

УДК 544.478.01:548.4: 548.734: 546.62:546.46

## СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ДЕФЕКТОВ В СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ И ОКСИДАХ СМЕШАННОГО СОСТАВА НА ИХ ОСНОВЕ

**Н. Н. Леонтьева, В. А. Дроздов, О. Б. Бельская, С. В. Черепанова**

*НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА ЛЕОНТЬЕВА – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), Лаборатория аналитических и физико-химических методов исследования. E-mail: n\_n\_leonteva@list.ru*

*ВЛАДИМИР АНИСИМОВИЧ ДРОЗДОВ – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), Лаборатория аналитических и физико-химических методов исследования. E-mail: drozdov@ihcp.ru*

*ОЛЬГА БОРИСОВНА БЕЛЬСКАЯ – кандидат химических наук, заведующая лабораторией, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), Лаборатория катализаторов органического синтеза. E-mail: obelska@ihcp.ru*

*СВЕТЛАНА ВИТАЛЬЕВНА ЧЕРЕПАНОВА – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), Лаборатория структурных методов исследования. E-mail: svch@catalysis.ru*

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, тел. (3812) 67-33-34, факс (3812) 64-61-56*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5, тел. (383) 330-67-71*

*В данной статье представлен обзор результатов исследования дефектов структуры MgAl и NiAl слоистых двойных гидроксидов и продуктов их терморазложения до 1000 °С, полученных за последние 10 лет в лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования ИППУ СО РАН. Представленные результаты выполнены с использованием метода моделирования рентгенограмм для одномерно (1D) разупорядоченных кристаллов. Установлены изменения типа дефектов структуры в зависимости от температуры прокаливания, в том числе в условиях *in situ* рентгенографии. Предложен структурный механизм образования дегидратированной фазы при T=200 °С. Представлены новые модели структур MgAl и NiAl оксидов. Установлены структуры фаз, входящих в состав продуктов гидратации оксидов. Объяснено различие в поведении оксидов при гидратации.*

**Ключевые слова:** катализаторы дегидрирования, слоистый двойной гидроксид, дефекты упаковки, слоистая дефектная шпинель, 1D моделирование, рентгеноструктурный анализ.

## STRUCTURAL ANALYSIS OF DEFECTS IN LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND RELATED MIXED OXIDES

N. N. Leont'eva, V. A. Drozdov, O. B. Belskaya, S. V. Cherepanova

*This article provides an overview of the results of studying the defects in the structure of MgAl and NiAl layered double hydroxides and their thermal decomposition products up to 1000 °C, obtained over the last 10 years in the laboratory of analytical and physicochemical methods of research at the Institute of Hydrocarbons Processing of the SB RAS. The presented results were performed using the X-ray diffraction pattern simulation method for one-dimensional (1D) disordered crystals. Changes in the type of structure defects are found depending on the calcination temperature, including in situ X-ray diffraction. A structural mechanism for the formation of a dehydrated phase at T=200 °C is proposed. New models of MgAl and NiAl oxide structures are presented. The structures of the phases included in the products of hydration of oxides are established. The difference in the behavior of oxides during hydration is explained.*

**Keywords:** dehydrogenation catalysts, layered double hydroxide, stacking faults, layered defect spinel, 1D simulation, x-ray structural analysis.

### Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) это большой класс материалов, который можно описать общей формулой  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ . Эти объекты широко используются как адсорбенты для удаления токсичных анионов из воды, таких как, например,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  и др. [1-9], для интеркалирования анионов больших размеров, типа оксометаллатов и анионных комплексов переходных металлов [10], в качестве химических сенсоров, коррозионноустойчивых покрытий, как компоненты в оптическом и магнитном оборудовании [11-13]. Кроме того СДГ используются в качестве эффективных катализаторов для синтеза высококачественных одностенных углеродных нанотрубок [14]. Слоистые двойные гидроксиды нашли свое применение и в катализе, благодаря высоким значениям удельной поверхности, умеренным основным свойствам [1, 15, 16]. Не случайно, в последнее время в ИППУ СО РАН (Институт) активно ведутся работы по синтезу и исследованию СДГ с разными катионными и анионными составами для реакций дегидрирования пропана и н-ДЕКАНА, гидрирования фурфурола, а также реакции альдольной конденсации [17-21].

Структура СДГ близка к структуре минерала гидроталькита  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ . Синтетические аналоги, также, как и природный минерал, часто в межслоевых пространствах содержат карбонат анионы  $CO_3^{2-}$ . Благодаря тому, что при синтезе можно варьировать катионный и анионный состав, существует возможность легко варьировать свойства СДГ в нужном направлении. Так, на-

пример, изменять основные, адсорбционные, текстурные, структурные свойства СДГ и получаемых из них оксидов, а также дисперсность нанесенных металлов. В процессе синтеза некоторых каталитических систем используется особое свойство СДГ – «эффект памяти»: когда исходные СДГ с определенным катионным и анионным составом подвергаются термоактивации при  $T=500-600$  °C, а полученный оксид гидратируется в воде с полной или частичной реконструкцией исходной структуры. Таким образом, исследуемый материал становится вновь слоистым и содержит при этом в качестве межслоевых анионов уже не карбонатные группы, как в исходных СДГ, а преимущественно гидроксид ионы. Эта особенность используется и при приготовлении катализаторов: посредством анионного обмена с межслоевыми гидроксид ионами, проводится сорбция в межслоевые пространства металлокомплексов разной природы с последующим восстановлением частиц металла [22, 23]. Интересно, что полная либо частичная реконструкция исходной структуры характерна для СДГ состава MgAl [24, 25], а для NiAl СДГ «эффект памяти» не наблюдается вообще, либо структура восстанавливается частично, но только при определенных «жестких» внешних условиях (гидротермальные, высокие давления, микроволновая обработка) [26, 27].

Известно, что значительную роль в процессе создания любого катализатора играют физико-химические методы исследования, в том числе и рентгеновские структурные методы. Реальная структура СДГ, а также структура оксидов на их основе и «эффект памяти» много лет широко обсуж-

дались в литературе, однако по многим вопросам не было единого мнения, что требовало получения новых данных и их систематизации. В лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования Института при изучении структуры слоистых систем применяются не только традиционные подходы к анализу их структуры методом рентгенографии, термогеннографии *in situ*, с использованием современного оборудования, но и используются нестандартные методики обработки данных. Слоистые кристаллы, в силу своей природы, могут содержать планарные дефекты, поэтому их описание как качественное, так и количественное становится затруднительным в рамках традиционной рентгенографии. Уточнение структуры по методу Ритвельда, например, дает некорректные результаты, поскольку на дифракционных картинах присутствуют асимметричные искажения и селективные уширения целого семейства пиков или отдельных рефлексов. Это связано с тем, что в методе Ритвельда кристалл рассматривается как трехмерно периодический, тогда как наблюдаемые искажения дифракционных пиков связаны с нарушением порядка в одном из кристаллографических направлений, часто в направлении плотнейшей упаковки. Решить эту проблему помог метод моделирования рентгенограмм для одномерно (1D) разупорядоченного кристалла. Сам кристалл в этом методе рассматривается как состоящий из отдельных слоев, состав и особенности упаковки которых, будут определять результирующую кристаллическую структуру. Такой подход не является традиционно применяемым в обычной рентгенографии. Сложность математических вычислений из-за используемой теории рассеяния рентгеновских лучей в данном случае не привела к его широкому распространению. На сегодняшний день, известны и доступны широкому кругу пользователей только две программы, позволяющие выполнять такие расчеты: это программа DIFFaX [28] и программа новосибирских ученых из ИК СО РАН Defect [29].

Данная статья посвящена обобщению наиболее важных результатов за последние 10 лет, полученных в лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования Института по исследованию дефектной структуры MgAl и NiAl СДГ и оксидов на их основе методом рентгенографии, в том числе рентгенографии *in situ*. Новизна полученных данных связана с тем, что все новые знания получены именно с применением моделирования рентгенограмм в приближении одномерно разупорядоченного кристалла. Модели предлагаемых структур дополнительно были подтверждены физико-химическими методами (ПЭМВР,

УФС, ИКС, ЯМР, РФЭС). Результаты выполненного исследования имеют предсказательный характер для оптимизации условий приготовления катализаторов на основе MgAl и NiAl СДГ, а также для оценки возможных особенностей структуры слоистых кристаллов типа СДГ с другим катионным либо анионным составом, оксидов на их основе, либо дефектов структуры слоистых кристаллов иной природы.

