

УДК 546.06:544.022

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**СТРОЕНИЕ $C@Al_2O_3$
ПО ДАННЫМ МНОГОЯДЕРНОЙ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ**

Д.Ф. Хабибулин^{1,2}, А.М. Володин¹, О.Б. Лапина^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: olga@catalysis.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 23 сентября 2015 г.*

Методом ^{27}Al , 1H MAS ЯМР исследованы исходные наноразмерные метастабильные оксиды алюминия псевдобемитного ряда (γ - и δ - Al_2O_3) после покрытия графеном $C@Al_2O_3$ и отожженные на воздухе $C@Al_2O_3$ -Т. Показано, что покрытые графеном наночастицы алюминия, прокаленные при высоких температурах (до 750 °С для γ и 1180 °С для δ) сохраняют фазовый состав, однако отличаются от исходных оксидов очень низким содержанием дефектов (ОН-группы). После отжига графенового покрытия гидроксильный покров оксидов восстанавливается, но набор ОН-групп значительно отличается от исходных оксидов. Наблюдается только один тип терминальных ОН-групп со сдвигом ~0,2 м.д. и один тип мостиковых ОН-групп типа μ^2 со сдвигом 1,8 м.д. на γ - Al_2O_3 от ОН- μ^2 - $Al_{IV}Al_n$ и 2,1 м.д. на δ - Al_2O_3 от ОН- μ^2 - $Al_{IV}Al_n$. Полученные данные позволили впервые детально охарактеризовать чистую фазу δ - Al_2O_3 .

DOI: 10.15372/JSC20160216

Ключевые слова: γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , графеновое покрытие, наночастицы оксида алюминия, 1H ^{27}Al ЯМР, ОН-группы.

ВВЕДЕНИЕ

Размеры наночастиц играют значительную роль в стабильности, химических и фазовых превращениях оксидных материалов (Al_2O_3). Как правило, при протекании твердофазных превращений наноматериалов даже при умеренных температурах происходит спекание частиц и формирование новой фазы в виде достаточно крупных частиц [1—5]. Покрытие наночастиц графеновым слоем выполняет функцию своеобразной оболочки нанореактора, препятствуя спеканию находящихся внутри него наночастиц при повышении температуры, стабилизируя их размер [6, 7]. Отжиг на воздухе графенового покрытия при достаточно низких температурах (650 °С) не влияет на фазовый состав и позволяет получить наноразмерные однофазные метастабильные оксиды. Цель данной работы состояла в детальном исследовании методом ЯМР строения объема и поверхности исходных наноразмерных метастабильных оксидов алюминия псевдобемитного ряда (γ - и δ - Al_2O_3), этих же оксидов после покрытия графеном $C@Al_2O_3$ с последующей высокотемпературной прокалкой и, наконец, образцов, полученных выжиганием на воздухе графенового покрытия $C@Al_2O_3$ -Т.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. В работе использовали образцы γ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 полученные прокалкой псевдобемита PURAL фирмы Condea в муфеле при 720 и 1000 °С в течение 6 ч соответственно. Выдерживанию образца при конечной температуре предшествовал его линейный нагрев до этой температуры со скоростью 1,5 °С/мин. Удельная поверхность полученного γ - Al_2O_3 составляла около 210 м²/г, для δ - Al_2O_3 126 м²/г.

Нанесение углеродного покрытия проводили путем смешения порошков γ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 с поливиниловым спиртом (PVA) в массовом соотношении 7/3 с последующим линейным прогревом полученной смеси в кварцевом реакторе в потоке Ar до 750 и 1180 °С со скоростью 1,5 град./мин и выдерживанием при этой температуре в течение 6 ч. Более подробно условия проведения высокотемпературной обработки описаны в работе [7]. Образцы этой серии обозначены как C@ γ - Al_2O_3 и C@ δ - Al_2O_3 . Удельная поверхность полученных образцов составляла 190 м²/г для C@ γ - Al_2O_3 и 106 м²/г для C@ δ - Al_2O_3 .

