

УДК 548.734+544.478.01+548.736.372.4

DOI: 10.15372/KhUR20160205

Анализ влияния различных дефектов на дифракцию от гидроксидов алюминия и структурные особенности оксидов алюминия, полученных из различных псевдобемитов

К. И. ШЕФЕР^{1,2}, Э. М. МОРОЗ¹, С. В. ЦЫБУЛЯ^{1,2}¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: shefer@catalysis.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Исследованы алюмооксидные системы с использованием комплекса рентгенографических методов: метода Ритвельда, метода моделирования дифракционных картин одномерно разупорядоченных материалов, метода моделирования высокодисперсных веществ, метода радиального распределения электронной плотности. Выполнено моделирование дифракционных картин гидроксидов алюминия и кривых радиального распределения электронной плотности оксидов и гидроксидов. С использованием данных предшествующего моделирования исследована реальная структура гидроксидов алюминия с разными физико-химическими свойствами и полученных из них оксидов. Результаты могут быть использованы при анализе любых реальных объектов, содержащих алюмооксидные системы, прежде всего наноразмерных.

Ключевые слова: гидроксиды и оксиды алюминия, рентгенографические методы исследования, структура, наноматериалы

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиды и оксиды алюминия являются важными технологическими материалами и активно используются в катализе [1, 2]. Широкое применение имеют, прежде всего, высокодисперсные гидроксооксидные соединения, свойства которых определяются реальной структурой (размерами областей когерентного рассеяния, наличием различных дефектов), которая, в свою очередь, влияет на физико-химические свойства получаемых из них оксидов. Изучение особенностей структуры таких веществ требует применения специальных методов, и особую роль в этом играют рентгенографические методы. В последнее время возник новый интерес к этим системам. Это связано, во-первых, с тем, что совершенствуются и появляются новые методы их синтеза. Так, в Институте катализа СО РАН раз-

работан новый способ получения этих веществ с помощью технологии ЦЕФЛАР (центробежный флэш-реактор) [3, 4]. Во-вторых, совершенствуются и появляются новые методы исследования структуры дисперсных веществ и наноматериалов, которые могут применяться и для изучения алюмооксидных систем.

На примере гидроксида псевдобемита видно, что реальная структура влияет на дифрактограммы, приводя не только к уширению пиков, но и к перераспределению интенсивностей максимумов, смещению и даже исчезновению пиков (рис. 1, а). Это свидетельствует о том, что атомная структура (положение атомов) и реальная структура (размер областей когерентного рассеяния, форма частиц, распределение по размерам, микроискажения) различаются.

Цели данной работы: 1) теоретический анализ влияния различных дефектов на дифрак-

цию от гидроксидов алюминия с использованием комплекса рентгенографических методов; 2) применение этого анализа к практическим задачам распознавания дефектов в реальных системах – гидроксидах алюминия, полученных различными способами; 3) исследование структурных особенностей оксидов алюминия, полученных по различным технологиям.

Выяснить эти вопросы можно только с помощью комплекса рентгенографических методов, которые дают разные сведения об изучаемом материале. В данной работе для изучения алюмооксидных систем привлекались: метод полнопрофильного анализа, метод моделирования дифракционных картин одномерно разупорядоченных материалов, методика моделирования дифракционных картин высокодисперсных веществ, метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП). Помимо рентгенографии, в качестве дополнительного структурного метода использовалась электронная микроскопия высокого разрешения.

Исходя из цели работа состояла из двух частей. Методическая часть заключалась в моделировании дифракционных картин гидроксидов алюминия (с различными размерами и анизотропией формы частиц, наличием в их структуре микроискажений и дефектов смещения слоев) и моделировании кривых РРЭП гидроксидов и оксидов алюминия, как общих, так и парциальных, показывающих вклад отдельных расстояний или элементов структуры в общую кривую (с их помощью можно уточнить локальную структуру и фазовый состав образцов). Практическая часть включала в себя исследование реальной структуры гидроксидов алюминия с разными физико-химическими свойствами и получаемых из них оксидов.