#### *Природа дефектов исходных MgAl и NiAl СДГ*

Как уже отмечалось, структуру СДГ часто рассматривают как близкую к структуре минерала гидроталькита  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ . Гидроталькит состоит из положительно заряженных бруситоподобных слоев, в которых статистически по октаэдрическим пустотам распределены катионы двух- и трехвалентных металлов и отрицательно заряженных анион-водных межслоевых пространств. В природном минерале гидротальките в межслоевых пространствах расположены молекулы воды и карбонат анионы  $CO_3^{2-}$ . Бруситовые слои могут быть упакованы различным образом, что дает начало многообразию возможных политипов структуры СДГ. Если противоположные OH-группы соседних слоев лежат строго друг над другом (например, оба в С позициях), то в межслоевом пространстве образуется тригональная призматическая структура. Такое расположение характерно для гидроталькита, который относится к  $3R_1$  структурному политипу (AC=CB=BA=...). Если гидроксил-ионы смещены (например, один слой в С позиции, а другой из соседнего слоя в любой из позиций А или В), то шесть OH-групп образуют октаэдрическое расположение в межслоевом пространстве, которое характерно, например, для  $3R_2$  структурного политипа (AC~BA~CB~...). Систематическое описание всех возможных политипов дали Букин и Дриц [30]. Традиционно, синтез СДГ проводится методом совместного осаждения из нитратов соответствующих двух- и трехвалентных металлов, однако в Институте развиваются подходы к синтезу методом механохимической активации [20]. Однофазный СДГ при синтезе формируется лишь в определенном диапазоне соотношений металлов  $0,20 < x < 0,33$ , где  $x = M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$ , то есть в диапазоне соотношений  $M^{2+}/M^{3+} = 2 \div 4$  [1]. Процедура синтеза методом совместного осаждения вносит свои коррективы в дефектность структуры получаемого СДГ. С точки зрения рентгенографии, это выражается в появлении асимметричных искажений в области средних углов дифракции ( $2\theta = 30^\circ \div 55^\circ$ ). Применение метода 1D моделирования рентгенограмм позволило не только уста-

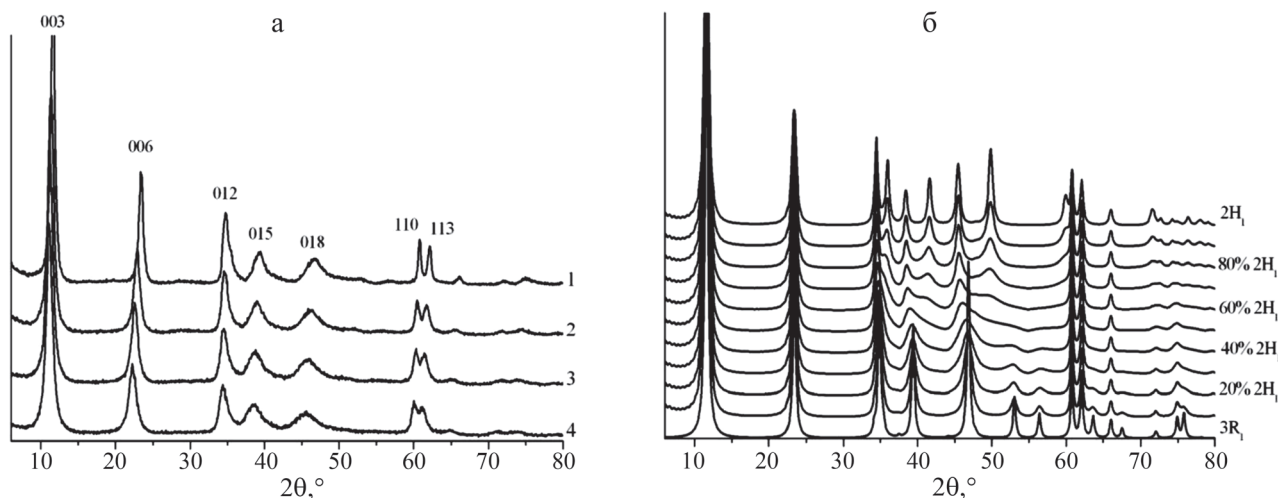
новить тип образующихся дефектов, но и провести их количественную оценку. Расчет картин рентгеновской дифракции в данной работе выполнялся по программам DIFFaX и Defect, при этом выбор в пользу той или иной программы делался с учетом их возможностей. Так, все расчеты, связанные с введением турбостратного разупорядочения, выполнялись по программе Defect, поскольку она использует более реалистичную модель, в которой предполагается, что каждый слой отклоняется от своего идеального положения, определяемого данным политипом, и эти отклонения распределены по функции Гаусса. Степень турбостратного разупорядочения в данной программе можно варьировать, изменяя значения вектора среднеквадратичного отклонения. В DIFFaX же, алгоритм учета турбостратного разупорядочения иной: предполагается, что все слои смещены на случайный вектор. Степень турбостратного разупорядочения определяется долей слоев, смещенных на этот вектор. Положения других слоев задаются определением политипа.

При исследовании синтезированных в широком диапазоне соотношений  $M^{2+}/M^{3+}$  MgAl и NiAl карбонат содержащих СДГ (молярная доля  $M^{2+}=0,67; 0,75; 0,81$ ) 1D моделирование рентгенограмм позволило установить, что асимметричное искажение на рентгенограммах в области средних углов вызвано присутствием в структуре данных СДГ планарных дефектов. При моделировании рентгенограммы  $3R_1$  политип может быть задан через определение одного типа слоя AC, содержащего один бруситоподобный слой, сформированный плотноупакованными слоями ионов кислорода А и С

и катионами, и одно межслоевое пространство, содержащее молекулы воды и карбонат-ионы. Смещение слоя AC на вектор  $(2/3, 1/3)$  дает слой CB, смещение слоя CB на этот же вектор дает слой BA и т.д. Рассмотрев различные типы планарных дефектов (анизотропия размеров частиц, турбостратность, дефекты упаковки) и сравнив экспериментальные кривые с модельными, было установлено, что в данном случае имеют место дефекты упаковки (ДУ). ДУ представляли собой включения фрагментов  $2H_1$  политипа ( $AC=CA=...$ ) в  $3R_1$  политип ( $AC=CB=BA=...$ ). Только эти политипы, обладающие призматическими межслоевыми пространствами, возможны для карбонатной формы СДГ в силу симметрии  $CO_3^{2-}$  групп. ДУ вводились в структуру  $3R_1$  политипа добавлением слоев CA. На рисунке 1б приведены результаты моделирования, показывающие последовательный переход с точки зрения рентгеновской дифракции от  $3R_1$  к  $2H_1$  политипу через накопление ДУ. Видно, что по мере увеличения доли  $2H_1$  политипа с 10 до 60 % происходит асимметричное размытие пиков в области средних углов. Дальнейшее увеличение вероятности ДУ приводит к появлению пиков  $2H_1$  политипа. Доля ДУ согласно расчетам для MgAl и NiAl СДГ вне зависимости от рассматриваемого соотношения катионов металлов по расчетам составила 40-50 %.

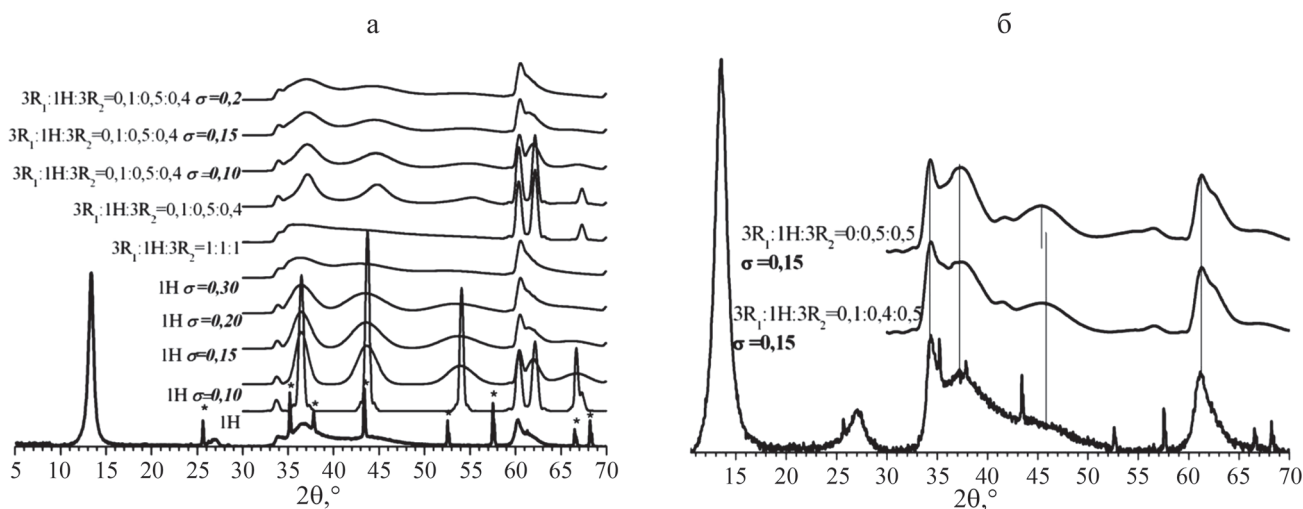
*Влияние температуры прокаливания на продукты терморазложения систем MgAl и NiAl СДГ*

Процесс терморазложения СДГ широко изучен и известно, что его можно разделить на четы-



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов MgAl СДГ с различным содержанием  $Mg^{2+}$  (а) и модельные дифракционные картины, рассчитанные для различных соотношений  $3R_1$  и  $2H_1$  политипов (б)

Молярная доля  $Mg^{2+}$ : 1 – 0,67; 2 – 0,75; 3 – 0,79; 4 – 0,82



**Рис. 2. Экспериментальные и модельные рентгенограммы MgAl (а) и NiAl (б) СДГ, рассчитанные на основе разных моделей с переменными параметрами: соотношение  $3R_1:1H:3R_2$  и значение среднеквадратичного отклонения  $\sigma$**

\*-Si добавлен как внутренний стандарт

ре основные стадии: (1) удаление физически адсорбированной воды; (2) удаление межслоевой воды; (3) дегидроксилирование бруситоподобных слоев; (4) декарбонизация межслоевых пространств [31]. Температуры дегидроксилирования и декарбонизации, так же, как и скорость терморазложения, зависят от мольной доли  $M^{2+}$ . Все эти стадии сопровождаются рядом структурных изменений. Так, дегидратация межслоевых пространств приводит к образованию дегидратированной метастабильной фазы, структуру которой удалось установить только с использованием метода 1D моделирования.

Образование дегидратированной фазы наблюдается для MgAl и NiAl СДГ, вне зависимости от соотношения входящих в состав СДГ катионов металлов. По данным терморентгенографии этот процесс сопровождается смещением базальных рефлексов 003 и 006 в сторону больших углов, а также изменяется соотношение интенсивностей данных пиков (рис. 2).