Отжиг углеродного покрытия проводили на воздухе при 650 °С (образцы C@ γ - Al_2O_3 -Т и C@ δ - Al_2O_3 -Т). Удельная поверхность после отжига не изменилась.

Рентгенофазовый анализ всех образцов проводили при помощи дифрактометра Bruker D8 [7]. Оценку примесей фаз θ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 проводили люминесцентным методом высокочувствительным по отношению к θ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 [7]. Согласно данным рентгенофазового анализа и люминесцентного метода как в исходных образцах γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , так и в образцах с графеновым покрытием C@ γ - Al_2O_3 , C@ δ - Al_2O_3 и в отожженных образцах C@ γ - Al_2O_3 -Т, C@ δ - Al_2O_3 -Т количество примесных фаз θ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 не превышало 0,1 %. Размер частиц варьировался в небольшом интервале и составлял 20—30 нм для всех образцов (исходных, покрытых графеном и отожженных) [7].

Условия ЯМР экспериментов. ЯМР эксперименты проводили на импульсном ЯМР спектрометре Avance-400 (BRUKER) на ядрах ¹H и ²⁷Al на частотах 400,13 и 104,2 МГц соответственно. Одномерные ЯМР спектры получали Фурье-преобразованием спада свободной индукции оцифрованного после одноимпульсной последовательности в условиях вращения образцов под магическим углом. В случае ядра ¹H возбуждение проводили 90-градусным импульсом длительностью 5 мкс, скорость вращения составляла 10 кГц. Время между экспериментами на релаксацию спиновой системы составляло 2 с, количество накоплений 1000 сканов. Для ядра ²⁷Al использовали импульс $\pi/12$ длительностью 1 мкс, скорость вращения 15 кГц, время на релаксацию составляло 1 с, количество накоплений 3000 сканов. В качестве стандартов шкалы химических сдвигов использовали внешние эталоны: ТМС для ¹H и 0,3М раствор Al(NO₃)₃ в воде для ²⁷Al. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Перед съемкой ¹H ЯМР спектров образцы дополнительно подвергали дегидратации в условиях вакуума 10⁻³ бар при температуре 450 °С в течение 4 ч, затем запаивали в стеклянных ампулах. Ампулы вскрывали непосредственно перед съемкой ЯМР спектров в сухом боксе продуваемом аргоном. Для образцов γ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 проводили H—D обмен. Добавляли D₂O в предварительно дегидратированные образцы с последующим прогревом до 450 °С (4 ч), далее проводили повторную дегидратацию.

Двумерный трехквантовый ²⁷Al 3QMAS спектр получали при помощи трехимпульсной последовательности (mp3qzqf.av). Первый импульс возбуждал 3-квантовую когерентность (5,8 мкс), затем следовало время эволюции (10—1000 мкс), далее вторым импульсом формировали наблюдаемую 1-квантовую когерентность, промодулированную 3-квантовой, которую детектировали после селективного 90-градусного импульса (нуль-квантовый фильтр). Спектр получали двумерным Фурье-преобразованием массива спадов. Далее использовали стандартное преобразование сдвига shearing [8], которое обеспечивает отсутствие квадрупольных эффектов второго порядка на вертикальной шкале F1.

Моделирование одномерных ²⁷Al ЯМР спектров проводили программой, разработанной в ИК СО РАН А.А. Шубиным pmf5 [9], двумерный спектр моделировали в программе Dmfit [10].