Методы исследования

Метод полнопрофильного анализа используется давно, более сорока лет [5]. Он позволяет получить информацию об усредненной структуре вещества и чаще всего применяется для уточнения модели трехмерно упорядоченного кристалла.

В **методе моделирования дифракционных картин одномерно разупорядоченных материалов** [6, 7] структура кристалла рассмат-

ривается как последовательность наложенных друг на друга двумерно периодических слоев. Известна структура слоев, варьирует расположение слоев. Метод пригоден для анализа не только слоистых структур, но и других систем, в которых присутствуют планарные дефекты.

Для анализа дифракции от ансамбля ультрадисперсных частиц различной формы можно использовать **методику моделирования дифракционных картин высокодисперсных веществ** (Debye function analysis, DFA) [8]. Этот метод известен давно, но активно используется в последнее время в связи с появлением мощных компьютеров, поскольку требует большого количества вычислений. Он основан на прямом расчете интенсивностей в каждой точке, но не прямого, а обратного пространства. Важно отметить, что при этом не требуется искусственного размытия дифракционных максимумов. В настоящее время этот метод получил широкое распространение, так как позволяет моделировать дифракционные картины от кристаллитов разного размера, формы, распределением частиц по размерам, т. е. варьировать все факторы, которые влияют на вид дифракционной картины.

Еще один метод, применяемый при изучении высокодисперсных веществ, – **метод РРЭП** [9, 10]. Кривые РРЭП получают Фурье-преобразованием структурной части интенсивности, полученной в большом интервале углов с высокой точностью. Для расчета кривой РРЭП для образца не требуется модели структуры, расчет возможен для любого агрегатного состояния вещества. В большинстве случаев привлекают метод подгонки, но мы используем сравнительный метод: строятся модельные кривые РРЭП, полученные для известных кристаллических структур, которые затем сравниваются с экспериментальными кривыми дисперсных веществ. В этом случае можно ответить на вопрос, чем отличается структура наноматериалов от структуры массивного материала. Метод дает информацию о межатомных расстояниях и координационных числах. Можно получать парциальные кривые РРЭП, т. е. определять расстояния только в катионной, анионной подрешетках, в слоях и между слоями.

Подробный структурный анализ гидроксидов и оксидов алюминия выполнен в монографии [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец мелкокристаллического бемита (№ 1) получен гидратацией продукта ЦТА (центробежная термоактивация) в специальных условиях [4]; образец псевдобемита № 2 – осаждением аммиаком из раствора нитрата алюминия [4, 12]; образец № 3 – промышленный (фирма Condea). Образец псевдобемита № 4 приготовлен гидролизом изопропилата алюминия и последующей выдержкой осадка при 110 °С в течение 12 ч [13].

Рассматриваемые γ -оксиды алюминия получены прокалкой описанных псевдобемитов при 600 °С в течение 4 ч.

Дифрактограммы образцов получены на монохроматизированном медном излучении ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54184 \text{ \AA}$) на аппарате HZG-4C. Съемка проводилась сканированием по точкам с шагом, равным 0.1° .

Рентгеновские дифракционные картины изученных объектов для расчета кривых РРЭП получены на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (Институт ядерной физики СО РАН). Сканирование проводилось в интервале углов $2\theta = 3\text{--}140^\circ$ с шагом 0.1° и с накоплением большого количества импульсов (до нескольких десятков тысяч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольшее внимание технологов привлекают гидроксиды алюминия – псевдобеми-