Температура образования дегидратированной фазы 200–225 °С. Точная температура образования зависит от природы и соотношения катионов. Поскольку данная фаза является метастабильной, обнаружить её можно только в условиях *in situ* рентгенографии. Проведя *in situ* рентгенографические исследования MgAl и NiAl СДГ (мольная доля  $M^{2+}=0,75$ ) было установлено, что в обоих случаях дегидратированная фаза образуется при 200 °С и существует до 275 °С. Выше указанной температуры начинается перераспределение интенсивностей основных пиков дегидратированной фазы

и при 375 °С дегидратированная фаза полностью переходит в оксид. Моделирование рентгенограмм MgAl СДГ показало, что исходная структура СДГ, которая представлена смесью политипов  $3R_1$  и  $2H_1$  топотактически трансформируется в структуру, содержащую преимущественно слоистые фрагменты  $3R_2$  и 1Н политипов. Подбор наиболее подходящей структурной модели дегидратированной фазы был выполнен путем расчета рентгеновских дифракционных картин для всех возможных соотношений фрагментов  $3R_1$ , 1Н и  $3R_2$  политипов с шагом 0,1 и сравнением их с экспериментальной рентгенограммой. Было показано, что соотношение политипов влияет на положение пиков в средней угловой области, а турбостратное разупорядочение на их уширение. Таким образом, решались две последовательные задачи: сначала находилось соотношение политипов, такое, чтобы пики находились в положениях, близких к экспериментальным, затем определялась степень турбостратного разупорядочения, такая, чтобы уширения пиков соответствовали ширинам экспериментальных рефлексов. Из экспериментальных данных были определены положения двух основных наблюдаемых пиков дегидратированной фазы ( $T=200$  °С)  $2\theta=36,67^\circ$  и  $44,56^\circ$ , и рассчитан ряд модельных рентгенограмм. Были вычислены отклонения положений рассчитанных пиков от положений экспериментально наблюдаемых рефлексов (табл. 1). Наименьшие значения отклонений положений пиков соответствовали модели, в которой  $3R_1:1H:3R_2=0,1:0,5:0,4$ . Уширение пиков было оптимизировано изменением степени турбостратного разупорядочения путем варьирования

Отклонения рассчитанных положений пиков дегидратированной фазы MgAl СДГ от экспериментальных значений при разных соотношениях  $3R_1$ ,  $3R_2$  и  $2H_1$  политипов

$3R_2$	1H	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0		1,53 / 3,71	1,51 / 3,66	1,46 / 3,57	1,40 / 3,38	1,33 / 2,88	1,10 / 2,32	0,88 / 1,87	0,69 / 1,53	0,59 / 1,30	0,4 / 1,13	0,32 / 0,98
0,1		1,61 / 3,98	1,59 / 3,83	1,56 / 3,67	1,51 / 3,35	1,30 / 3,19	0,93 / 2,20	0,77 / 1,57	0,51 / 1,25	0,35 / 0,99	0,25 / 0,83	
0,2		1,65 / 4,11	1,63 / 4,04	1,57 / 3,85	1,44 / 3,59	1,18 / 2,61	0,81 / 1,53	0,39 / 1,08	0,24 / 0,78	0,13 / 0,67		
0,3		1,69 / 4,37	1,64 / 4,32	1,59 / 4,27	1,50 / 3,71	0,80 / 1,37	0,23 / 0,52	0,05 / 0,43	0,0 / 0,38			
0,4		-3,24 / -4,22	-3,15 / -3,94	-2,82 / -3,29	-1,51 / -2,01	-1,23 / -0,28	-0,24 / 0,0	-0,24 / 0,05				
0,5		-2,82 / -3,70	-2,40 / -3,24	-1,74 / -2,30	-1,03 / -1,54	-0,61 / -0,89	-0,47 / -0,51					
0,6		-2,35 / -3,24	-2,02 / -2,53	-1,55 / -2,16	-1,08 / -1,41	-0,8 / -0,93						
0,7		-2,11 / -2,81	-1,79 / -2,30	-1,46 / -1,92	-1,13 / -1,36							
0,8		-1,88 / -2,48	-1,65 / -2,16	-1,37 / -1,73								
0,9		-1,73 / -2,21	-1,51 / -1,83									
1,0		-1,62 / -2,09										

среднеквадратичного отклонения слоев, и составило  $\sigma=0,15$  (рис. 2а).

Подобные расчеты были выполнены и для NiAl СДГ (табл. 2). Лучше всего экспериментальную рентгенограмму в этом случае описывала модель, в которой соотношение политипов  $3R_1:1H:3R_2=0,1:0,4:0,5$ , а степень турбостратного разупорядочения, определяемая вектором среднеквадратичного смещения, составила  $\sigma=0,15$  (рис. 2б).

Предлагаемая модель структуры дегидратированной фазы позволила объяснить механизм структурной трансформации, имеющей место при терморазложении до  $T=200$  °С (рис. 3). В исходном карбонат-содержащем СДГ ОН<sup>-</sup> группы соседних слоев расположены строго друг над другом и образуют таким образом, тригональные призмы. Это связано в свою очередь с симметрией  $D_{3h}$  карбонат анионов. Согласно предлагаемой модели дегидратированной фазы, становится очевидным, что тригональные призматические межслоевые

пространства ( $3R_1+2H_1$ ) трансформируются в октаэдрические ( $3R_2+1H$ ). Именно октаэдрические межслоевые пространства характерны для  $3R_2$  ( $AbC = BcA = \dots$ ) и 1H ( $AbC = AbC \dots$ ) политипов. Эта перестройка связана с изменением ориентации карбонат-анионов после потери кристаллизационной воды, а также появлением тетраэдрически координированных катионов в межслоевых промежутках. Согласно *ab initio* расчетов [32], образование дегидратированной фазы сопровождается моноктантным связыванием карбонат-анионов с бруситоподобными слоями. Изначально карбонатные группы симметрично координированы молекулами воды, которые в свою очередь координированы гидроксид ионами от двух соседних слоев. После потери воды карбонат-ионы напрямую координированы гидроксид ионами одного слоя [33]. Связи между слоями становятся слабее, и слои могут легко смещаться и поворачиваться до более энергетически выгодных положений. Как уже отмечалось, исходная структура состоит из слоистых фрагмен-

Таблица 2

Отклонения рассчитанных положений пиков дегидратированной фазы NiAl СДГ от экспериментальных значений при разных долях  $3R_1$ ,  $3R_2$  и  $2H_1$  поли типов

$3R_2$	1H	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0		-0,87/ -3,77	-0,91/ -3,88	-0,98/ -3,97	0,07/ 2,1	0,12/ 2,05	0,14/ 1,81	0,17/ 1,48	0,19/ 1,1	0,23/ 0,97	0,24/ 0,89	0,26/ 0,80
0,1		-0,87/ -3,71	-1,01/ -3,83	-0,98/ -3,94	0,04/ 2,12	0,07/ 2,03	0,11/ 1,64	0,14/ 1,28	0,18/ 0,99	0,20/ 0,86	0,22/ 0,78	
0,2		-0,81/ -3,49	-0,9/ -3,66	-0,98/ -3,83	0,03/ 2,15	0,08/ 1,89	0,09/ 1,49	0,12/ 1,0	0,15/ 0,84	0,19/ 0,72		
0,3		-0,75/ -3,38	-0,74/ -3,55	-0,70/ -3,71	-0,61/ 2,2	-0,07/ 1,84	0,02/ 1,05	0,08/ 0,8	0,15/ 0,6			
0,4		-0,68/ -3,15	-0,63/ -2,99	-0,62/ -2,78	-0,15/ 2,23	0,0/ 1,23	0,06/ 0,54	0,1/ 0,49				
0,5		-0,53/ -2,3	-0,42/ -2,08	-0,25/ -1,51	-0,02/ -0,75	<b>0,0/ -0,13</b>	0,09/ 0,14					
0,6		-0,41/ -2,05	-0,28/ -1,62	-0,14/ -1,2	-0,06/ -0,7	0,0/ -0,36						
0,7		-0,30/ -1,8	-0,22/ -1,41	-0,11/ -1,01	-0,05/ -0,65							
0,8		-0,22/ -1,57	-0,14/ -1,23	-0,09/ -0,9								
0,9		-0,17/ -1,41	-0,09/ -1,16									
1,0		-0,14 / -1,29										

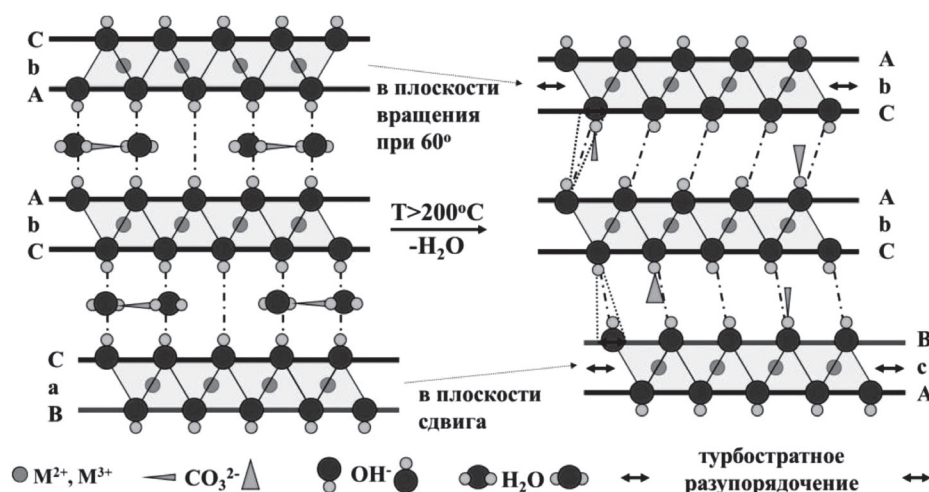


Рис. 3. Схема трансформации гидроталькито-подобной структуры состоящей из  $3R_1$  ( $AC = CB = BA = \dots$ ) и  $2H_1$  ( $CA = AC = \dots$ ) слоистых фрагментов в дегидратированную фазу, состоящую преимущественно из слоистых фрагментов  $3R_2$  ( $AC \sim BA \sim CB \sim \dots$ ) и 1H ( $AC \sim AC$ )

