

УДК 548.736.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**

© 2011 Э.М. Мороз, К.И. Шефер, Д.А. Зюзин*, А.Н. Шмаков

*Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 22 марта 2010 г.*

Методом радиального распределения электронной плотности изучена локальная структура оксидов алюминия, полученных из гидроксидов (псевдобемитов), синтезированных разными методами. Проанализирована занятость катионных позиций различного типа (тетраэдрических и октаэдрических, шпинельных и нешпинельных) в структуре исследованных оксидов.

Ключевые слова: оксид алюминия, метод радиального распределения электронной плотности, локальная структура.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды алюминия имеют большое практическое значение благодаря их уникальным свойствам. Наибольшее применение имеют η - и γ - Al_2O_3 , называемые переходными формами и получаемые прокаливанием при ~ 600 °С гидроксидов алюминия байерита и бемита (псевдобемита) соответственно. Обычно структуру переходных форм оксида алюминия описывают как дефектную шпинель, содержащую некоторое количество ОН-групп, со структурной формулой $[\text{Al}_{3-1/3x}\text{O}_4](\text{OH})_{1-x}$ [1]. В структурном типе шпинели кислородная подрешетка имеет плотнейшую кубическую упаковку, а катионы занимают часть тетраэдрических $8a$ и октаэдрических $16d$ позиций. Обычно структурная формула шпинели записывается как $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$. Авторы работы [2], рассматривая оксид алюминия как гидроксооксид, показали, что кроме этих позиций катионами заняты нешпинельные позиции $8b$ и $16c$, а часть атомов кислорода замещена на ОН-группы. Общая структурная формула при таком представлении $\text{A}_{x1}^*\text{A}_{x2}^*\text{B}_{y1}^*\text{B}_{y2}^*\text{O}_{32-z}(\text{OH})_z$, где x_1, x_2 — количество катионов в тетраэдрах; y_1, y_2 — в октаэдрах; A^*, B^* — нешпинельные позиции в плотной упаковке ионов кислорода. Распределение катионов в оксидах алюминия зависит от типа исходного гидроксида и способа его получения. Для оксида из псевдобемита получена формула $\text{A}_{1,75}^*\text{A}_{6,75}^*\text{B}_{1,00}^*\text{B}_{9,00}^*\text{O}_{23,5}(\text{OH})_{8,5}$, для оксида из бемита — $\text{A}_{1,75}^*\text{A}_{5,50}^*\text{B}_{2,00}^*\text{B}_{9,00}^*\text{O}_{22,75}(\text{OH})_{9,25}$. Гидроксиды бемит и псевдобемит имеют близкие структуры, но различаются размерами кристаллитов, упорядоченностью и физико-химическими свойствами.

Исследованные нами оксиды алюминия получены из псевдобемитов, синтезированных по разным технологиям. Они высокодисперсны и имеют сильно размытые дифракционные пики. Для изучения локальной структуры оксидов мы использовали метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [3] и сравнительный анализ экспериментальных кривых с модельными [4]. Локальная структура их предшественников (псевдобемитов) рассмотрена в работе [5].

* E-mail: zyuzin@catalysis.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды алюминия получены прокалкой при 600 °С в течение 4 ч из различных псевдобемитов: мелкокристаллического бемита (МКБ), синтезированного в специальных условиях [6, 7]; псевдобемита ПБ-1, полученного осаждением аммиаком из раствора нитрата алюминия; псевдобемита ПБ-2, приготовленного гидролизом изопропилата алюминия [5]; псевдобемита ПБ-П производства фирмы Condea. Образцы оксидов, приготовленные из МКБ, ПБ-1, ПБ-2 и ПБ-П, будут обозначены в дальнейшем как γ -Al₂O₃ (МСВ), γ -Al₂O₃ (PB-1), γ -Al₂O₃ (PB-2) и γ -Al₂O₃ (PB-C) соответственно.

Дифрактограммы оксидов получены с использованием монохроматизированного медного излучения на дифрактометре HZG-4С (Германия).

Рентгеновские дифракционные картины изученных объектов для расчета кривых РРЭП были получены на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (ИЯФ СО РАН) с $\lambda \sim 0,7 \text{ \AA}$, в интервале углов 3—140° по 2 θ .

