

УДК 544.478.01:548.4:546.62:546.46

## Исследование структуры Mg–Al и Ni–Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводородов, полученных из слоистых двойных гидроксидов

Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА<sup>1</sup>, С. В. ЧЕРЕПАНОВА<sup>2</sup>, О. Б. БЕЛЬСКАЯ<sup>1</sup>, В. А. ДРОЗДОВ<sup>1</sup>, В. П. ТАЛЗИ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: n\_n\_leonteva@list.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Исследована структура оксидов, полученных прокаливанием слоистых двойных гидроксидов Mg–Al и Ni–Al (Mg/Al = Ni/Al = 2 : 1) со структурой гидротальцита. Показано, что механизмы формирования оксидов различны: в оксиде Mg–Al сохраняется исходное соотношение катионов, а структура сформированного оксида представляет собой слоистую дефектную шпинель. При прокаливании гидроксида Ni–Al большая часть ионов Al<sup>3+</sup> выходит на поверхность частиц оксида, образуя при гидратации гидроксид алюминия с сохранением фазы оксида никеля. Установлено, что в зависимости от количества атомов алюминия в объеме частиц формируются различные структуры оксидов, которые определяют способность оксида к восстановлению слоистой структуры в случае гидротальцита Mg–Al либо сохранение структуры оксида Ni–Al при гидратации.

**Ключевые слова:** двойные слоистые гидроксиды, смешанные оксиды, моделирование структуры, дефектная шпинель

### ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные гидроксиды, известные как гидротальцитоподобные соединения (гидротальциты), с общей формулой  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  – двух- и трехвалентные катионы металлов,  $A^{n-}$  – межслоевой анион) широко исследуются как перспективные анионные обменники, наноккомпозиты, предшественники оксидных катализаторов переработки углеводородов и др. [1, 2]. Структура гидротальцита представлена бруситоподобными слоями, образованными группами  $\text{OH}^-$ , которые расположены относительно друг друга по типу плотнейшей упаковки. Гидроксид-ионы образуют систему октаэдрических пустот, статистически заполненных двух- и трехвалентными катионами. Последние создают избыточный по-

ложительный заряд слоев, который компенсируется анионами, находящимися в межслоевых пространствах, где также имеются молекулы воды. Вследствие многообразия возможных политипов [3, 4] гидротальциты, как правило, содержат дефекты упаковки.

До определенной температуры прокалывания некоторые гидротальциты обладают “эффектом памяти” [5], т. е. могут восстанавливать слоистую структуру из оксида после гидратации. Это свойство лежит в основе одного из способов активации карбонатсодержащих гидротальцитов Mg–Al, который заключается в полной или частичной замене межслоевых анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  на группы  $\text{OH}^-$ . Гидротальциты, содержащие межслоевые гидроксид-ионы, обладают лучшей анионообменной способностью и легче поддаются интеркаляции различными металлокомплексами.

После прокаливания Mg–Al гидротальцитов при 550–600 °C образуется смешанный оксид. Природа его до сих пор однозначно не установлена, так как помимо пиков периклазоподобной фазы с меньшими по сравнению с MgO межплоскостными расстояниями дифракционные картины содержат широкий дополнительный пик  $d = 2.53\text{--}2.56 \text{ \AA}$ . Авторы [6], ссылаясь на данные EXAFS, предполагают, что уменьшение параметров решетки связано с образованием твердого раствора  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{2x/3}\text{O}$ , в котором ионы  $\text{Mg}^{2+}$  находятся в октаэдрах (как в периклазе), а ионы  $\text{Al}^{3+}$  занимают тетраэдрические позиции. В работах [7, 8] дополнительный пик ( $d = 2.56 \text{ \AA}$ ), не относящийся к структуре MgO, идентифицирован как пик 311 шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , хотя он соответствует межплоскостному расстоянию  $d = 2.437 \text{ \AA}$ . Предположительно, увеличение межплоскостного расстояния связано с тем, что полученная шпинель Mg–Al инверсна [9]. Также есть мнение, что широкое гало в области  $2\theta = 35.5^\circ$  ( $d = 2.53 \text{ \AA}$ ) соответствует остаткам гидротальцита [10]. В работе [11] на основании данных  $^{27}\text{Al}$  ЯМР, подтверждающих присутствие небольшого количества  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрах, и с учетом дополнительного пика на дифрактограммах  $d = 2.56 \text{ \AA}$  сделано предположение, что прокаленный гидротальцит Mg–Al имеет шпинелеподобную структуру. Авторы [12, 13] высказывают аналогичную мысль о том, что все пики принадлежат одной фазе, представляющей собой дефектную (слоистую) шпинель.

Впервые модель, описывающая структуру прокаленного гидротальцита Ni–Al, представлена в работе [14]. Это двухфазная система, состоящая из NiO, допированного ионами  $\text{Al}^{3+}$ , и отдельных частиц оксида никеля. Позднее в работе [15] рассматривалась однофазная метастабильная модель структуры NiO, допированного алюминием. В работе [16] прокаленный Ni–Al гидротальцит рассматривался как трехфазная система, состоящая из NiO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , допированного никелем, и шпинелеподобной структуры. Последняя определяет термостабильность и либо декорирует частицы NiO, либо служит их подложкой. В последующей работе этих авторов [17] гипотеза о существовании трехфазной системы получила свое развитие: фаза NiO, которая,

вероятно, содержит небольшую долю  $\text{Al}^{3+}$ ; допированный никелем оксид алюминия, который привит на шпинелеподобную фазу, и квазиаморфная шпинелеподобная фаза, которая декорирует поверхность частиц NiO и/или служит их подложкой.