Примечание: Тетраэдрически координированные катионы в межслоевых промежутках не приведены

тов  $3R_1$  ( $AbC = CaB = BcA = \dots$ ) и  $2H_1$  ( $CbA = AbC = \dots$ ), имеющих призматические межслоевые центры. Здесь  $a$ ,  $b$  и  $c$  позиции катионов, которые часто опускают при написании. После дегидратации преобладают октаэдрические межслоевые пространства как в  $3R_2$  и  $1H$  политапах. Слоистый фрагмент  $AbC = CaB = \dots$  ( $3R_1$ ) можно легко трансформировать в  $AbC = BcA = \dots$  ( $3R_2$ ) или  $AbC = AbC \dots$  ( $1H$ ) смещением на вектор  $(2/3, 1/3)$  или  $(1/3, 2/3)$  слоя  $CaB$  соответственно. Слоистый фрагмент  $CbA = AbC = \dots$  ( $2H_1$ ) легко трансформируется в  $AbC = AbC \dots$  ( $1H$ ) или  $CaB = AbC \dots$  ( $3R_2$ ) простым поворотом на  $60^\circ$  слоя  $CbA$  вокруг  $b$  или  $c$ , соответственно. Октаэдрические межслоевые пространства наиболее подходят для расположения тетраэдрически координированных катионов  $Al^{3+}$ , которые при терморазложении мигрируют из октаэдрических позиций бруситоподобных слоев в межслоевые пространства [34, 35]. Наши расчеты показали, что перемещение ионов  $Al^{3+}$  из октаэдрических позиций бруситоподобных слоев в тетраэдрические позиции между слоями дает лучшее соответствие рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм в части соотношения интенсивностей наблюдаемых рефлексов. Кроме того, в метастабильной фазе присутствует и турбостратное разупорядочение, которое, вероятнее всего, возникает в результате потери кристаллизационной воды.

#### Структура $MgAl$ и $NiAl$ смешанных оксидов

Повышение температуры выше  $275^\circ C$  ведет к постепенному исчезновению пиков дегидратированной фазы на рентгенограммах, а последующее полное дегидроксилирование бруситоподобных слоев и декарбонизация при  $T=450\div 600^\circ C$  (в зависимости от природы катионов) приводят к образованию фазы дефектного оксида. Структура оксидов зависит от природы двух- и трехвалентных катионов. Наиболее изученной является структура оксида, получаемого из  $MgAl$  СДГ. Тем не менее, именно структура этого оксида длительное время являлась предметом споров. Нами был проведен тщательный литературный анализ [36], рассмотрены разные модели структур  $MgAl$  и  $NiAl$  оксидов и предложены новые модели, которые логично могут объяснить «эффект памяти» – свойство, характерное для  $MgAl$  СДГ и не характерное для  $NiAl$  СДГ.

Традиционно, для уточнения структуры поликристаллических материалов используется уточнение по методу Ритвельда. Для  $MgAl$  оксида (молярная доля  $Mg^{2+}=0,67$ ) уточнение было выполнено при рассмотрении двух моделей: (1) структура оксида относится к структурному типу  $NaCl$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ),

характерного для  $MgO$  (Модель 1), и (2) промежуточная структура между  $MgO$  и  $MgAl_2O_4$  (Модель 2). Так как  $MgO$  и  $NiO$  относятся к одинаковому структурному типу  $NaCl$ , для  $NiO$  также была рассмотрена Модель 1. В Модели 1 изучались два случая: (1) статистическое распределение ионов  $Mg^{2+}$  ( $Ni^{2+}$ ) и  $Al^{3+}$  по октаэдрическим пустотам; (2) статистическое заполнение октаэдрических позиций ионами  $Mg^{2+}$  ( $Ni^{2+}$ ) и  $Al^{3+}$  с частичным заполнением тетраэдрических центров [37]. Результаты ЯМР  $^{27}Al$ , полученные для  $MgAl$  оксида, показали присутствие ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрических и тетраэдрических позициях [19]. Данное обстоятельство подтверждает высказанное ранее предположение о частичном выходе катионов алюминия в тетраэдрические позиции межслоевых промежутков в процессе терморазложения. Уточнение по методу Ритвельда заселенностей октаэдрических позиций в рамках периклазоподобной структуры (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) не показало присутствия катионных вакансий в структуре  $MgAl$  оксидной фазы. Высокое значение фактора достоверности  $R_{wp}=18,21\%$  было связано, во-первых, с более низкой интенсивностью пика 220 на рассчитанной рентгенограмме по сравнению с экспериментальной и, во-вторых, с отсутствием рассеяния в области дополнительного широкого пика на  $2\theta=35,2^\circ$ , присутствующего на экспериментальных рентгенограммах (рис. 4а). При частичном заполнении тетраэдрических позиций ионами  $Al^{3+}$  фактор достоверности  $R_{wp}$  становился ниже, но расхождения между рассчитанной и экспериментальной рентгенограммами, отмеченные выше, сохранялись. Уточнение, выполненное для  $NiAl$  оксида (молярная доля никеля 0,67) в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , показало присутствие катионных вакансий  $(Ni,Al)_{0,93}\square_{0,07}O$ . Однако не полностью описывалась интенсивность пика 220 и асимметрия пика 111 ( $R_{wp}=10,11\%$ ). В случае частичного перехода ионов  $Al^{3+}$  в тетраэдры значение фактора достоверности  $R_{wp}$  снижалось для обоих оксидов, но отмеченные расхождения между экспериментальными и рассчитанными рентгенограммами сохранялись (рис. 4б).

При рассмотрении структуры  $MgAl$  оксида как промежуточной между  $MgO$  и  $MgAl_2O_4$  (Модель 2) предполагалось, что ионы  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  статистически распределены по октаэдрическим позициям  $16c$  и  $16d$ , характерным для периклаза, и, дополнительно, по тетраэдрическим позициям  $8a$ , характерным для шпинели. Известно, что структура шпинели гранецентрированная кубическая и относится к пространственной группе  $Fd\bar{3}m$ . Такое рассмотрение структуры оксида как промежуточной корректно, поскольку структуры  $MgO$  и  $MgAl_2O_4$  имеют несколько схожих свойств. В обоих случа-



ях атомы кислорода расположены по типу плотнейшей кубической упаковки. В периклазе на одну ячейку приходится 4 атома кислорода, образующих 4 октаэдрических пустоты, полностью заня-

тых  $Mg^{2+}$ , и 8 пустых тетраэдров. В структуре шпинели на одну ячейку приходится 32 атома кислорода (позиции 32e). Они образуют 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустоты. Из них в структуре нормальной шпинели  $MgAl_2O_4$  только 1/8 тетраэдрических позиций (8a) и 1/2 октаэдрических (16d) позиций заняты. Ионы  $Al^{3+}$  имеют октаэдрическую координацию, тогда как ионы  $Mg^{2+}$  имеют тетраэдрическую координацию. Решетка  $MgO$  может быть приведена к решетке  $MgAl_2O_4$  удвоением постоянной решетки так, что объем ячейки увеличится в 8 раз. В отличие от  $Fm\bar{3}m$  пространственной группы, для  $Fd\bar{3}m$  октаэдрические центры неэквивалентны и идентифицируются как 16c и 16d. Уточнение по методу Ритвельда в данной модели показало, что температурный фактор и заселенность позиций атомов сильно коррелируют, а также что заселенность тетраэдрических центров 8b близка к нулю. Поэтому температурный фактор при уточнении был зафиксирован в значении равном 1, а заселенность центров 8b была установлена в значении равным нулю.

