

国外多品种氧化铝译文集

第一集



多品种氧化铝是指非电解用氧化铝。它品种多，据目前了解有15种变体。它们的物理化学性质不同，再加上结构上的千变万化就促成了它们具有几百种的不同用途。如用于耐火材料、陶瓷、磨料、玻璃、红兰宝石、催化剂、颜料、化学药品、各种防火剂、分子筛、纤维、电子、激光、航天、环保、造纸、塑料、橡胶、絮凝剂、干燥剂、吸附剂等等。据国外文献报导，多品种氧化铝对这些部门增加产品品种，提高产品质量均取得了很好的效果，而且消费量发展很快。以日本为例，日本是从60年代开始研究和使用的多品种氧化铝的，73年多品种氧化铝的产量就达到了氧化铝总产量的18%，78年达到24%，预计不久的将来将达到50%。匈牙利也提出在新的五年计划中完善多品种氧化铝的生产工艺。

目前，我国多品种氧化铝的种类较少，用途也很有限。为了增加我国多品种氧化铝的品种，扩大应用范围，在今年四月召开的轻金属网站长会议上，氧化铝站结合当前和今后的生产及科研工作的需要，决定调查和收集国外多品种氧化铝生产及应用等方面的资料。收集工作已告一段落，目前正由氧化铝站的成员单位分头进行翻译，并从本集起陆续分十二集出版。

因水平有限，错误和不当之处在所难免，望批评指正。

轻金属情报网氧化铝站

1982年1月

国外多品种氧化铝译文索引目录

前 言	1
β -氧化铝 (一)	1
β -氧化铝 (二)	17
固体电解质用 α - β -氧化铝的生产方法	28
由混合水化物合成 α - β -氧化铝	31
电解用 β -氧化铝隔膜再生方法	38
利用三水铝石和碳酸钠的局部序列反应合成的有向性 β -氧化铝烧结体	41
β -氧化铝薄膜的制备方法	57
β -氧化铝制品的制备方法	62
含钠 β -氧化铝粉末及其烧结制品的生产方法	71
用喷雾干燥法制备 β -氧化铝粉料模压制品	81
β -氧化铝及其制品生产方法的改进	96
各种 β -氧化铝的改进	120
含铯 β -氧化铝的生产方法	131
用 m - Al_2O_3 合成 β -氧化铝	136
β -氧化铝及其应用	149
细散氧化铝的生产方法	167
绝对氧化铝成型的影响	169
γ - Al_2O_3 变体方法	170
多晶透明尖晶石烧结体及其制备方法	175
粒状低碱氧化铝的制造方法及其装置	183

β -氧化铝 (一)

[日本]

安井至*

1. 前言

所谓 β -氧化铝，系指 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，系化合物中之理论组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.77 \text{Al}_2\text{O}_3$ 者。从这个意义上讲，称做氧化铝 (Al_2O_3) 并不确切，实则应叫作铝酸盐的化合物。在氧化铝产品之中，自 α - Al_2O_3 ， γ - Al_2O_3 起，已经知道有许多种类的新相存在， β -氧化铝是Rankin等人于1915年发现的，并作为氧化铝的亚稳相之一撰文论述过〔1〕。我们认为，当时Rankin氏等或许根本未发现其中 Na_2O 必然存在的事实，亦或是有意对此忽略不计。后来，才证实了 Na_2O 是 β -氧化铝的构成成份：Bragg氏〔2〕于1931年，而后Beever与Ross氏于1937年对其结构进行了剖析〔3〕。因此， β -氧化铝这名称严格讲虽不确切，但正与 α 类似的化合物以 β '-氧化铝； β "-氧化铝， β "'-氧化铝等相对而命名的，实际上它已成为确定的叫法了。

1937年以后的大约30年间， β -氧化铝除被用作生产玻璃的耐火材料外，并未引起人们特别注意。六十年代，福特汽车公司的研究者在研究制造汽车用新型二次电池时，迫切地感到了新型 Na^+ 离子固体电解质的必要性。最初研究探索了使用玻璃的可能性，但未获圆满结果；还是通过寻求晶体新材料，才发现了使用 β -氧化铝的