Экспериментальные кривые РРЭП рассчитывались по программе, разработанной в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [8]. Модельные кривые получены по методике, описанной в [4] с использованием пакета программ Mathcad 2001i Professional ©. Структурные данные взяты из картотеки [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы изученных оксидов. Дифракционные картины практически одинаковы, однако для γ -Al₂O₃ (МСВ) дифракционный пик 2.2.2. более острый, что связано с большим размером кристаллитов в этом направлении. В таблице приведены значения параметров элементарной ячейки a и размеры кристаллитов D для оксидов и некоторые характеристики гидроксидов-прекурсоров (межплоскостные расстояния — d/n , удельная площадь поверхности — $S_{уд}$). Наибольший параметр ячейки у оксида γ -Al₂O₃ (ПБ-1). Это, по-видимому, связано с тем, что прекурсор этого оксида имеет более разупорядоченную структуру, чем остальные: характеризуется большей удельной поверхностью и наибольшим межплоскостным расстоянием для дифракционного пика 0.2.0. Размеры кристаллитов уменьшаются в ряду γ -Al₂O₃ из МКБ → из ПБ-П → из ПБ-1, из ПБ-2, т.е. в том же порядке, как у прекурсоров этих оксидов.

При изучении катионного распределения изучаемых оксидов мы исходили из двух представлений. Первое основано на том, что оксиды алюминия — шпинельные структуры с вакансиями и описываются общей формулой Al_{21,33}□_{2,67}O₃₂. В рамках этого представления были рассчитаны модельные кривые РРЭП для двух крайних случаев: модель 1 — тетраэдрические позиции полностью заполнены, а вакансии расположены только в октаэдрах (структурная формула A₈B_{13,33}□_{2,67}O₃₂); модель 2 — полностью заполнены октаэдрические позиции, вакансии расположены только в тетраэдрах (структурная формула A_{5,33}□_{2,67}B₁₆O₃₂).

Рентгенографические характеристики оксидов алюминия и гидроксидов-прекурсоров

Образец	Гидроксиды				Оксиды	
	$D_{020}, \text{ \AA}$	$D_{120}, \text{ \AA}$	$d_{020}, \text{ \AA}$	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$a, \text{ \AA}$	$D_{440}, \text{ \AA}$
МКБ	110	130	6,11	128	7,913	55
ПБ-П	45	60	6,16	230	7,912	50
ПБ-1	25	35	6,33	450	7,941	40
ПБ-2	—	25	—	265	7,908	40

Примечание. D_{hkl} — размер кристаллитов, d_{hkl} — межплоскостное расстояние, $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности, a — параметр элементарной ячейки.

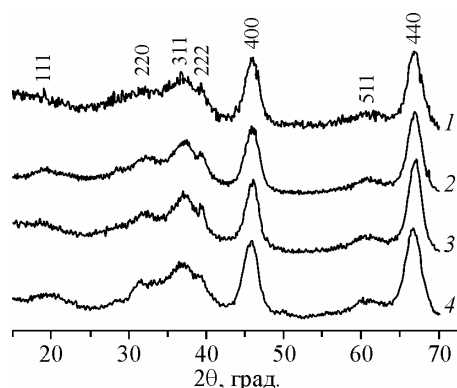
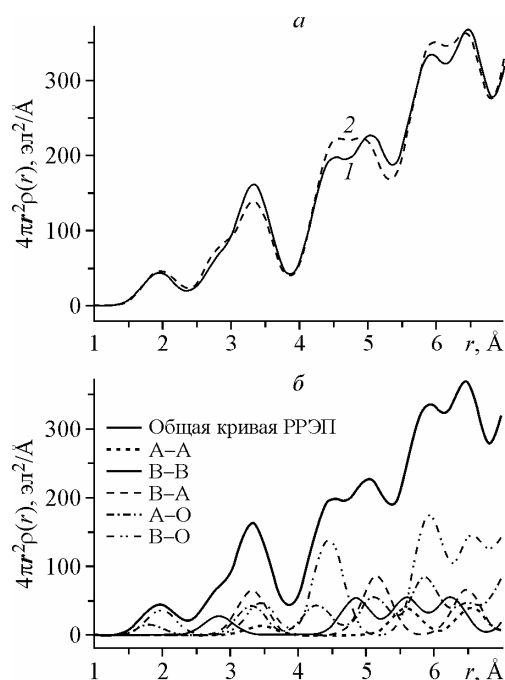