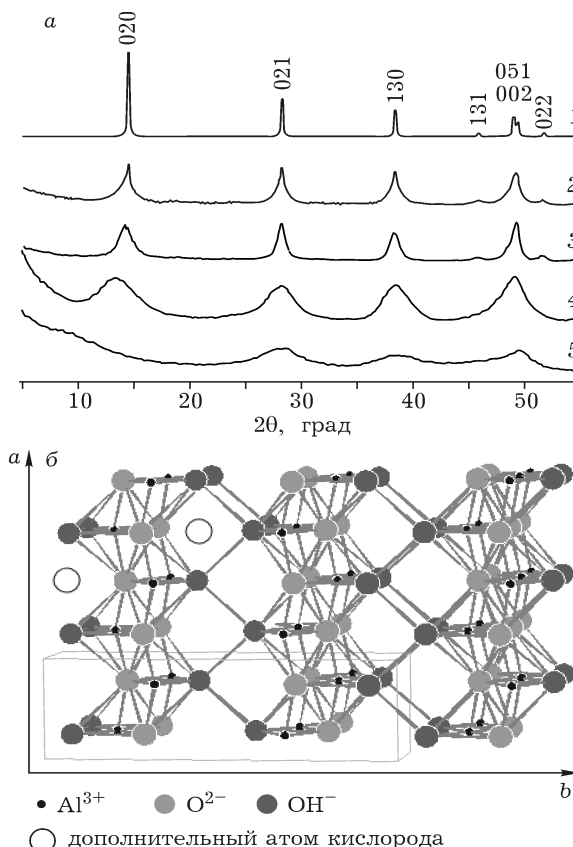


Рис. 1. Дифракционные картины образцов бемита и псевдобемита (а) (1 – теоретическая для кристаллического бемита, 2–5 – экспериментальные для мелкокристаллического (2) и промышленного (3) псевдобемитов, полученных методом осаждения (4) и золь-гель методом (5)) и структура кристаллического бемита (б).

ты, используемые для получения важнейшего носителя для катализаторов – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Считается, что структура псевдобемита схожа со структурой кристаллического бемита, которая состоит из слоев октаэдров, чередующихся в направлении b (рис. 1, б). Рассмотренные

ТАБЛИЦА 1

Характеристики образцов псевдобемита

Образцы	d_{020} , Å	d_{020}^* , Å	Размер частиц, Å		$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ППП, %	Моль H ₂ O/1 моль Al ₂ O ₃
			020	120			
1	6.11	6.11	110	130	128	16.0	1.1
2	6.22	6.16	45	60	230	19.5	1.4
3	6.61	6.33	25	35	450	20.2	1.4
4	–	–	–	25	265	23.1	1.7

Примечание. d_{020} , d_{020}^* – межплоскостные расстояния, определенные по положению пика 020, без поправки и с поправкой на факторы Лоренца и поляризации соответственно; $S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности; ППП – потери при прокаливании.

образцы псевдобемитов заметно различаются по ряду характеристик (размеры кристаллитов, содержание дополнительных молекул воды, табл. 1). Дифрактограммы образцов также различаются между собой и отличаются от модельной дифрактограммы кристаллического бемита (см. рис. 1, а).

В литературе обсуждался вопрос о влиянии различных факторов на положение первого максимума 0.2.0. на дифрактограмме псевдобемита [14–20]. Видно, что для образца № 2 этот максимум сдвигается в сторону меньших углов (см. рис. 1, а). С его положением связывали содержание дополнительных молекул воды в структуре псевдобемита. Но из данных табл. 1 следует, что два псевдобемита (образцы № 2, 3) содержат одинаковое количество воды в структуре, но при этом различаются по межплоскостному расстоянию d_{020} .

