

金属醇盐法高纯氧化铝 制备工艺及性能

JINSHUCHUNYANFA GAOCHUNYANGHUALÜ
ZHIBEI GONGYI JI XINGNENG

王 晶 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

金属醇盐法高纯氧化铝 制备工艺及性能

王晶 著



冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

全书共分6章。内容包括:高纯氧化铝粉体的概念、晶体结构、发展历史、制备方法与应用领域;铝醇盐水解制备高纯氧化铝的工艺方法,铝醇盐合成原理、物理化学性质及提纯方法;影响高纯氧化铝粉体性能的两个关键因素——异丙醇铝水解缩聚动力学及减压条件下异丙醇-水体系的相平衡;高纯氧化铝粉体产物的性能;水热处理对高纯氧化铝粉体性能的影响;晶种加入氟化物对产物性能的影响。

本书对从事高纯氧化铝粉体研究与应用的工程技术人员具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

金属醇盐法高纯氧化铝制备工艺及性能/王晶著. —北京:
冶金工业出版社, 2015. 11
ISBN 978-7-5024-6899-6

I. ①金… II. ①王… III. ①氧化铝—生产工艺
IV. ①TF821

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第123394号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6899-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2015年11月第1版, 2015年11月第1次印刷

169mm×239mm; 10.25印张; 199千字; 155页

39.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

高纯氧化铝是指纯度在4N以上的氧化铝粉体。由于其具有无比优越的物理、热学、光学和力学性能,目前成为制作集成电路陶瓷基片、绿色照明用三基色荧光粉、汽车传感器、磁带添加剂、催化剂载体涂层、半导体及液晶显示器、透明高压钠灯管、精密仪表及航空光学器件等的重要基础材料,也是21世纪新材料中产量大、产值高、用途广的尖端材料之一。随着高纯氧化铝应用领域的不断扩大,高纯氧化铝粉体的制备方法及性能改进方法的研究成为业界热点。

目前,制备高纯氧化铝的方法有很多种,如改良拜耳法、硫酸铝铵热分解法、碳酸铝铵热分解法、高纯铝直接水解法、金属醇盐水解法及胆碱法等,不同种制备方法都有其各自的优势。从高纯度方面看,金属醇盐水解法制备的高纯氧化铝,由于其制备的产品纯度是目前国内外公认的较理想纯度而受到更多关注,该方法目前也是国际主要高纯氧化铝制备厂家普遍采用的方法。国内采用金属醇盐水解法制备高纯氧化铝产业化的研究,最早是在大连交通大学本书作者所在课题组进行的,并在大连海蓝光电有限公司、扬州高能新材料有限公司实现了产业化。但是到目前为止也未见到一部系统介绍金属醇盐水解法制备高纯氧化铝工艺及其制品性能改进方面的专著。随着高纯氧化铝应用领域的不断扩展,该行业内迫切需要一部这方面的专著对该领域最新研究成果进行全面、系统的归纳总结,作者因而萌发了撰写一部能够反映该领域最新研究成果的学术专著的想法。在阅读了国内外学术期刊近三四十年来发表的与高纯氧化铝相关的文献资料基础上,作者通过对高纯氧化铝粉体产业化实践过程及二十年来的研究成果的整理、分析和思考,经过2年的努力完成了本书的写作,目的是能够给从事

高纯氧化铝粉体研究与应用的工程技术人员提供有益的借鉴和启示。

本书系统地介绍了金属醇盐法制备高纯氧化铝粉体工艺、性能及其粉体改性研究。全书共分6章。第1章绪论部分,重点介绍高纯氧化铝粉体的概念、晶体结构、发展历史、制备方法与应用领域;第2章铝醇盐水解制备高纯氧化铝工艺方法,介绍了铝醇盐的合成原理、物理化学性质及提纯方法,结合作者多年从事高纯氧化铝产业化的研究经验,重点对铝醇盐水解法高纯氧化铝制备工艺中关键部分及设备选择进行了阐述;第3章对影响高纯氧化铝粉体性能的两个关键因素异丙醇铝水解缩聚动力学及减压条件下异丙醇-水体系相平衡进行了系统介绍;第4章系统研究了醇盐法制备高纯氧化铝粉体产物的性能;第5章系统研究了水热处理对高纯氧化铝粉体性能的影响;第6章系统研究了晶种加入和氟化物加入对产物性能的影响。希望本书的出版能够起到抛砖引玉的作用,通过本书,激发读者对高纯氧化铝研究和开发的兴趣,为推动我国高纯氧化铝产业化发展尽一份绵薄之力。

本书的完成也得益于作者获得的两项国家自然科学基金项目“分层次三维纳米/微米氢氧化铝、氧化铝组装分化体系的建立及其微观机制研究”和“金属醇盐法制备5N级氧化铝水解工艺过程中的关键科学问题研究”,辽宁省教育厅重点实验室项目“透明陶瓷用高纯氧化铝粉体制备技术研究”,大连市计划项目“IC电路蓝宝石基板用超纯氧化铝粉体制备技术”的支持,在此一并表示感谢。

