

УДК 548.736.3

**ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПСЕВДОБЕМИТОВ:
НАРУШЕНИЯ СТРУКТУРЫ И УПАКОВКИ СЛОЕВ,
СВЯЗАННЫЕ С КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДОЙ**© 2010 К.И. Шефер^{1*}, С.В. Черепанова^{1,2}, Э.М. Мороз¹, Е.Ю. Герасимов¹, С.В. Цыбуля^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 9 февраля 2009 г.

Методами уточнения структур по Ритвельду и моделирования дифракционных картин частично разупорядоченных материалов исследована реальная структура наноразмерных образцов псевдобемита, полученных по различным технологиям. Проведен анализ влияния на дифракционную картину различных нарушений в структуре этих наноматериалов. Показана важность введения поправки на факторы Лоренца и поляризации при определении параметра ячейки b по положению дифракционного пика 020 на рентгенограмме. Предложена модель атомной структуры псевдобемита, включающая дополнительные молекулы воды по сравнению со структурой бемита. Показано, что молекулы воды, находящиеся в межслоевом пространстве слоистой структуры бемита, нарушают ее регулярность, что приводит к уменьшению размеров кристаллитов.

Ключевые слова: псевдобемит, гидроксид алюминия, структура, моделирование дифракционных картин.

ВВЕДЕНИЕ

Моногидраты алюминия (бемиты) с общей формулой $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 0—1,0$) различаются способами синтеза и физико-химическими свойствами, которые, в свою очередь, определяют такие важные технологические характеристики получаемых из них оксидов как удельная поверхность, пористая структура, строение поверхности. Кроме содержания воды бемиты различаются размерами кристаллитов D . С этой точки зрения выделяют [1] кристаллический бемит с $n = 0$ и $D > 300 \text{ \AA}$, мелкокристаллический бемит с $0 < n \leq 0,2$ и $100 < D < 300 \text{ \AA}$ и высокодисперсный бемит — псевдобемит — с $0,2 < n \leq 1$. Последний является предшественником для получения одной из низкотемпературных модификаций оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — важнейшего носителя для катализаторов многотоннажных химических производств. Кристаллическая структура бемита [2] показана на рис. 1.

Относительно структуры псевдобемита в литературе существует несколько противоречивых точек зрения, поскольку при ее изучении возникают сложности, обусловленные высокой дисперсностью этого гидроксида. На его дифракционной картине по сравнению с картиной кристаллического бемита имеется ряд особенностей: уширение линий, перераспределение интенсивностей пиков, смещение первого максимума в сторону меньших углов. Смещение дифракционного пика 020 в область малых углов на дифрактограмме псевдобемита часто объясняют увеличением межслоевого расстояния из-за размещения молекул воды между слоями. Более того, по положению этого пика в [1] предложено определять параметр b и количество молекул воды в структуре. Однако неизменность положения других пиков с $k \neq 0$ свидетельст-

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

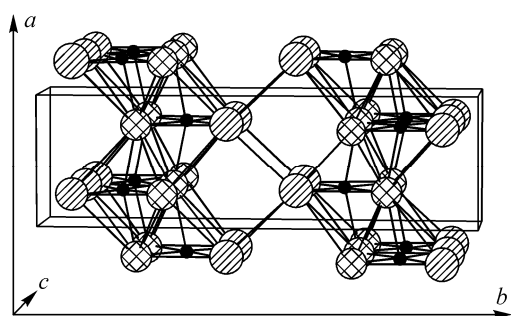


Рис. 1. Слоистая структура кристаллического берита. м — Al^{3+} , \odot — OH^- , \otimes — O^{2-}

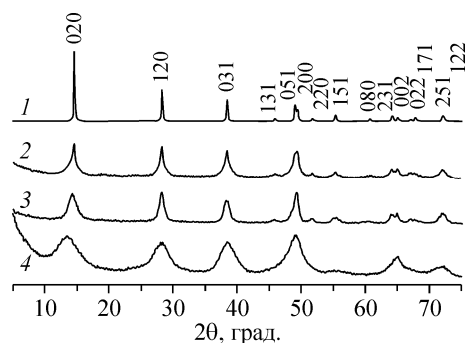


Рис. 2. Рассчитанная дифрактограмма кристаллического берита (1) и экспериментальные дифрактограммы образцов псевдоберитов: МКБ (2), ПБ-П (3) и ПБ-1 (4)

вует о том, что сдвиг пика 020 связан не с увеличением параметра ячейки, а с другими причинами. В [3] предполагается, что молекулы воды находятся только на поверхности кристаллитов. Окада [4] считает, что молекулы воды распределены в структуре, но неравномерно, при этом экспериментально фиксируется среднее межплоскостное расстояние d_{020} , однако, положения пиков с $k \neq 0$ противоречит этому утверждению. Гребилл [5] объясняет сдвиг пика 020 наличием дефектов упаковки, которые заключаются в смещении слоя в направлении [010] и в поворотах слоев в собственной плоскости. Авторы работы [6] справедливо полагают, что сдвиг первого максимума может происходить из-за малого размера частиц.

В работе [7] на основе анализа локальной структуры псевдоберитов с разными характеристиками с помощью метода радиального распределения электронной плотности (РРЭП) был сделан вывод, что изменение параметра ячейки не является причиной изменения локальной структуры псевдоберитов. Было показано, что из-за образования новых связей между молекулами воды и ионами слоя изменяется локальная структура самого слоя псевдоберита.