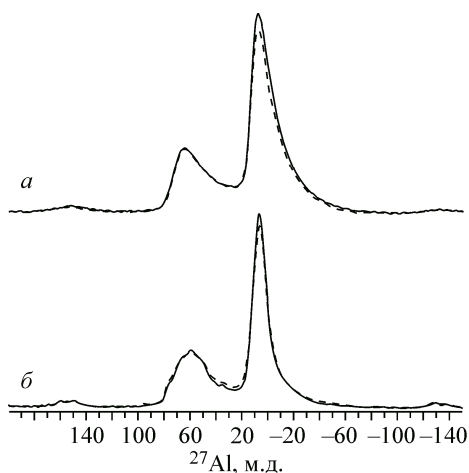


Рис. 1. Спектры ^{27}Al MAS ЯМР образцов, полученных из псевдобемита: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{C}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — штрихами (а), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{C}@ \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — штрихами (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ^{27}Al MAS ЯМР исходных оксидов алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Параметры спектров ЯМР представлены в табл. 1. Следует отметить, что в таблицу были включены данные только тех работ, где отдельно доказывалась чистота исследуемой фазы. Несмотря на огромное количество литературы по ЯМР спектрам оксидов алюминия, данных ЯМР для чистых фаз очень мало, более того, для ряда оксидов они вообще отсутствуют. Это связано с тем, что получить чистые фазы очень сложно, процесс зависит от исходного прекурсора, от размера частиц, температурного режима. Наличие крупных частиц, как правило, приводит к появлению смеси переходных (метастабильных) оксидов.

Возможность выделения чистых фаз в различных цепочках без применения особых подходов различна [11—13].

Так, в цепочке байерит $\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при четко выдержанных температурных режимах и малых частицах возможно получение чистых фаз для всех переходных оксидов ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

В цепочке бемит $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, к сожалению, возможно получение чистой фазы только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, далее образуются смеси γ и δ ; затем γ , δ и θ .

В ряду псевдобемит $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможно получение чистых фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, при более высоких температурах появляется смесь δ , θ и α .

В ряду гибсит $\rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ чистые фазы получить очень трудно.

Т а б л и ц а 1

Параметры ^{27}Al ЯМР оксидов алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	Прекурсор	AlO_6			AlO_4			$\text{AlO}_6/\text{AlO}_4$	Литература
		C_Q , МГц	η_Q	δ_{iso} , м.д.	C_Q , МГц	η_Q	δ_{iso} , м.д.		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Псевдобемит	5,5	0,7	14	6,3	0,7	71	2,2	[Данная работа]
$\text{C}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		5,5	0,7	14	6,3	0,7	71	2,0	
$\text{C}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Г}$		5,5	0,7	14	6,3	0,7	71	2,0	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Бемит	4,6	—	14	5,7	—	72	—	[15]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Бемит	5,23		14,4	6,98	—	74,5	1,97	[14]
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Псевдобемит	3,0	0,7	12,6	6,4	0,6	80,5	1,6	[Данная работа]
$\text{C}@ \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$		3,0	0,7	12,6	6,4	0,6	80,5	1,5	
$\text{C}@ \delta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Г}$		3,0	0,7	12,6	6,4	0,6	80,5	1,5	
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Бемит	3,5	0	10,5	6,0	0,7	80,5	—	[15]
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Байерит	3,1	0,4	11,3	5,5	0,8	80	1,13	[16]
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Бемит	3,5	0	10,5	6,4	0,65	80	1,09	[17]

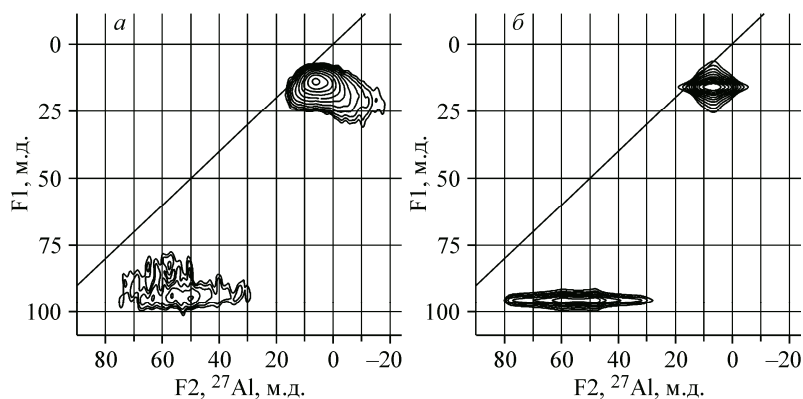


Рис. 2. Спектры ^{27}Al 3QMAS ЯМР $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$: экспериментальный (условия съемки описаны в экспериментальной части) (а), моделированный (параметры моделирования представлены в табл. 1) (б)