高纯氧化铝研究涉及学科知识范围较广,作者学识有限,书中不足之处,还望读者不吝指正,甚为感激。

王 晶

2015年9月于大连交通大学

目 录

1 绪论	1
1.1 几种典型水合氧化铝及氧化铝的晶体结构	1
1.1.1 水合氧化铝晶体结构	1
1.1.2 氧化铝晶体结构	6
1.2 高纯氧化铝制备方法的发展历史	10
1.3 高纯氧化铝制备方法	12
1.3.1 改良拜耳法	12
1.3.2 硫酸铝铵热解法	12
1.3.3 碳酸铝铵热解法	13
1.3.4 活性高纯铝水解法	14
1.3.5 高纯铝箔胆碱水解法	14
1.3.6 有机醇铝盐水解法	15
1.3.7 氯化汞活化水解法	15
1.4 高纯氧化铝应用领域	16
1.4.1 单晶蓝宝石	16
1.4.2 汽车传感器	16
1.4.3 半导体材料	16
1.4.4 增强剂	17
1.4.5 锂电池	17
1.4.6 稀土荧光粉	18
1.4.7 表面防护层材料	18
1.4.8 催化剂及其载体	18
1.4.9 生物及医学的应用	19
参考文献	19
2 铝醇盐水解制备高纯氧化铝工艺方法	22
2.1 铝醇盐合成原理	22
2.2 异丙醇铝的物理化学性质	24
2.2.1 醇解反应	25

2.2.2 醇盐分子间的缔合反应	25
2.2.3 水解反应	26
2.2.4 MPV 反应	26
2.3 异丙醇铝提纯方法	26
2.4 铝醇盐水解法高纯氧化铝制备工艺	27
2.4.1 异丙醇铝合成工艺	28
2.4.2 异丙醇铝蒸馏工艺	31
2.4.3 异丙醇铝水解干燥工艺	32
2.4.4 煅烧工艺	34
参考文献	34
3 异丙醇铝水解缩聚动力学研究及减压条件下异丙醇-水体系相平衡研究	36
3.1 异丙醇铝水解缩聚动力学原理	36
3.2 实验结果	40
3.3 非线性拟合速率常数计算方法	42
3.4 速率常数拟合结果	45
3.5 水解缩聚动力学模拟	47
3.5.1 原料配比影响	47
3.5.2 温度的影响	66
3.6 减压条件下异丙醇-水体系相平衡研究	68
3.6.1 相平衡研究基本原理	68
3.6.2 计算结果	72
参考文献	76
4 异丙醇铝水解制备高纯氧化铝粉体性能	79
4.1 IR 光谱分析	79
4.2 TG 分析	82
4.3 XRD 分析	86
4.3.1 异丙醇铝水解产物 XRD 分析	86
4.3.2 煅烧产物 XRD 分析	90
4.4 微观形貌分析	93
4.5 纯度分析	96
4.6 氧化铝粉体粒度分析	97
4.7 热分解动力学分析	99

4.7.1 Popescu 法	101
4.7.2 Doyle-Ozawa 法	106
参考文献	108
5 水热处理对异丙醇铝水解产物性能的影响	110
5.1 水热产物的性能表征	110
5.1.1 XRD 分析	110
5.1.2 IR 分析	113
5.1.3 TEM/HRTEM 分析	115
5.2 煅烧产物的性能表征	117
5.2.1 XRD 分析	117
5.2.2 IR 分析	118
5.2.3 TEM/HRTEM 分析	119
5.3 水热产物的煅烧动力学分析	123
参考文献	130
6 添加剂对醇盐法制备高纯氧化铝粉体微观结构的影响	131
6.1 氧化铝晶种对异丙醇铝水解产物微观结构的影响	132
6.2 氟化物对异丙醇铝水解法制备氧化铝微观结构的影响	138
参考文献	148
附 录	150

1 绪 论

氧化铝是在地壳中含量仅次于氧化硅的一种氧化物, 约占矿石含量的 15.3%。自然界中氧化铝以稳定态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构存在, 属离子键化合物, 具有较高的熔点 (2150 $^{\circ}\text{C}$)、硬度和化学稳定性。氧化铝除具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构以外, 还具有多种晶体结构, 大部分是由水合氧化铝脱水转变为稳定结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时所生成的中间相, 据文献报道, 已有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ 、 η 、 θ 、 κ 、 λ 、 ρ 及无定型氧化铝等 12 种, 最为常见的有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三种^[1]。

超细氧化铝的概念是 20 世纪 60 年代提出的, 主要是为了区别传统的拜耳法 (1888 年发明) 生产的“普通氧化铝”。二者的区别在于, 普通氧化铝是由天然矿物——铝土矿, 用拜耳法生产, 纯度一般低于 99.9% (3N), 主要用于冶金、耐火材料、化工、传统陶瓷等工业领域。而超细氧化铝粉体是由人工合成的, 纯度在 99.9% ~ 99.999% (3 ~ 5N) 之间, 平均粒度在数十微米以下, 用于人工晶体、人工宝石、精密电子元件、LED 衬底等高科技领域中^[2, 3]。

高纯氧化铝是指纯度大于 99.99%, 粒度均匀的超细粉体材料。由于其具有无比优越的物理、热学、光学、力学性能, 是制作集成电路陶瓷基片、绿色照明用三基色荧光粉、汽车传感器、磁带添加剂、催化剂载体涂层、半导体及液晶显示器、透明高压钠灯管、精密仪表及航空光学器件等的重要基础材料, 也是 21 世纪新材料中产量大、产值高、用途最广的尖端材料之一。近年来, 高纯氧化铝在喷墨打印机用纸涂层、显示器材料、能源、汽车、半导体及计算机领域得到拓展应用, 尤其是全球 LED 快速发展以及国家照明工程的实施, 其需求量激增, 产量迅速增长。因此研究和开发高纯氧化铝材料的制备工艺及其性能控制, 具有重要的社会效益和经济价值^[4, 5]。