Рис. 1 (слева). Дифрактограммы исследованных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из: 1) ПБ-2; 2) ПБ-П; 3) МКБ; 4) ПБ-1

Рис. 2 (справа). Сравнение кривых РРЭП модели 1 (формула $\text{A}_8\text{B}_{13,33}\square_{2,67}\text{O}_{32}$) и модели 2 (формула $\text{A}_{5,33}\square_{2,67}\text{B}_{16}\text{O}_{32}$) (а) и парциальные кривые РРЭП, показывающие вклад отдельных расстояний в общую кривую модели 1 (б)



Рассчитанные кривые РРЭП для двух моделей показаны на рис. 2, а. Разложение общей кривой РРЭП (модель 1) на парциальные показано на рис. 2, б. Из анализа этих рисунков видно, что наличие вакансий в тетраэдрах (модель 2) приводит к понижению кривой РРЭП в области $r \sim 3,3 \text{ \AA}$, что связано с уменьшением количества расстояний $\text{Al}_t\text{—Al}_t$ и $\text{Al}_t\text{—O}$, и ее повышению в области $r \sim 4,5 \text{ \AA}$, что связано с большим количеством занятых октаэдров в этой модели. Кроме того, пик при $r \sim 5 \text{ \AA}$ сдвинут в область меньших расстояний из-за уменьшения вклада расстояний $\text{Al}_t\text{—Al}_t$.

Приведенные на рис. 3 экспериментальные кривые РРЭП для изученных оксидов не совпадают с рассчитанными модельными кривыми. Таким образом, представление о дефектной шпинели неполностью отражает структуру оксида.

Второе представление основано на данных работы [2]. Учитывая различную упорядоченность структур бемита и псевдобемита, мы рассчитали модельные кривые РРЭП для оксидов алюминия, полученных из этих гидроксидов, по приведенным выше структурным формулам. Различие в этих кривых (рис. 4) связано с катионным распределением. Поскольку общее количество занятых октаэдров больше у оксида, полученного из бемита, на кривой 2 наблюдается увеличение электронной плотности в области расстояний между октаэдрически координированными катионами алюминия между собой $\text{Al}_o\text{—Al}_o$ и с кислородом $\text{Al}_o\text{—O}$ ($r \sim 2,7, 4,5, 4,8, 6,0 \text{ \AA}$).

Сравнение экспериментальных кривых РРЭП изученных оксидов с расчетными, исходя из второго представления, показало, что все структуры этих оксидов могут быть описаны в рамках гидроксо-оксидной модели, но распределение катионов в их структурах зависит от размеров D и разупорядоченности прекурсоров. Для оксидов ПБ-1 и ПБ-2 лучшее

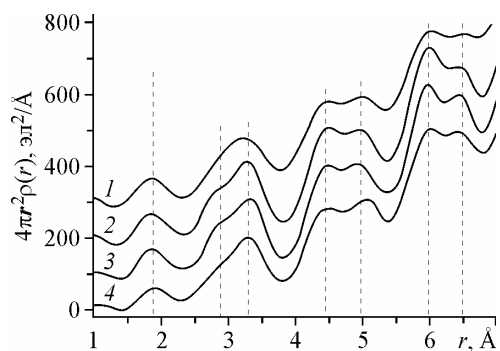


Рис. 3. Экспериментальные кривые РРЭП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 — из ПБ-2; 2 — из ПБ-П; 3 — из МКБ; 4 — из ПБ-1. Пунктирными линиями показаны положения основных максимумов на кривых

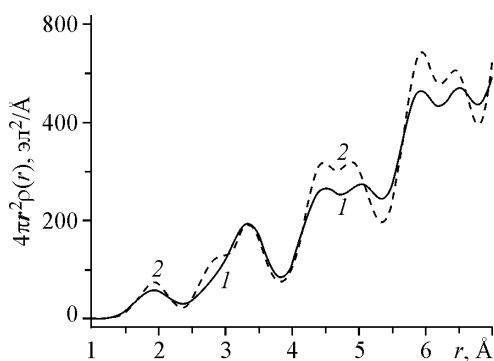


Рис. 4 (слева). Сравнение модельных кривых РРЭП оксидов, полученных из псевдобемита (1) и бемита (2), имеющих структурные формулы

