура образца состоит из трех типов пакетов: двух гиббситных и одного байеритного. Кроме того, в плоскости пакетов образца присутствуют микроискажения второго рода, поскольку перестройка гиббситной структуры в байеритную требует изменения параметров ячейки  $a$  и  $b$ . Таким образом, рассмотренный образец можно считать однофазным, состоящим из фазы гиббсита с особой микроструктурой, возникающей при специфическом воздействии на исходный образец.

Работа поддержана ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы (соглашение 8429).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Литпенс Б.К., Стеггерда Й.Й.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена — М.: Мир, 1973. — С. 190 — 232.
2. *Noel Y., Demichelis R., Pascale F., Ugliengo P., Orlando R., Dovesi R.* // *Phys. Chem. Minerals.* — 2009. — **36**. — P. 47 — 59.
3. *Дзисько В.А., Иванова А.С.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* — 1985. — Вып. 5, № 15. — С. 110.
4. *Промышленный катализ в лекциях № 8/2009* Под ред. А.С. Носкова. — М.: Калвис, 2009.
5. *Digne M., Sautet P., Raybaud P., Toulhoat H., Artacho E.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2002. — **106**. — P. 5155 — 5162.
6. *Карпотека ICSD for WWW, Copyright by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe, 2007.*
7. *Klopprogge J.T., Duong L.V., Wood B.J., Frost R.L.* // *J. Colloid Interface Sci.* — 2006. — **296**. — P. 572 — 576.
8. *Watson J.H.L., Parsons J., Souza Santos H., Souza Santos P.* // *Kolloid Z.* — 1955. — **B140**. — P. 102 — 112.
9. *Sousa Santos H., Kizohara P.K.* // *J. Mater. Sci. Lett.* — 2000. — **19**. — P. 1525 — 1527.
10. *Paulaime A.-M., Seyssiecq I., Veessler S.* // *Powder Tech.* — 2003. — **130**. — P. 345 — 351.
11. *Seyssiecq I., Veessler S., Pepe G., Boistelle R.* // *J. Cryst. Growth.* — 1999. — **196**. — P. 174 — 180.
12. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. — М.: Химия, 1991.
13. *Klopprogge J.T., Duong L.V., Wood B.J., Frost R.L.* // *J. Colloid Interface Sci.* — 2006. — **296**. — P. 572 — 576.
14. *Klopprogge J.T., Ruan H.D., Frost R.L.* // *J. Mater. Sci.* — 2002. — **37**. — P. 1121 — 1129.
15. *Sato T.* // *Die Naturwissenschaften.* — 1959. — **46**, N 11. — P. 376.
16. *Zakharchenya R.I., Vasilevskaya T.N.* // *J. Mater. Sci.* — 1994. — **29**. — P. 2806 — 2812.
17. *Парамзин С.М.* Влияние механохимической активации гидроксидов Al(III) на их реакционную способность и твердофазные превращения: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04. — Новосибирск, 1988. — 157 с.
18. *MacKenzie K.J.D., Temuujin J., Okada K.* // *Thermochim. Acta.* — 1999. — **327**. — P. 103 — 108.
19. *Парамзин С.М., Панкратьев Ю.Д., Турков В.М., Золотовский Б.П., Криворучко О.П., Буянов Р.А.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* — 1988. — **2**, № 5. — С. 47 — 50.
20. *Isupov V., Chupakhina L., Belobaba A., Trunova A.* // *J. Mater. Synth. Process.* — 1999. — **7**, N 1. — P. 7 — 12.
21. *Isupov V.P.* // *J. Struct. Chem. Eng. Tr.* — 1999. — **40**, N 5. — P. 672 — 685.

22. *Besserguenev A.V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., O'Hare D., Isupov V.P., Tolochko B.P.* // *Chem. Mater.* – 1997. – N 9. – P. 241 – 247
23. *Isupov V., Chupakhina L., Kryukova G., Tsybulya S.* // *Solid State Ionics.* – 2001. – **141-142.** – P. 471 – 478.
24. *Уоррен Б.И.* Успехи физики металлов. – М.: Изд-во черной и цветной металлургии, 1963. – С. 171 – 237.
25. *Каган А.С., Портной В.К., Фадеева В.И.* // *Кристаллография.* – 1974. – **19,** № 3. – С. 489 – 497.
26. *Фадеева В.И., Каган А.С., Уинкель А.П.* // *Кристаллография.* – 1980. – **25,** № 1. – С. 125 – 132.
27. *Cherepanova S.V., Tsybulya S.V.* // *J. Mol. Catal.* – 2000. – **158.** – P. 263 – 266.
28. *Casas-Cabanas M., Rodríguez-Carvaja J., Palacín M.R.* // *Z. Kristallogr.* – 2006. – **23,** Suppl. – S. 243 – 248.
29. *Ramesh T.N., Jayashree R.S., Kamath P.V.* // *Clays Clay Miner.* – 2003. – **51,** N 5. – P. 570 – 576.
30. *Radha A.V., Kamath P.V., Shivakumara C.* // *Acta Crystallogr.* – 2007. – **63.** – P. 243 – 250.
31. *Thomas G.S., Kamath P.V.* // *J. Chem. Sci.* – 2006. – **118,** N 1. – P. 127 – 133.
32. *Radha A.V., Shivakumara C., Kamath P.V.* // *Clays Clay Miner.* – 2005. – **53,** N 5. – P. 520 – 527.
33. *Шефер К.И., Черепанова С.В., Мороз Э.М., Герасимов Е.Ю., Цыбуля С.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51,** № 1. – С. 145 – 155.
34. *Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1960.