1.1 几种典型水合氧化铝及氧化铝的晶体结构

1.1.1 水合氧化铝晶体结构

水合氧化铝的化学组成为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 可分为晶体和凝胶两大类。晶体类水合氧化铝可以按结构中水分子数的多少分为一水合氧化铝与三水合氧化铝^[6]。其中三水合氧化铝有三种晶型 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (三水铝石, Gibbsite)、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (拜耳石, Bayerite) 和新 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (诺耳石, Nordshandite); 一水合氧化铝有两种晶型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (薄水铝石, Boehmite) 和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(水铝石, 或一水硬铝石, Diaspore)。凝胶类水合氧化铝结构中水分子数目不确定, 可分为无定形胶 (Amorphous) 和胶型软铝石 (也称拟薄水铝石, pseudo-boehmite, 简称 PB) 两种类型^[7,8]。

1.1.1.1 三水合氧化铝

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 称为三水铝石, 是以矿物收藏家 C. G. 吉布斯 (Gibbs) 的姓于 1822 年命名。属于单斜晶系, $P121/n1$ 空间群。晶格常数为 $a = 0.864\text{nm}$, $b = 0.507\text{nm}$, $c = 0.972\text{nm}$, $\beta = 94.607^\circ$, $Z = 8$ 。晶体结构与水镁石相似, 属典型的层状结构。层内是由 OH^- 组成的 AB 型双层密堆积结构, 双层结构沿 C 轴发生堆积 (见图 1-1a)。层内的八面体空隙有 $2/3$ 被 Al^{3+} 占据, 并围绕未占据的八面体空隙排成六角环 (见图 1-1b、c)。在邻近的双层间不存在铝离子。由于阴离子在这些接触处是迭生在一起而非简单的堆积, 因此层间存在弱的解理^[9,10]。

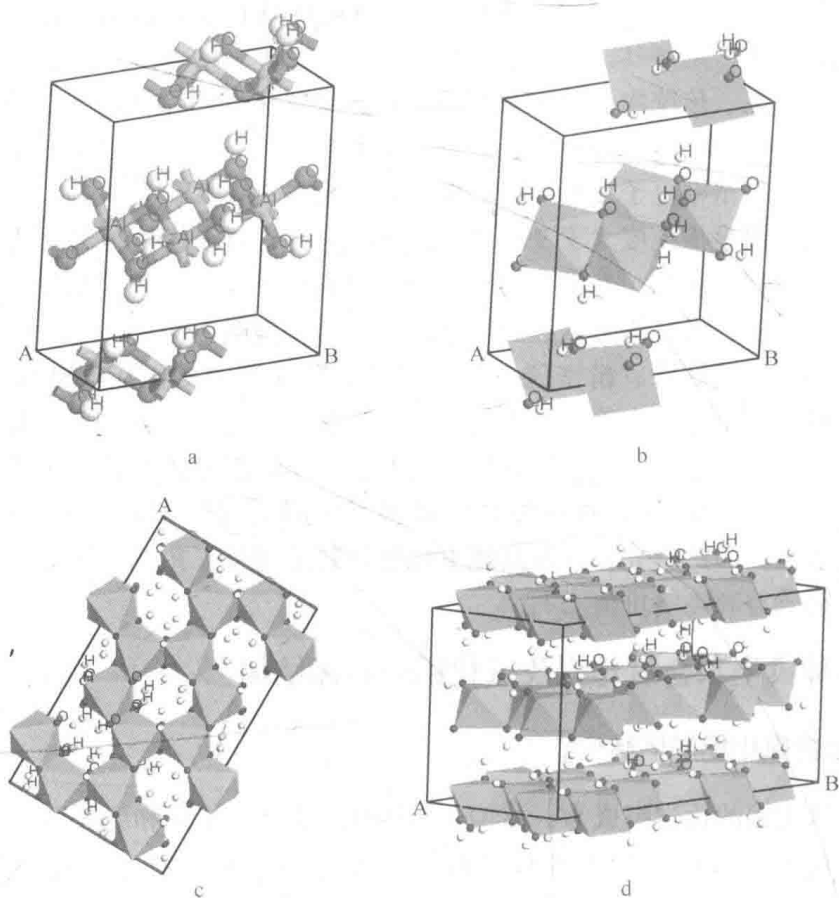


图 1-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结构示意图

a—球棒结构晶胞; b—多面体结构晶胞; c—超胞沿 C 轴投影图; d—超胞沿 C 轴的侧视图

这种堆积方式由于在 A 轴方向发生轻微的畸变使得 Gibbsite 晶胞结构为单斜。这种开放结构，特别是六角环中心的空隙可以成为离子扩散通道。Gibbsite 晶体在有钾存在下会生长成伪六方棱柱，在有钠存在下螺旋生长为板层结构。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 称为拜耳石，属单斜晶系， $P121/a1$ 空间群。晶格常数为 $a = 0.506\text{nm}$ ， $b = 0.867\text{nm}$ ， $c = 0.471\text{nm}$ ， $\beta = 90.27^\circ$ 。拜耳石一般只出现在从铝土矿溶出氢氧化铝的中间步骤中，通常被认为是中间产物^[11]。它的结构示意图如图 1-2 所示。