Основной целью данной работы являлось установление различий между структурами кристаллического берита и псевдоберита и изучение особенностей реальной структуры образцов псевдоберита, полученных различными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись образцы псевдоберитов, различающиеся способами получения и физико-химическими характеристиками (табл. 1). Образец МКБ получен гидротермальной обработкой продукта центробежной термоактивации гиббсита [8, 9], ПБ-П — промышленный образец производства фирмы Condea, ПБ-1 синтезирован осаждением аммиаком из нитрата алюминия. Дифрактограммы (рис. 2) были получены на рентгеновском дифрактометре

Т а б л и ц а 1

Характеристика рассмотренных образцов псевдоберита

Образец	d_{020} , Å	d_{020}^* , Å	Размер кристаллитов, Å		$S_{уд}$, м ² /г	ППП, %	Моль H_2O / 1 моль Al_2O_3
			020	120			
МКБ	6,11	6,11	110	130	128	16,0	1,1
ПБ-П	6,22	6,16	45	60	230	19,5	1,4
ПБ-1	6,61	6,33	25	35	450	20,2	1,4

Примечание. d_{020} и d_{020}^* — межплоскостное расстояние, определенное по положению пика 020, без поправки и с поправкой на факторы Лоренца и поляризации соответственно; $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности; ППП — потери при прокаливании.

HZG-4C (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Съемку проводили сканированием по точкам с шагом $0,1^\circ$ в интервале углов 2θ 3— 75° .

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

Анализ влияния различных дефектов в структуре псевдобемита на его дифракционную картину выполнен методом моделирования дифракционных картин частично разупорядоченных и дисперсных материалов [10]. В этом методе структура кристалла рассматривается как последовательность двумерно-периодических слоев вдоль выбранного направления, чередование которых задается вероятностными параметрами. Интенсивности рассчитываются вдоль стержней (для псевдобемита $h0l$) и размываются функцией, зависящей от поперечных размеров и формы слоев.

Уточнение атомной структуры выполнено по интегральным интенсивностям дифракционных пиков с использованием системы программ для структурных расчетов ПОЛИКРИСТАЛЛ [11]. Перекрывающиеся пики раскладывались на отдельные функции. Уточнение параметров ячейки произведено в той же системе программ по методу наименьших квадратов.

В расчетах исходили из структуры кристаллического бемита. Структурные данные были взяты из картотеки ICSD [12]: пространственная группа симметрии $A\text{mat}$, 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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Моделирование реальной структуры. Для определения причин смещения максимума 020 в сторону меньших углов и уменьшения его интенсивности, что является наиболее характерным отличием дифрактограмм псевдобемита от дифрактограмм бемита, было рассмотрено влияние различных факторов на дифракционные картины бемита. Структура бемита состоит из слоев одного типа, которые чередуются в направлении $[010]$, причем каждый последующий слой сдвинут относительно предыдущего на $0,5c$. При моделировании рассматривали один тип слоя с параметрами a и c , как в структуре кристаллического бемита, и толщиной $b/2$, поскольку элементарная ячейка включает два слоя (см. рис. 1). Расчеты приведены для слоя диаметром 50 \AA в плоскости ac . Были рассмотрены различные варианты дефектов в структуре бемита.

Варьирование количества слоев (размеров частиц) в кристаллите в направлении b . На рис. 3, *a* представлены дифрактограммы, рассчитанные для бемита с кристаллитами, состоящими из разного количества слоев n_k в направлении $[010]$: 5 (кривая 1), 3 (2), 2 (3) и 1 (4) (размеры кристаллитов в этом направлении $\sim 30, 24, 12$ и 6 \AA соответственно). Видно, что с умень-

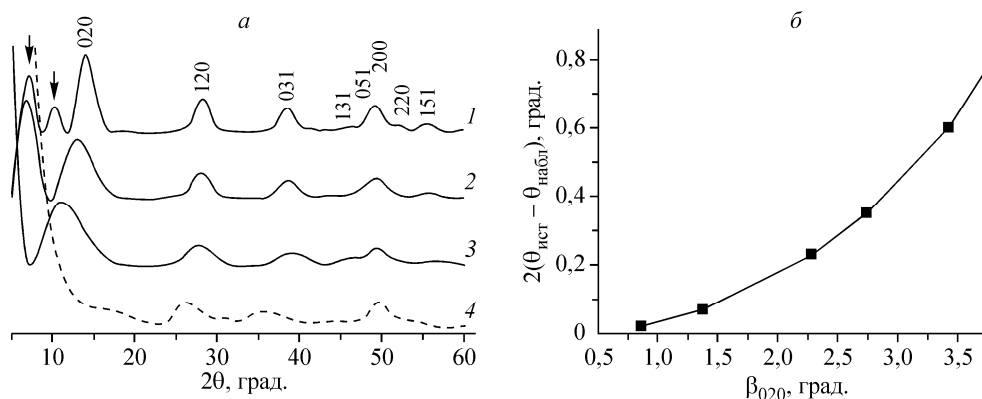


Рис. 3. Сравнение модельных дифрактограмм бемита для кристаллитов (*a*): 1 — ($n_k = 5$); 2 — ($n_k = 3$); 3 — ($n_k = 2$) и 4 — ($n_k = 1$), стрелками показаны сателлитные максимумы пика 000. Зависимость смещения положения дифракционного пика 020 псевдобемита от $14,5^\circ$ (2θ) от его уширения в этом направлении (*b*)