В отличие от прокаленных Mg–Al гидротальцитов, которые легко гидратируются при попадании в воду и даже на воздухе с восстановлением слоистой структуры, гидратация прокаленных Ni–Al гидротальцитов сильно затруднена. В работе [18] показано, что прокаленные Ni–Al гидротальциты не восстанавливают слоистую структуру после 22 ч контакта с водяным паром. Частичное восстановление достигнуто гидротермальными обработками в водных растворах  $\text{NH}_4\text{OH}$  [19] или при повышенных температуре (160 °C) и давлении ( $6 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ) [20].

Цель данной работы – исследование влияния природы катиона на структуру исходных карбонатных Mg–Al (Mg/Al = 2 : 1) и Ni–Al (Ni/Al = 2 : 1) гидротальцитов, фазовый состав и структуру продуктов их термического разложения и регидратации в рамках различных подходов рентгеноструктурного анализа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез двойных гидроксидов и смешанных оксидов*

Синтез исходных слоистых двойных гидроксидов, содержащих катионы двух- и трехвалентных металлов различной природы, проводили методом соосаждения, детально описанным в [21]. С этой целью готовили смеси водных растворов нитратов магния и алюминия, никеля и алюминия с атомным соотношением  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2$ . Суммарная концентрация двух- и трехвалентных катионов в каждом из растворов была постоянной и составляла 3 моль/л. Полученные растворы добавляли по каплям при энергичном перемешивании к раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 моль/л). В процессе синтеза поддерживали постоянное значение pH 10.0 путем добавления раствора NaOH (1 моль/л). Температура синтеза составляла  $(60 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ . Для контроля величины pH и температуры использовали электрод со встроенным термодатчиком (Mettler Toledo).

После добавления всего раствора солей суспензию перемешивали в течение 1 ч при температуре синтеза. Старение осадка (для увеличения его кристалличности) проводили при 60 °С в течение 18 ч. Двойные гидроксиды отмывали дистиллированной водой до получения нейтрального значения рН промывных вод, фильтровали и высушивали в течение 16 ч при температуре 80 °С. Синтезированные таким образом гидротальциты содержали карбонатные анионы между бруситоподобными слоями.

Формирование оксидной фазы происходило при прокаливании Mg-Al и Ni-Al гидротальцитов при 600 °С на воздухе.

Гидратация прокаленных образцов проводилась в дистиллированной воде в течение 8 ч при комнатной температуре с последующей сушкой при 80 °С. Концентрацию магния, никеля и алюминия в растворах и твердых образцах определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов дифракции  $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ .

Параметры решетки и размеры кристаллитов Mg-Al и Ni-Al гидротальцитов определялись по положениям и полуширинам соответственно пиков 003, 006 и 110. Уточнение кристаллической структуры Mg-Al и Ni-Al оксидов по методу Ритвельда выполнено с использованием программы TOPAS 3.0, расчет дифракционных картин на основе модели одномерно разупорядоченного кристалла для гидроксидных и оксидных форм – с помощью программы DIFFaX [22].

$^{27}\text{Al}$  ЯМР-спектры оксидных образцов получены на ЯМР-спектрометре Avance-400 (9.4Т) фирмы Bruker с многоядерным датчиком SB4 в режиме вращения под магическим углом  $54^\circ 44'$ . Внешний стандарт – твердый реактив  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование исходных гидротальцитов

Рентгенограммы исходных гидротальцитов Mg-Al и Ni-Al (рис. 1, а) не соответствуют чистым политипам  $3R_1$  ( $AC=CB=BA=...$ ) и  $2H_1$