* 东京大学生产技术研究所 副教授、工学博士

可能性，并于1965年公布了利用 β -氧化铝作固体电解质的Na-S电池〔4〕。

关于 β -氧化铝的此种新发现，给了固体化学以重大影响。固体电解质——离子导电率高的固体，当时只知道有两种导体： AgI 等具有银离子传导平均构造的化合物和 ZrO_2 等有瓦格纳缺陷的氧离子导体。而 β -氧化铝则区别于上述两种形态的第三种离子导体，从而便产生了所谓超离子导体（Super Ionic Conductors）这名称。

此后世界各地纷纷进行关于 β -氧化铝的研究工作，在日本东芝——汤浅电池公司亦作过装有Na/S电池的电动车的试验性运转〔5〕。目前，有关 β -氧化铝的研究虽不像前一时期的那样过热，但每年发表的论文仍远远超过一百篇，足见在其化学物理方面的研究上，确有切实的进展。

2、 β -氧化铝及其类似化合物的组成

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 组成状态图示于图1〔6〕。已经知道 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 内存在有 $n=5\sim7$ 的 β'' 一相，与 $n=9\sim11$ 的 β 一相等两种化合物。 β'' 一相系山口氏于1951年所发现，1968年山口与铃木两氏已明确地得出了其结构〔7〕。 β'' 一相在1580°C以上便因不稳定而分解。

含 MgO 的 $\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系内，在与 β -氧化铝组成相近的部份存在着 β''' 、 β'''' 一相。Weber将它表示为图2所示的相图〔8〕。至于 β' 一相的存在，虽经山口氏发表过论文，然而其它的研究者对其存在尚未承认。结果，现阶段我们

所知道的只有四个相： β^- ， β^+ ， β^0 ， β^{111} 。

3、 β -氧化铝的结构

β -氧化铝属于六方晶系，其详细结构的分析正在由Peters进行(9)。其结论与透视图如图3所示。 Na^+ 离子只存在于垂直于C轴的某一平面的某一平面上(呈镜面对称)。此平面便谓之传导面

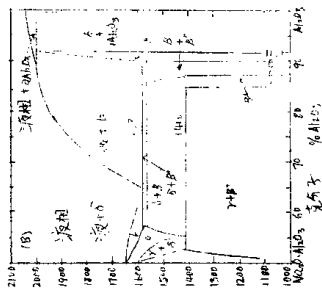
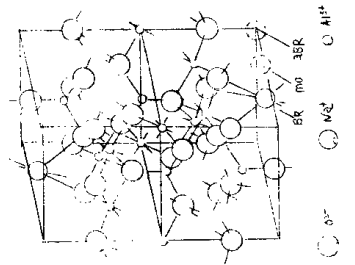


图3 β -氧化铝的构造

β^- ： β -氧化铝

β^+ ： β^+ -氧化铝

β^0 ： β^0 -氧化铝

β^{111} ： β^{111} -氧化铝

图 1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 状态图



图 2 $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
三元系的 β'' , β''' , β'''' , β'''''' -
氧化铝组成

(Conduction Plane)。传导面相互之间被四层 O^{2-} 离子构成的氧离子层，亦即与尖晶石系统的尖晶石 (MgAl_2O_4) 有类似构造的离子层所隔开， Na^+ 离子不能穿过这尖晶石层，故传导过程被限制在传导面之内。这样一来， β -氧化铝就具有层状结构，其传导呈明显的各向异性。

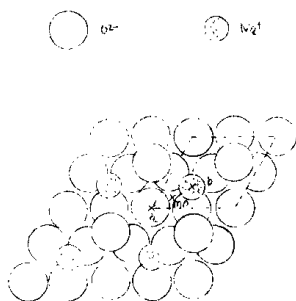


图4 β -氧化铝传导面的结构。可看到 Na^+ 离子有足够的通过空间

Xa: Beavers — Ross 断面

Xb: Beavers — Ross 断面

Xmo: 中间氧区

Na^+ 离子能在以上三种区域处存在，点划以示单位格子

传导面上的原子配列示于图4。 Na^+ 离子能在Beavers-Ross区(以下简称为BR——图中标为Xb);反Beavers-Ross区(a-BR图中标为Xa);中间氧区(mo;图中标为mo)等三个部位存在。实际的 β -氧化铝中的氧化钠含量,比分子式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 所组成还多20~30%。需要抵销多余部份 Na^+ 离子的正电荷,故必须减少部份 Al^{3+} 离子而建立空位,或者让多余量的氧离子进入空隙。但根据Rorh的观点,则是

