

УДК 548.736.3

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПСЕВДОБЕМИТА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ© 2010 К.И. Шефер^{1*}, Д.А. Яценко^{1,2}, С.В. Цыбуля^{1,2}, Э.М. Мороз¹, Е.Ю. Герасимов¹¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 9 февраля 2009 г.

Методами моделирования дифракционных картин, радиального распределения электронной плотности и электронной микроскопии исследованы особенности структуры наноразмерного псевдобемита, полученного золь-гель методом. Показано, что он состоит из пластинчатых частиц толщиной в один период решетки в направлении [010]. Такое строение частиц псевдобемита приводит к отсутствию дифракционного пика 020 на дифракционной картине.

Ключевые слова: псевдобемит, гидроксид алюминия, структура, моделирование дифракционных картин, радиальное распределение электронной плотности.

Псевдобемит — дисперсный гидроксид алюминия, который используют для получения γ - Al_2O_3 — наиболее технически важного оксида. В отличие от кристаллического бемита AlOOH в структуре псевдобемита дополнительно содержится до одной молекулы воды на формульную единицу [1].

Структура псевдобемита считается похожей на структуру кристаллического бемита, поскольку на его дифракционной картине присутствуют максимумы, расположение которых сходно с положением основных максимумов кристаллического бемита. Кроме того что пики на дифракционной картине псевдобемита уширены, изменяется соотношение их интенсивностей, а максимум 020 смещается в сторону меньших углов и в некоторых случаях отсутствует [2—4]. В работе [5] рассмотрены причины смещения дифракционного максимума 020 и перераспределения интенсивности дифракционных пиков псевдобемита по сравнению с дифракционной картиной кристаллического бемита, предложена модель атомной и реальной структуры псевдобемита, учитывающая присутствие дополнительных молекул воды.

Существует четыре основных процесса получения гидроксидов и оксидов алюминия: подкисление алюмината, нейтрализация солей алюминия, золь-гель метод и быстрое термическое разложение гиббсита [6]. Наиболее современный из них — золь-гель метод. Целью данной работы является исследование структурных особенностей типичного представителя наноматериалов — псевдобемита, получаемого золь-гель методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец псевдобемита получен гидролизом изопропилата алюминия с последующей выдержкой осадка при 110 °С в течение 12 ч. Потери при прокаливании для данного образца составляют 23,1 вес.%, что соответствует химической формуле $\text{AlOOH} \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$, а удельная площадь поверхности — 265 м²/г.

* E-mail: kristina.shefer@gmail.ru

Дифрактограммы образца получены сканированием по точкам с шагом $0,05^\circ$ с использованием медного излучения на аппаратах HZG-4C с графитовым монохроматором на дифракционном пучке и X'TRA (Thermo, Швейцария), оснащенном энергодисперсионным детектором.

В работе использовали разработанную ранее методику моделирования дифракционных картин от наноразмерных материалов [7]. Она основана на расчете интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в каждой точке обратного пространства. При этом возможен расчет не только брэгговского, но и диффузного рассеяния, не требуется размытия дифракционных максимумов какой-либо функцией. При расчете задаются координаты атомов, параметры ячейки, форма частиц, их размеры и распределение по размеру, начиная с размера одной элементарной ячейки кристалла.

Экспериментальная кривая радиального распределения электронной плотности (РРЭП) рассчитана из дифракционной картины, снятой на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН) сканированием от 3 до 140° по 2θ с шагом $0,1^\circ$ и с использованием длины волны $\lambda \sim 0,7 \text{ \AA}$. На дифрагированном пучке использовали кристалл-монохроматор Si(111). Метод расчета кривой РРЭП описан в работах [8, 9]. Методика построения модельных кривых РРЭП приведена в [10].

Данные электронной микроскопии получены на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке $1,4 \text{ \AA}$ и ускоряющим напряжением 200 кВ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения модельных дифракционных картин и кривых РРЭП в обоих случаях исходили из ромбической структуры кристаллического бемита с пространственной группой *Amam*. Структура состоит из слоев алюмоокислородных октаэдров, уложенных в направлении $[010]$ [5]. Рассчитанная и экспериментальные дифрактограммы приведены на рис. 1. Для расчета использовали параметры ячейки: $a = 3,694$, $b = 12,214$, $c = 2,868 \text{ \AA}$, координаты атомов Al $(0,750, 0,317, 0,000)$, O $(0,750, 0,714, 0,000)$, OH $(0,750, 0,920, 0,000)$ [11].