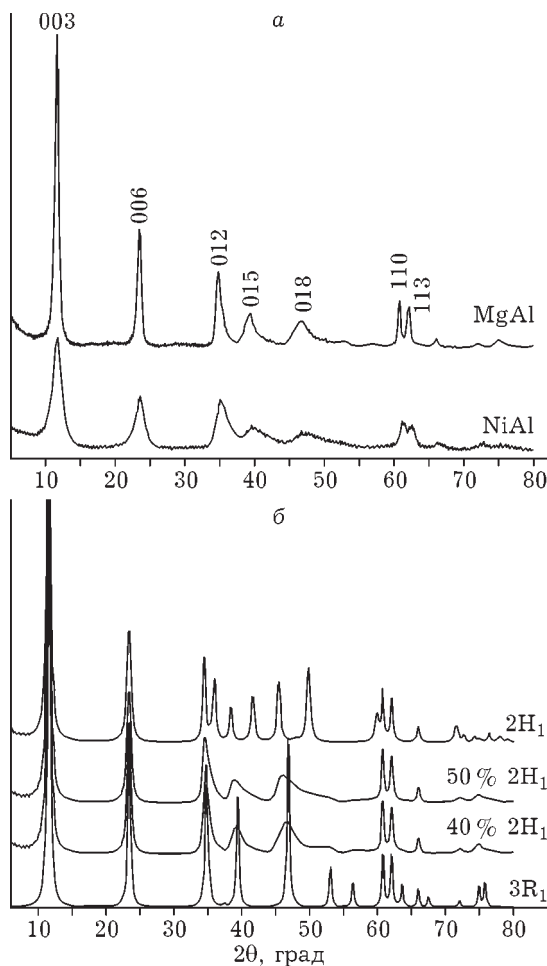


Рис. 1. Рентгенограммы исходных гидротальцитов (а); модельные рентгенограммы для политипов  $3R_1$ ,  $2H_1$  и дефектных структур, содержащих включение политипа  $2H_1$  в политип  $3R_1$  (б).

( $AC=CA=...$ ) (см. рис. 1, б), поскольку наблюдается выраженная асимметрия в области средних углов дифракции  $2\theta = 30\text{--}55^\circ$  (пики 012, 015, 018). Исследование влияния разного типа дефектов на структуру гидротальцитов по программе DIFFaX показало, что такое искажение дифракционных пиков могут вызывать включения в структуру политипа  $3R_1$  фрагментов политипа  $2H_1$ . При моделировании для описания слоя гидротальцита использовались данные из базы ICSD No. 62-96. 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. По результатам моделирования доля дефектов упаковки для Mg-Al гидро-

ТАБЛИЦА 1

Структурные характеристики исходных карбонатсодержащих гидротальцитов

Катионный состав	$d_{003}$ , Å	$c$ , Å	$a$ , Å	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм	$3R_1/2H_1$
Mg-Al	7.62	22.79	3.044	15	28	60 : 40
Ni-Al	7.60	22.75	3.021	5	9	50 : 50

тальцита составила 40 %, в то время как для Ni-Al – 50 %. Следовательно, структура исходных гидротальцитов Mg-Al и Ni-Al практически одинакова.

При замене  $Mg^{2+}$  на  $Ni^{2+}$  наблюдается небольшое уменьшение параметров решетки  $a$  и  $c$  (табл. 1), что связано с меньшим ионным радиусом  $Ni^{2+}$  по сравнению с радиусом  $Mg^{2+}$  (0.68 и 0.72 Å соответственно), а также уменьшение размеров кристаллитов в направлениях  $c$  ( $L_c$ ) и  $a$  ( $L_a$ ) примерно в три раза. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [19, 23].

#### Исследование регидратированной формы

После прокаливания при 600 °С и последующей гидратации в воде полученного оксида наблюдается восстановление слоистой структуры гидротальцита Mg-Al. На рентгенограммах исчезает асимметрия пиков в области средних углов дифракции, что свидетельствует об

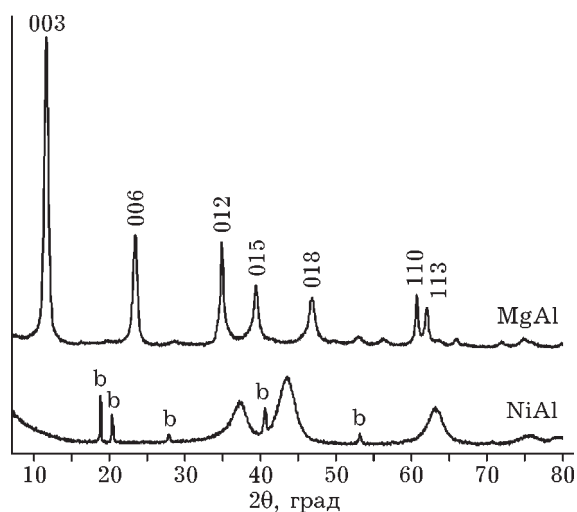


Рис. 2. Рентгенограммы регидратированных образцов. b – байерит  $Al(OH)_3$ .

исчезновении дефектов упаковки (рис. 2). Структура соответствует чистому поли типу  $3R_1$ . Близкие значения параметров  $a$  исходной и регидратированной форм гидротальцита Mg-Al (см. табл. 1, 2) указывают на сохранение катионного состава после регидратации.

В то же время структура прокаленного гидротальцита Ni-Al после гидратации в воде не восстанавливается. На рентгенограммах гидратированных образцов Ni-Al наряду с относительно широкими пиками оксида никеля наблюдаются достаточно узкие пики байерита  $Al(OH)_3$ , количество которого составляет около 13 % (см. рис. 2).

Рассчитанный параметр решетки  $a$  полученного оксида никеля меньше по сравнению с таковым для чистого NiO (4.177 Å), что может указывать на присутствие  $Al^{3+}$  в структуре NiO (см. табл. 2). Образование гидроксида алюминия происходит, по-видимому, из атомов Al, содержащихся на поверхности частиц  $Ni_{1-x}Al_{2x/3}O$ . Образование гидроксида именно со структурой байерита может быть связано с определенными условиями, реализующимися в процессе гидратации. В работе [24] показано, что для образования байерита необходим контакт  $\gamma-Al_2O_3$  с водными растворами при pH 8–9.

