

不同晶型氢氧化铝的反应活性与微观键力分析

吴争平, 陈启元, 尹周澜, 李 洁

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 根据实验晶格参数构建 3 种不同类型氢氧化铝——三水铝石、拜耳石及诺耳石的晶体结构模型, 基于密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)方法, 用 CASTEP 程序分别对各研究体系进行几何优化, 计算各体系的总能量、电子结构、原子布居和键布居数。计算结果表明: 在原子类型和数目相同的条件下, 三水铝石总能量最低, 即最稳定; GGA-PW91 基组的能量效应最高, 在相同计算精度下, 计算结果更收敛; GGA-PW91 及 LDA-CA-PZ 基组水平的能带结构和态密度的计算结果表明, 3 种氢氧化铝晶体能隙的最低值差别不明显, 但三水铝石能隙的最高值比其他 2 种的低, 从侧面反映了三水铝石的反应活性可能稍高; 布居分析结果表明, 三水铝石的 H—O 键和 Al—O 键的布居数最小, 说明三水铝石较拜耳石和诺耳石 H—O 键和 Al—O 键的结合力最小, 理论上三水铝石更有利于煅烧成氧化铝。

关键词: 氢氧化铝; 密度泛函理论; 电子结构; 布居分析

中图分类号: O 645

文献标识码: A

Reactive ability and bond strength analysis on $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals with three different crystallines

WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, LI Jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Crystal structure models of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals with three kinds of crystallines, which are gibbsite, bayerite and nordstradite, were built respectively according to the corresponding experimental crystal lattice. Geometry optimizations were implemented by CASTEP program module using general gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) methods respectively based on density functional theory (DFT). The total energy, electronic structure, atomic and bond populations were also calculated. The calculation results of total energy indicate that gibbsite is more steady than the other two according to energy, and the effect of basis set of GGA-PW91 is the highest. Energy bond structure and density of states calculated at GGA-PW91 and LDA-CA-PZ levels show that the difference of energy gap $\Delta E (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ at the first group of BZ is not obvious, and that the highest value of ΔE of gibbsite is more lower than that of the other two $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals. Gibbsite may be more active than the other two crystals. The bond populations value of H—O and Al—O bonds of gibbsite is the smallest in three different $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals. This is to say that the combination force of H—O and Al—O bonds of gibbsite is the smallest and gibbsite may be more easier to be calcined into alumina theoretically.

Key words: $\text{Al}(\text{OH})_3$; DFT; electronic structure; population analysis

铝酸钠溶液晶种分解是生产氧化铝的关键工序, 其分解产物氢氧化铝的质量直接影响氧化铝产品的粒

度和强度。国内外对从过饱和铝酸钠溶液中析出氢氧化铝的过程进行了大量研究, 但对有关晶体强度研究

报道的不多,并且这些研究偏重于工艺条件对强度的影响,未能从本质上寻找影响氧化铝强度的主要因素,很难为砂状氧化铝生产提供理论指导^[1-4]。

本研究组通过研究铝酸钠溶液分解机理发现,六配位铝酸根是过饱和铝酸钠溶液析出氢氧化铝的生长基元,氢氧化铝晶体的成核、附聚和长大是生长基元叠合的直接结果,要获得高强度的氧化铝,必须控制氢氧化铝的叠合方式。对氢氧化铝和相应氧化铝结构的前期研究发现,两者晶体结构相似,不同之处在于氧化铝晶体表面出现少量裂纹。研究表明,氧化铝强度主要与铝酸钠溶液分解过程中氢氧化铝晶体的强度有关^[5-10]。在此,本文作者将对氢氧化铝晶体叠合和氢氧化铝、氧化铝强度关系进行研究,以期寻找铝酸钠溶液分解过程中影响氢氧化铝强度的因素,通过控制氢氧化铝晶体的叠合方式,实现高强度氢氧化铝和氧化铝的生产。

目前,国内外采用量子化学计算方法对铝酸钠溶液结构及分解机理进行了研究^[11-17],而关于不同晶型氢氧化铝晶体生长微观机制及微观结合强度等方面理论研究,本课题组进行了相关的理论研究工作^[18-23]。

基于氧化铝生产中对产品强度的实际需要,拟在前述工作基础上,借助计算机模拟技术和实验相结合的方法,进行针对氧化铝产品强度问题的理论研究,以期建立氢氧化铝晶体及有利生长基元叠合与氧化铝强度的构效关系。其研究过程为:以铝酸钠溶液晶种分解产物直接相关的三水铝石(Gibbsite)及可能产物拜耳石(Bayerite)和诺耳石为研究对象,基于 DFT 原理,用 CASTEP 程序进行理论计算,通过对计算的总能量、电子结构、能隙和布居数等,探讨各研究体系的稳定性、反应活性、原子间结合力及键合强度的特点和差别,从而针对实际生产中铝酸钠溶液可能溶出