По данным электронной микроскопии изучаемый псевдобемит состоит из агрегатов ($\sim 1000 \text{ \AA}$) — очень тонких разупорядоченных пластинчатых частиц толщиной в 1—3 слоя (рис. 2). Вследствие малого количества слоев в такой частице сложно наблюдать упорядоченную кристаллическую структуру, так как образец начинает претерпевать изменения под пучком электронов (разлагаться на оксид и воду).

Особенностью дифрактограммы исследуемого образца является отсутствие максимума 020. На дифракционной картине, снятой на более прецизионном дифрактометре X'TRA, фиксируется новый пик в области $10\text{—}12^\circ$ по 2θ (см. рис. 1, кривая 2). Для описания экспериментальной дифракционной картины были рассмотрены различные модели, отличающиеся размерами и формой частиц:

— кристалл с числом ячеек 10, 3, 13 вдоль осей x , y и z соответственно, размер кристалла — $37 \times 37 \times 37 \text{ \AA}$;

— кристалл с числом ячеек 10, 2, 21 размером $37 \times 24 \times 60 \text{ \AA}$ (форма параллелепипеда);

— кристалл с числом ячеек 10, 1, 30 размером $37 \times 12 \times 86 \text{ \AA}$ (форма пластинки).

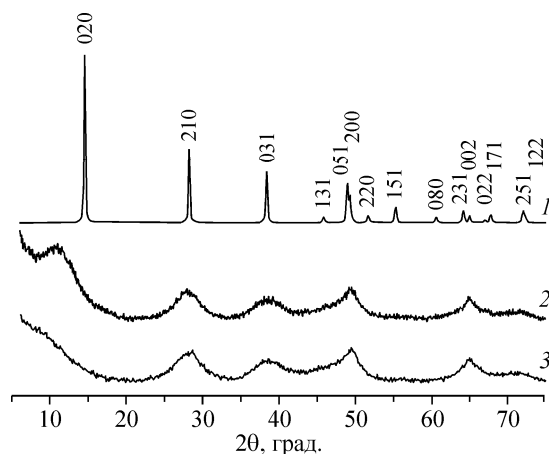


Рис. 1. Теоретическая дифрактограмма кристаллического бемита (1) и экспериментальные псевдобемита, полученные на аппаратах X'TRA (2) и HZG-4C (3)

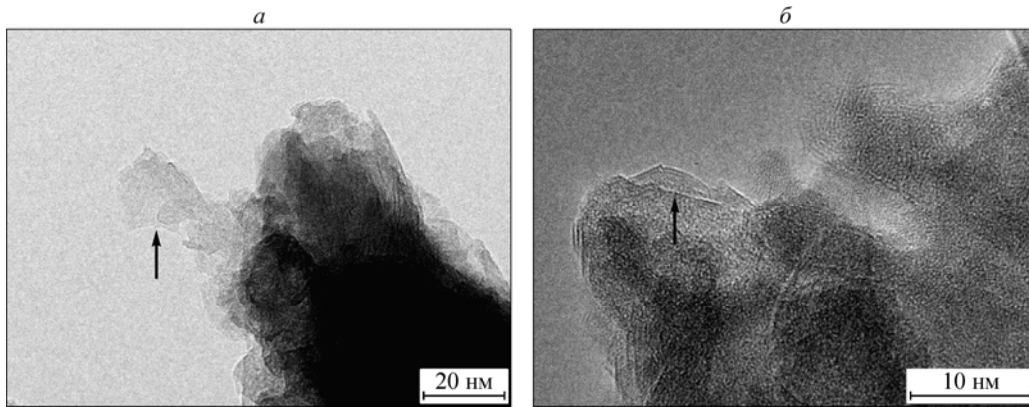


Рис. 2. Микрофотографии образца псевдобемита. Стрелками показаны отдельная тонкая частица в виде пластинки (а) и выходящие на поверхность края частицы (б)