В табл. 1 представлены литературные данные ^{27}Al ЯМР для хорошо охарактеризованных фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и данные этой работы для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сопоставление параметров показывает, что для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ все литературные данные достаточно близки; параметры, полученные в нашей работе, наиболее близко подходят к параметрам, полученным в высоком поле (20 Т) в работе [14]. ЯМР параметры для фазы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ близки к таковым для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, основное различие наблюдается в соотношении алюминия в октаэдрических и тетраэдрических позициях; в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазе доля октаэдра оказывается существенно больше, чем в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Еще раз отметим, что в образце, исследованном в данной работе, согласно люминесцентным данным [7], отсутствуют фазы θ и α . Дополнительное доказательство отсутствия α -фазы, которая могла бы увеличить долю октаэдрического алюминия, мы получили из спектров ^{27}Al 3QMAS ЯМР, представленных на рис. 2. Моделирование ^{27}Al 3QMAS ЯМР спектра четко показывает, что в спектре $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствует только один тип тетраэдров и только один тип октаэдров. Таким образом, в табл. 1 впервые приведены ЯМР ^{27}Al параметры для хорошо охарактеризованной фазы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{AlO}_6/\text{AlO}_4$ (см. табл. 1) совпало с теоретическим [13]).

Основная задача работы состояла в выяснении влияния графенового слоя покрывающего наночастицы на внутреннее строение наночастиц оксидов алюминия. На рис. 1 штриховыми линиями показаны ^{27}Al MAS ЯМР спектры $\text{C}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{C}@\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из рисунка видно, что спектры исходных оксидов и оксидов с нанесенной графеновой пленкой полностью совпадают, наблюдается лишь очень незначительное уменьшение доли октаэдрических позиций при нанесении графенового слоя (в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ октаэдр уменьшается на 3 %, в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — на 2 %). По-видимому, эти изменения имеют место только на поверхности оксидов, если учесть, что поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше, чем $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, то эти изменения сопоставимы.

Спектры ^1H ЯМР дегидратированных образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляют собой широкие неразрешенные линии. Разложение подобных линий всегда неоднозначно и требует привлечения дополнительной информации о возможном количестве линий и их положении. В работе [18] приводится разложение спектров и отнесение линий ^1H для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, основанное на двумерной гетероядерной $^{27}\text{Al}\text{—}^1\text{H}$ ЯМР спектроскопии D-HMQC, спектры в работе [18] получены в высоком поле (18 Т) и с высокой скоростью вращения (20 кГц), что позволяет выбрать данные о количестве линий и их сдвигов в качестве отправной точки при разложении спектров, полученных в данной работе. В работе [18] авторы разложили ЯМР ^1H спектры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на пять основных групп: терминальные ОН-группы $\text{OH-}\mu^1\text{-Al}_{\text{IV}}$ в области 0,2 м.д.; мостиковые ОН-группы $\text{OH-}\mu^2\text{-(Al}_{\text{VI}},\text{Al}_n)$ в области 0,8—2,3 м.д.; мостиковые ОН-группы $\text{OH-}\mu^2\text{-(Al}_{\text{V}},\text{Al}_n)$ в области 1,5—2,2 м.д.; мостиковые ОН-группы $\text{OH-}\mu^2\text{-(Al}_{\text{IV}},\text{Al}_n)$ в области 1,9—2,5 м.д. и мостиковые ОН-группы $\text{OH-}\mu^3\text{-(Al}_n)_3$ в области 2,5—4,0 м.д.

