活性氧化铝的衍射线宽化和结构缺陷

陈济舟* 王俊桥

李 汉

(天津理工学院材料研究中心, 天津 300191) (天津商学院物化教研室)

关键词: 活性氧化铝结构 衍射线宽化

从不同的氧化铝水合物加热脱水制备的 γ 和 η 型氧化铝,广泛用作催化剂和催化剂载体。它们具有不同的物化性质,其微观结构已进行了很多研究。 γ -和 η - Al_2O_3 的 x 射线衍射有两个特征:一是其整个衍射图非常类似于尖晶石类结构的衍射图;二是各衍射线具不同的宽化特征:即所有衍射线可分成宽散线和较尖锐线两大组。根据前者, γ -和 η - Al_2O_3 被认为是具有畸变尖晶石结构,由于 η - Al_2O_3 的(400)和(440)单线在 γ - Al_2O_3 中变为双线,因而二者结构上的差异仅在于 γ - Al_2O_3 的正方特征稍强一些^[1]。关于 x 射线衍射宽化现象,Robert等人^[2]曾经作过系统的总结和讨论,但其解释仍有很多疑点并似乎难以自圆其说。本文对这种非均匀的衍射宽化现象提出了一种新的解释,并尝试用这种宽化特征来揭示脱水过程离子的迁移重排引起的微观结构缺陷。

1 实验部分

1.1 试样:

将经过 x 射线衍射和差热分析鉴别为纯水软铝石(Boehmite, α - AlOOH)和纯 β_1 三水铝石(Bayerite, β_1 - $\text{Al}(\text{OH})_3$)的原料,在 500°C 空气气氛中焙烧4小时,即得 γ -和 η - Al_2O_3 。

图1 γ - Al_2O_3 的X射线衍射图
Fig.1 X-ray diffraction of γ - Al_2O_3

图2 η - Al_2O_3 的X射线衍射图
Fig.2 X-ray diffraction of η - Al_2O_3

1.2 X射线衍射测量:

在日本理学3015X射线衍射仪上进行X射线衍射测量。Cu靶,石墨弯晶单色器。40kV, 35mA, $DS = SS = 1^\circ$, $RS = 0.15\text{mm}$, 扫描速度 $0.25^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ($RC = 1$ 秒)。测量的 γ -和 η - Al_2O_3 的 x 射线衍射图,如图1,2所示。与文献报导^[2]一致。用对称分峰法所得各衍射线的半峰高宽度,列在表1中。

表1 γ -和 η - Al_2O_3 衍射线半高宽和结构因子

Table 1 Half-maximum breadths and structure factors of γ - and η - Al_2O_3

(hkl)	Half-maximum breadths($^\circ$)		structure factors
	γ - Al_2O_3	η - Al_2O_3	
111	3.6	2.0	$(-1/\sqrt{2})F_A + F_E$
220	4.4	4.0	$-F_A$
311	3.5	1.5	$(-1/\sqrt{2})F_A + 5/6 F_B$
222	0.7	1.1	$-2F_B + 4F_O$
400	1.2	1.3	$-F_A + \frac{5}{3}F_B + 4F_O$
511,333	4.0	3.6	$(1/\sqrt{2})F_A + 5/6 F_B$
440	1.1	1.5	$F_A + \frac{5}{3}F_B + 4F_O$
533	4.0	3.4	$(-1/\sqrt{2})F_A - \frac{5}{6}F_B$
800	1.1	2.0	$F_A + \frac{5}{3}F_B + 4F_O$

2 分析讨论

2.1 从表1不难看出, γ - Al_2O_3 的衍射线可分为两组:一组是宽散线组,它包括衍射指标为(111),(220),(311),(511)和(533)的衍射;较尖锐线组包括衍射指标为(222),(400),(440)和(800)衍射。根据在B位(氧离子八面体空隙)带 $2\frac{2}{3}$ 个空位的缺陷尖晶石结构计算的结构因子也列在表1中。