Обобщая результаты по гидратации оксидных фаз, полученных прокаливанием гидротальцитов с разной природой двухвалентных катионов при 600 °С, можно предположить, что способность к восстановлению слоистой структуры гидротальцита зависит преимущественно от устройства формируемой оксидной структуры.

#### Исследование структуры прокаленных гидротальцитов методом рентгеновской дифракции

Рентгенограммы прокаленного гидроксида Mg-Al характеризуются диффузным пиком

ТАБЛИЦА 2

Структурные характеристики регидратированных образцов

Катионный состав	Фазовый состав	Массовая доля, %	$d_{003}$ , Å	$c$ , Å	$a$ , Å	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм
Mg-Al	Гидротальцит	100	7.62	22.85	3.048	17	26
Ni-Al	$Ni_{1-x}Al_{2x/3}O$	87	-	-	4.166(1)	-	-
	Байерит $Al(OH)_3$	13	-	-	-	-	-

в области  $2\theta = 35.2^\circ$  ( $d = 2.55$  Å) и двумя широкими максимумами на  $2\theta$ , равными  $43.36$  и  $62.88^\circ$ . Последние по положению близки к пикам MgO (периклаза), имеющего структурный тип NaCl, в котором анионная подрешетка представляет собой кубическую плотнейшую упаковку, а катионы занимают все октаэдрические пустоты. Рассчитанный параметр ячейки  $a = 4.177(1)$  Å меньше по сравнению с чистым периклазом ( $d = 4.211$  Å). В литературе имеются различные суждения относительно уменьшенного параметра ячейки и дополнительного диффузного пика. Как

упоминалось ранее, единого мнения по поводу реальной структуры полученного оксида до сих пор нет.

На первом этапе нами рассмотрены две модели на основе периклазоподобной структуры со статистическим распределением ионов  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  по октаэдрам (модель 1) и с переходом части ионов  $Al^{3+}$  в тетраэдры (модель 2). Уточнение заселенностей соответствующих позиций проводилось с использованием метода Ритвельда по программе TOPAS. Рентгеновские дифракционные картины для уточненных моделей приведены на рис. 3.

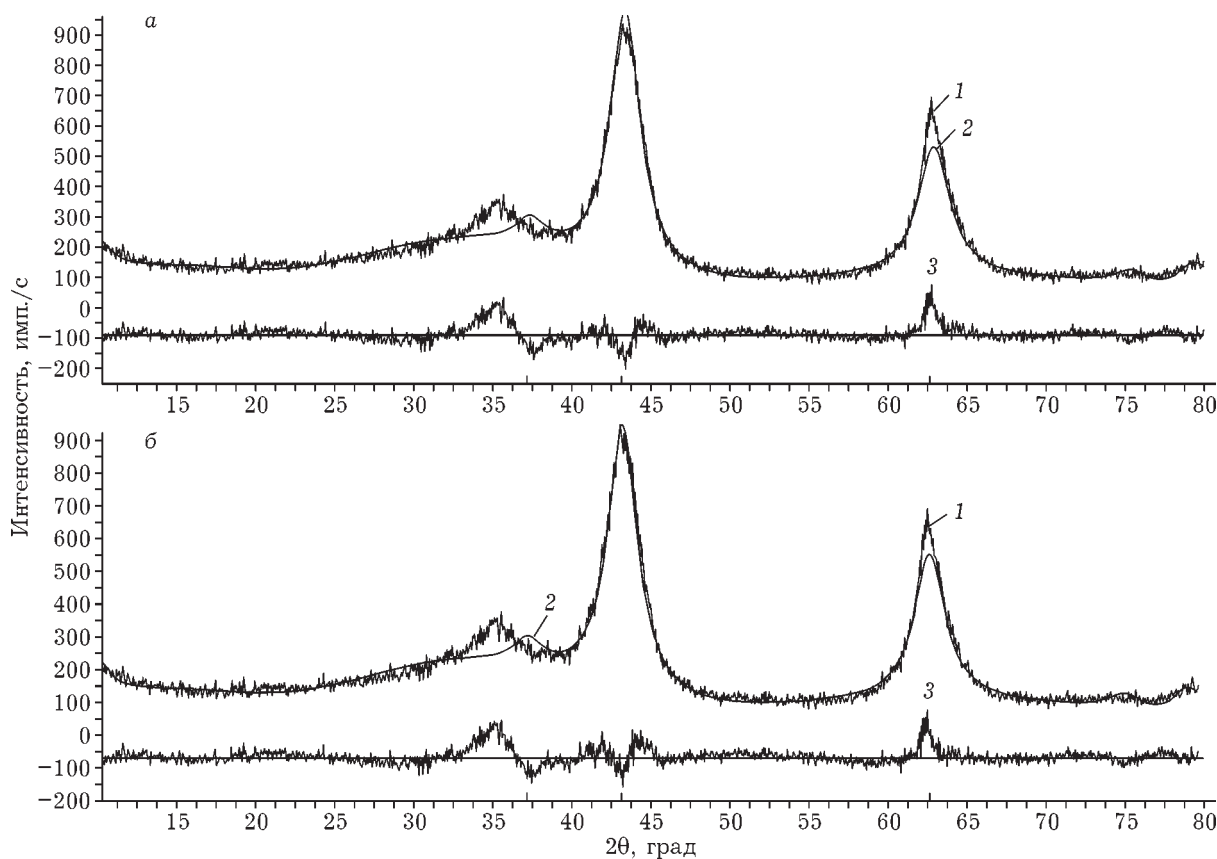


Рис. 3. Уточнение методом Ритвельда для периклазоподобного Mg-Al оксида для моделей 1 (а) и 2 (б). Здесь и на рис. 6: 1 – экспериментальная рентгенограмма, 2 – уточненная по методу Ритвельда, 3 – разностная кривая.