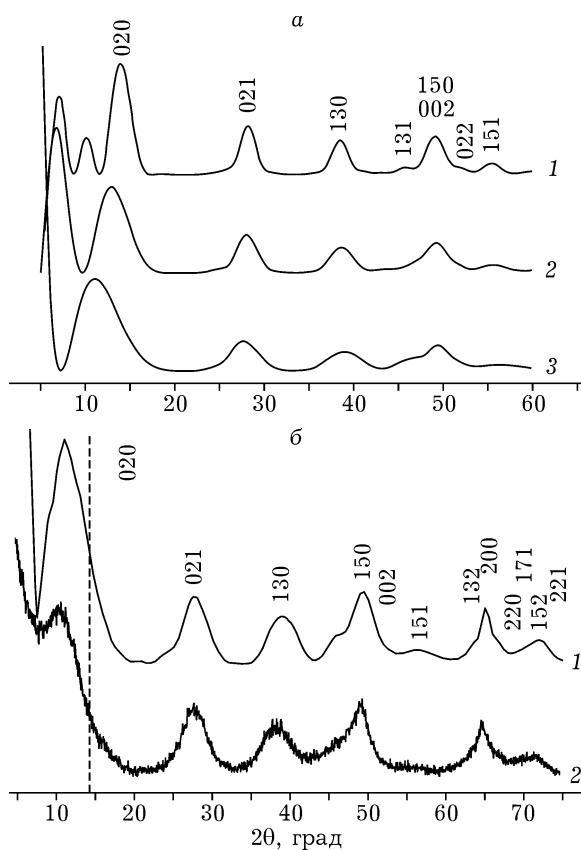


Рис. 2. Теоретические дифракционные картины для модели псевдобемита с размером слоя 50 Å и различным количеством слоев в направлении [010] (а): 5 (1), 3 (2) и 2 (1); дифракционные картины (б): 1 – теоретическая для ансамбля частиц с размерами $10a \times 1b \times 30c$, 2 – экспериментальная для псевдобемита, полученного золь-гель методом.

ТАБЛИЦА 2

Соотношение количества воды и занятости дополнительной анионной позиции в образцах псевдобемитов

Образцы	Моль H_2O /моль $AlOOH$	Занятость дополнительной позиции
1	0.05	0.05
2	0.2	0.2
3	0.2	0.2

Расчет показал, что с уменьшением количества слоев в кристаллите максимум сдвигается в сторону меньших углов (рис. 2, а). Аналогичное явление наблюдается для любой слоистой структуры, в том числе для графитоподобной, имеющей малые размеры [7]. Таким образом, эффект сдвига рефлекса 0.2.0. в псевдобемите связан не с химическим составом этого гидроксида (количеством воды в структуре), а с его дисперсностью (малым размером частиц в этом направлении), что влияет на ширину пика. А для широких пиков, находящихся на малых углах, значение факторов Лоренца и поляризации значительно изменяется для разных точек пика, что приводит к смещению центра тяжести пика [21].

С целью объяснить различия в соотношениях интегральных интенсивностей дифракционных пиков псевдобемита, содержащего до двух молекул воды в структуре и кристаллического бемита с одной молекулой, проведено уточнение структуры псевдобемита по интегральным интенсивностям для всех образцов. Установлено, что относительная интенсивность максимума 0.2.0. псевдобемита уменьшается при введении дополнительного атома кислорода в межслоевое пространство (координаты: 0.750, 0.525, 0.000, см. рис. 1, б). Заселенность этой выявленной дополнительной позиции удовлетворительно соответствует содержанию избыточного количества молекул воды (табл. 2). Однако при этом наблюдаются слишком короткие расстояния O–O с новым атомом (1.83, 1.85, 2.18 Å), в то время как оно должно составлять примерно 2.5 Å (табл. 3). По этой причине либо этот атом должен находиться на поверхности наночастицы, либо соседний слой должен сместиться на необходимое расстояние. Такие расширенные меж-

ТАБЛИЦА 3

Расстояния в алюмоокислородном октаэдре после уточнения с введением дополнительного атома кислорода (O_3) и в структуре образца № 2 ($b = 15.000 \text{ \AA}$), \AA

Расстояния	Образец № 3	Образец № 2	Образец № 2, $b = 15.000 \text{ \AA}$
Al-O _{пл}	2.04	2.30	2.30
Al-OH	1.89	1.80	1.80
Al-O _{верш}	1.87	1.84	1.84
O-O ₃	2.33	2.18	2.52
	3.23	2.99	2.88
OH-O ₃	2.48	2.54	2.48
	1.83	1.85	2.49

Примечание. O_{пл} – атом кислорода в плоскости октаэдра, O_{верш} – атом кислорода в вершине октаэдра.