Результаты уточнения по Модели 2, проведенного для образца с мольной долей  $Mg^{2+}=0,67$ , показали, что модель промежуточной структуры между  $MgO$  и  $MgAl_2O_4$  лучше описывает экспериментальную рентгенограмму. Появляется диффузное рассеяние в области дополнительного пика при  $2\theta=35,2^\circ$ , а также лучше описываются интенсивности основных рефлексов 400 и 440 (рис. 4в). Уточнение выполнялось для образцов с разной мольной долей  $Mg^{2+}$  (табл. 3). Было показано, что общие для обеих рассматриваемых структур октаэдрические позиции 16d полностью заполнены. Октаэдрические позиции 16c и тетраэдрические 8a заполнены частично. Увеличение мольной доли  $Mg^{2+}$  приводит к снижению заселенности тетраэдрических позиций 8a и увеличению заселенности октаэдрических позиций 16c. Этот факт указывает на то, что чем выше мольная доля  $Mg^{2+}$  в ис-

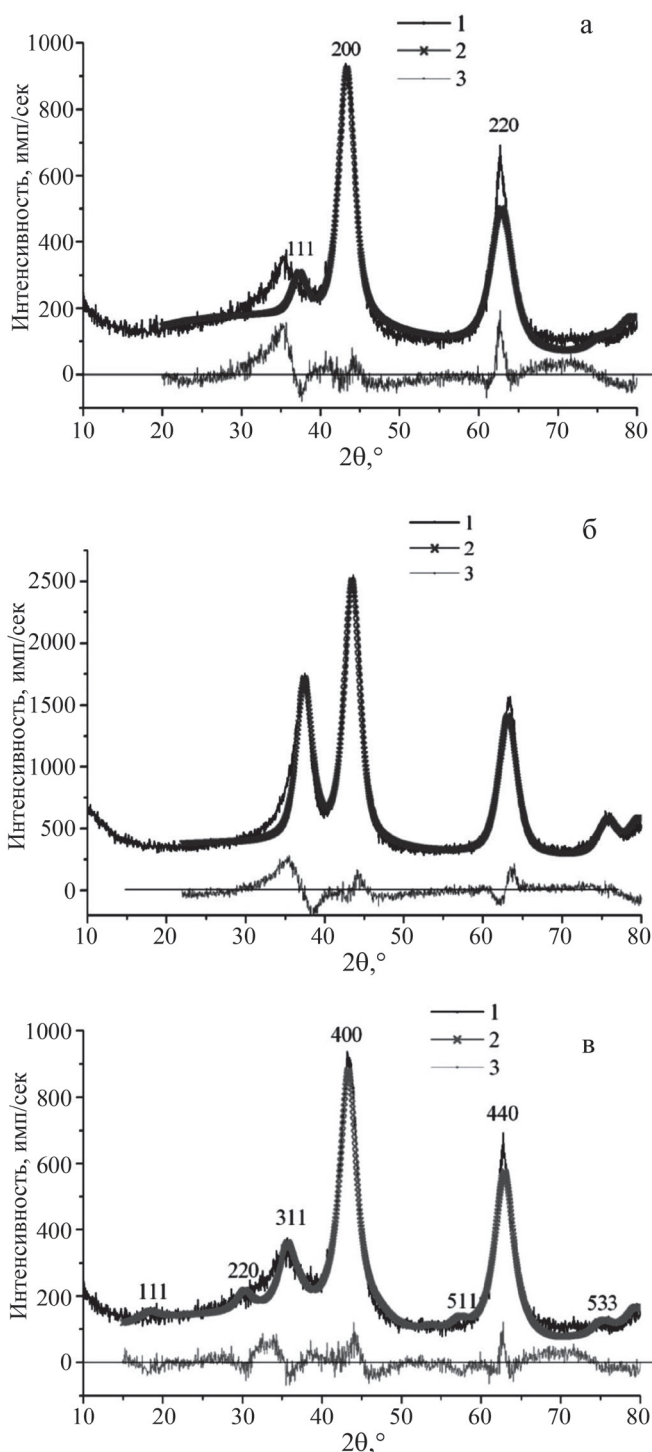


Рис. 4. Уточнение по методу Ритвельда в пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  структуры  $MgAl$  оксида (а),  $NiAl$  оксида (б) и в пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  структуры  $MgAl$  оксида (в) (мольная доля  $M^{2+}=0,67$ )

1 – экспериментальная рентгенограмма; 2 – рассчитанная рентгенограмма; 3 – разностная кривая

Таблица 3

Результаты уточнения по методу Ритвельда заселенностей октаэдрических позиций 16c, 16d и тетраэдрических позиций 8a в пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  для  $MgAl$  оксидов

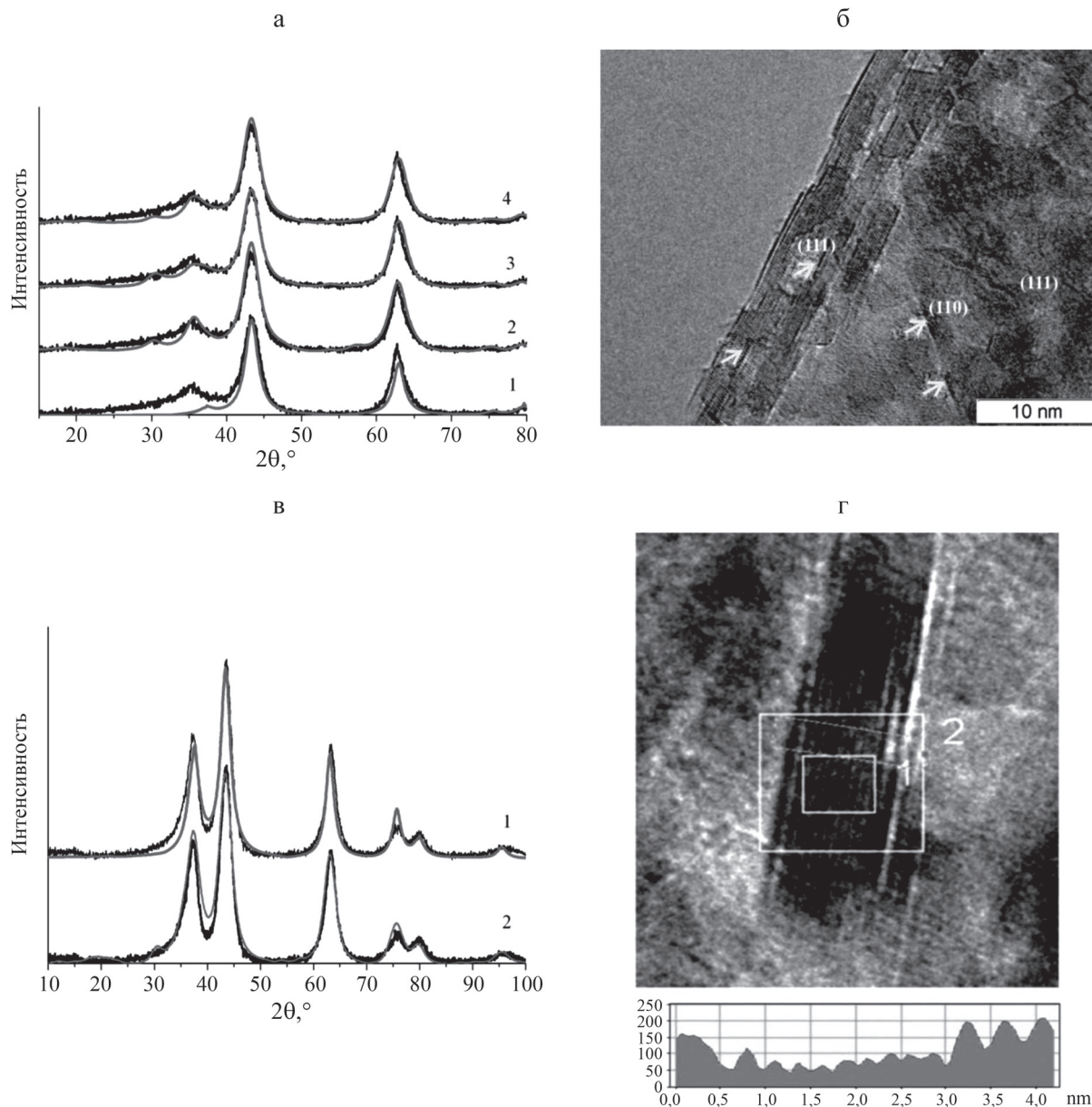
		Заселенность позиций				
		Мольная доля $Mg^{2+}$				
$MgO$	$MgAl_2O_4$	0,67	0,75	0,79	0,82	
8a	0	1	0,50	0,32	0,21	0,23
16c	1	0	0,60	0,64	0,66	0,72
16d	1	1	1,0	1,0	1,0	1,0
R-фактор			11,7	10,8	8,3	10,5

ходном СДГ, тем ближе структура смешанного оксида к структуре периклаза.

Наиболее полную информацию о структуре оксидных MgAl и NiAl фаз, тем не менее, позволил получить метод 1D моделирования рентгенограмм по программе DIFFaX. Предлагаемые модели структуры были дополнительно подтверждены физико-химическими методами.

Нами была предложена модель структуры на основе структуры шпинели, в которой октаэдри-

ческий периклазоподобный слой заполнен ионами  $Mg^{2+}$ , а смешанный октаэдро-тетраэдрический слой заполнен ионами  $Al^{3+}$  [37]. Расчеты рентгенограмм показали, что при отсутствии смешанного шпинелеподобного слоя рентгенограммы одинаковые и соответствуют структуре периклаза (рис. 5а, кривая 1). Увеличение вероятности смешанного слоя приводит к появлению диффузного рассеяния на дифракционных углах меньших по отношению к положению пика 111 периклаза (рис. 5а, кривая 3).