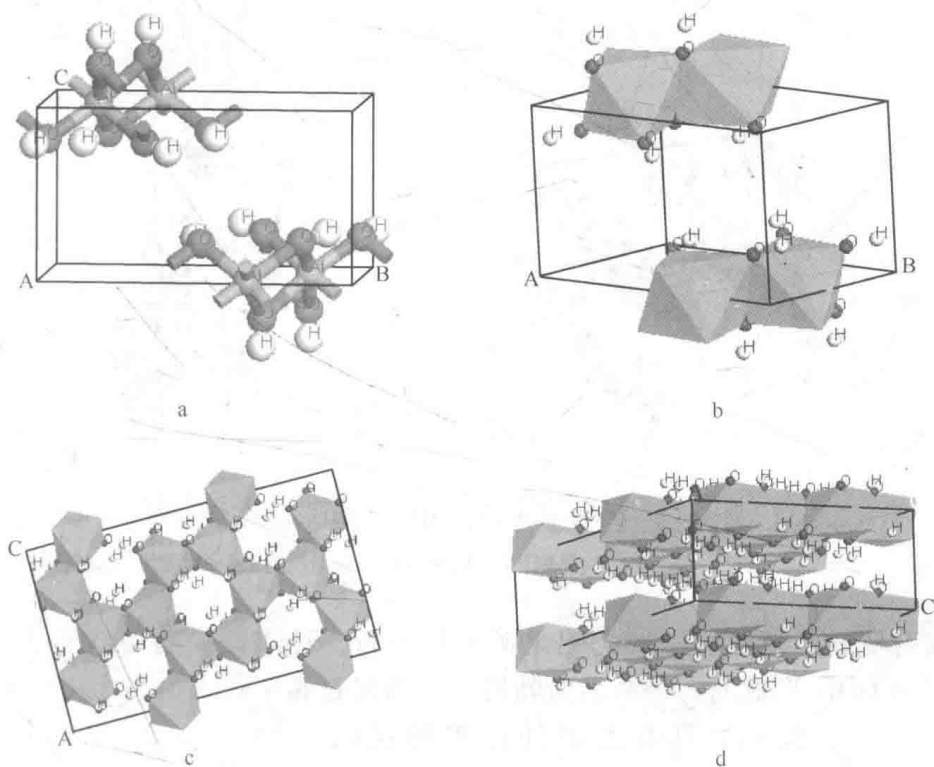


图 1-2 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结构示意图

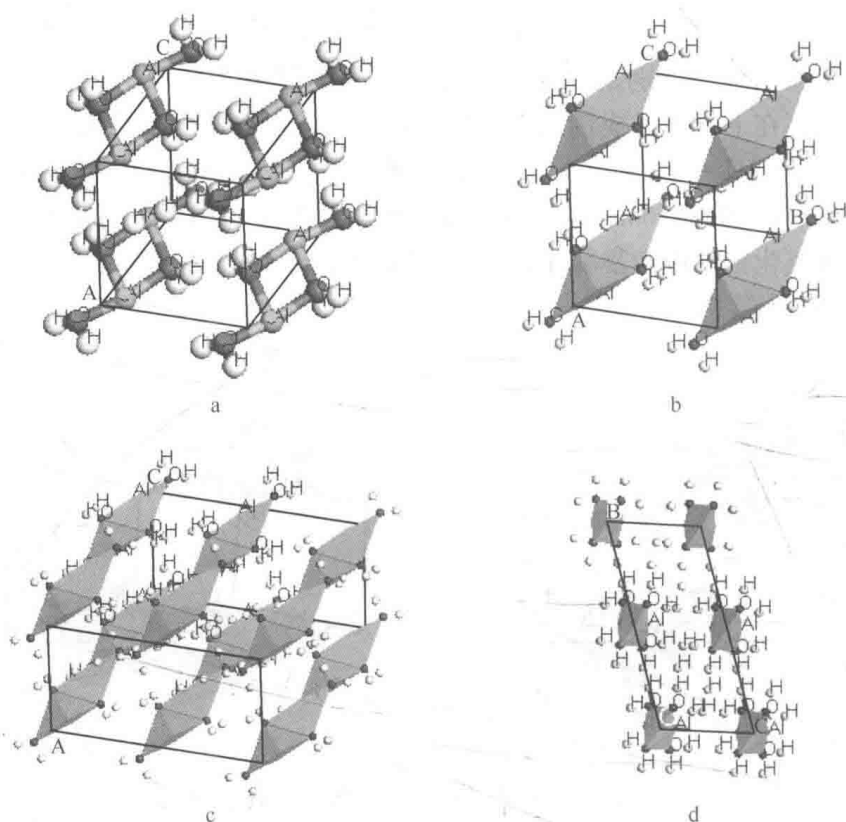
a—球棒结构晶胞；b—多面体结构晶胞；c—超胞沿 C 轴投影图；d—超胞沿 C 轴的侧视图

新 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 称为诺耳石，属三斜晶系， $P-1$ 空间群。晶格常数为 $a = 0.499\text{nm}$ ， $b = 0.5168\text{nm}$ ， $c = 0.498\text{nm}$ ， $\alpha = 97.44^\circ$ ， $\beta = 118.69^\circ$ ， $\gamma = 104.66^\circ$ ^[11]。诺耳石一般在铝土矿溶出氢氧化铝过程中是不会出现的，只有在铝盐用氨中和，析出沉淀，经长时间老化，才能出现^[12]。它的结构示意图如图 1-3 所示。

三种三水铝石具有相同的层状结构及相似的尺寸，只是 C 轴尺寸有差异，该差异是由于单位晶胞中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的个数不同造成。