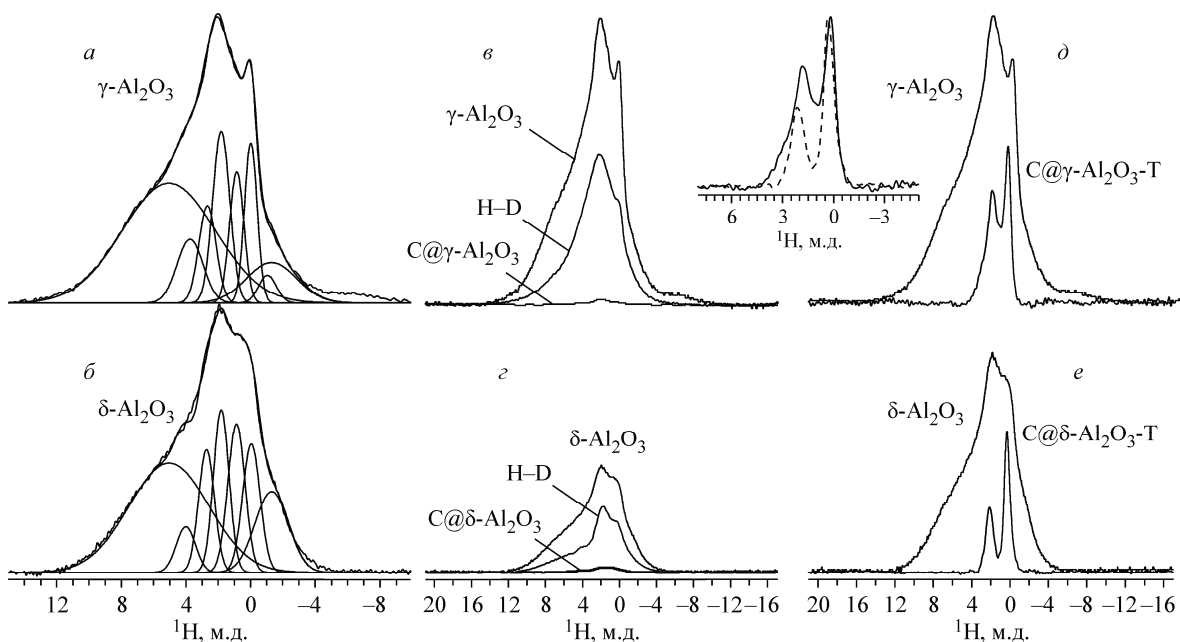


Рис. 3. ^1H MAS ЯМР спектры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) дегидратированных в вакууме при $T = 450^\circ\text{C}$ (показано разложение линий), после H—D обмена и с графеновым покрытием $\text{C@Al}_2\text{O}_3$ (в, з); отожженные на воздухе $\text{C@Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ в сопоставлении с исходными оксидами (д, е). Спектры на рис. (в), (з), (д) и (е) приведены в соответствии с интенсивностью, за 100 % выбрана интенсивность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На вкладке сопоставлены спектры отожженных образцов $\text{C@}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ и $\text{C@}\delta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-T}$

Результаты разложения ^1H MAS ЯМР спектров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 3 и в табл. 2. В спектре четко проявились три линии от терминальных OH-групп ($-0,06$, $-1,09$ и $-1,3$ м.д.); три линии от мостиковых OH-групп типа μ^2 ($2,6$, $1,8$ и $0,8$ м.д.), линия от OH-групп типа μ^3 ($3,7$ м.д.) и протонов, образующих водородные связи ($5,0$ м.д.). При разложении ^1H ЯМР спектров $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве стартовых также использовали сдвиги для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18], поскольку литературные данные для $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ отсутствуют. Спектр очень хорошо описался тем же набором линий (см. табл. 2). В то же время общая концентрация OH-групп в образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ больше, чем в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ почти в 2 раза, что, вероятно, связано с меньшей поверхностью $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Соотношение линий в этих образцах также несколько отличается. Линии μ^1 $-0,06$ м.д. в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $-0,08$ м.д. в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, по-видимому, имеют схожую природу, однако в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ относительная интенсивность данной линии несколько выше. То же самое относится к линии $1,8$ м.д. (μ^2).

