

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Штейфан А.Я., н.с.

ЩОДО КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ФАЗИ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Неорганічні сполуки й мінерали структурного типу *шпінелі* є важливим класом неорганічних матеріалів, що широко застосовуються в сучасній техніці як напівпровідникові й магнітні матеріали, вогнетриви, пігменти, каталізатори, нату-ральні й синтетичні самоцвіти тощо [1-7].

Ідеальна шпінель  $\text{AB}_2\text{X}_4$  кристалізується в кубічній просторовій групі Fd-3m (№. 227). Атоми А займають спеціальну позицію 8a (1/8; 1/8; 1/8); атоми В – позицію 16d (1/2; 1/2; 1/2); атоми Х (зазвичай атоми Оксигену чи Сульфуру) – позицію 32e (u; u; u) з єдиним вільним параметром u. Таким чином, обов'язковими елементами описання структури ідеальної шпінелі є параметр кубічної ґратки *a* і координатний параметр *u*, що зазвичай знаходиться в межах  $0.24 \div 0.275$  (якщо обраний початок координат збігається із центром симетрії). При  $u = 0.25$  атоми Х утворюють ідеальну щільну упаковку, в якій восьма частина тетраедричних пустот і половина октаедричних пустот займаються, відповідно, атомами А і В. При будь-якому  $u \neq 0.25$  щільна упаковка атомів Х перестав бути ідеальною, і правильні координаційні октаедри  $[\text{BX}_6]$  з точковою групою симетрії  $m\text{-}3m$  деформуються вздовж осі третього порядку, перетворюючись на тригональні антипризми  $[\text{BX}_6]$  з точковою групою симетрії  $\text{-}3m$ . У свою чергу координаційні тетраедри  $[\text{AX}_4]$  зберігають власну симетрію  $\text{-}43m$  при будь-якому параметрі *u* позиції атомів Х в структурі ідеальної шпінелі.

Позначивши дужками ( ) і [ ] катіони, що знаходяться, відповідно, в тетраедричній і (умовно) октаедричній позиціях структури шпінелі, заселеність позицій катіонної підґратки т.з. ідеальної *нормальної* шпінелі можна виразити як  $(\text{A})[\text{B}_2]\text{X}_4$ , тоді як для т.з. ідеальної *оберненої* шпінелі характерний розподіл  $(\text{B})[\text{AV}]\text{X}_4$ . Слід, однак, зауважити, що ідеальні нормальна й обернена шпінелі –

це два крайні типи шпінелей  $\text{AB}_2\text{X}_4$ ; і в загальному випадку шпінельні структури  $\text{AB}_2\text{X}_4$  характеризуються деякими проміжними значеннями заселеності тетраедричної й октаедричної позицій атомами А і В.

Враховуючи можливість заповнення одних і тих же позицій катіонної підґратки шпінелі атомами *різного* сорту й вакансіями, клас шпінелей видається надзвичайно зручним і перспективним для одержання (шляхом варіювання складу катіонної підґратки) матеріалів з наперед заданими властивостями. Водночас, вищезгадана особливість шпінелей ставить перед дослідниками досить складні завдання – як по розробці надійних методик одержання шпінельних фаз із бажаним розподілом катіонів, так і по розробці надійних методик визначення розподілу катіонів у природних чи синтетично одержаних шпінельних фазах.

Більш детальну інформацію щодо структури й властивостей сполук класу шпінелей можна знайти в роботах [1-3].

Маючи науковий інтерес у структурі корунду  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , з наявної наукової літератури ми також з'ясували, що однією із поліморфних модифікацій оксиду алюмінію є фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , структура якої описується як структура *дефектної* шпінелі  $\text{Al}_{2.667}\text{E}_{0.333}\text{O}_4$ , де E – вакансія катіонної підґратки [8-12].