1.1.1.2 一水合氧化铝

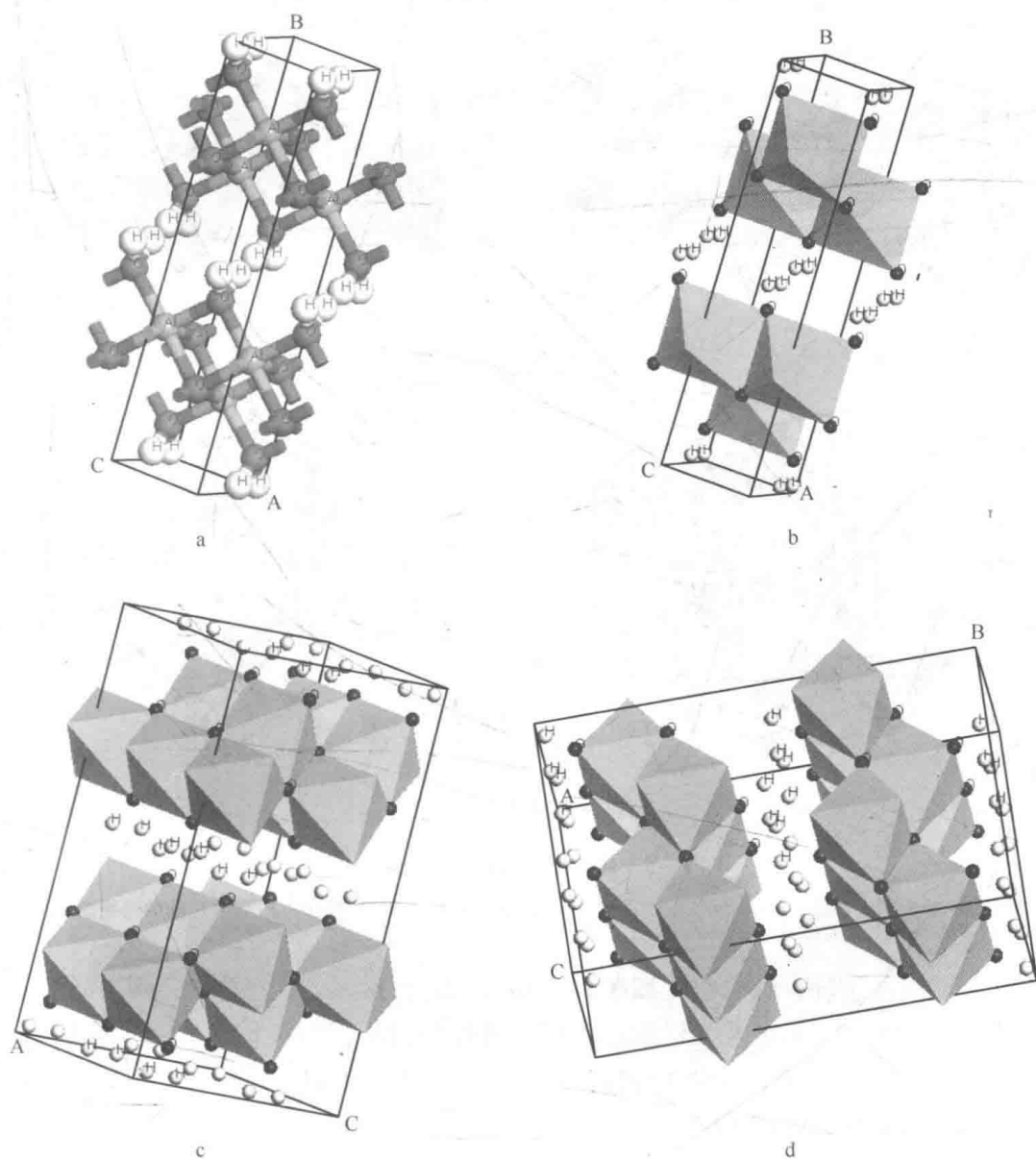
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 称为一水软铝石或薄水铝石，也称勃姆石，是 1927 年德拉帕

图 1-3 新 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结构示意图

a—球棒结构晶胞；b—多面体结构晶胞；c—超胞沿 C 轴的侧视图；d—超胞沿 A 轴投影图

兰特对普罗旺斯地区的莱博的铝土矿进行分析，证实该矿物中含 $\gamma\text{-AlOOH}$ ，并将 $\gamma\text{-AlOOH}$ 形成的矿石命名为勃姆石。勃姆石属于斜方晶系， Cmcm 空间群，密排立方结构，具有类似纤锌矿的层状结构。 $a = 0.2876\text{nm}$ ， $b = 1.224\text{nm}$ ， $c = 0.3709\text{nm}$ ； $Z = 4$ 。晶体结构沿 (010) 呈层状（见图 1-4a）。结构中 $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 八面体在 A 轴方向共棱联结成平行 (010) 的波状八面体层。阴离子 O^{2-} 位于八面体层内， OH^- 位于层的顶、底面。层间以氢氧—氢键相维系（见图 1-4b, c）。上述结构使其具片状、板状晶形及平行 $\{010\}$ 的完全解理^[13,14]。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 称为一水硬铝石，属斜方晶系， $\text{P}121/\text{a}1$ 空间群，密排六方结构。 $a = 0.441\text{nm}$ ， $b = 0.940\text{nm}$ ， $c = 0.284\text{nm}$ ； $Z = 4$ 。链状结构（平行 C 轴），其中 O^{2-} 和 OH^- 共同呈六方最紧密堆积，堆积层垂直 A 轴， Al^{3+} 充填其 $1/2$ 的八面体空隙。 $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]$ 八面体以共棱的方式联结成平行 C 轴的八面体双链；双链间以共用八面体角顶（为 O^{2-} 占据）的方式相连。因而使该结构型的矿物呈柱状、针状或板状晶形，具平行 $\{010\}$ 完全解理和平行 $\{100\}$ 中等解理。加热