如图 5 所示的那样，是作为两者的复合缺陷而存在的〔10〕。即如图 6 所示， O_2 存在于传导面内的 mO 处，因此， Na^+ 离子仍旧被

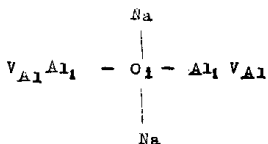
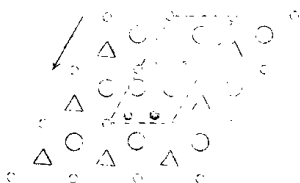


图 5 氧化铝中的缺陷构造〔10〕

中和多余 Na^+ 离子电子空位的氧离子 O_2^{2-} 和同时产生的 Al^{3+} 缺陷。



○ : O_2^{2-}

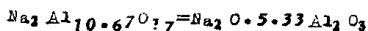
△ : Na^+ (在 BR 区)

● : Na^+ (在 mO 区)

图 6 含过量 Na^+ 的 β -氧化铝传导面上的原子排列〔10〕

挤到其它 mO 位置。因此在低温下约有 $3/4$ 的 BR 区被钠离子所占满，剩余的钠离子存在于 mO 区。而且，在 aBR 区也会有钠离子，这相当于在其扩散与传导时 Na^+ 离子中途经过反 BR 区。

与 β -氧化铝相同， β'' -氧化铝也有与尖晶石系作基础的构造，其所不同者，在于 β -氧化铝传导面呈镜面对称，尖晶石类组织间相互重叠；而 β'' -氧化铝则不然，其传导面并非是镜面，与其说是平面，倒不如说是波纹面。而且， β -氧化铝是属于不同区的 BR 和反 BR 区，则在 β'' -氧化铝则成为等价点。 β'' -氧化铝的理想组成与尖晶石系统 T 相反，是含有被称之为 Na_2^{2+} 的化合物，因为尖晶石系统的组成与电荷可表示为 $(Al_2/110, 17)^{-1}$ ，在无添加剂的试料来看，由于其中部份 Al^{3+} 脱离而成空位，从而满足了电的中性条件。即成了



的形式。实际的 β'' -氧化铝含钠量较上述组成还要少，则成为在 Na 区有空位状态。

再者，为防止 β'' -氧化铝在高温下分解，加入 MgO 、 Li_2O 等作稳定剂。由于 Li^+ 是碱离子，在传导面中存在似乎是无妨的。但是，实际上 Mg^{2+} 、 Li^+ 离子都进入尖晶石系构造中 Al^{3+} 离子的位置。关于这点，如果考虑到 $MgO \cdot Al_2O_3$ 、 $Li_2O \cdot 3Al_2O_3$ 都是尖晶石型结构，这也可以说是理所当然的。

实际的 β'' -氧化铝自然有种种组成，例如， $Na_{1.67} MgO \cdot 67 Al_{10.33} O_{17}$ 这种组成，则在平均占全部 $2/3$ 的单位晶格内含有两个 Na^+ 离子， $1/3$ 单位晶格含一个 Na^+ 离子。 Mg^{2+} 离子与尖晶石一样，有 4 个位置的 Al^{3+} 离子位置。

β''' -、 β'''' -氧化铝的结构分别与 β -、 β'' -氧化铝相近似，

但是，其隔开传导面的尖晶石层是由六层氧化铝组成〔11〕。再者， Mg^{2+} 在这些相中是不可缺少的。作为实际使用的材料而言， Na^+ 离子含量越少，离子传导度越低，其实际意义不大。

4. β -氧化铝的离子传导

4.1 单晶的离子传导

玻璃工业炉中，用 β -氧化铝作电铸耐火材料。破碎此种筑炉材料，很容易得到几毫米颗粒的单晶。虽有一些获得 β -氧化铝单晶的报告，但有关单晶的物理特性数据还甚少。〔12〕。