После H—D обмена общая концентрация OH-групп падает для обоих оксидов до 54 % на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и до 68 % на $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поскольку в H—D обмене участвуют только поверхностные OH-группы, то, очевидно, что в образце с большей поверхностью обменивается большее количество протонов. После обмена в обоих образцах осталось довольно много протонов, что связано как с наличием объемных дефектов, так и с тем, что обмен поверхностных групп прошел не на 100 %. Существенно уменьшилось содержание протонов (меньше 1 %) в образцах покрытых графеном $\text{C@Al}_2\text{O}_3$ и прокаленных при 750°C для γ -, и 1180°C для $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 3, табл. 2). Столь сильное падение содержания OH-групп по сравнению с H—D обменом указывает на то, что высокотемпературная обработка привела к отжигу не только поверхностных дефектов, но и объемных.

После удаления графеновой оболочки гидроксильный покров вновь появился, но линии в спектрах ^1H MAS ЯМР очень сузились и их количество уменьшилось. Исчезли две линии от терминальных OH-групп, в спектрах осталась только одна терминальная OH-группа со сдвигом $0,2$ м.д., в соответствии с литературными данными от OH- $\mu^1\text{-Al}_{IV}$ [18]. Интересно, что и в мос-

Т а б л и ц а 2

Химические сдвиги и относительные интенсивности линий спектров ^1H MAS ЯМР образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ разложенных в соответствии с рис. 3 до и после H—D обмена

Образец	δ_{iso} , м.д.	Отнесение, μ^n	Интенсивность, %			
			Исходн.	H—D обмен	C@Al ₂ O ₃	Отожженные*
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5,0	ОН...ОН	46,6	16,0		—
	3,7	μ^3	6,9	8,3		—
	2,6	μ^2	7,1	6,5		2,6 (2,9)
	1,8	μ^2	12,2	6,5		7,9 (1,8)
	0,8	μ^2	7,9	6,4		1,3 (1,0)
	-0,06	μ^1	8,6	4,0		8,2 (0,17)
	-1,09	μ^1	2,1	1,9		—
	-1,3	μ^1	8,6	4,3		—
Σ интен.			100,3 %	53,9 %	<1 %	20 %
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	5,0	ОН...ОН	40,5	30,8		—
	3,9	μ^3	4,0	2,3		—
	2,7	μ^2	9,1	6,1		—
	1,8	μ^2	11,7	8,5		7 (2,1)
	0,8	μ^2	11,8	7,6		—
	-0,08	μ^1	10,5	5,6		11 (0,26)
	-1,3	μ^1	12,5	7,1		—
	Σ интен.			100,1 %	68 %	<1 %

* В скобках приведены δ_{iso} , м.д. для отоженных образцов.

тиковых ОН-группах типа μ^2 стал преобладать один сигнал, на γ — это линия со сдвигом 1,8 м.д. в соответствии с [18] от ОН- $\mu^2\text{-Al}_{\text{IV}}\text{Al}_n$, на δ — линия со сдвигом 2,1 м.д. в соответствии с [18] от ОН- $\mu^2\text{-Al}_{\text{IV}}\text{Al}_n$. Эта разница в сдвигах хорошо видна на рис. 3 (на вкладке). Мостиковые группы типа μ^3 , как и водородносвязанные ОН-группы, отсутствуют в спектрах ^1H MAS ЯМР отоженных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены ^{27}Al и ^1H ЯМР параметры для чистой фазы наноразмерного метастабильного δ -оксида алюминия. ^{27}Al ЯМР параметры $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказались очень близки к таковым для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, основное отличие между этими фазами состоит в разном соотношении октаэдрических и тетраэдрических позиций, в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ октаэдрических позиций больше.