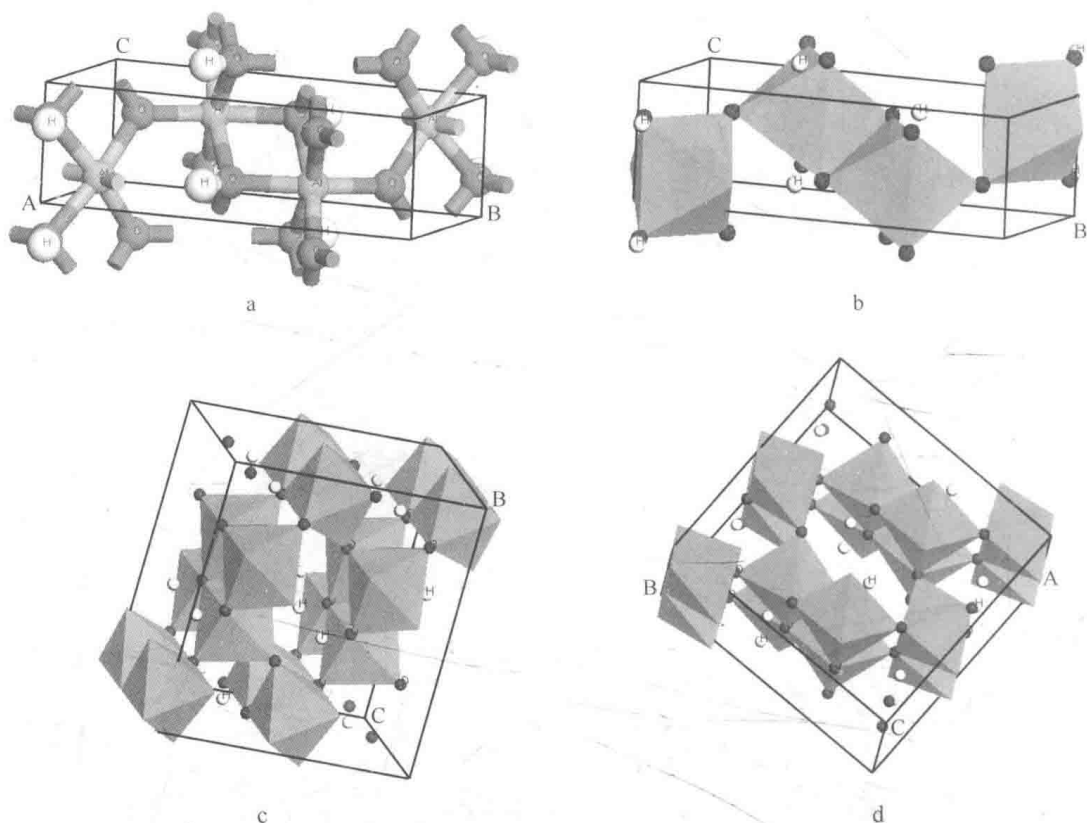
图 1-4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构示意图

a—球棒结构晶胞；b—多面体结构晶胞；c—超胞沿 B 轴的侧视图；d—超胞沿 C 轴的侧视图

可失去全部的氢和 1/4 的氧，而剩余氧仍保持六方最紧密堆积，Al 居八面体空隙而形成刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)^[13]。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构示意图见图 1-5。

1.1.1.3 胶型软铝石 (拟薄水铝石)

拟薄水铝石 (pseudo-boehmite) 是由 Calvet 等^[15] 最早提出，他们在低温下合成薄水铝石时，无意中得到了衍射峰加宽、含过量水及更高表面积的物质，把它定义为拟薄水铝石，它与薄水铝石 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有相同的 X 射线衍射峰，都

图 1-5 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构示意图

a—球棒结构晶胞；b—多面体结构晶胞；c—超胞沿 B 轴的侧视图；d—超胞沿 C 轴的俯视图

有四个明显的主峰，峰的位置都在 $2\theta = 14^\circ, 28^\circ, 38^\circ, 48^\circ$ 处叠合，所不同的是两者的衍射峰宽化程度及尖锐程度不同，所以拟薄水铝石又称为假一水软铝石、拟一水软铝石等。Lippens^[16] 把拟薄水铝石称为胶状的薄水铝石，而把薄水铝石称为结晶性能良好的薄水铝石。拟薄水铝石的理化性质与薄水铝石很相似，两者具有基本相同的结构，均为层状结构， HO—Al—O 形成链结构，多个 HO—Al—O 链平行排列形成层状结构，在这种排列方式中，相邻两链之间逆向平行排列，第二链的氧原子和第一链的铝原子在同一水平面上，使铝原子成六配位结构，多链层状结构之间再以氢键结合形成拟薄水铝石微晶^[17]。

1.1.2 氧化铝晶体结构

Al_2O_3 具有多种变体。加热氧化铝水化物和铝酸盐可获得不同变体： α （三方）、 β （六方）、 γ （四方）、 η （等轴）、 ρ （晶系未定）、 χ （六方）、 κ （六方）、 δ （四方）、 θ （单斜）- Al_2O_3 等变体。稳定的天然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 变体称为刚玉。

1.1.2.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，三方晶系，空间群 $R\bar{3}CH$ 。 $a=0.514\text{nm}$ ， $\alpha=55^\circ16'$ ， $Z=2$ ；或 $a=0.477\text{nm}$ ， $c=1.304\text{nm}$ ； $Z=6$ 。结构特点是 O^{2-} 离子近似地作六方最紧密堆积， Al^{3+} 离子填充在 6 个 O^{2-} 离子形成的八面体空隙中。由于 $\text{Al}:\text{O}=2:3$ ， Al^{3+} 占据八面体空隙的 $2/3$ ，其余 $1/3$ 的空隙均匀分布，这样 6 层构成一个完整周期，多周期堆积起来形成刚玉结构。结构中 2 个 Al^{3+} 填充在 3 个八面体空隙时，在空间的分布有三种不同的方式。刚玉结构中正负离子配位数分别为 6 和 4^[18]。刚玉的结构示意图如图 1-6 所示。