шением количества слоев в кристаллитах первый максимум сдвигается в сторону меньших углов. Положения этого максимума на дифрактограммах для пяти-, трех- и двухслойных кристаллитов изменяется от 14,00 до 11,47° (2θ). Одной из причин этого является изменение факторов Лоренца и поляризации в этом диапазоне углов, произведение которых рассчитывается по формуле [13]:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta},$$

где α — угол монохроматора на дифракционном пучке. Из формулы следует, что в области малых углов величина этого произведения изменяется значительно. Так, в точках дифракционной картины 10 и 20° по 2θ значение LP равно 260,3 и 63,4 соответственно. Надо отметить, что атомный фактор рассеяния также заметно уменьшается в области малых углов и может оказывать влияние на интенсивность и положение широких максимумов.

На рис. 3, б приведен график, показывающий изменение положения пика 020 псевдобемита в зависимости от его уширения. Из рисунка видно, что чем шире наблюдаемый дифракционный пик, тем больше ошибка в определении его истинного положения $2\theta_{\text{ист}}$ и, следовательно, межплоскостного расстояния d/n . Использование графика позволяет корректно определять межплоскостное расстояние. Для этого сначала находится полуширина пика с учетом инструментальной ширины β_{020} , затем по графику определяют поправку, которая прибавляется к значению $2\theta_{\text{набл}}$. Полученное значение $2\theta_{\text{ист}}$ далее используется для нахождения межплоскостного расстояния d_{020} по формуле Вульфа—Брэгга. Таким образом можно учесть влияние на положение пика 020 псевдобемита не только фактора LP, но и атомного фактора рассеяния.

В табл. 1 приведены для сравнения межплоскостные расстояния с учетом и без учета вышеописанной поправки. Однако даже после введения поправки значения межплоскостных расстояний d_{020}^* для изучаемых образцов оказались отличающимися от d_{020} для окристаллизованного бемита (6,107 Å) и зависящими от размеров кристаллитов и удельной поверхности образцов. О причине таких изменений будет сказано ниже.

Необходимо отметить, что при расчетах дифракционных кривых было использовано модальное распределение кристаллитов по размерам. В связи с этим на дифракционных кривых в области малых углов проявляются сателлиты дифракционного малоуглового пика 000 (отмечены стрелками на рис. 3, а). Эти пики исчезают при введении в модель распределения частиц по размерам.

С уменьшением количества слоев в кристаллите кроме изменения положения и ширины дифракционного пика 020 наблюдается уширение других пиков. Однако при этом не наблюдается уменьшения относительной интенсивности максимума 020. Для объекта, состоящего из одного слоя, первый максимум на дифрактограмме отсутствует (см. рис. 3, а, кривая 4), однако при этом существенно трансформируется и остальная часть дифракционной картины. Таким образом, дефектная модель, включающая только вариации количества слоев в кристаллите в направлении *b*, не может полностью описать реальную структуру изучаемых псевдобемитов.

Микроискажения. При встраивании молекул воды между слоями структуры бемита происходит изменение межслоевого и межплоскостного расстояний. Эти изменения не обязательно должны быть равномерными, т.е. возможно присутствие микроискажений в структуре. В том случае, когда флуктуации $\Delta d/d$ на малых расстояниях в кристалле не отличаются от таковых на дальних расстояниях, говорят о микроискажениях первого рода. Когда флуктуации увеличивают амплитуду с увеличением расстояния в кристалле, фиксируют микроискажения второго рода [14]. Было рассмотрено влияние на дифракционную картину микроискажений первого и второго рода в направлении наложения слоев структуры бемита.

Как видно из рис. 4, а, наличие микроискажений первого рода в направлении [010] для бемита с малыми размерами кристаллитов приводит к уменьшению интенсивности первого максимума и небольшому его сдвигу в сторону меньших углов. Уменьшаются и остальные пики, но наиболее сильные изменения происходят в области расположения пиков с большим значением $k = 3—5$ (35—60° по 2θ). Как видно из рис. 4, б, микроискажения второго рода в том же

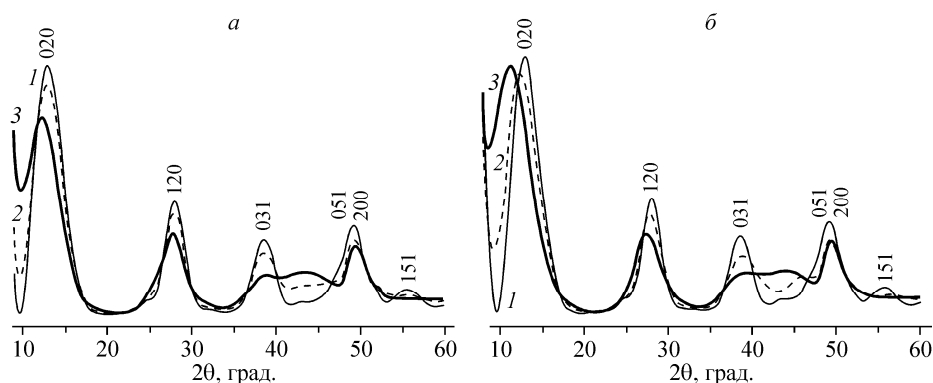


Рис. 4. Модельные дифрактограммы бемитов с учетом микроискажений в направлении $[010]$ первого (а) и второго рода (б), $n_k = 3$.