Методом моделирования дифракционных картин наноматериалов были рассчитаны дифрактограммы для этих случаев (рис. 3). Из рисунка следует, что при уменьшении числа ячеек в направлении $[010]$ падает интенсивность пика 020 . На модельных дифрактограммах для частиц, состоящих из пластинок разной толщины, в малоугловой области появляется дополнительный максимум (показан стрелкой на рис. 3). Это сателлитный максимум малоуглового рефлекса 000 , с относительной интенсивностью примерно 5 %. Сателлитный максимум проявляется на дифракционной картине в связи с тем, что распределение частиц по размерам в направлении $[010]$ задано монодисперсным — толщина всех пластинок равна одному периоду решетки. При наличии широкого распределения по размерам такие максимумы размываются. С уменьшением размеров частиц интенсивность и ширина сателлитных пиков растет по сравнению с интенсивностью основных максимумов. Поэтому с уменьшением толщины пластинки в направлении $[010]$ постепенно уменьшается интенсивность пика 020 и растет максимум в области $10\text{--}12^\circ$. Видно, что наибольшее сходство с экспериментальной дифракционной картиной наблюдается у расчетной кривой для самой тонкой пластинки (одна ячейка вдоль оси y). Максимум, присутствующий в области малых углов дифракционной картины для этой модели, можно рассматривать как суперпозицию сателлитного максимума пика 000 и значительно ослабленного и уширенного максимума 020 .

Фактор недостоверности по профилю без сателлитного пика составляет 21 %, а с ним — 25 %. Высокие значения факторов недостоверности в значительной степени связаны со статистическими отклонениями экспериментальных точек, но качественно модель хорошо описывает эксперимент.

Ранее в [4] нами были построены парциальные кривые РРЭП, отвечающие межслоевым и внутрислоевым расстояниям в структуре бемита.

На рис. 4, а приведено сопоставление общей кривой РРЭП для кристаллического бемита, кривой РРЭП, рассчитанной для расстояний, находящихся в слое, и экспериментальной кривой для рассматриваемого образца. Видно, что экспериментальная кривая в большей степени совпадает не с полной модельной кривой кристаллического бемита, а с

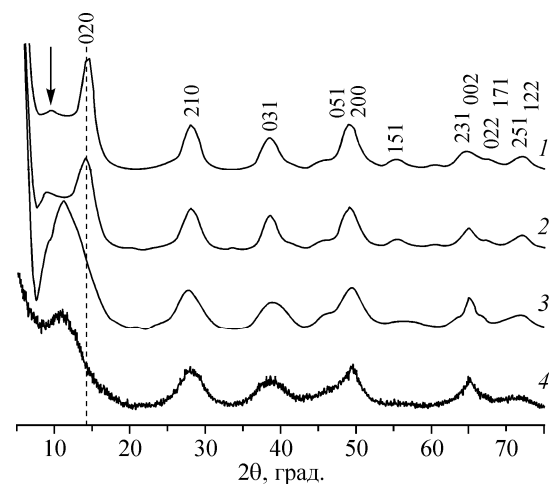


Рис. 3. Рассчитанные дифрактограммы для кристаллитов с числом ячеек вдоль осей x , y , z : 10, 3, 13 (1), 10, 2, 21 (2) и 10, 1, 30 (3) в сравнении с экспериментальной для образца псевдобемита (4).

Стрелкой показан дополнительный максимум

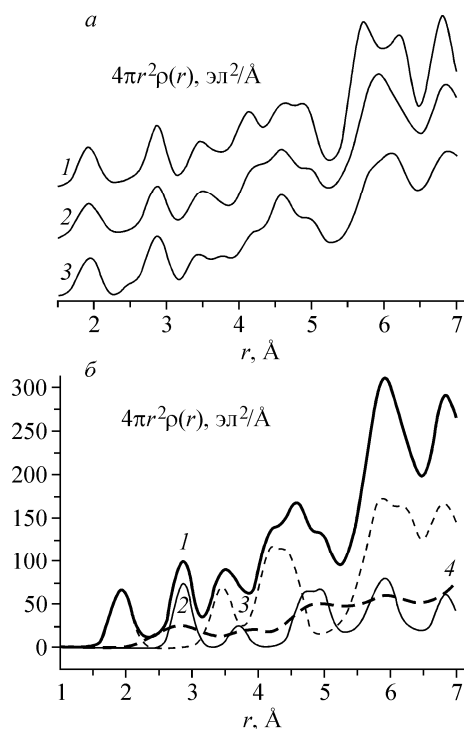


Рис. 4. Кривые РРЭП кристаллического берита: модельные общая (1) и для одного слоя (2) и экспериментальная кривая псевдоберита (3) (а).

Общая модельная кривая РРЭП однослойного берита (1) и парциальные, показывающие вклад отдельных расстояний: $\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ (2), $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Al}^{3+}-\text{OH}^-$ (3), $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ (4) (б)

кривой, рассчитанной для одного слоя. Это свидетельствует о том, что рассматриваемый образец состоит из тонких, практически однослойных пластинчатых частиц, т.е. полученный результат подтверждает результаты моделирования дифракционной картины.