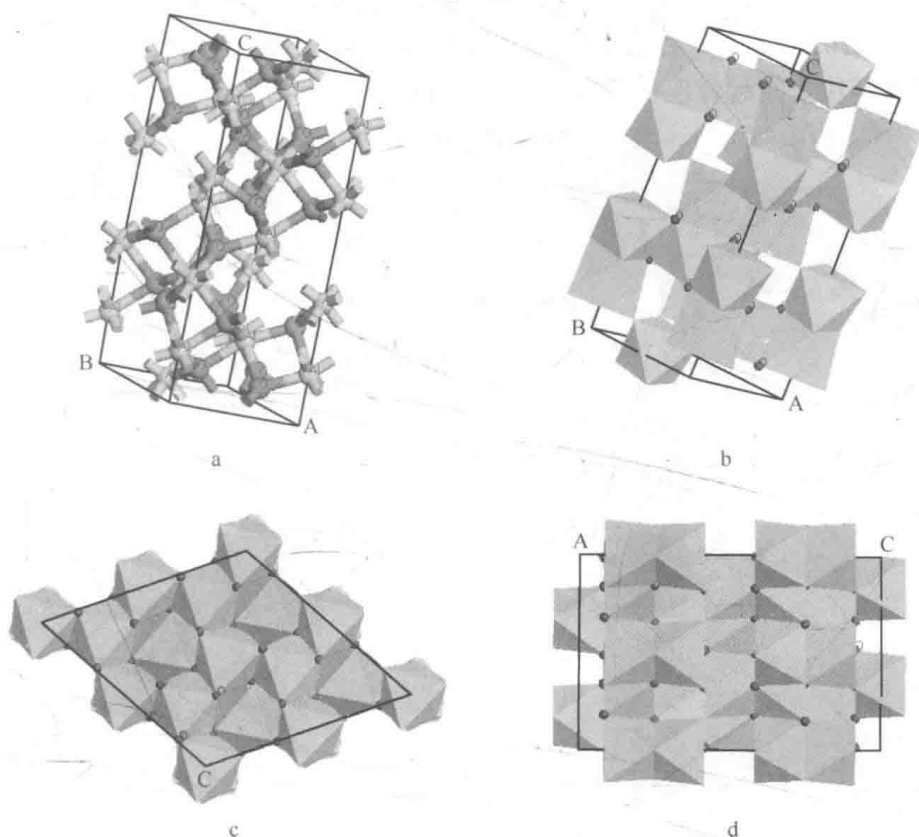


图 1-6 刚玉结构示意图

a—球棒结构晶胞；b—多面体结构晶胞；c—超胞沿 C 轴投影图；d—超胞沿 B 轴投影图

1.1.2.2 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一个非化学计量的化合物，它包含了比理想的化学式多 29% 的 Na_2O ，是具有组成为 $1.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 的化合物，或者化学式近似于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$ ，一般来说 Na_2O 与 Al_2O_3 的比介于 9 至 11 间。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属六方晶系，理想结构空间群为 $P6_3/mmc$ ，这个六方层状的晶体结构，每单位晶胞内含有两个分子

($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$)，晶胞参数 $a = 0.559\text{nm}$ ， $c = 2.253\text{nm}$ ，其晶体结构的特点是钠离子仅处于含等量钠离子和氧离子的疏松平面中 (Na—O 层)，这个平面垂直于 C 轴，两个 Na—O 层面相距 1.123nm ，夹在 Na—O 层平面之间是垂直于 C 轴的四层氧原子，它们按立方最密堆积方式 (ABCA) 排列；适量的铝离子占据其中的八面体位置和四面体位置。由这样四个密堆积氧层和铝离子构成的密堆积基块，通常称作为“尖晶石基块”。这是因为铝原子占据的位置相当于铝镁尖晶石 MgAl_2O_4 晶格内的铝、镁原子的位置 (同时又假定忽略铝镁尖晶石中 Mg 和 Al 的差别)。1 : 11 β -氧化铝的单位晶胞内包含两个这种尖晶石基块，故又称为两基块 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或简称 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。基块在 Na—O 层上下互为镜面反映，相距 0.476nm 。在 Na—O 层的上下方，各有相对的铝原子构成铝氧键 Al—O—Al ，它在 Na—O 层与铝氧基块之间起着连接的作用，铝氧基块不仅借钠离子结合，而且也借 Al—O—Al 键结合在一起^[19]，其结构示意图如图 1-7 所示。