слоевые расстояния не вносят вклад в значения средних межплоскостных расстояний. Следовательно, среднее межплоскостное расстояние d_{020} не связано напрямую с содержанием воды.

Особенность дифракционной картины образца, полученного золь-гель методом, состоит в отсутствии максимума 0.2.0. и наличии дополнительного максимума в области 10° по 2θ (см. рис. 1, а, 2, б). Из результатов электронной микроскопии следует, что этот образец состоит из агрегатов, сложенных очень тонкими разупорядоченными пластинчатыми частицами. Методом моделирования дифракционных картин дисперсных веществ установлено, что образец состоит из частиц в виде тонкой пластинки толщиной в одну ячейку по оси y (см. рис. 2, б). Дифракционный пик, наблюдаемый в области малых углов, является спутанным максимумом малоуглового пика 0.0.0.

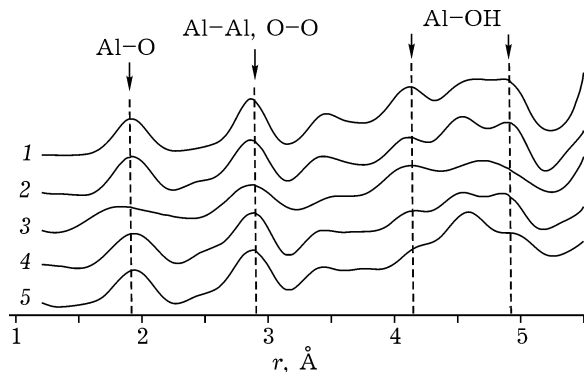


Рис. 3. Модельная кривая РРЭП кристаллического бемита (1) в сравнении с экспериментальными кривыми для образцов псевдобемитов (2–5): мелкокристаллического (2), промышленного (3), полученных методом осаждения (4) и золь-гель методом (5).

Его появление обусловлено монодисперсным распределением частиц по размерам. По-видимому, этот образец находится в самой начальной стадии кристаллизации, когда уже сформировались отдельные двумерные паке-

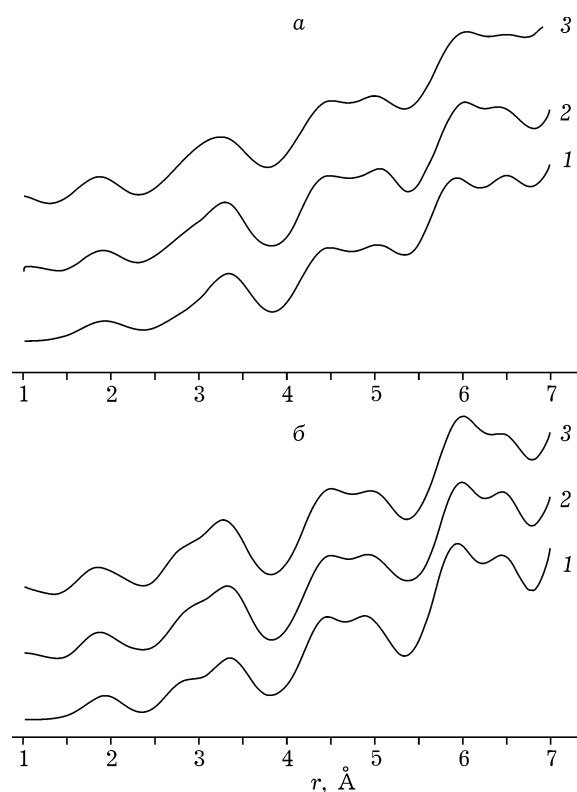


Рис. 4. Кривая РРЭП для модели $Al_{1.75}A_{6.75}B_{1.10}B_{9.0}O_{23.5}(OH)_{8.5}$ (1) в сравнении с экспериментальными кривыми $\gamma-Al_2O_3$, полученных методом осаждения (2) и золь-гель методом (3) (а) и кривая РРЭП для модели $Al_{1.75}A_{5.5}B_{1.20}B_{9.0}O_{22.75}(OH)_{9.25}$ (1) в сравнении с экспериментальными кривыми $\gamma-Al_2O_3$, полученных из мелкокристаллического бемита (2) и промышленного псевдобемита (3) (б). А – шпинельные тетраэдрические, А1 – нешпинельные тетраэдрические, В – шпинельные октаэдрические, В1 – нешпинельные октаэдрические позиции.