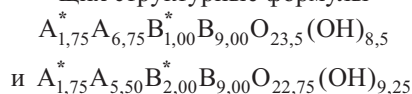
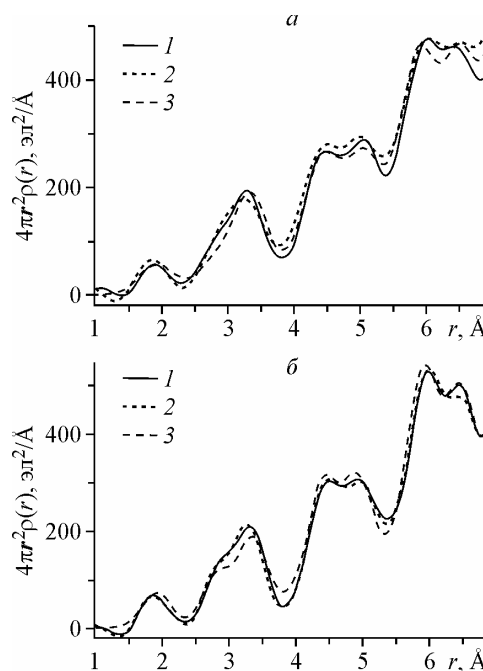


Рис. 5 (справа). Сравнение экспериментальных кривых РРЭП образцов γ - Al_2O_3 , полученных из: а) ПБ-1 (1) и ПБ-2 (2) с модельной кривой для формулы оксида $A_{1,75}^* A_{6,75}^* B_{1,00}^* V_{9,00} O_{23,5} (OH)_{8,5}$ (3) и б) ПБ-П (1) и МКБ (2) с модельной кривой для формулы оксида $A_{1,75}^* A_{5,50}^* B_{2,00}^* V_{9,00} O_{22,75} (OH)_{9,25}$ (3)



совпадение наблюдается с кривой РРЭП для псевдобемитного оксида (рис. 5, а). Для оксидов МКБ и ПБ-П — с кривой РРЭП бемитного оксида (см. рис. 5, б).

ВЫВОДЫ

Таким образом, методом радиального распределения электронной плотности было показано, что во всех исследованных образцах γ - Al_2O_3 , помимо основных позиций катионов, характерных для структуры шпинели, частично заняты дополнительные октаэдрические и тетраэдрические позиции. В оксидах γ - Al_2O_3 , полученных из гидроксидов с размерами частиц менее 40 Å, в большей степени заняты тетраэдрические позиции, а сами они имеют локальную структуру, характерную для оксида, полученного из псевдобемита. В образцах, полученных из гидроксидов с большими размерами частиц (50—100 Å), в большей степени заняты октаэдрические позиции, при этом ближний порядок в их структурах уже приближается к таковому в оксиде, синтезированном из кристаллического бемита.

Авторы выражают благодарность А.С. Ивановой, Е.В. Кулько и В.В. Гойдину за предоставление образцов для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsybulya S.V., Kryukova G.N. // Phys. Rev. – 2008. – 77. – P. 024112.
2. Ushakov V.A., Moroz E.M. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1984. – 24. – P. 113.
3. Moroz E.M., Zyuzin D.A. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – 26. – P. 273.
4. Moroz E.M., Zyuzin D.A., Shefer K.I. // J. Struct. Chem. – 2007. – 48, N 2. – P. 269.
5. Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A. et al. // React. Kin. Catal. Lett. – 2006. – 87, N 2. – P. 367.
6. Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I., Tanashev Yu.Yu. et al. // J. Chem. Eng. – 2005. – 107. – P. 157.
7. Isupova L.A., Tanashev Yu.Yu., Kharina I.V. et al. // J. Chem. Eng. – 2005. – 107. – P. 163.
8. Zabolotny V.A., Kreshchik D.V., Moroz E.M. // Mater. Sci. Forum. – 1994. – 205. – P. 166.
9. ICSD for WWW. – Germany, Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), 2009.