**Рис. 5.** Экспериментальные (черные) и рассчитанные (серые) рентгенограммы MgAl (а) и NiAl (в) оксидов (молярная доля  $M^{2+}=0,67$ ), а также соответствующие ПЭМВР изображения частиц MgAl (б) и NiAl (г) оксидов (а) 1 – на основе структуры MgO; 2 – на основе уточнения по методу Ритвельда в пространственной группе  $Fd\bar{3}m$ ; 3 – рассчитанная на основе модели 70 % периклазоподобных слоев и 30 % шпинелеподобных слоев без катионных вакансий; 4 – 50 % периклазоподобных и 50 % шпинелеподобных слоев содержащих катионные вакансии; (в) 1 – на основе структуры NiO; 2 – на основе структуры, состоящей из ядра со структурой типа NiO с эпитаксиально связанными поверхностными шпинелеподобными слоями

Близкая дифракционная картина наблюдалась также и при уточнении структуры по методу Ритвельда (рис. 5а, кривая 2). Лучшее соответствие с экспериментом наблюдалось в случае, когда структура состояла из 30 % шпинельных октаэдро-тетраэдрических слоев и 70 % периклазоподобных тетраэдрических (рис. 5а, кривая 3). Эта модель может быть модифицирована с учетом представления о механизме образования шпинелеподобных слоев. Предполагается, что октаэдрические периклазоподобные слои наследуются от октаэдрических бруситоподобных слоев СДГ, а смешанные шпинельные слои образуются между слоями СДГ в результате дегидроксилирования и декарбонизации. Такая модель с чередующимися слоями разных типов наиболее корректна и была реализована путем введения катионных вакансий в оба типа слоев с учетом уточненных по методу Ритвельда заселенностей позиций из таблицы 3. Данная модель с катионными вакансиями в слоях (рис. 5а, кривая 4) также хорошо описывала экспериментальные результаты, как и предыдущая модель без учета вакансий (рис. 5а, кривая 3). Шпинелеподобный характер структуры также был подтвержден результатами ПЭМВР (рис. 5б). Было показано, что частицы имеют пластинчатую форму с наиболее развитой гранью (111). Вид сверху и сбоку показывает присутствие дефектов упаковки по плоскостям (110) и (111) соответственно. Предполагается, что в данном оксиде нестехиометрия реализована за счет образования вакансионных стенок. Контакт MgAl оксида с водой приводит к восстановлению исходной структуры MgAl СДГ. Предложенная выше модель структуры как раз объясняет «эффект памяти»: при гидратации катионы из октаэдро-тетраэдрических шпинелеподобных слоев мигрируют обратно октаэдрические бруситоподобные слои, так как молекулы воды и гидроксид-ионы заполняют межслоевые пространства.

Неспособность NiAl оксида восстанавливать исходную слоистую структуру СДГ при контакте с водой указывает на иной характер структуры оксида по сравнению с MgAl оксидом. После 2 часов контакта оксида с водой с последующей сушкой при 80 °С рентгенофазовый анализ показал сохранение фазы NiAl оксида и образование фазы байерита Al(OH)<sub>3</sub>, несмотря на то, что оксид алюминия не был обнаружен в прокаленных NiAl образцах. С использованием метода дифференцирующего растворения было показано присутствие в прокаленном образце (T<sub>пр</sub>=600 °С, мольная доля Ni<sup>2+</sup>=0,67) двух оксидных фаз с Al:Ni=1:0,3 (16,4 %) и Al:Ni=0,24:1 (83,6 %). Очевидно, что первая фаза расположена на поверхности второй фазы, так как Al-обогащенная фаза растворялась раньше, чем

Ni-обогащенная фаза [19]. Очевидно, что при терморазложении часть катионов Al<sup>3+</sup> остается в октаэдрических бруситоподобных слоях, тогда как другая часть преимущественно мигрирует на поверхность с образованием фазы рентгеноаморфного оксида алюминия. Обогащение поверхности Al<sup>3+</sup> было подтверждено также и данными РФЭС. После прокаливания атомное отношение Al:Ni увеличивалось с 0,69 до 0,91. Алюминий находился в степени окисления Al<sup>3+</sup>. Прокаливание также приводило к снижению значения энергии связи Al2p с 74,0 до 73,8 эВ. Спектры Ni2p соответствовали никелю в состоянии Ni<sup>2+</sup>, о чем говорили и высокие значения энергии связи Ni2p<sub>3/2</sub>, и присутствие интенсивных “shake up” спутников, расположенных по шкале энергий на 6 эВ выше по отношению к главным линиям Ni2p<sub>3/2</sub> и Ni2p<sub>1/2</sub>. После прокаливания NiAl СДГ энергия связи Ni2p<sub>3/2</sub> в полученном оксиде снижалась с 856,1 до 855,0 эВ (Таблица 4). Тем не менее, энергия связи Ni2p<sub>3/2</sub> для NiAl оксида была выше, чем для чистого NiO (854,1 эВ) и ниже по отношению значения энергии связи Ni2p<sub>3/2</sub> для шпинели NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (856,2 эВ). Всё это указывало на то, что NiAl оксид имеет структуру, промежуточную между NiO и NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [16].

Таблица 4

Значения энергии связи Al2p, O1s, C1s и Ni2p<sub>3/2</sub> (эВ) в NiAl СДГ и в оксиде (Ni<sup>2+</sup>=0,67)

Образец	Al2p	O1s	C1s	Ni2p <sub>3/2</sub>
СДГ	74,0	529,5 (10 %)	284,8	856,1
		531,6 (90 %)	289,1	
Оксид	73,8	530,0 (75 %)	284,8	855,0
		531,6 (25 %)	288,9	

По данным ЯМР <sup>27</sup>Al, в NiAl оксиде (T<sub>пр</sub>=600 °С) присутствовал только химический сдвиг соответствующий октаэдрически координированному Al<sup>3+</sup> [19]. Результаты ИК-спектроскопии показали присутствие полос поглощения при 843 и 465 см<sup>-1</sup>, связанных с колебательными и деформационными модами Al-O в AlO<sub>4</sub> группах. Кроме того, отмечалось присутствие полос поглощения при 679 и 578 см<sup>-1</sup>, которые можно связать с вибрационными колебаниями Al-O в AlO<sub>6</sub> группах, что согласуется с данными ЯМР <sup>27</sup>Al.

Дополнительные УФ-спектроскопические исследования показали присутствие полос поглощения при 12630, 13760, 15410, 21420, 23960 и 26180 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 26180, 23960, 15410 и 13760 см<sup>-1</sup> относятся к электронным переходам <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> (F)→<sup>1</sup>T<sub>2g</sub> (D), <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> (F)→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub> (P), <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> (F)→<sup>1</sup>E<sub>g</sub> (D), <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> (F)→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub> (F) октаэдрически координиро-

ванного  $Ni^{2+}$  в структуре NiO. Наблюдаемые полосы поглощения при 12630 и 21420  $cm^{-1}$  соответствуют электронным переходам  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  октаэдрически координированного  $Ni^{2+}$ . Более низкие значения частоты электронных переходов по сравнению со значениями в чистом NiO вызваны связыванием кислорода с алюминием в первой координационной сфере.

ПЭМВР показала, что частицы имеют пластинчатую форму, но, в отличие от разупорядоченной структуры MgAl оксида, структура NiAl оксида упорядочена (рис. 5г). Межплоскостные расстояния внутри частицы  $d=2,477 \text{ \AA}$  близки к расстоянию наиболее развитой плоскости (111) в NiO ( $d_{111}=2,412 \text{ \AA}$ ).

По краям частиц видны плоскости с увеличенным межплоскостным расстоянием  $d=4,01 \text{ \AA}$ , близким к шпинельному  $NiAl_2O_4$  расстоянию  $d_{111}=4,65 \text{ \AA}$ . Как видно из электронно-микроскопических снимков и по профилю распределения по контрасту (рис. 5г), количество таких слоев составляет 2-3.

Используя полученные дополнительные сведения, было предположено, что структура NiAl оксида близка к структуре NiO, но содержит небольшое количество шпинельных слоев с катионами  $Al^{3+}$  в тетраэдрической и октаэдрической координации, тогда как катионы  $Ni^{2+}$  находятся только в октаэдрических пустотах, как в NiO и в NiAl шпинели. С использованием метода 1D моделирования мы рассчитали такую структуру с ядром из 8-9 октаэдрических NiO подобных слоев, которые когерентно состыкованы с 2-3 поверхностными шпинельными  $NiAl_2O_4$  слоями (рис. 5в). Вероятно, образование эпитаксиально связанных шпинелеподобных слоев на поверхности NiO-подобных частиц происходит в результате твердофазного взаимодействия оксида алюминия с оксидом никеля [38]. Фаза оксида алюминия образуется в результате терморазложения NiAl СДГ. Процесс терморазложения, вероятно, сопровождается активной миграцией катионов  $Al^{3+}$  на поверхность частиц. Несмотря на то, что образование поверхностной оксидной фазы, обогащенной алюминием, было подтверждено методом дифференцирующего растворения и методом РФЭС, рентгенографически эта фаза не была обнаружена. Тем не менее, гидратация прокаленных образцов в воде привела к образованию фазы байерита  $Al(OH)_3$ , которую удалось обнаружить рентгенографически. Было предположено, что поверхностный оксид алюминия рентгеноаморфен и его структура близка к структуре  $\gamma-Al_2O_3$ , так как гидратация привела к образованию байерита [39].