Незважаючи на широке застосування фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в якості каталізатора, структура цієї фази і навіть хімічний склад залишається недостатньо вивченими [13]. Так, зокрема, гіпотетичний вміст  $\text{H}^+$  і розподіл катіонних вакансій між тетраедричними й октаедричними позиціями структури шпінелі залишаються невідомими.

Не вступаючи в загальну дискусію щодо структури й складу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ми, однак, вирішили змоделювати цю шпінельну структуру з використанням *моделі зв'язкової валентності* (МЗВ) [14, 15] і оперуючи

нещодавно запропонованою в нашій роботі (в рамках МЗВ) надійно визначеною кореляційною кривою "порядок ( $s$ ) versus довжина ( $r$ )"

зв'язку Al(III) — O, вираженою в аналітичній формі як  $s = \exp[(1.62 - r) / 0.42]$  [16].

**Таблиця 1.** Моделювання структурних параметрів дефектної шпінелі  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Експеримент†	SOF(T)	SOF(M)	T (Å)	M (Å)	a (Å)	u
I	2/3	1	1.83	1.91	7.90	0.259
	3/4	23/24	1.805	1.92	7.89	0.257
	8/9	8/9	1.77	1.93	7.87	0.255
	1	5/6	1.74	1.94	7.86	0.253
II	2/3	1	1.82	1.91	7.88	0.259
	3/4	23/24	1.80	1.915	7.87	0.257
	8/9	8/9	1.76	1.93	7.86	0.255
	1	5/6	1.73	1.94	7.84	0.253

† – розрахунки з використанням ідеальних міжатомних відстаней T(i) і M(i), одержаних із формули  $s = \exp[(1.62 - r) / 0.42]$  (I) і формули  $s = [1.622 / r]^{4.29}$  (II).

На відміну від багатьох інших структурних типів, для шпінелі головні структурні параметри (параметр ґратки  $a$  і координатний параметр  $u$ ) однозначно задаються комбінацією міжатомних відстаней:

$$a = \{8 / (11 \cdot \sqrt{3})\} \cdot \{5T + [33M^2 - 8T^2]^{0.5}\},$$

$$u = \{0.75 \cdot (M/T)^2 - 2 + [(33/16) \cdot (M/T)^2 - \dots - 0.5]^{0.5}\} / \{6[(M/T)^2 - 1]\},$$

де T і M позначають, відповідно, відстані катіон – аніон для координаційних тетрадрів і октадрів шпінельної структури [4-7].

Ідеальні міжатомні відстані T(i) і M(i) (1.74 Å і 1.91 Å, відповідно) із повною зайнятістю катіонної позиції (тобто із ступенем заповнення позиції SOF = 1) розраховувались з вищезгаданої кореляційної залежності " $s$  versus  $r$ "; величини T і M, що відповідають частковому заповненню катіонної позиції, розраховувались за формулами:

$$T = [T(i) \cdot \text{SOF}(T) + [1 - \text{SOF}(T)] \cdot V(T)],$$

$$M = [M(i) \cdot \text{SOF}(M) + [1 - \text{SOF}(M)] \cdot V(M)],$$

де SOF(T) = 2/3 ÷ 1 і SOF(M) = 5/6 ÷ 1 – ступені заповнення тетрадричної й октадричної катіонної позиції, відповідно, між якими для стехіометричного складу  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> існує строга залежність SOF(M) =  $\{[32 \cdot (2/3) - 8 \cdot \text{SOF}(T)] / 16\}$ . Величини V [V(T) = 2.00 Å і V(M) = 2.11 Å] у вищезазначених формулах взяті з роботи [7] і позначають "міжатомні" відстані між тетрадричною/октадричною вакансією й лігандом координаційної сфери – атомом Оксигену в структурі оксидної шпінелі.

З метою уникнення ймовірних систематичних помилок, викликаних упередженістю авторів щодо якості власних результатів, одержаних для кореляційної залежності " $s$  versus  $r$ " зв'язку Al(III) — O [16], ми повторили розрахунки з використанням надійно визначеної альтернативної залежності  $s = [1.622 / r]^{4.29}$  [17].