ты со структурой бемита, но сама кристаллическая структура еще отсутствует.

Уточнена локальная структура образцов. На кривых РРЭП можно видеть пики, вклад в которые вносят межслоевые и внутрислоевые расстояния (рис. 3). Показано, что в ряду бемитов: $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ происходит уменьшение площадей пиков, соответствующих межслоевым расстояниям. Прежде всего, это расстояния Al–OH.

При термическом разложении гидроксида псевдобемита в области температур 300–800 °С образуется γ -Al₂O₃ [22]. Рассмотрим, каким образом структура этих оксидов зависит от реальной структуры гидроксидов предшественников. Известно, что в основе структуры низкотемпературных оксидов алюминия лежит дефектная шпинельная структура. Катионы алюминия распределяются по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, шпинельным и дополнительным, как показано в работах нашей лаборатории, “нешпинельным” [23]. Используя модельные кривые РРЭП, мы проанализировали занятость всех этих позиций в различных образцах γ -Al₂O₃ (рис. 4). Рассмотрены структурные особенности, в качестве примеров взяты крайние представители этих пар. Существенно, что: 1) у всех оксидов, независимо от типа предшественника, заняты шпинельные и нешпинельные позиции структуры γ -Al₂O₃; 2) локальная структура образцов, полученных из гидроксидов с размерами частиц более 40 Å, приближается к локальной структуре оксида, полученного из кристаллического бемита; 3) у оксидов, синтезированных методами золь-гель и осаждения, катионные вакансии преимущественно находятся в октаэдрических позициях; 4) в оксиде, полученном из мелкокристаллического бемита (образец № 1) гидратацией продукта ЦТА в специальных условиях, и в оксиде, полученном гидролизом изопропилата алюминия – в тетраэдрических. Этот результат важен для выбора модификаторов оксидов алюминия с целью стабилизации их физико-химических свойств (поверхности, термостабильности и др.). В зависимости от природы модификаторов могут располагаться как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях шпинельной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рентгенографически комплексом методов (метод моделирования дифракционных картин, электронная микроскопия, метод РРЭП) решены вопросы структуры гидроксидов и оксидов алюминия, остающиеся открытыми на протяжении многих лет.

Выполнен теоретический анализ влияния нарушений в структурах на дифракционные картины образцов промышленно важных гидроксидов алюминия. Установлены дифракционные проявления, позволяющие идентифицировать эти микроструктурные особенности и дефекты.

Показана ошибочность утверждения о том, что положение пика 020 псевдобемита зависит от содержания молекул воды. Для высокодисперсных гидроксидов алюминия это значение зависит от дисперсности и инструментального фактора.

Методом моделирования дифракционных картин высокодисперсных веществ показано, что характерные особенности дифракционной картины самого высокодисперсного псевдобемита, а именно исчезновение дифракционного пика 0.2.0. и появление нового максимума – сателлитного максимума малоуглового дифракционного пика 000 – связаны с его реальной структурой. Этот образец состоит из монодисперсных частиц, представляющих собой тонкие пластинки с толщиной в один период кристаллической решетки по направлению [010].

Установлено, что размер кристаллитов и разупорядоченность исходного гидроксида существенно влияют на устройство структуры оксидов, получаемых из них. Показано, что при размерах частиц гидроксидов-предшественников более 40 Å локальная структура γ -оксидов алюминия приближается к локальной структуре оксида из кристаллического бемита.

Полученные результаты могут быть использованы при анализе любых реальных объектов, содержащих алюмооксидные системы, прежде всего наноразмерных.