Кроме исследования структуры MgAl и NiAl оксидов, полученных при  $T=600 \text{ }^\circ C$ , было выпол-

нено исследование и при более высоких температурах. Терморазложение MgAl СДГ полностью завершается при  $500 \text{ }^\circ C$ , поэтому MgAl СДГ (молярная доля магния 0,75) был прокален *ex situ* при разных температурах в интервале от 500 до  $1000 \text{ }^\circ C$ . Известно, что рост температуры вызывает рост постоянной решетки MgAl оксида [37], показывая тем самым, что структура оксидной фазы ( $T=500-600 \text{ }^\circ C$ ), представляющей собой слоистую дефектную шпинель, по мере повышения температуры приближается к структуре чистого MgO. Подтвердить это предположения позволило также дополнительное исследование. Поскольку атомы Mg и Al имеют одинаковую рассеивающую способность по отношению к рентгеновскому излучению, то при уточнении структуры по методу Ритвельда их невозможно различить. Это значительно упрощает анализ, т.к. каждый параметр заселенности позиций показывает только вероятность занятости этой позиции. Это позволило изучить, как изменяются заселенности центров в зависимости от температуры. Используя рассмотренную ранее модель промежуточной структуры между MgO и  $MgAl_2O_4$  (Модель 2) в пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , было выполнено уточнение заселенностей позиций катионов по методу Ритвельда для MgAl оксида (молярная доля  $Mg^{2+}=0,75$ ). Было показано, что рост температуры не влияет на заселенность октаэдрических позиций 16d, но приводит к снижению заселенностей тетраэдрических 8a и увеличению заселенностей октаэдрических позиций 16c (рис. 6). Это говорит о том, что по мере повышения температуры

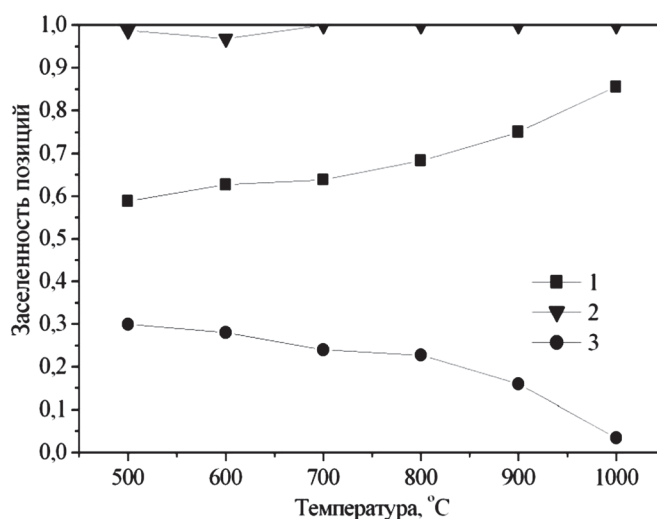


Рис. 6. Зависимость заселенности октаэдрических (16c и 16d) и тетраэдрических (8a) позиций в зависимости от температуры прокалывания для образца с молярной долей  $Mg^{2+}=0,75$

1-16c; 2-16d; 3-8a

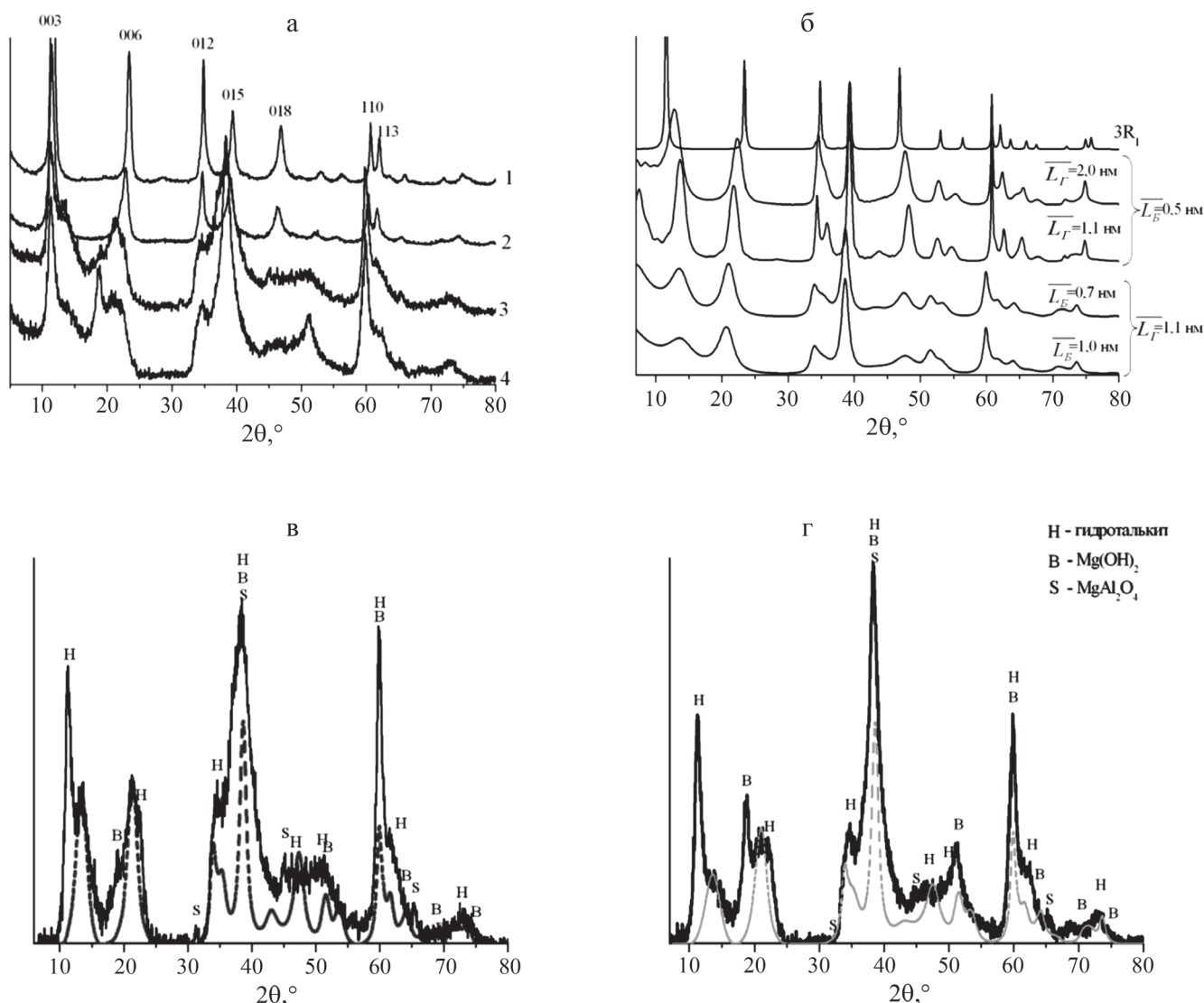
прокаливания структура оксида становится ближе к структуре MgO.

*Исследование «эффекта памяти»  
в системе MgAl СДГ*

Как уже отмечалось, оксиды, образующиеся до температуры 700 °С из MgAl и NiAl СДГ, обладают разной способностью к реконструкции в воде. В отличие от MgAl оксида, который легко гидратируется с восстановлением исходной слоистой структуры, NiAl оксид может лишь частично восстанавливать исходную слоистую структуру СДГ и только при определенных «жестких» условиях [39-41]. Но в обычных условиях гидрата-

ция NiAl оксида приводит к образованию фазы байерита  $Al(OH)_3$  с сохранением, как основной, фазы оксида никеля.

Выполнив исследование способности к реконструкции («эффекта памяти») MgAl СДГ с разной мольной долей  $Mg^{2+}$  (0,67; 0,75; 0,79; 0,82) было установлено, что не для всех соотношений катионов происходит полная реконструкция исходной структуры СДГ [25]. Образцы прокаленных MgAl СДГ ( $T_{пр} = 600$  °С) были гидратированы в воде в течение 2 часов и высушены при  $T = 120$  °С в течение 12 часов. На рентгенограммах наблюдались существенные изменения по сравнению с исходными СДГ (рис. 7а). Рентгенограмма образца с минимальным содержанием  $Mg^{2+}$  (моль-



**Рис. 7.** Рентгенограммы гидратированных образцов с различным содержанием Mg (а); модельные дифракционные картины, рассчитанные для различных соотношений гидроталькита и  $Mg(OH)_2$  в смешаннослойной фазе (б); экспериментальные (черные) и рассчитанные (серые) рентгенограммы для гидратированных образцов с содержанием Mg 0,79 (в) и 0,82 (г)

(а): 1-0,67; 2-0,75; 3-0,79; 4-0,82

Рассчитанные микроструктурные характеристики MgAl образцов после гидратации

№	Исходная доля Mg <sup>2+</sup>	Истинная доля Mg <sup>2+</sup>	Фазовый состав	c, Å	$\bar{L}_c$ , нм	$\bar{a}$ , Å	$\bar{L}_a$ , нм	$\bar{L}_r$ , нм	$\bar{L}_b$ , нм
1	0,67	0,70	Гидроталькит	22,85	17	3,048	26	–	–
2	0,75	0,78	Гидроталькит	23,33	12	3,066	17	–	–
			СС-фаза	–	–				
3	0,79	0,85	Гидроталькит	23,55	7	3,085	11	1,1	0,5
			СС-фаза	–	–				
			Брусит	4,62	–				
4	0,82	0,86	Гидроталькит	23,58	8	3,087	8	1,1	0,96
			СС-фаза	–	–				
			Брусит	4,73	6			–	–

ная доля Mg<sup>2+</sup>=0,67) практически соответствует чистому 3R<sub>1</sub> политу, т.к. исчезает выраженная асимметрия пиков в области средних углов. Для образца с мольной долей Mg<sup>2+</sup>=0,75 пики 003 и 006 уменьшаются по высоте и становятся асимметричными: пологие склоны пиков направлены навстречу друг другу. Дальнейшее увеличение содержания Mg приводит к появлению на рентгенограммах дополнительных пиков между пиками 003 и 006 (2θ≈14° и 22°). Кроме того, для образца с максимальным содержанием Mg<sup>2+</sup> (мольная доля Mg<sup>2+</sup>=0,82) также наблюдается пик, характерный для брусита Mg(OH)<sub>2</sub>. Было предположено, что дополнительные не идентифицированные рефлексы принадлежат смешаннослойной фазе (СС), состоящей из слоев гидроталькита и брусита. Структура брусита состоит из нейтральных слоев, не содержит анионов и молекул воды в межслоевом пространстве, поэтому слои Mg(OH)<sub>2</sub> существенно тоньше слоев гидроталькита. Брусит относится к 1Н политу (АС~АС~...). Было выполнено моделирование рентгеновских дифракционных картин на основе предлагаемой модели. Для описания слоев гидроталькита и Mg(OH)<sub>2</sub> использовались карточки из структурной базы данных ICSD №62-96 и 79-198 соответственно. Уширение пиков, связанное с малыми размерами кристаллитов в плоскости слоев, учитывалось с помощью функции Лоренца с полушириной равной полуширине пика 110, не подверженного воздействию структурных беспорядков. Моделирование дифракционных картин на основе модели 3R<sub>1</sub> политу гидроталькита с включениями слоёв Mg(OH)<sub>2</sub> показало, что по мере увеличения доли брусита происходит смещение базальных рефлексов 003 и 006 навстречу друг другу, а также их уширение (рис. 7б), как и на экспериментальных рентгенограм-