Для модели 1 уточнение заселенности октаэдрических позиций в структуре периклаза ( $R_{wp} = 10.8\%$ ) выявило наличие катионных вакансий  $(Mg,Al)_{0.94}O_{0.06}$ . В модели 2 при уточнении заселенности  $Mg^{2+}$  в октаэдрических и  $Al^{3+}$  в тетраэдрических позициях получены лучшие значения фактора достоверности  $R_{wp} = 10.2\%$ . По уточненным данным, заселенность тетраэдрических позиций катионами  $Al^{3+}$  составила 0.04.

Высокие значения параметра  $R_{wp}$ , недостаточно хорошее описание соотношения интенсивностей пиков  $2\theta = 43.36$  и  $62.88^\circ$ , наличие дополнительного пика на  $2\theta = 35.2^\circ$  в рамках рассмотренных моделей (см. рис. 3) указывают на совершенно иное устройство структуры. По этой причине нами предпринята попытка смоделировать дифракционную картину, рассматривая смешанный оксид Mg-Al как дефектную шпинель, содержащую элементы периклазоподобной структуры.

Известно, что в структуре шпинели, как и в структуре периклаза, кислородная подрешетка представляет собой кубическую плотнейшую упаковку. Периклаз в направлении плотнейшей упаковки может быть представлен как последовательность октаэдрических слоев, где все октаэдрические пустоты заняты. В шпинели идет чередование октаэдрических слоев с заполняемостью 0.75 (из четырех октаэдров заняты три) и смешанных октаэдротетраэдрических слоев.

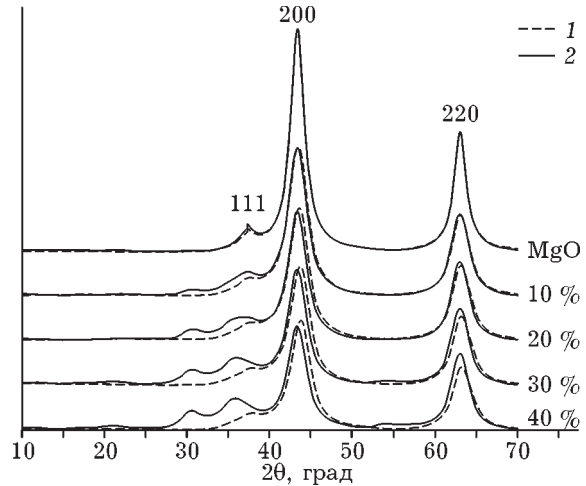


Рис. 4. Моделирование постепенного введения смешанных шпинелеподобных слоев в структуру периклаза: 1, 2 – модели 3 и 4 соответственно.

Авторы [12] с помощью моделирования дифракционных картин по программе DIFFaX+ показали, что оксид Mg-Al, полученный прокаливанием гидротальцита Mg-Al с нитрат-анионами в межслоевом пространстве, представляет собой дефектную шпинель, состоящую из периклазоподобных октаэдрических слоев, заполненных Mg, и шпинельных смешанных октаэдротетраэдрических слоев со статистическим заполнением 0.25 октаэдров и тетраэдров ионами Al. При создании шпинельных слоев они отталкивались от структуры MgO (модель 3). Предложенная нами модель, в отличие от модели 3, содер-