其中 F_A, F_B 分别表示在A

位(氧四面体空隙)和B位 Al^{+3} 离子的散射因子, F_O 表示 O^{-2} 离子的散射因子。比较衍射线宽度和结构因子显而易见,衍射线宽度依赖结构因子:凡是较尖锐的衍射线的结构因子都包含氧的散射项 F_O ;而宽散线的结构因子都不包含氧的散射项 F_O 。这就意味着,在 γ - Al_2O_3 中, O^{-2} 离子较规整地配置在它的晶格中的平衡位置;而 Al^{+3} 离子则偏离它在晶格中的平衡位置。这就暗示:在 α - $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma$ - Al_2O_3 的相变过程中,主要是Al离子进行迁移重排,而氧离子的重排是很小的。这可能是因为在 α - AlOOH 中,虽然从整体上讲氧原子不是密堆积,但层内是立方密堆积排列,因此在转变为 γ - Al_2O_3 时,层间水驱逐出去后的层间堆积很少需要氧原子重排。此外还可注意到:只含 F_A 的衍射,如(220),最宽散,而不含 F_A 的衍射,如(222),最尖锐。这可能反映了A位中的 Al^{+3} 的分布是造成衍射线宽度变化的主要因素之一。这个问题还有待深入探讨。

2.2 比较图1、图2和表1中 γ -和 η - Al_2O_3 的衍射线宽度可见,虽然 η - Al_2O_3 也有 γ - Al_2O_3 的上述宽化特征,但它的尖锐线不如 γ - Al_2O_3 的尖锐,宽散线不如 γ - Al_2O_3 的宽散。这就表明, η - Al_2O_3 中氧离子堆积不如 γ - Al_2O_3 的规整,而铝离子在晶格中的分布较 γ - Al_2O_3 规则些。这说明从Bayerite转变成立方密堆积的 η - Al_2O_3 尖晶石结构,氧原子需要比从Boehmite转变为 γ - Al_2O_3 更多的重排。因此, γ -和 η - Al_2O_3 结构的差异不能简单地认为是同一氧离子密堆积结构中铝离子的不同分布。它们可能是离子的迁移重排还没达到能量上最稳定位置的不同亚稳状态。利用本方法研究不同制备条件氧化铝衍射线宽化和物化性质的关系,可进一步揭示结构缺陷对活性的影响。

参 考 文 献

- 1 Maciver D S, et al. *J.Catalysis*, 1963, 2: 485
- 2 Robert A. *Am.Chem.Soc., Div.Petrol.Chem.Preprints Symposium*, 1956, 1(2): 43

BROADENING OF X-RAY DIFFRACTION LINES AND STRUCTURE IMPERFECTION OF ACTIVATED ALUMINAS

Chen Jizhou* Wang Junqiao Li Han

(Materials Research Centre, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

ABSTRACT

The relation between the broadening of X-ray diffraction peaks and their structure factor, for γ - and η -Aluminas, was studied. Comparison showed that the structure factor of the broad peaks result primarily from the Aluminium atoms. Thus, The structure imperfection of γ - and η -Aluminas is interpreted in terms of incomplete rearrangement of Aluminium atoms.

Keywords: Structure of activated aluminas, Broadening of diffraction lines

国际纯粹与应用化学联合会第34届学术大会 征文通知（中方，第一轮）

会议将于1993年8月15日至20日在北京召开，欢迎将论文报告提交大会交流。

会议按八个领域，分组进行交流。（1）生命科学与有机化学；（2）环境化学与分析化学；（3）新材料的化学与无机化学；（4）新型高分子材料与高分子科学；（5）石油化学、化石燃料化学、催化；（6）物理化学；（7）化学信息与计算机在化学中的应用；（8）现代化学的普及与教育。

征稿要求：（1）来稿内容宜符合上述八个领域，只接受原始研究论文（已公开发表的论文不属征文范畴）；（2）稿件须有作者所在单位推荐信并应对论文有无保密要求及作者署名次序有明确意见；（3）来稿应包括详细英文摘要（一页）和中文全文一份，英文摘要的撰写方法详见“英文摘要要求”（可向大会秘书处函索），英文力求规范、通顺，无语法和拼写错误；（4）来稿请于1992年12月31日前寄至大会秘书处（以邮戳为凭），逾期不再受