β -氧化铝单晶离子导电率随温度变化的关系如图7所示。传导的活化能低到只有 0.17 eV ($3.7\sim 3.8$ 千卡/克分子)〔13〕。据推测， Na^+ 离子从 β -氧化铝结构中的BR区向其相邻的BR界

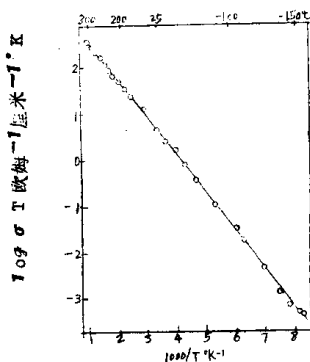


图7 单晶 β -氧化铝导电率随温度的变化

因此认为，所产生的位能正 $0.5 \sim 0.7 \text{ eV}$ 之间，比实测的活化能值高得多。如前所述， β -氧化铝中含 Na_2O 量比 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 结合量还多 20~30%。将这多余的 Na^+ 离子估计在内，曾提出了一些说明实测活化能之所以特别低的模式：一种模式认为是某一部份 Na^+ 离子群聚，构成一种“范围”，而移动 [14]；另一种模式则假设为单纯电位能，将多余的 Na^+ 离子按位能配置，等等，(图 8) [15]。

β -氧化铝类化合物在含有除 Na^+ 离子而外的一价或二价阳离子溶融剂，例如硝酸盐中处理，便会很容易地进行离子交换，从而得到含有那些离子的 β -氧化铝 [16]。这类离子有 Li^+ 、 K^+ 、

Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、 H_3O^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} ……等。当作为稳定剂加入时，含有进入尖晶石结构的 Li^+ 离子，则这些离子全部进入传导圈内。例如，在用溶融硝酸盐处理时，其液相组成与 β -氧化铝组成的关系如图 9 [16] 所示。

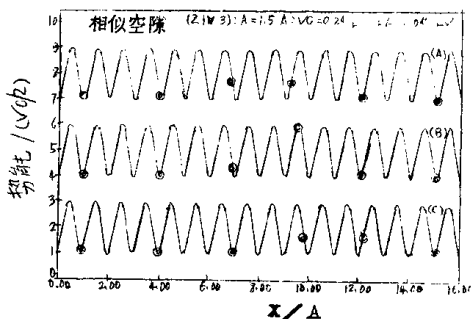


图 8 β -氧化铝的传导模型

由于有能量的量子存在，即使处在最低的能量状态（A），也并不等于所有 Na^+ 离子都处于基底状态。从而，它与活化状态（B）的能量差比每个位能峰值还要小

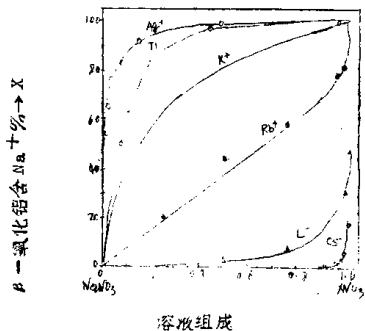


图9 β -氧化铝的离子交换特性 [16]

熔融盐中的一价阳离子组成和与此平衡的 β -氧化铝的组成。表示 Ag^+ 、 Tl^+ 、 K^+ 离子极易进入 β -氧化铝

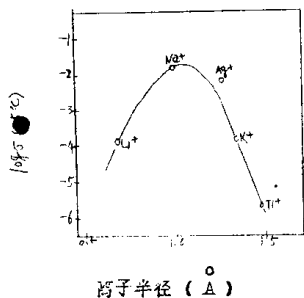


图 10 含有一价阳离子的 β -氧化铝导电率与其离子半径的关系。由图可见，以半径为 1 \AA 的离子最为适宜，过大或过小其导电率都下降。

为了比较含 Li^+ 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ti^+ β -氧化铝导电率与离子半径的关系，绘制了图 10 的曲线。由图可见： Na^+ 或 Ag^+ 附近导电率最大。倘若仅就离子半径考虑，像 Li^+ 这类小离子似乎应当比较容易通过传导面内的通道。实则不然，当施以高压，压缩传导面使通道变小，则 Li^+ β -氧化铝离子的导电率上升（图 11），这说明确实存在着小像通道大小的离子 [18]。