Совпадение экспериментальной кривой РРЭП с модельной для одного слоя в области $R = 1,5-3,2 \text{ \AA}$ свидетельствует о неизменности при переходе от структуры кристаллического берита к структуре псевдоберита единичного элемента структуры — алюмоокислородного октаэдра. Однако имеются и различия в модельной и экспериментальной кривых РРЭП. Так, в области $R 3,5$ и $4,2 \text{ \AA}$ координационные пики на экспериментальной кривой занижены по сравнению с пиками модельной кривой.

При рассмотрении парциальных кривых, построенных для отдельных типов расстояний в одном слое структуры берита (см. рис. 4, б), можно увидеть, что в области кривой $R 3,5$ и $4,2 \text{ \AA}$ основной вклад вносят расстояния $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Al}^{3+}-\text{OH}^-$. По-видимому, наблюдаемые изменения в координационных пиках с $R 3,5$ и $4,2 \text{ \AA}$ свидетельствуют о нарушении сочленения алюмоокислородных октаэдров внутри одного слоя. Расстояния, которые расположены в этой области кривой РРЭП — $3,694 \text{ \AA}$ ($\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$), $3,432$ и $4,157 \text{ \AA}$ ($\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Al}^{3+}-\text{OH}^-$) — находятся вне плоскости bc . Количество этих расстояний уменьшается на экспериментальной кривой, поэтому можно сделать вывод, что размер кристаллитов рассматриваемого образца псевдоберита меньше в направлении $[100]$. Это также совпадает с данными моделирования дифракционной картины (третья модель построена для частицы, размеры которой в направлении a меньше, чем в направлении c).

Совпадение информации, полученной из анализа дифрактограммы и кривой РРЭП, подтверждает правильность расчета модельной дифрактограммы, модельных кривых и корректность проведения эксперимента для получения кривых РРЭП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, объяснены особенности дифракционной картины от наноразмерного образца гидроксида алюминия — псевдоберита и рассчитанной по ней кривой радиального распределения электронной плотности. Установлена микроструктура этого гидроксида. Показано, что исчезновение дифракционного пика 020 и появление сателлитного максимума дифракционного пика 000 обусловлено формой кристаллитов. Проявление сателлитного максимума на дифракционной картине объясняется монодисперсным распределением частиц по размерам в направлении $[010]$. Образец состоит из тонких пластинок толщиной в один период кристаллической решетки (около $12,2 \text{ \AA}$) в направлении $[010]$ и размерами в плоскости слоя около $50-100 \text{ \AA}$, причем размеры в направлении $[100]$ меньше, чем в направлении $[001]$. Пластины собраны в агрегаты с размерами около 1000 \AA . Такое состояние образца характерно для начальной стадии кристаллизации слоистых структур, когда уже сформировались отдельные двумерные пакеты со структурой берита, но сама трехмерная кристаллическая структура еще не сформирована.

Авторы выражают благодарность д.х.н. В.В. Молчанову, к.х.н. В.В. Гойдину за предоставление образцов для исследования и к.ф.-м.н. А.Н. Шмакову за проведение съемки на дифрактометре высокого разрешения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00964а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Линсен Б.К., Стеггерда Й.Й.* Структура и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена – М.: Мир, 1973. – С. 190 – 232. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts / Ed. B.G. Linsen – L., N. Y.: Academic Press, 1970.
2. *Bokhimi X., Sanchez-Valente J., Pedraza F.* // J. Solid State Chem. – 2002. – **166**, N 1. – P. 182 – 190.
3. *Tettenhorst R., Hofmann D.A.* // Clays Clay Miner. – 1980. – **28**, N 5. – P. 373 – 380.
4. *Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. – 2006. – **87**, N 2. – P. 367 – 375.
5. *Шефер К.И., Черепанова С.В., Мороз Э.М. и др.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 137 – 147.
6. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. – М.: Химия, 1991. *Stiles A.B.* Catalyst supports and supported catalyst: Theoretical and applied concepts. – Stoneham: Butterworth Publishers, MA, 1987.
7. *Яценко Д.А., Цыбуля С.В.* // Вестник НГУ. – 2008. – **3**, № 4. – С. 47 – 51.
8. *Moroz E.M., Zyuzin D.A.* // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – **26**, B2. – S. 273 – 278.
9. *Moroz E.M.* // Успехи химии. – 1992. – **61**, № 2. – С. 356 – 383.
10. *Moroz E.M., Zyuzin D.A., Shefer K.I.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 269 – 273.
11. *Картоотека ICSD for WWW, Copyright by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe, 2007.*