Приведены дифрактограммы без дефектов (1), с микроискажениями величиной $0,1b$ (2) и $0,2b$ (3)

направлении приводят к похожим изменениям, но пик 020 не уменьшается, а уширяется, и за счет этого под влиянием факторов LP сдвигается в сторону меньших углов. Моделирование показало, что у дисперсного бемита микроискажения второго рода должны быть значительными по величине ($\Delta d/d \geq 0,1$) для того, чтобы их влияние на положение пика 020 было заметно, однако в этом случае наблюдается рост интенсивности в области углов 2θ 40—45°. Именно эти изменения в дифракционной картине могут служить признаком наличия значительных микроискажений второго рода. Отсутствие такого рода изменений на рентгенограмме при одновременном смещении пика 020 означает, что необходимо анализировать другие причины смещения этого пика.

Смещение и разворот слоев в плоскости ac . Рассмотрение структуры бемита показывает, что при любом смещении слоев в плоскости ac происходит изменение расстояния между ОН-группами, находящимися на поверхности каждого слоя его структуры. Однако оно должно быть не меньше $\sim 2,7 \text{ \AA}$, что соответствует сумме радиусов кислорода.

На рис. 5 изображены модельные дифрактограммы для бемита, рассчитанные для случая хаотически распределенных дефектов смещения слоев с произвольными (на различные доли периода решетки — $0,1$ – $0,3 a$) векторами смещения в направлениях $[100]$ и $[001]$. С появлением таких дефектов и с увеличением величины смещения в первом случае уменьшается относительная интенсивность дифракционных пиков с $h \neq 0$, во втором — с $l \neq 0$, остальные пики остаются неизменными. Также появляются дополнительные максимумы на $25,3$, $33,0$, $42,5$ и $50,0^\circ$ по 2θ ($d = 3,52$, $2,71$, $2,13$ и $1,82 \text{ \AA}$) при рассмотрении направления $[100]$ и на $25,3$ и $42,5$ по 2θ ($d = 3,52$ и $2,13 \text{ \AA}$) при рассмотрении направления $[001]$, которые показаны стрелками.

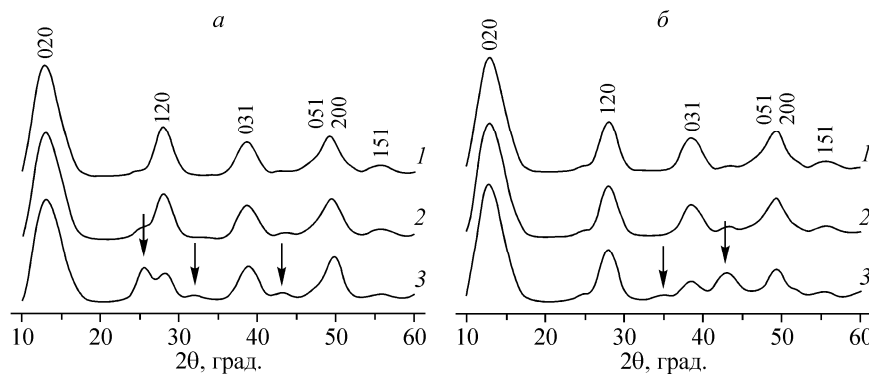


Рис. 5. Модельные дифрактограммы бемита для кристаллитов с $n_k = 3$ со смещением слоев с вероятностью $0,5$ в направлениях $[100]$ (а) и $[001]$ (б).

Приведены дифрактограммы бемита без дефектов (1) и со смещением на $0,1$ (2) и $0,3$ (3). Стрелками показано положение дополнительных максимумов

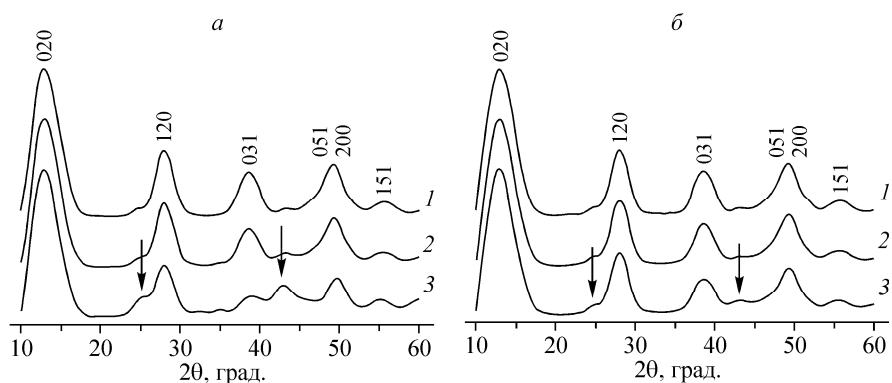


Рис. 6. Модельные дифрактограммы бемита с $n_k = 3$.