Работа выполнена в рамках базового бюджетного финансирования (проект № V.44.1.17).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. 230 с.
- 2 Исмагилов З. Р., Кузнецов В. В., Охлопкова Л. Б., Цикоза Л. Т., Яшник С. А. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения: монография / под ред. В. Н. Пармона. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 244 с.
- 3 Pinakov V. I., Stoyanovsky O. I., Tanashev Yu. Yu., Pikarevsky A. A., Grinberg V. E., Dryab V. N., Kulik K. V., Danilevich V. V., Kuznetsov D. V., Parmon V. N. // *Chem. Eng. J.* 2005. Vol. 107, Issue 1–3. P. 157–161.
- 4 Танашев Ю. Ю., Мороз Э. М., Исупова Л. А., Иванова А. С., Литвак Г. С., Амосов Ю. И., Рудина Н. А., Шмаков А. Н., Степанов А. Г., Харина И. В., Кулько Е. В., Данилевич В. В., Балашов В. А., Кругляков В. Ю., Золотарский И. А., Пармон В. Н. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 1. С. 161–170.
- 5 Rietveld H. M. // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2. P. 65–71.
- 6 Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов. М.: Наука, 1976. 252 с.
- 7 Черепанова С. В. Моделирование структуры частично разупорядоченных ультрадисперсных материалов на основе полнопрофильного анализа порошковых дифракционных картин: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2000. 101 с.
- 8 Яценко Д. А., Цыбуля С. В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2012. Т. 76, № 3. С. 472–475.
- 9 Billinge S. J. L., Kanatzidis M. G. // *Chem. Commun.* 2004. P. 749–760.
- 10 Мороз Э. М. // *Усп. химии.* 2011. Т. 80, № 4. С. 315–334.
- 11 Шефер К. И. Особенности структур псевдобемита и гамма-оксида алюминия. Исследование на основе рентгенографических данных. Deutschland, Saarbruecken: LAMBERT Acad. Publ., 2012. 110 s.
- 12 Танашев Ю. Ю., Мороз Э. М., Исупова Л. А., Иванова А. С., Литвак Г. С., Амосов Ю. И., Рудина Н. А., Шмаков А. Н., Степанов А. Г., Харина И. В., Кулько Е. В., Данилевич В. В., Балашов В. А., Кругляков В. Ю., Золотарский И. А., Пармон В. Н. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 1. С. 161–170.
- 13 Moroz E. M., Shefer K. I., Zyuzin D. A., Ivanova A. S., Kulko E. V., Goidin V. V., Molchanov V. V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2006. Vol. 87, No. 2. P. 367–375.
- 14 Bokhimi X., Toledo-Antonio J. A., Guzman-Castillo M. L., Hernandez-Beltran F. // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 159, No. 1. P. 32–40.
- 15 Alphonse P., Courty M. // *Thermochim. Acta.* 2005. Vol. 425. P. 75–89.
- 16 Baker B. R., Pearson R. M. // *J. Catal.* 1974. Vol. 33, Issue 2. P. 265–278.
- 17 Wang S.-L., Johnston C. T., Bish D. L., White J. L., Hem S. L. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 260. P. 26–35.
- 18 Grebille D., Berar J. F. // *J. Appl. Crystallogr.* 1986. Vol. 19. P. 245–254.
- 19 Okada K., Nagashima T., Kameshima Y., Yasumori A., Tsukada T. // *J. Colloid Interface Sci.* 2002. Vol. 253, No. 2. P. 308–314.
- 20 Tettenhorst R., Hofmann D. A. // *Clays Clay Miner.* 1980. Vol. 28, No. 5. P. 373–380.
- 21 Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1960. Т. 2. 631 с.
- 22 Zhou R.-S., Snyder R. L. // *Acta Crystallogr.* 1991. Vol. 47. P. 617–630.
- 23 Ушаков В. А. Исследование структуры оксидов алюминия и нанесенных алюмоплатиновых катализаторов рентгенографическими методами: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1988. 248 с.

