

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736.3

МОДЕЛЬНЫЕ КРИВЫЕ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

© 2007 Э.М. Мороз\*, Д.А. Зюзин, К.И. Шефер, Л.А. Исупова

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск**Статья поступила 9 октября 2006 г.*

Построены модельные кривые радиального распределения электронной плотности для различных оксидов и гидроксидов алюминия, которые могут быть использованы для уточнения фазового состава и особенностей структуры этих высокодисперсных материалов, применяемых в качестве носителей для катализаторов.

**Ключевые слова:** оксиды и гидроксиды алюминия, метод радиального распределения электронной плотности, высокодисперсные материалы.

Благодаря уникальным свойствам, оксиды алюминия используются в качестве адсорбентов жидкостей и газов, в качестве катализаторов и компонентов катализаторов, носителей. Низкотемпературные метастабильные формы оксида —  $\eta$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — наиболее часто используют в качестве носителей для катализаторов. Оксиды алюминия получают термическим разложением гидроксидов алюминия. Гидроксиды алюминия в зависимости от условий синтеза формируются в различных модификациях (аморфного, псевдобемита, бемита, байерита, гиббсита), которые различаются по химическому составу и кристаллической структуре, и поэтому термические превращения каждого из них в оксид имеют свои особенности. Структура и свойства как гидроксидов, так и оксидов могут варьироваться в зависимости от способа их синтеза [ 1 ].

При изучении гидроксидов и оксидов алюминия в применении к катализу часто имеют дело с высокодисперсными материалами. Для исследования их структуры можно использовать метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП), основываясь на его чувствительности к локальной структуре веществ, поскольку ближний порядок всегда присутствует даже для аморфных, высокодисперсных тел и жидкостей [ 2 ] состава образца. В данной работе приведены модельные кривые РРЭП для гидроксидов и оксидов алюминия.

**Построение модельных кривых РРЭП.** В настоящей работе использованы структурные данные, представленные в картотеке ICSD/Retrieve [ 3 ]. Расчет межатомных расстояний и координационных чисел проводили по программе ICSD/Retrieve [ 3 ] и программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [ 4 ], разработанной в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Построение модельных кривых РРЭП оксидов и гидроксидов алюминия проводили по методике, описанной в [ 5, 6 ].

**Результаты.** На рис. 1 представлены модельные кривые РРЭП для основных гидроксидов алюминия, используемых для получения оксидов: бемита, байерита и гиббсита. Структуры этих гидроксидов, а также оксидов алюминия описаны в [ 7 ]. Элементарной структурной единицей этих оксидов является искаженный октаэдр, расстояниям в этом октаэдре соответствуют первые два пика на кривых РРЭП. На рисунке представлены также составляющие, показывающие вклады отдельных межатомных расстояний в общую кривую. На рис. 2 приведена экспериментальная кривая для мелкокристаллического бемита в сравнении с рассчитанной по струк-

---

\* E-mail: emoroz@catalysis.nsk.su

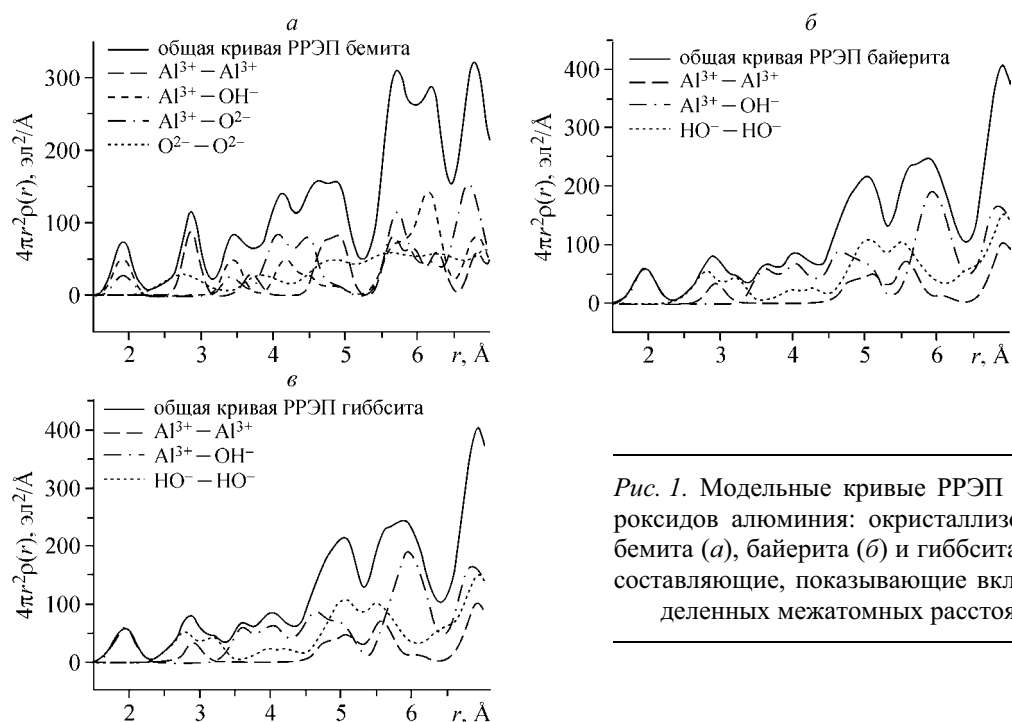


Рис. 1. Модельные кривые РРЭП для гидроксидов алюминия: окристаллизованного бемита (а), байерита (б) и гиббсита (в) и их составляющие, показывающие вклад определенных межатомных расстояний