Слои повернуты с вероятностью 0,5 в плоскости ac на 0° (1) (дифрактограмма бемита без дефектов); 10° (2); 25° (3) (а). Слои повернуты в плоскости ac на 15° с вероятностью: (1) — 0 (дифрактограмма бемита без дефектов); (2) — 0,1; (3) — 0,25 (б)

Проведен анализ дефектов упаковки — разворот слоев относительно друг друга в плоскости ac (рис. 6). Варьировали угол поворота и вероятность появления такого дефекта. Как и следовало ожидать, дифракционный пик 020 при таком дефекте не изменяется ни положением, ни шириной, ни интенсивностью, которая остается значительно выше, чем у остальных пиков. Однако по мере увеличения угла разворота и с ростом вероятности появления дефекта происходит постепенное уменьшение относительной интенсивности основных максимумов дифрактограммы псевдобемита и увеличивается интенсивность дополнительных пиков на $25,3$ и $42,5^\circ$ 2θ ($d = 3,52$ и $2,13$ Å, показаны стрелками), которые не наблюдаются на экспериментальной дифракционной картине псевдобемитов. Следует отметить, что полученные результаты не подтвердили заключения авторов [5] о влиянии такого типа дефектов на положение дифракционного пика 020.

Таким образом, и в случае смещения, и в случае поворота слоев положения новых пиков зависят от самой структуры слоев и не зависят от величины смещения, их интенсивность растет с ростом количества смещенных или развернутых слоев, а также величины смещения или угла разворота. Из этого следует, что модель с азимутальным разворотом слоев, которая уже обсуждалась в [5], так же как и модель со смещенными слоями, неудовлетворительно описывает экспериментальные дифракционные картины бемитов и псевдобемитов. Однако наличие небольшого количества таких слоев (с вероятностью $\leq 0,1$) или небольшая вероятность их появления не оказывают значительного влияния на дифракционную картину. Именно поэтому, вероятно, нельзя исключить их присутствия в мелких частицах, если основываться только на рентгенографических данных (см. рис. 5 и 6). Важно отметить, что такие дефекты никак не влияют на положение рефлекса 020 и его интенсивность.

Увеличение межслоевого расстояния. Одной из причин смещения максимума может быть увеличение межслоевого расстояния в структуре бемита, что может привести и к изменению интенсивности отражения в направлении наложения слоев. Именно поэтому было рассмотрено влияние увеличения межслоевого расстояния на относительную интенсивность первого максимума. Был проведен расчет интегральных интенсивностей по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [11] для структурных данных исходного кристаллического бемита $b_1 = 12,214$ Å, и для структуры с увеличенным параметром ячейки $b_2 = 12,400$ Å за счет увеличения только межслоевого расстояния, межатомные расстояния внутри пакета оставались без изменения. При этом для второго случая использовались координаты атомов Al (0,750, 0,316, 0,000), O (0,750, 0,715, 0,000), OH (0,750, 0,917, 0,000). Рассчитанные относительные интенсивности дифракционных пиков для обоих случаев приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что увеличение параметра ячейки приводит к увеличению относительной интенсивности максимума 020 по сравнению с остальными и, таким образом, не может быть причиной, объясняющей уменьшение интенсивности этого пика на экспериментальной дифрактограмме.

Т а б л и ц а 2

Сравнение относительных интегральных интенсивностей дифракционных пиков для исходной структуры бемита с параметром b_1 и для структуры с увеличенным параметром b_2 за счет расширения межслоевого расстояния

$b_1 = 12,214 \text{ \AA}$				$b_2 = 12,400 \text{ \AA}$			
$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$
6,107	100	1,980	4	6,200	100	1,987	4
3,161	44	1,860	27	3,173	41	1,876	26
2,345	33	1,847	18	2,356	28	1,847	16
		1,768	5			1,770	5

2. Данные электронной микроскопии. По данным микроскопии образец ПБ-1 состоит из разупорядоченных пластин округлой формы, составляющих высокопористые агрегаты размером около 1000 \AA (рис. 7, а). Из вставки на рис. 7, б видно, что структура отдельных микроблоков не имеет видимых дефектов.

Образец ПБ-П состоит из агрегатов частиц различной формы: широких пластин и продолговатых узких пластин (иголок) (см. рис. 7, в). На рис. 7, г видны края частиц, выходящих стопками на поверхность.

По результатам электронной микроскопии образец МКБ состоит в основном из агрегатов частиц в виде иголок, но встречаются и пластинчатые частицы (см. рис. 7, д). Крупные пластины имеют различные дефекты в структуре, как это видно из вставки к рис. 7, е.

3. Уточнение атомной структуры. Особенностью дифракционных картин всех рассматриваемых в данной работе псевдобемитов является то, что для них относительная интенсивность линии 020 ниже интенсивности этой линии для бемитов, представленных в базе данных, и, по-видимому, более упорядоченных (см. рис. 2). Поскольку интенсивность дифракционного пика в первую очередь зависит от атомной структуры, было проведено уточнение структуры образцов по интегральным интенсивностям.

Форма дифракционных пиков образца МКБ (узкая вершина и широкое основание) свидетельствует о том, что данный образец состоит из двух фракций — крупнокристаллической и дисперсной, что согласуется с данными электронной микроскопии о наличии относительно мелких частиц игольчатой формы и крупных пластин. Для этого образца было проведено разложение всех пиков дифрактограммы на узкую и широкую составляющие. Исходя из соотношения их площадей, в образце содержится около 80 % частиц со средними размерами $50\text{--}60 \text{ \AA}$ и около 20 % частиц со средними размерами $\sim 350 \text{ \AA}$. Уточнение структуры этого образца проводили как по интенсивностям пиков отдельных фракций, так и по интенсивностям неразделенных пиков. Для всех образцов уточнялись параметры ячейки и координаты атомов, занятости позиций оставались равными единице. В ходе уточнения координаты атомов изменялись только по y , поскольку только в направлении b атомы занимают общие позиции.