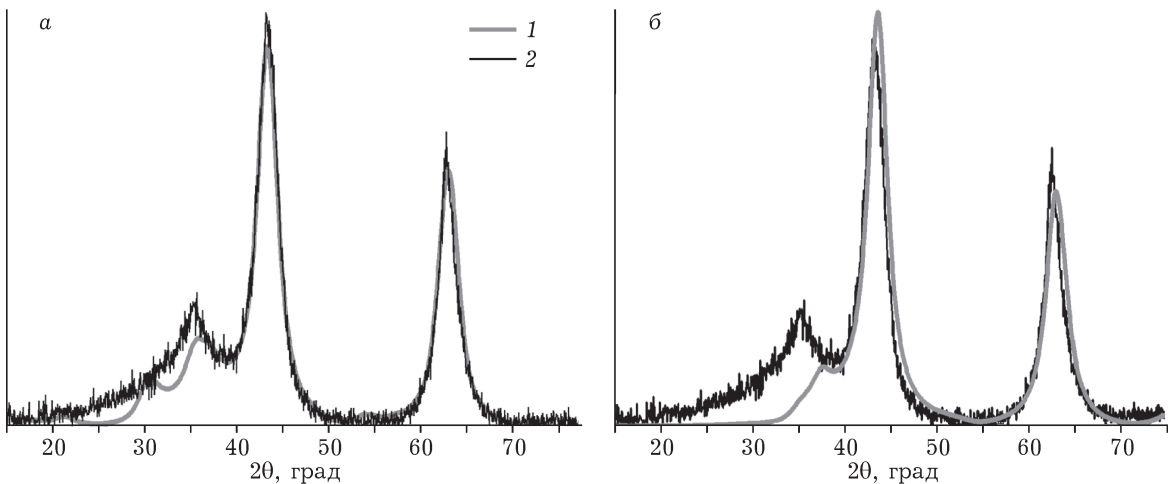


Рис. 5. Экспериментальные рентгенограммы для Mg-Al оксида (1) и модельные дифракционные картины (2), рассчитанные для слоистой дефектной шпинели, состоящей на 70 % из периклазоподобных слоев и на 30 % из шпинелеподобных слоев: а, б – модели 4 и 3 соответственно.

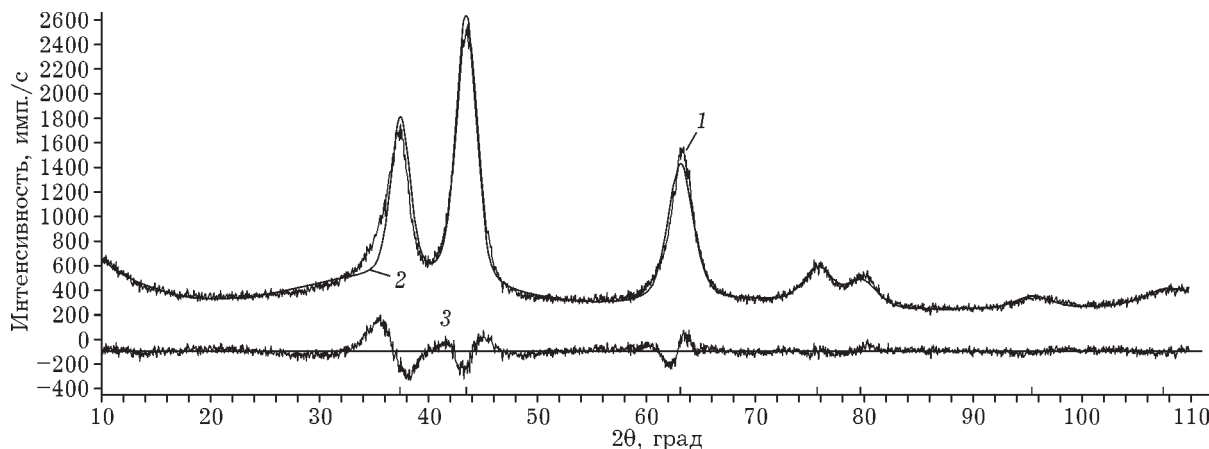


Рис. 6. Уточнение Ритвельда для бунсенитоподобного Ni-Al оксида. Обозн. см. рис. 3.

жала смешанный слой из структуры шпинели, заполненный ионами алюминия (модель 4). Нами выполнен сравнительный анализ этих моделей для описания рентгенограмм исследуемых образцов.

В отсутствие шпинельных смешанных слоев дифракционная картина соответствует рассеянию на периклазоподобной структуре (рис. 4). Увеличение доли шпинельных слоев приводит к перераспределению интенсивностей и появлению диффузного рассеяния в области меньших по отношению к расположению пика 111 периклаза углов. Но для модели 4 перераспределение интенсивностей более существенно.

Достаточно хорошее соответствие с экспериментом (рис. 5, а) достигнуто для модели 4 при соотношении 70 % периклазных октаэдрических слоев и 30 % шпинельных октаэдро-тетраэдрических слоев.

Помимо наличия диффузного рассеяния, в области углов 25–40° наблюдается лучшее соотношение интенсивностей пиков 200 и 220 периклаза. Неполное соответствие с экспериментом, по-видимому, связано с неучтенными в данной модели дефектами. Для модели 3 соответствие с экспериментальными данными гораздо хуже.

Дифракционная картина прокаленного гидротальцита Ni-Al соответствует бунсениту с параметром решетки  $a = 4.162(1) \text{ \AA}$ , уменьшенным по сравнению с чистым NiO ( $a = 4.177 \text{ \AA}$ ), а это подтверждает наличие в структуре NiO ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Структура бунсенита, как и структура периклаза, относится к типу NaCl. Для установления истинной структурной модели мы выполнили уточнение Ритвельда, рассмот-

рев бунсенитоподобный смешанный оксид, в котором ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  распределены по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям соответственно. Наилучшая величина  $R$ -фактора (8.4 %) достигается при степени заполняемости октаэдров 0.85 и тетраэдров 0.06 (рис. 6).  $R$ -фактор возрастает до 9 %, если уточнять заполняемость только октаэдрических позиций. Видно, что асимметрия пика 111 не описывается в рамках бунсенитоподобного оксида Ni-Al.