турным данным кривой окристаллизованного бемита. Мелкокристаллический бемит был получен гидратацией продукта центробежной термической активации гиббсита в специальных условиях.

На рис. 3 показаны модельные кривые РРЭП различных модификаций оксидов алюминия, имеющих в картотеке ICSD:  $\alpha$  [8],  $\gamma$  [9],  $\eta$  [10],  $\theta$  [11] и  $\kappa$  [12]. Кривые похожи друг на друга, особенно в ближайшем окружении: минимальное расстояние в области 1,8—1,9 Å присутствует для каждого оксида, площадь пика, описывающего первую координационную сферу, примерно одинакова. Следующие два расстояния практически совпадают для всех оксидов (~2,8 и 3,3 Å — соответственно второе и третье расстояние), но площади пиков различаются. Очень схожи между собой кривые низкотемпературных форм оксидов  $\gamma$  и  $\eta$  и кривые высокотемпературных форм  $\theta$  и  $\kappa$ .

Экспериментальные кривые РРЭП оксидов алюминия  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$  приведены для сравнения на рис. 4. Используемые оксиды алюминия  $\gamma$  получены прокаливанием окристаллизованного бемита и псевдобемита при 500 °С в течение 4 ч,  $\eta$ -оксид — прокаливанием байерита в тех же условиях,  $\chi$ -оксид — прокаливанием гиббсита при 300 °С в течение 4 ч. Из рисунков видно сходство кривых этих оксидов между собой и с модельными. Они различаются для разных оксидов интенсивностью, шириной и вариацией положений пиков.

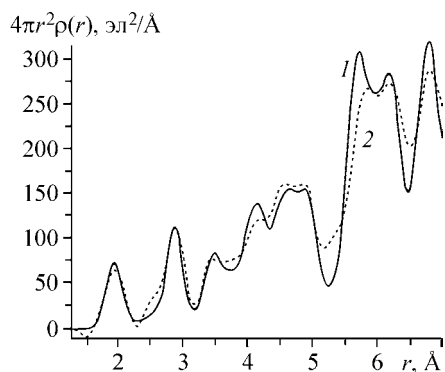


Рис. 2. Экспериментальная кривая РРЭП для мелкокристаллического бемита (1) и модельная для окристаллизованного бемита (2)