Результаты уточнения всех образцов приведены в табл. 3. В ряду МКБ \rightarrow ПБ-П \rightarrow ПБ-1 растет параметр ячейки b , параметры a и c при этом одинаковы у образцов ПБ-П и МКБ, у ПБ-1 они меньше. Наибольшим изменениям подвергается положение атома кислорода, особенно у ПБ-1.

Поскольку R -факторы, получаемые при описанном выше способе уточнения структуры бемитов, оказались недостаточно низкими, была рассмотрена модель структуры с введенными в межслоевое пространство атомами кислорода. Дополнительный кислород в псевдобемите по сравнению с бемитом может присутствовать в виде ОН-групп или молекул воды. Положение дополнительного атома подбирали из кристаллохимических соображений. Было рассмотрено несколько вариантов, и только в одном случае удалось существенным образом улучшить соответствие рассчитанной дифрактограммы и экспериментальной. Фрагмент структуры с дополнительным атомом приведен на рис. 8, координаты этого атома: 0,750, 0,544, 0,000, тип позиции

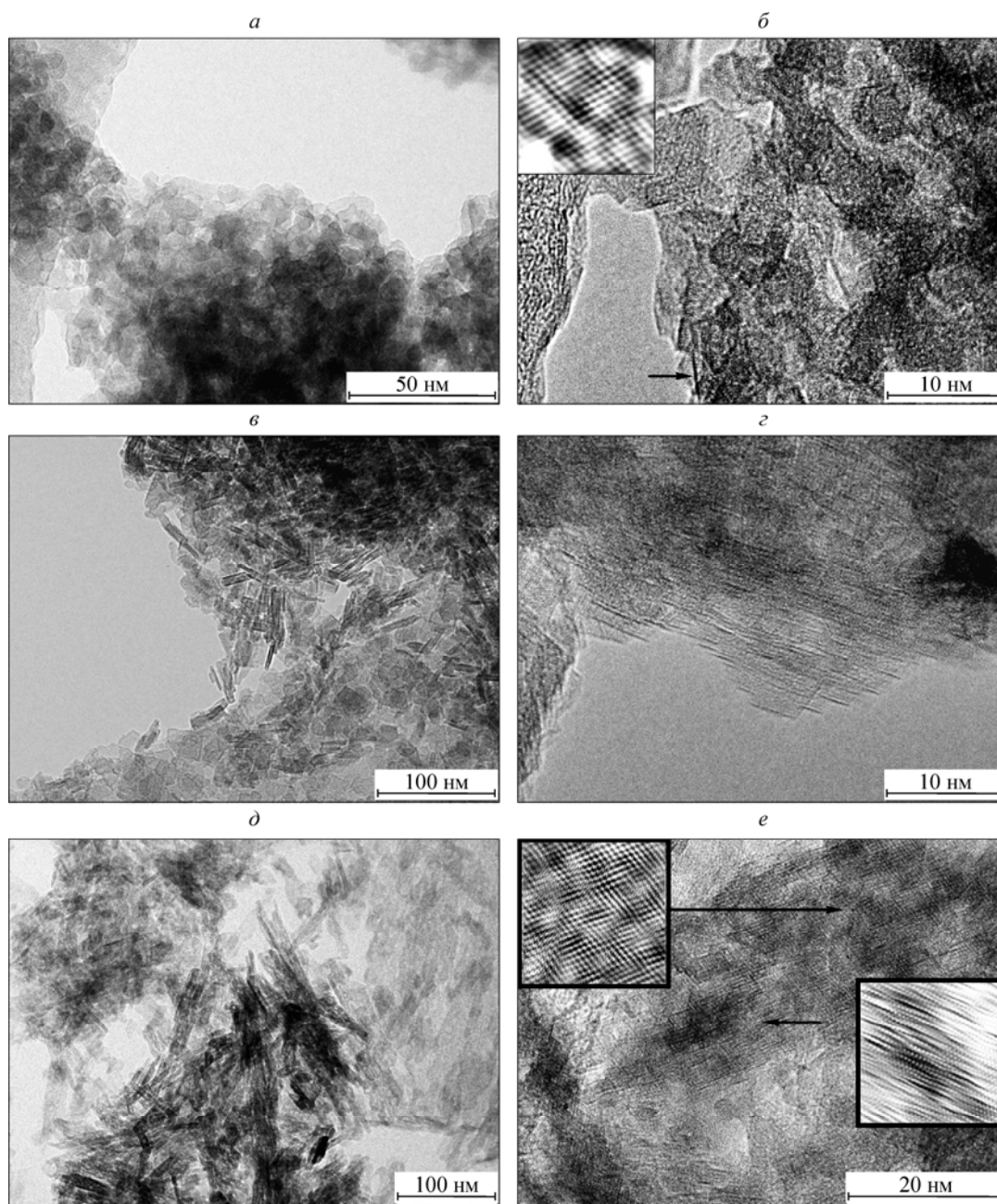


Рис. 7. Микрофотографии образца ПБ-1: агрегаты пластинчатых частиц (*a*) и выход краев частиц на поверхность агрегатов (показаны стрелочкой) (*б*). На вставке приведена микрофотография после Фурье-фильтрации. Микрофотографии образца ПБ-П: частицы в виде иголок и пластин (*в*) и стопки пластин, выходящие на поверхность агрегатов (*г*). Микрофотографии образца МКБ: морфология частиц (*д*) и увеличенное изображение, на вставках которого показаны фотографии после Фурье-фильтрации (*е*)

4с. Расстояния между этим атомом и атомами кислорода октаэдров в плоскости *cb* равны 2,380 Å. Заполнение новых позиций кислородом приводит к уменьшению интенсивности первого максимума 020 и уменьшению значения исходного фактора достоверности R_0 .