Гидроксильные группы исходных оксидов γ - и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень близки, различаются в основном общим содержанием, которое в два раза больше на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Образцы с графеновым покрытием имеют те же ЯМР ^{27}Al параметры, лишь немного уменьшается доля октаэдра. По спектрам ЯМР ^1H можно сказать, что в результате высокотемпературной обработки в этих образцах произошел значительный отжиг объемных дефектов.

После отжига углеродной оболочки ЯМР ^{27}Al параметры не меняются, в то же время в спектрах ЯМР ^1H отмечается появление очень узких линий от гидроксильных групп: на γ -оксиде алюминия это терминальные ОН-группы ОН- $\mu^1\text{-Al}_{\text{IV}}$ и мостиковые ОН-группы от ОН- $\mu^2\text{-Al}_{\text{IV}}\text{Al}_n$; на δ -оксиде алюминия это терминальные ОН-группы ОН- $\mu^1\text{-Al}_{\text{IV}}$ и мостиковые ОН-группы от ОН- $\mu^2\text{-Al}_{\text{IV}}\text{Al}_n$. Эти данные могут быть полезными при построении модели формирования δ -фазы.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант РНФ 14 23 00037 Дизайн функциональных наноматериалов: явления самоорганизации 3D наноструктур и нанокомпозитов в оксидных системах).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Banfield J.F. // Chem. Rev. – 2014. – **114**, N 19. – P. 9613.
2. McHale J.M. // Science. – 1997. – **277**, N 5327. – P. 788.
3. Mchale J.M., Navrotsky A., Perrotta A. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 4. – P. 603.
4. Castro R.H.R., Ushakov S.V., Gengembre L., Gouvêa D., Navrotsky A. // Chem. Mater. – 2006. – **18**, N 7. – P. 1867.
5. Castro R.H.R. // Mater. Lett. – 2013. – **96**. – P. 45.
6. Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Bedilo A.F., Klabunde K.J. In: Technical Proceedings of the 2010 NSTI Nanotechnology Conference & Expo-Nanotech 2010. – Anaheim: CRC Press, 2010. – P. 701 – 704.
7. Volodin A.M., Bedilo A.F., Mishakov I.V., Zaikovskii V.I., Vedyagin A.A., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Golohvast K.S. // Nanotechnologies Russ. – 2014. – **9**, N 11-12. – P. 700.
8. Frydman L. In: Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance / Eds. D.M. Grant, R.K. Harris – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – P. 262 – 274.
9. Shubin A.A., Lapina O.B., Zhidomirov G.M. In: Abstract, IX-th Ampere Summer School, Novosibirsk, 20—26 Sept. – Novosibirsk, 1987. – P. 103.
10. Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calve S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. // Magn. Reson. Chem. – 2002. – **40**, N 1. – P. 70.
11. Busca G. // Catal. Today. – 2014. – **226**. – P. 2.
12. Tsybulya S.V., Kryukova G.N. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**, N 2. – P. 024112.
13. Kovarik L., Bowden M., Genc A., Szanyi J., Peden C.H.F., Kwak J.H. // J. Phys. Chem. C. – 2014. – **118**, N 31. – P. 18051.
14. Wischert R., Florian P., Copéret C., Massiot D., Sautet P. // J. Phys. Chem. C. – 2014. – **118**, N 28. – P. 15292.
15. Kim H.N., Lee S.K. // Am. Mineral. – 2013. – **98**, N 7. – P. 1198.
16. Pecharroman C., Sobrados I., Iglesias J.E., Gonzalez-Carreno T., Sanz J. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**, N 30. – P. 6160.
17. O'Dell L.A., Savin S.L.P., Chadwick A.V., Smith M.E. // Solid State Nucl. Magn. Res. – 2007. – **31**, N 4. – P. 169.
18. Taoufik M., Szeto K.C., Merle N., Del Rosal I., Maron L., Trébosc J., Tricot G., Gauvin R.M., Delevoye L. // Chemistry. – 2014. – **20**, N 14. – P. 4038.