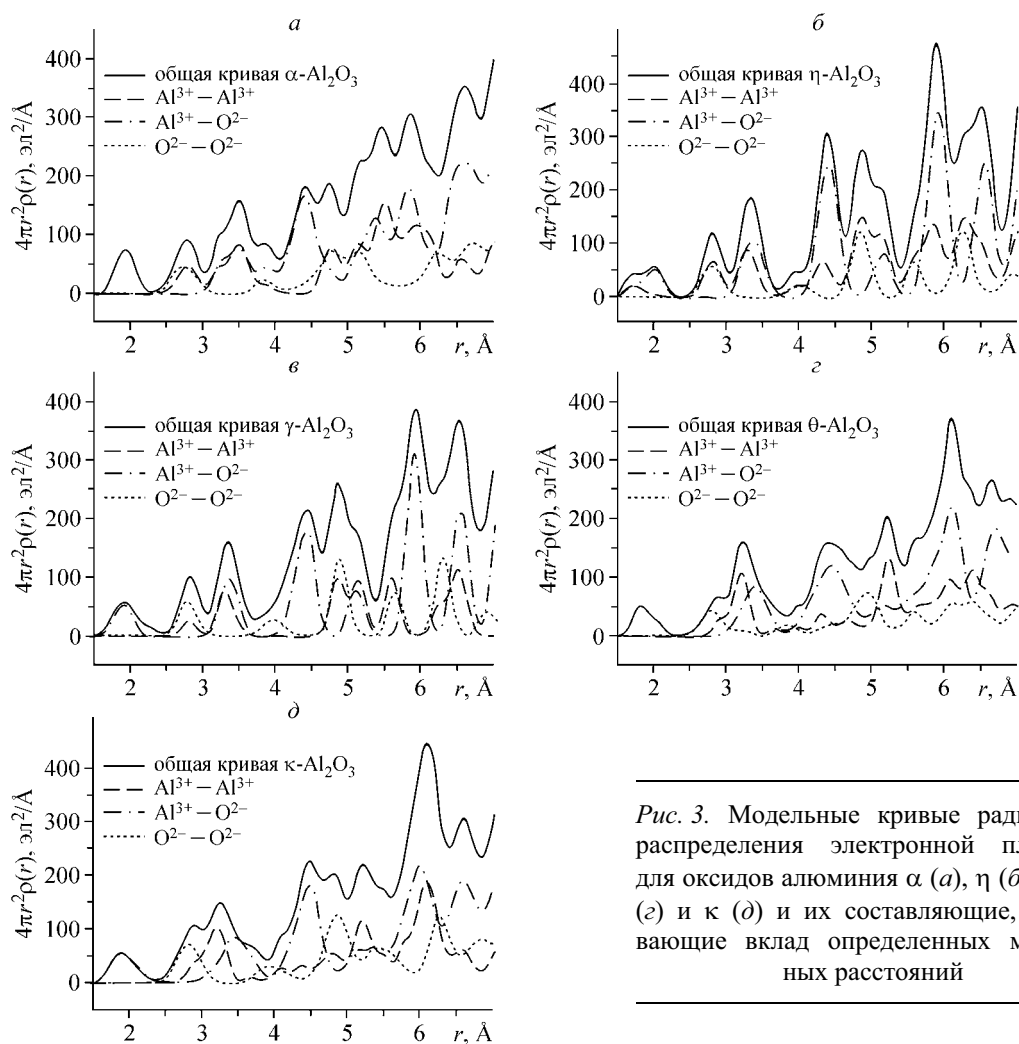


Рис. 3. Модельные кривые радиального распределения электронной плотности для оксидов алюминия  $\alpha$  (а),  $\eta$  (б),  $\gamma$  (в),  $\theta$  (г) и  $\kappa$  (д) и их составляющие, показывающие вклад определенных межатомных расстояний

Построенные кривые могут быть использованы и уже используются для уточнения фазового состава систем, содержащих высокодисперсные оксиды и гидроксиды алюминия, а также для уточнения структур этих материалов [ 13, 14 ].

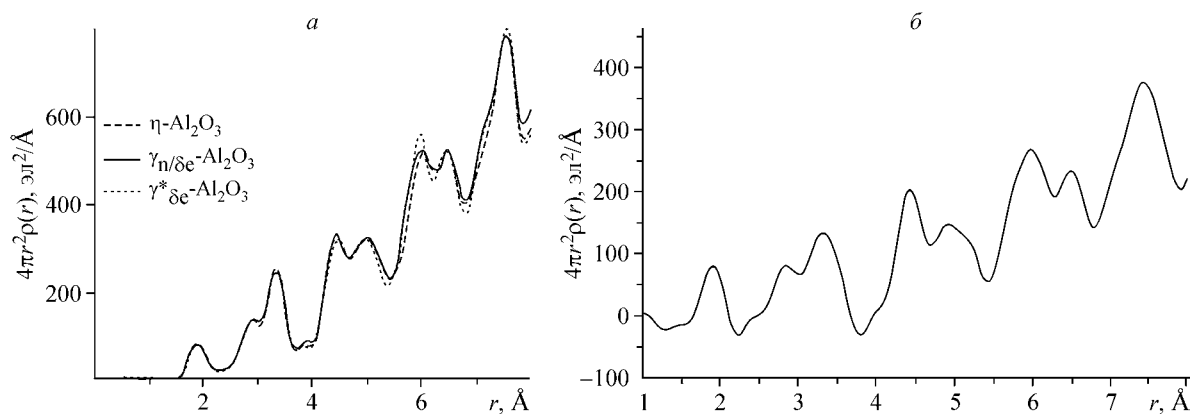


Рис. 4. Экспериментальные кривые РРЭП оксидов алюминия  $\eta$ ,  $\gamma$  (а) (показаны кривые для  $\gamma$ -оксида, полученного из окристаллизованного бемита и псевдобемита) и  $\chi$  (б)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н. и др.* // Кинетика и катализ. – 2000. – **41**, № 1. – С. 137 – 141.
2. *Мороз Э.М.* // Успехи химии. – 1992. – **61**, № 2. – С. 188 – 203.
3. *Банк структурных данных ICSD/Retrieve 2.01 by Dr. M. Berndt.*
4. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П.* // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 382.
5. *Зюзин Д.А.* Локальная структура гидроксидных и оксидных соединений циркония и церия: Дис. ... канд. хим. наук / Ин-т катализа СО РАН. – Новосибирск, 2005.
6. *Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Шефер К.И.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 269 – 273.
7. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена.* – М.: Мир, 1973. – С. 190 – 232.
8. *Банк структурных данных ICSD/Retrieve, № 75559.*
9. Там же, № 66559.
10. Там же, № 39104.
11. Там же, № 82504.
12. Там же, № 84375.
13. *Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. – 2006. – **87**, N 2. – P. 367 – 375.
14. *Шефер К.И., Зюзин Д.А., Мороз Э.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. – 2006. – **70**, № 7. – С. 1076 – 1078.