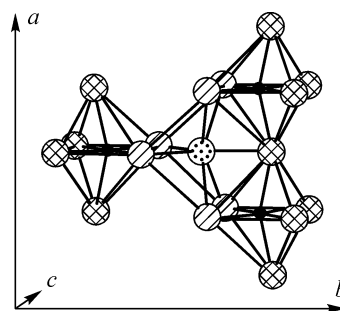
Из табл. 4 видно, что в результате уточнения модели с дополнительными атомами кислорода R -фактор существенно уменьшается. Однако, при этом возникают слишком короткие, нехарактерные для расстояний O_1-O , значения: 1,67, 1,83, 1,85 Å (табл. 5). Для того чтобы расстояния O_1-O были равны $\sim 2,5$ Å, что характерно для структуры бемита, необходимо, чтобы

Т а б л и ц а 3

Результаты уточнения структур бемитов без введения дополнительных атомов кислорода.
 R_0 — фактор недостоверности с использованием модели кристаллического бемита
и R_1 — фактор недостоверности после уточнения

Образец	R_0	R_1	Параметры ячейки, Å	Координаты атомов			
				Атом	x	y	z
МКБ	31,7	17,2	$a = 3,70$	Al (4c)	0,750	0,324	0,000
			$b = 12,22$	O (4c)	0,750	0,686	0,000
			$c = 2,87$	ОН (4c)	0,750	0,923	0,000
Высокодисперсная фракция (широкие пики) МКБ	33,1	11,9	$a = 3,70$	Al (4c)	0,750	0,326	0,000
			$b = 12,23$	O (4c)	0,750	0,689	0,000
			$c = 2,87$	ОН (4c)	0,750	0,922	0,000
ПБ-П	25,4	17,6	$a = 3,70$	Al (4c)	0,750	0,325	0,000
			$b = 12,25$	O (4c)	0,750	0,694	0,000
			$c = 2,87$	ОН (4c)	0,750	0,920	0,000
ПБ-1	39,4	13,3	$a = 3,68$	Al (4c)	0,750	0,324	0,000
			$b = 12,60$	O (4c)	0,750	0,673	0,000
			$c = 2,83$	ОН (4c)	0,750	0,915	0,000

Рис. 8. Элемент структуры кристаллического бемита с дополнительным атомом кислорода, помещенным в межслоевое пространство. \square — Al^{3+} ; \bigcirc — OH^- ; \otimes — O^{2-} ; \odot — дополнительный атом кислорода



Т а б л и ц а 4

Результаты уточнения структуры псевдобемитов с введением дополнительного атома O_1 .
 R_0 и R_1 — факторы недостоверности до и после уточнения

Образец	R_0	R_1	Атом	Координаты атомов по y			Занятости позиций
				x	y	z	
МКБ	29,8	14,2	Al (4c)	0,750	0,323	0,000	1
			O (4c)	0,750	0,688	0,000	1
			ОН (4c)	0,750	0,923	0,000	1
Высокодисперсная фракция (широкие пики) МКБ	31,2	11,4	O_1 (4c)	0,750	0,493	0,000	0,05
			Al (4c)	0,750	0,325	0,000	1
			O (4c)	0,750	0,689	0,000	1
			ОН (4c)	0,750	0,920	0,000	1
ПБ-П	17,8	6,0	O_1 (4c)	0,750	0,544	0,000	0,05
			Al (4c)	0,750	0,321	0,000	1
			O (4c)	0,750	0,703	0,000	1
ПБ-1	33,0	8,5	ОН (4c)	0,750	0,921	0,000	1
			O_1 (4c)	0,750	0,513	0,000	0,2
			Al (4c)	0,750	0,324	0,000	1
			O (4c)	0,750	0,680	0,000	1
ПБ-1	33,0	8,5	ОН (4c)	0,750	0,912	0,000	1
			O_1 (4c)	0,750	0,507	0,000	0,2
			O (4c)	0,750	0,680	0,000	1

Расстояния в алюмокислородном октаэдре после уточнения с введением дополнительного атома кислорода O_1

Расстояние, Å	ПБ-П	ПБ-1	МКБ	Расстояние, Å	ПБ-П	ПБ-1	МКБ
Al—O _{пл}	2,04	2,30	2,19	O _{верш} —ОН	2,79	2,60	2,71
Al—ОН	1,89	1,80	1,89	O _{пл} —ОН	2,67	2,92	2,87
Al—O _{верш}	1,87	1,84	1,89	O—O ₁	2,33	2,18	2,38
O _{пл} —O _{пл} , ОН—ОН	2,87	2,83	2,87		3,23	2,99	2,88
O _{пл} —O _{верш}	2,61	2,92	2,79	ОН—O ₁	2,48	2,54	2,56
					1,83*	1,85*	1,67*

Примечание. O_{пл} — атом кислорода в плоскости октаэдра, O_{верш} — атом кислорода в вершине октаэдра. Жирным шрифтом выделены расстояния с новым атомом.