мах. Таким образом, только образец с наименьшим содержанием Mg однофазен и состоит из гидроталькита (табл. 5). Т.к. анионный состав образцов после регидратации поменялся, отслеживать изменения параметра c не имело смысла. Из положения пика 110 был рассчитан средний параметр решетки, позволяющий определить усредненное по всем бруситоподобным фазам содержание Mg. Истинное соотношение катионов было рассчитано по зависимости параметра решетки от содержания Mg. Было показано, что содержание Mg, рассчитанное для гидратированных образцов, выше, чем для исходных СДГ. По всей видимости, недостаток Al<sup>3+</sup> связан с образованием шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> во время прокаливания MgAl СДГ (T=600 °C) не способной к реконструкции. Низкоинтенсивные пики шпинели наблюдались только для гидратированных образцов с большим содержанием Mg<sup>2+</sup>=0,79 и 0,82 (рис. 7в, г).

Для образцов с меньшим содержанием Mg<sup>2+</sup>=0,67 и 75 пики шпинели не регистрировались. С использованием результатов моделирования, были рассчитаны средние толщины слоев гидроталькита и брусита в смешаннослойной фазе для образцов с содержанием Mg 0,79 и 0,82 (табл. 5). Расчеты показали, что толщина слоев брусита в смешаннослойной фазе увеличивается по мере увеличения общей доли Mg образце.

### Заключение

Важность выбора научного подхода для решения структурных задач неоспорима, поскольку понимание истинной природы дефектов структуры дает новые знания для объяснения и прогнозирования свойств получаемых материалов. Использование 1D моделирования рентгенограмм

в качестве одного из таких подходов с возможностью послойного задания кристаллической структуры на основе предполагаемых моделей, открывает большие перспективы в описании структур, содержащих планарные дефекты, такие как дефекты упаковки, двойники, турбостратное разупорядочение. Конечно, важным моментом является согласование предполагаемых моделей с результатами других независимых физико-химических методов.

Представленное в данной работе исследование с использованием 1D моделирования в полной мере отражает те изменения структуры, которые происходят при терморазложении карбонат содержащих MgAl- и NiAl- слоистых двойных гидроксидных систем в области температур от комнатной до 600 °С и далее вплоть до 1000 °С. Так, становятся понятными как механизм политипной трансформации, имеющий место при терморазложении до T=200 °С, так и структура образующейся при этом дегидратированной фазы. На основании данных моделирования предложены новые модели MgAl и NiAl оксидов, полученных из СДГ при T=600 °С, показано различие в их структурах и установлены причины, влияющие на «эффект памяти» СДГ.

Полученные новые структурные знания открывают перспективу их дальнейшего использования при исследовании СДГ другого состава, а также слоистых кристаллов иной природы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1)*

*Исследования выполнены с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.*

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования: к.х.н. Арбузову А.Б., м.н.с. Муромцеву И.В., к.х.н. Талзи В.П., вед.инж. Антоничевой Н.В., к.х.н. Шиловой А.В., м.н.с. Киреевой Т.В. за помощь в исследовании образцов и обсуждении результатов; сотрудникам Лаборатории катализаторов органического синтеза: к.х.н. Степановой Л.Н., инж. Маевской О.В., а также сотрудникам Лаборатории цеолитного катализа: к.т.н. Доронинову и ведущему технологу Т.П. Сорокиной за предоставленные образцы.*

## Литература

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. *Catalysis Today*. 1991. v. 11. p. 173–301.
2. Frost R.L., Musumeci A.W. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. v. 302. №1. p. 203–206.
3. Theiss F. L., Palmer S.J., Ayoko G.A., Frost R.L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012. v. 107. p. 1123–1128.
4. Романова И.В., Лозовский А.В., Стрелко В.В. *Химия и технология воды*. 2005. т. 27. №4. с. 313–320.
5. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. *Химия и технология воды*. 2006. т. 28. №2. с. 107–116.
6. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А. *Экология и промышленность России*. 2010. т. 1. с. 57–59.
7. Боковикова Т.Н., Новоселецкая О.В., Шабанов А.С. *Электронный журнал «Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем»*. 2007. №5. с. 5.
8. Reza Pourfaraj, Seyed Jamilaldin Fatemi, Seyed Yahya Kazemi, Pourya Biparva. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. v. 508. №15. p. 65–74.
9. Frederick L. Theiss, Godwin A. Ayoko, Ray L. Frost. *Chemical Engineering Journal*. 2016. т. 296. №15. p. 300–309.
10. Rives V., Ullibbarri M.A. *Coordination chemistry reviews*. 1999. v. 181. p. 61–120.
11. Matei A., Birjega R., Nedelcea A., Vlad A., Colceag D., Ionita M. D., Luculescu C., Dinescu M., Zavoianu R., Pavel O. D. *Applied Surface Science*. 2011. v. 257. №12. p. 5308–5311.
12. Gursky J.A., Blough S.D., Luna C., Gomez C., Luevano A.N., Gardner E.A. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. v. 128. p. 8376–8377.
13. Hibino T., Kobayashi M. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. v. 15. p. 653–656.
14. Meng-Qiang Zhao Q.Z., Jia-Qi Huang, Jing-Qi Nie, Fei Wei. *Carbon*. 2010. v. 48. p. 3260–3270.
15. Tsyganok A. I., Inaba M., Tsunoda T., Suzuki K., Takehira K., Hayakawa T. *Applied Catalysis A.: General*. 2004. v. 275. p. 149–155.
16. Abelló S., Verboekend D., Bridier B., Pérez-Ramírez J. *Journal of Catalysis*. 2008. v. 259. №1. p. 85–95.
17. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. т. 24. с. 61–67.
18. Stepanova L.N., Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A. *Catalysis for Sustainable Energy*. 2017. v. 4. p. 8–16.
19. Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Черепанова С.В., Талзи В.П., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. №11. с. 2349–2361.
20. Belskaya O.B., Vaklanova O.N., Leont'eva N.N., Gulyaeva T.I., Likholobov V.A. *Procedia Engineering*. 2015. v. 113. p. 91–97.
21. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. *Procedia Engineering*. 2016. v. 152. p. 672–680.

22. Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Доронин В.П., Зайковский В.И., Лихолобов В.А. Кинетика и катализ. 2011. т. 52. №5. с. 778–786.
23. Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Куреева Т.В., Доронин В.П., Лихолобов В.А. Кинетика и катализ. 2011. т. 52. №6. с. 899–909.
24. Stanimirova T.S., Kirov G., Dinolova E. Journal of Materials Science Letters. 2001. v. 20. №5. p. 453–455.
25. Леонтьева Н.Н., Черепанова С.В., Дроздов В.А., Бельская О.Б., Цыбуля С.В., Степанова Л.Н. Теоретическая и экспериментальная химия. 2012. т. 48. №4. с. 257–261.
26. Pérez–Ramírez J., Abelló S., van der Pers N.M. The Journal of Physical Chemistry C. 2007. v. 111. №9. p. 3642–3650.
27. Benito P., Guinea I., Labajos F.M., Rives V. Journal of Solid State Chemistry. 2008. v. 181. №5. p. 987–996.
28. Treacy M.M. J., Newsam J. M., Deem M. W. Proceedings of the Royal Society of London A. 1991. v. 433. p. 499–520.
29. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. Materials Science Forum. 2004. v. 443. p. 87.
30. Boookin A.S., Drits V.A. Clays and Clay Minerals. 1993. v. 41. №5. p. 551–557.
31. Rives V. Materials Chemistry and Physics. 2002. v. 75. №1–3. p. 19–25.
32. Costa D.G., Rocha A.B., Souza W.F., Chiaro S.S.X., Leitão A.A. The Journal of Physical Chemistry C. 2012. v. 116. №25. p. 13679–13687.
33. Melia'n–Cabrera I., Lo'pez Granados M., Fierro J. L.G. Physical Chemistry Chemical Physics. 2002. v. 4. p. 3122–3127.
34. Bellotto M.R.B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaim E.A. The Journal of Physical Chemistry. 1996 v. 100. №20. p. 8527–8534.
35. Thomas G., Kamath P.V. Journal of Chemical Sciences. 2006. v. 118. №1. p. 127–133.
36. Леонтьева Н.Н., Черепанова С.В., Дроздов В.А. Журнал структурной химии. 2014. т. 55. Приложение №1. S140–S156.
37. Cherepanova S.V., Leont'eva N.N., Arbuzov A.B., Dроздов V. A., Belskaya O. B., Antonicheva N.V. Journal of Solid State Chemistry. 2015 v. 225. p. 417–426.
38. Deraz N.M. International Journal of Electrochemical Science. 2013. v. 8. p. 5203–5212.
39. Sato T., Fujita H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A. Reactivity of Solids. 1988. v. 5. №2–3. p. 219–228.
40. Rebours B., d'Espinose de la Caillerie J.–B., Clause O. Journal of the American Chemical Society. 1994. v. 116. №5. p. 1707–1717.
41. Prinetto F., Ghiotti G., Graffin P., Tichit D. Microporous and Mesoporous Materials. 2000. v. 39. №1–2. p. 229–247.