Головні результати проведених нами розрахунків зібрані в Таблиці 1.

Аналіз Таблиці 1 засвідчує, що результати обох серій розрахунків добре узгоджуються між собою (різниця між одержаними результатами знаходиться в межах експериментальної похибки рутинного кристалографічного дослідження), а також підтримує зроблений на підставі складних

квантово-хімічних розрахунків [13] висновок про те, що на практиці більшість "шпінельних" зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не належать до заявленого типу дефектної шпінелі  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , маючи більш складну структуру (з частковим заповненням "нешпінельних" позицій катіонів) і/або інший хімічний склад (котрий включає іони  $\text{H}^+$ , що залишаються від прекурсорів). Дійсно, переважна більшість "шпінельних" зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуються суттєво більшими параметрами ґратки [9-12], не сумісними (як мінімум, з позицій МЗВ) зі структурою дефектної шпінелі. Водночас, параметри ґратки, одержані для фази  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в роботі [8], добре узгоджуються з результатами наших розрахунків, що дозволяє зробити висновок про можливість реального існування цієї фази зі стехіометричним складом.

#### Список використаних джерел

1. Grimes N.W. The spinels: versatile materials // *Phys. Technol.* – 1975. – V.1975. – P.22-27.
2. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry* (4th ed.) – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 1110 p.
3. Hafner S. Metalloxyde mit Spinellstruktur // *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* – 1960. – Bd.40. – S.207-242.
4. Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V. Systematics of the spinel structure type // *Phys. Chem. Miner.* – 1979. – V.4. – P.317-339.
5. O'Neill H.St.C., Navrotsky A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution // *Am. Mineral.* – 1983. – V.68. – P.181-194.
6. Basso R., Carbonin S., Della Giusta A. Cation and vacancy distribution in a synthetic defect spinel // *Z. Kristallogr.* – 1991. – Bd.194. – S.111-119.

7. Lavina B., Salviulo G., Della Giusta A. Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions // *Phys. Chem. Miner.* – 2002. – V.29. – P.10-18.
8. Kordes E. Kristallchemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen mit spinellartigem Gitterbau und über  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  // *Z. Kristallogr.* – 1935. – Bd.91. – S.193-228.
9. Shirasuka K., Yanagida H., Yamaguchi G. The preparation of  $\eta$  alumina and its structure // *Yogyo Kyokai Shi (Journal of the Ceramic Association of Japan)* – 1976. – V.84. – P.610-613.
10. Deyu L., O'Connor B.H., Roach G.I.D., Cornell J.B. Structural models of  $\eta$ - and  $\gamma$ -aluminas by X-ray Rietveld refinement // *Acta Crystallogr.* – 1990. – V.A46. – P.C61.
11. Guse W., Saalfeld H. X-ray characterization and structure refinement of a new cubic alumina phase ( $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) with spinel-type structure // *Neues Jahrb. Mineral. (Monatsh.)* – 1990. – Bd.190. – S.217-226.
12. Zhou R.-S., Snyder R.L. Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas // *Acta Crystallogr.* – 1991. – V.B47. – P.617-630.
13. Sohlberg K., Pennycook S.J., Pantelides S.T. Hydrogen and the structure of the transition aluminas // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V.121. – P.7493-7499.
14. Brown I.D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model.* – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
15. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chem. Rev.* – 2009. – V.109. – P.6858-6919.
16. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair // *Acta Crystallogr.* – 2008. – V.B64. – P.515-518.
17. Brown I.D., Wu K.K. Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences // *Acta Crystallogr.* – 1976. – V.B32. – P.1957-1959.

Стаття надійшла до редакції: 13.05.2013

## ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PHASE

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

The crystal structure of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystallizing in the defect spinel structure type has been modeled by using the bond valence model and the mathematical relations between the interatomic distances and structural parameters of spinels.