* Эти расстояния отсутствуют, если атом O₁ находится на поверхности или между отдельными блоками.

параметр ячейки b увеличился до ~ 15 Å. Однако дифракционная картина для такой структуры сильно отличается от экспериментальной.

Короткие расстояния O₁—O отсутствуют в структуре в том случае, когда слои бемита, между которыми расположены дополнительные атомы O₁, раздвигаются на необходимое расстояние, но при этом эти слои перестают рассеивать когерентно. Атомы O₁ также могут находиться на поверхности наноразмерных частиц, поскольку для частиц такого малого размера, который мы рассматриваем, доля поверхностных атомов очень велика.

Полученная по результатам уточнения заселенность дополнительной позиции в трех рассмотренных образцах псевдобемита коррелирует с содержанием в них дополнительных молекул воды (см. табл. 3 и 4). Обозначение содержания молекул воды в образцах ПБ-1 и ПБ-П по данным табл. 1 (Al₂O₃·1,4H₂O) можно также записать в виде AlOOH·0,2H₂O, а в образце МКБ (Al₂O₃·1,1H₂O) — в виде AlOOH·0,05H₂O.

Положение атома кислорода структуры бемита, как и в случае уточнения без дополнительного атома, изменяется. Значительное изменение положения атома кислорода приводит к сильному увеличению расстояния Al—O в плоскости октаэдра и уменьшению расстояния Al—ОН (см. табл. 5), т.е. к деформации октаэдра. Такая деформация тем больше, чем меньше размеры кристаллитов. Этот результат согласуется с выводами, сделанными авторами [3] о том, что расстояния Al—O увеличиваются, а расстояния Al—ОН уменьшаются тем значительнее, чем меньше размеры частиц псевдобемита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была исследована атомная и реальная структура наноразмерных образцов псевдобемита AlOOH· n H₂O, полученных по различным технологиям. Показано, что определенное количество молекул воды, входящих в структуру псевдобемитов, по положению дифракционного пика 020 является некорректным. На положение и ширину этого пика существенное влияние оказывают инструментальные факторы — поляризации и Лоренца, и реальная структура — размер кристаллитов и микроискажения. Смещения и повороты слоев в плоскости (101) не приводят к изменению максимума 020 псевдобемита.

Определены кристаллографические позиции, которые могут занимать по сравнению со структурой бемита дополнительные атомы кислорода в псевдобемите из-за присутствия дополнительных молекул воды по сравнению с кристаллическим бемитом. По результатам уточнения структуры псевдобемитов было установлено, что относительная интенсивность дифракционного максимума 020 уменьшается при введении в межслоевое пространство дополнительного атома кислорода. Заселенность этой дополнительной позиции удовлетворительно соответствует содержанию избыточного количества (по сравнению со стехиометрией бемита) молекул воды в образцах. Дополнительные молекулы воды находятся либо на поверхности частицы, либо

между слоями, но при этом слои раздвигаются настолько, что становятся принадлежащими разным кристаллитам, перестают рассеивать когерентно и не дают вклада в средние межплоскостные расстояния в кристаллите. Именно присутствие дополнительных молекул воды является причиной разупорядоченности структуры наноразмерных образцов псевдобемита по сравнению со структурой кристаллического бемита.

Авторы выражают благодарность за предоставление образцов для исследования д.х.н. А.С. Ивановой и к.х.н. Е.В. Кулько.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Линсен Б.К., Стеггерда Й.Й.* В сб.: Строение 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. *Christoph G.G., Corbato C.E., Hofmann D.A., Tettenhorst R.T.* // *Clays and Clay Minerals.* – 1979. – **27**. – P. 81 – 86.
3. *Bokhimi X., Toledo-Antonio J.A., Guzman-Castillo M.L., Hernandez-Beltran F.* // *J. Solid State Chem.* – 2001. – **159**, N 1. – P. 32 – 40.
4. *Okada K., Nagashima T., Kameshima Y. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – **253**, N 2. – P. 308 – 314.
5. *Grebille D., Berar J.F.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1986. – **19**. – P. 245 – 254.
6. *Alphonse P., Courty M.* // *Thermohim. Acta.* – 2005. – **425**. – P. 75 – 89.
7. *Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A. et al.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2006. – **87**, N 2. – P. 367 – 375.
8. *Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I., Tanashev Yu.Yu. et al.* // *Chem. Eng. J.* – 2005. – **107**. – P. 157 – 161.
9. *Кулько Е.В., Иванова А.С., Кругляков В.Ю. и др.* // *Кинетика и катализ.* – 2007. – **48**, № 2. – С. 332 – 352.
10. *Черепанова С.В., Тsybulya С.В.* // *J. Mol. Catal.* – 2000. – **158**. – P. 263 – 266.
11. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П.* // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 383.
12. *Картоотека ICSD for WWW, Copyright by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe, 2007.*
13. *Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2. – М.: Изд-во МГУ, 1960.
14. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. – М.: Физматгиз, 1961.