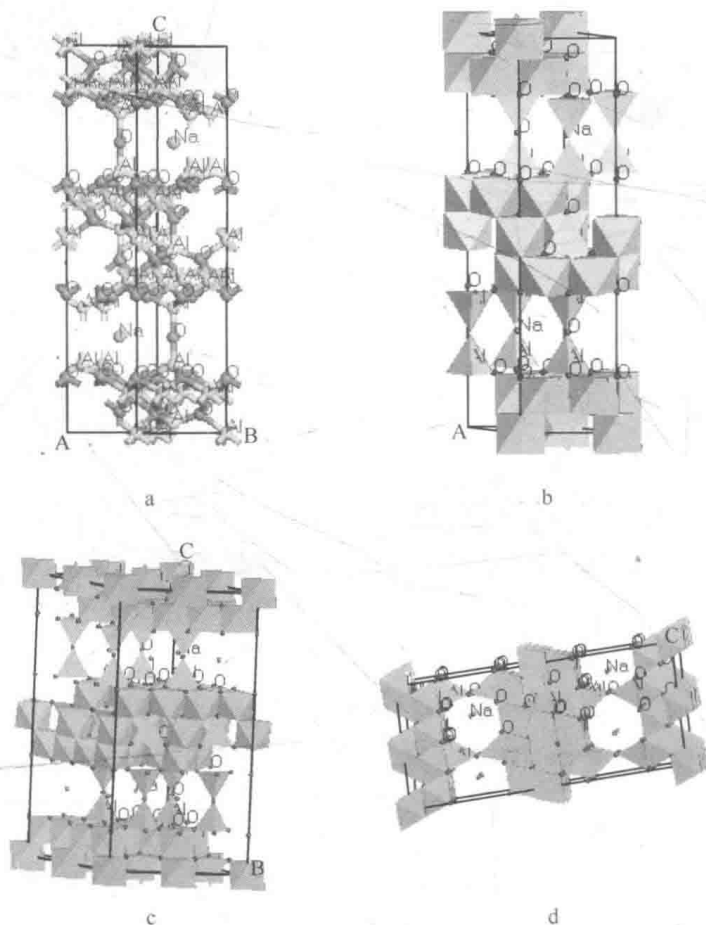
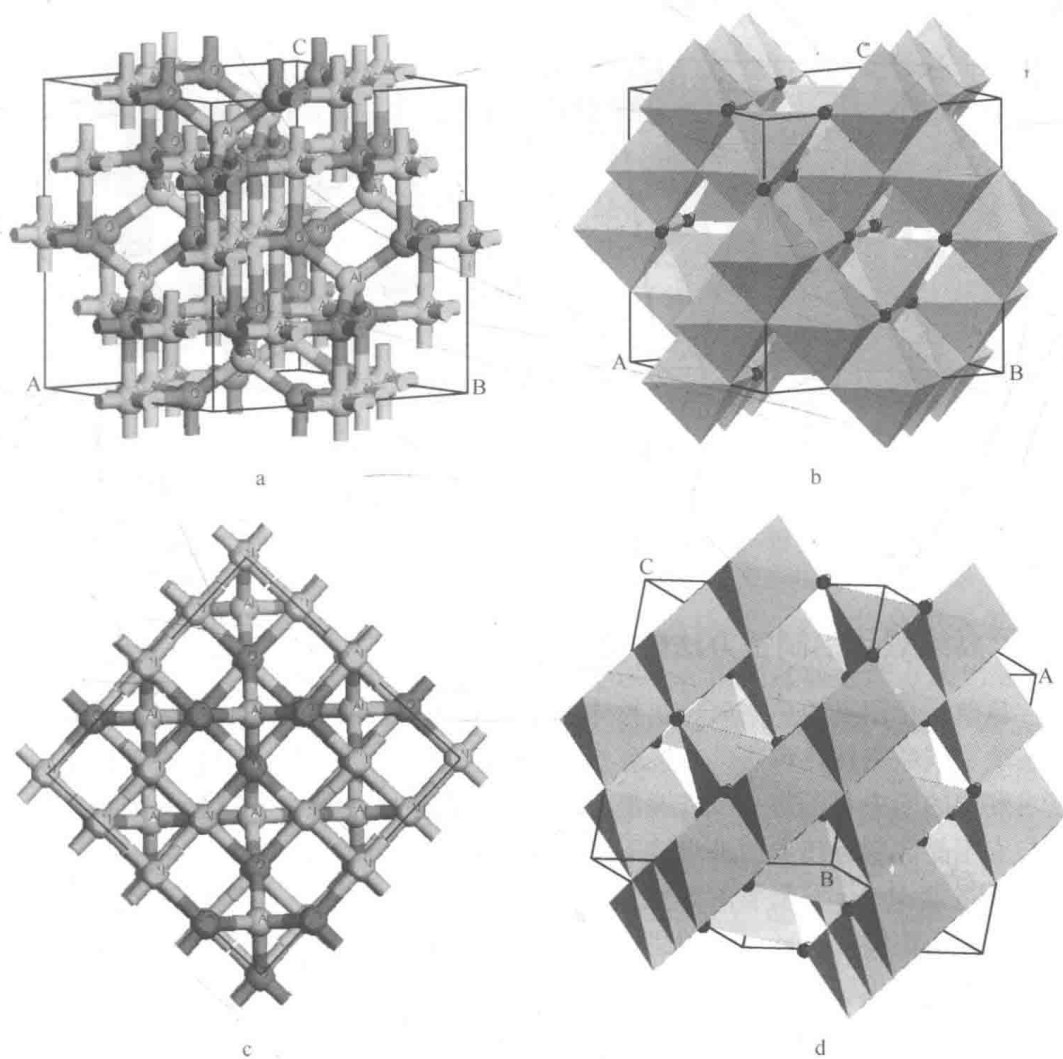


图 1-7 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构示意图

a—球棒结构晶胞；b—多面体结构晶胞；c—超胞沿 C 轴的侧视图；d—超胞沿 C 轴的俯视图

1.1.2.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，是氧化铝的低温亚稳形态，属有缺陷型尖晶石型结构，立方晶系，空间群 $\text{Fd}\bar{3}\text{mZ}$ ，晶胞分子数为 8。结构中 O^{2-} 按面心立方密堆积方式排列， Al^{3+} 分布在尖晶石结构中 8 个 A^{2+} 和 16 个 B^{3+} 所占有的位置上，但有 $1/9$ 的位置空着，因此在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶胞中只有 $21\frac{1}{3}$ 个 Al^{3+} 和 32 个 O^{2-} 。晶格常数 $a = 0.773 \sim 0.806\text{nm}$ ，密度 $3.42 \sim 3.90\text{g}/\text{cm}^3$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体尺寸很小，约零点几微米，以致在显微镜下都无法观察清楚，但是通常许多个粒子聚集在一起，会形成多孔的球形聚集体，这种聚集体内部有 $25\% \sim 30\%$ 的气孔，从而比表面积很大，活性很高，吸附性很强^[20]。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构示意图见图 1-8。

图 1-8 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构示意图

a—球棒结构晶胞；b—多面体结构晶胞；c—晶胞沿 C 轴的俯视图；d—晶胞沿 B 轴的侧视图