В предположении диффузного рассеяния в области малоуглового склона пика 111 по аналогии с оксидной системой Mg-Al мы протестировали модель дефектной шпинели с содержанием шпинельных октаэдротetraэдрических слоев в 5 и 10 % (рис. 7). Видно, что введение

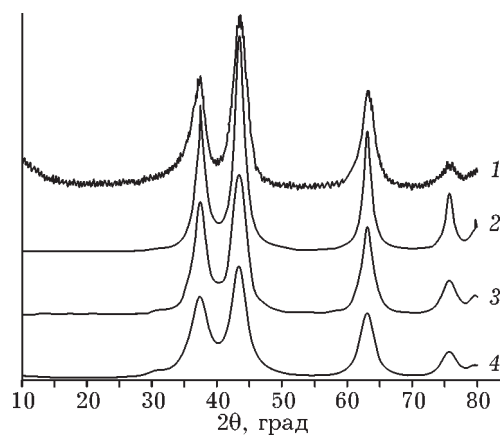


Рис. 7. Дифракционные картины: экспериментальные (1) и рассчитанные для Ni-Al оксида (2–4) на основе модели бунсенитоподобной структуры (2) и модели дефектной шпинели, состоящей из бунсенитоподобных октаэдрических слоев и шпинельных октаэдротetraэдрических слоев в соотношении 95 : 5 (3) и 90 : 10 (4).

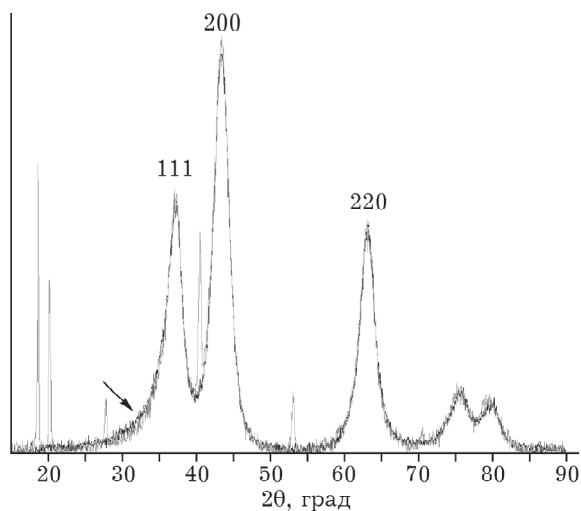


Рис. 8. Сравнение дифракционных картин в системе Ni-Al для прокаленного (1) и регидратированного (2) образцов.

небольших количеств таких шпинельных слоев способствует появлению асимметрии пика 111 бунсенита. Не исключено, что оксид Ni-Al содержит незначительное количество шпинельных октаэдро-тетраэдрических слоев.

Необходимо отметить, что при гидратации оксида Ni-Al помимо появления пиков гидроксида алюминия происходит небольшое уменьшение асимметрии пика 111 бунсени-топодобной структуры (стрелка на рис. 8). При этом параметр решетки возрастает с 4.162(1) до 4.166(1) Å, приближаясь к параметру решетки NiO (4.177 Å). Возможно, при контакте с водой ионы алюминия дополнительно выходят из частиц оксида.

#### Исследование структуры прокаленных гидротальцитов методом ЯМР

Согласно данным ЯМР (рис. 9), в оксиде Mg-Al алюминий находится как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружении: на это указывают два четких пика при 14.7 (октаэдры) и 82 м. д. (тетраэдры). Этот результат подтверждает вывод, полученный из данных о присутствии алюминия в тетраэдрическом окружении в составе структуры слоистой дефектной шпинели при моделировании.

В спектре оксида Ni-Al заметны только пики алюминия в октаэдрическом окружении с химическим сдвигом 10.8 м. д. Следовательно, наблюдаемый алюминий преимуществен-

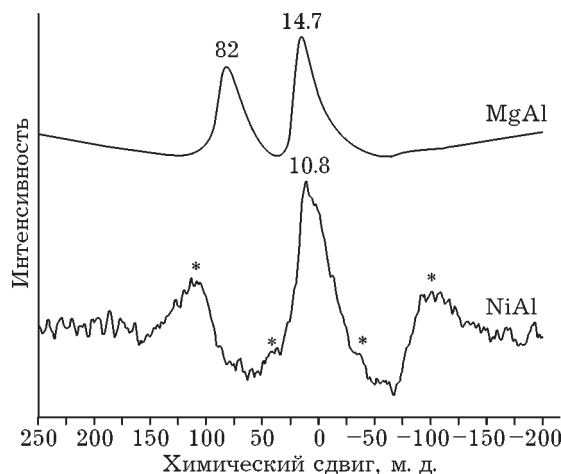


Рис. 9. ЯМР-спектры  $^{27}\text{Al}$  Mg-Al и Ni-Al оксидов. Звездочкой обозначены сателлитные пики.

но расположен в октаэдрах. С учетом более низкого отношения сигнал/шум в спектре оксида Ni-Al можно предположить, что из-за низкой симметрии кислородного окружения алюминий может наблюдаться лишь частично.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках данной работы впервые предложен подход к рассмотрению структуры прокаленного гидротальцита Mg-Al как слоистой дефектной шпинели, содержащей полностью заполненные октаэдрические слои и смешанные октаэдро-тетраэдрические слои в направлении [111] плотнейшей кубической упаковки ячейки шпинели. Выполнено моделирование дифракционных картин.