还研究了两种碱性离子的 β -氧化铝导电率。得到的结果是，在含有 Na^+ 、 K^+ 的 β -氧化铝中，可通过玻璃看到的混合碱金属的效果，即混合型 β -氧化铝的导电率，比按其两端组成的 β -氧化铝

离子导电率的比例分配所能得到的预测值还低〔19〕

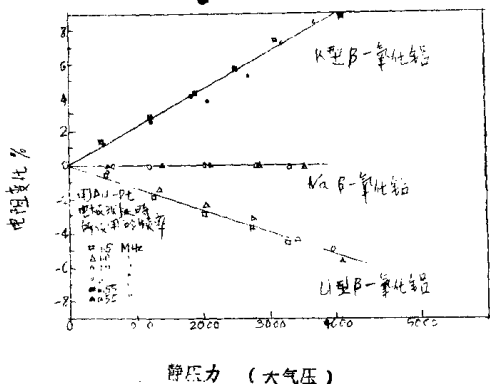


图1-10 Na、K型β-氧化铝离子导电率与压力变化的关系〔19〕

可见，在高压下L型β-氧化铝的导电率变好

此种现象很可能是由于混合β-氧化铝中Na⁺或K⁺离子的活度系数因组成而变化的缘故。活度系数可根据离子交换特性，用Gibbs-Duhem式求出；图1-2描述的便是β-氧化铝和用Ga置换Al的β-氧化铝类似化合物中的活度变化情况〔20〕。以前虽无关于β-氧化铝的数据，然而最近已弄清楚了它与β-一类

化合物是相同的〔21〕。

4.2 多晶体的离子传导

多晶体 β -氧化铝的离子传导比单晶体低得多。其主要理由有二：其一， β -氧化铝中的离子传导是同向异性的。多晶体中未必所有晶粒的传导面都与电场方向相一致，所以，有几成的粒子不参与传导。另外一个原因则是，晶界面上的离子传导比其内部离子要低得多。图13是 β -氧化铝多晶体中的离子传导模式图。倘只看一个 Na^+ 离子，则它必须经过晶粒内—晶界—晶粒内—晶界……的曲折传导途径。简化此过程，便可用图14来表示 β -氧化铝多晶体的离子传导等价回路。要解释实测数据，在等价回路之外自然有必要考虑电极的效果。由于图14中 $Cg \times rg$ （粒内阻抗时为常数）比 $Cb \times rb$ 还小几位数，测定复阻抗，即可分为晶粒内阻抗和晶界阻抗。

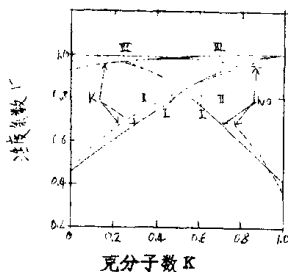


图12 β -氧化铝(II)和 β -氧化铝型镍化合物(I)、 β' -氧化铝型镍化合物(III)中的 Na^+ 、 K^+ 离子活度系数〔20〕
图中表示在 β -氧化铝型结构中 Na^+ 、 K^+ 离子的活度系数随组成而变化，而在 β' -氧化铝型结构中则变化甚微

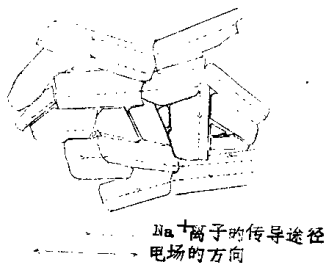


图73 β -氧化铝多晶体中的离子传导模式图。可看出，有的晶粒不参与传导，而且， Na^+ 离子要通过粒内——晶界——晶粒内——晶界……的路径

←—— 晶粒内阻抗 →—— 晶界阻抗 →——

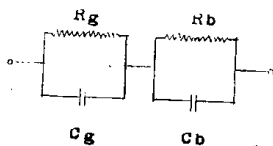


图74 β -氧化铝离子传导的等价回路