Установлено, что при прокаливании гидротальцита Mg-Al по мере удаления карбонатных анионных групп и воды из межслоевых пространств ионы  $\text{Al}^{3+}$ , будучи более мелкими по сравнению с  $\text{Mg}^{2+}$ , выходят из октаэдрических слоев в межслоевое пространство, образуя шпинельные октаэдро-тетраэдрические слои. При этом доля октаэдрических слоев, по данным моделирования, составила 70%, а доля октаэдро-тетраэдрических слоев – 30%. Наличие ионов  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении подтверждено методом ЯМР.

Показано, что при прокаливании гидротальцита Ni-Al часть ионов  $\text{Al}^{3+}$  остается в



объеме оксида, образуя менее 10 % шпинельных слоев. Соответственно, значительная часть атомов Al оказывается на его поверхности в виде рентгеноаморфного оксида алюминия, превращаясь при гидратации в гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$  со структурой байерита. Согласно данным ЯМР, оксид Ni-Al практически не содержит алюминия в тетраэдрическом окружении, что подтверждает незначительное количество шпинельных октаэдро-тетраэдрических слоев.

Установлено, что оксиды Mg-Al и Ni-Al обладают разными свойствами в условиях гидратации. При контакте с водой дефектная шпинель Mg-Al легко гидратируется с образованием гидротальцита. По-видимому, ионы  $\text{Al}^{3+}$ , вытесненные гидроксильными группами и водой из шпинелеподобных слоев, возвращаются в октаэдрические бруситоподобные слои. При этом параметр решетки  $a$  исходной и регидратированной форм гидротальцита Mg-Al практически не изменяется, что свидетельствует о постоянстве катионного состава бруситоподобных слоев в исходном и регидратированном образцах гидротальцита. В то же время в системе Ni-Al восстановления слоистой структуры гидротальцита не происходит. По-видимому, это связано с выходом алюминия на поверхность оксида и практическим отсутствием в нем шпинелеподобных слоев, содержащих ионы  $\text{Al}^{3+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-90815-мол\_рф\_нр) и Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8429).

Авторы выражают благодарность аспиранту Л. Н. Степановой за синтез Mg-Al образцов, инженеру О. В. Маевской за синтез Ni-Al образцов, инженеру С. Н. Евдокимову за съемку спектров ЯМР, А. В. Шиловой и Т. В. Киреевой за проведение химического анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Rives V. // Layered Double Hydroxides: Present and Future. NY: Nova Sci. Publishers, 2001. 439 p.
- 2 Duan X., Evance D. G. // Layered Double Hydroxides. Berlin and Heidelberg GmbH&Co. K: Springer-Verlag, 2006. Vol. 119. 234 p.
- 3 Boookin A. S., Drits V. A. // Clays and Clay Minerals. 1993. Vol. 41. P. 551–557.
- 4 Boookin A. S., Cherkashin V. I., Drits V. A. // Clays and Clay Minerals. 1993. Vol. 41. P. 558–564.
- 5 Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. 1991. Vol. 11. P. 173–301.
- 6 Millange F., Walton R. I., O'Hare D. // J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 1713–1720.
- 7 Klopogge J. T., Frost R. L. // Appl. Catal. A. 1999. Vol. 184. P. 61–71.
- 8 Klopogge J. T., Hickey L., Frost R. L. // Appl. Clay Sci. 2001. Vol. 18. P. 37–49.
- 9 Wailer A., Tomaszewski H., Drozd-Ciesla E., Weglarz H., Kazkur Z. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 2495–2500.
- 10 Labajos F. M., Rives V., Ulibarri M. A. // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27. P. 1546–1552.
- 11 Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 8535–8542.
- 12 Johnsen R. E. and Norby P. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 19061–19066.
- 13 Gazzano M., Kagunya W., Matteuzzi D., Vaccari A. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 4514–4519.
- 14 Alzamora L., Ross J. R. H., Kruissink E. C., Reijen L. L. van // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. Vol. 77. P. 665–681.
- 15 Wright C. J., Windsor C. J., Puxley D. C. // J. Catal. 1982. Vol. 78. P. 257–26.
- 16 Clause O., Rebours B., Merlen E., Trifiro F., Vaccari A. // J. Catal. 1992. Vol. 133. P. 231–246.
- 17 Clause O., Goncalves Coelho M., Gazzano M., Matteuzzi D., Trifiro F., Vaccari A. // Appl. Clay Sci. 1993. Vol. 8. P. 169–186.
- 18 Perez-Ramirez Javier, Abello Sonia, der Pers Niek M. van // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 3642–3650.
- 19 Prinetto F., Ghiotti G., Graffin P., Tichit D. // Micropor. Mesopor. Materials. 2000. Vol. 39. P. 229–247.
- 20 Prinetto F., Tichit D., Tessier R., Coq B. // Catal. Today. 2000. Vol. 55. P. 103–116.
- 21 Miata S. // Clays and Clay Minerals. 1975. Vol. 23. P. 363–375.
- 22 Treacy M. M. J., Newsam J. M. & Deem M. W. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1991. Vol. 433. P. 499–520.
- 23 Cavani F., Trifiro F., Vaccari A // Catal. Today. 1991. Vol. 11. P. 173–301.
- 24 Franck J. P., Freund E., Quemere E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. Issue 10. P. 629–630.