产物的性质及煅烧性能从微观进行研究。

1 计算模型与方法

不同晶型的氢氧化铝晶体分别属于单斜晶系和三斜晶系,而用于生产氧化铝的氢氧化铝晶体一般为单斜晶系,即所谓三水铝石和拜耳石。拜耳石一般只出现在氢氧化铝溶出的中间步骤中,通常被认为是中间产物,溶出的最终产物是三水铝石^[1]。诺耳石在溶出过程中是不会出现的,只有在铝盐用氨中和析出沉淀、经长时间老化后,方可见到^[1]。

选取三水铝石、拜耳石和诺耳石为研究对象,根据实验晶格参数构建计算模型(见图 1)。三水铝石和拜耳石均为单斜晶系,分属 P2₁/N 和 P2₁ 点群,实验晶格参数分别为: $a=0.865\ 52\ \text{nm}$, $b=0.507\ 22\ \text{nm}$, $c=0.971\ 61\ \text{nm}$, $\beta=94.607^\circ$; $a=0.506\ 20\ \text{nm}$, $b=0.867\ 10\ \text{nm}$, $c=0.471\ 30\ \text{nm}$, $\beta=90.27^\circ$ 。诺耳石属三斜晶系, P-1 点群,实验晶格参数为: $a=0.508\ 20\ \text{nm}$, $b=0.512\ 70\ \text{nm}$, $c=0.498\ 00\ \text{nm}$, $\alpha=93.67^\circ$, $\beta=118.92^\circ$, $\gamma=70.27^\circ$ 。

基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)进行计算,采用 CASTEP 程序,分别用广义梯度近似(General gradient approximation, GGA)和局域密度近似(Local density approximation, LDA)方法对体系进行几何优化,计算氢氧化铝晶体(三水铝石,拜耳石,诺耳石)(gibbsite and bayerite, nordstradite)的电子结构和键布居数。广义梯度近似(General gradient approximation, GGA)分别采用 PBE(Perdew Burke Ernzerhof functional)和 PW91(Perdew Wang 1991)函数进行交换相关修正^[13-48]。计算采用超软赝势(Ultrasoft pseudopotentials, USP)处理电子-离子相互

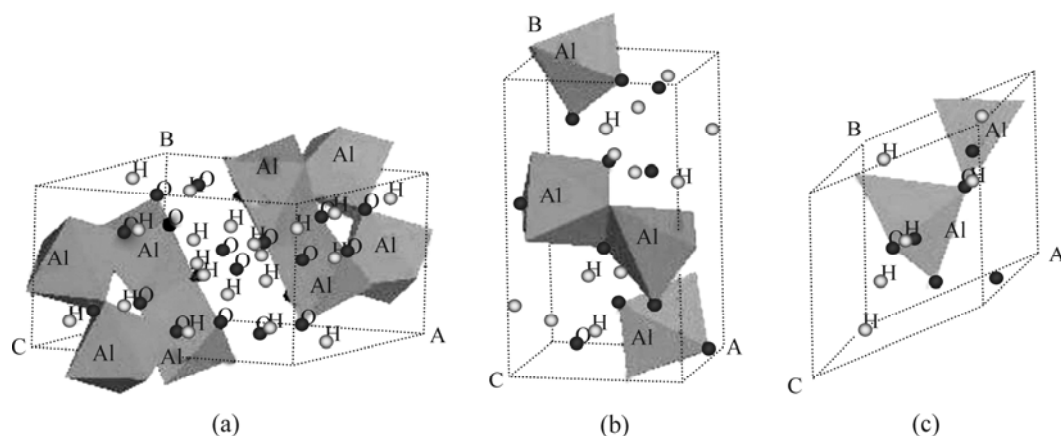


图 1 氢氧化铝晶体的计算模型

Fig.1 Calculation models of three kinds of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals: (a) Gibbsite; (b) Bayerite; (c) Nordstradite

作用, 结构优化时电子最小化方案为 Pulay 密度混合方案。波函数通过 BFGS 方法进行优化, 优化收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/原子, 平面波截止能量 E_{cut} 取为 340.00 eV。计算工作中南大学 C2 工作站完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体的 X 射线衍射模拟

用 Reflex 程序模块进行晶体粉末衍射模拟。图 2 所示分别为三水铝石、拜耳石和诺耳石的标准及其 X 射线衍射图。由图 2 可见, 三水铝石在 2θ 为 18.2° , 20.3° , 20.5° , 26.5° , 26.9° , 28.0° , 28.7° , 36.4° , 36.6° , 37.7° , 38.3° , 39.3° , 40.1° , 41.1° , 41.7° , 43.4° 和 44.7° 时, 拜耳石在 2θ 为 20.4° , 27.8° , 33.2° , 35.4° , 35.7° , 36.4° , 36.9° , 38.1° , 41.2° 和 43.6° 时, 计算结果均与标准谱相吻合。诺耳石的计算模拟结果也与实验标准谱较接近。表明所构建的计算模型是合理的。

2.2 总能量及基组的能量效应

选用 GGA-PBE, GGA-PW91 及 LDA-CA-PZ 基组, 对三水铝石、拜耳石及诺耳石计算模型进行几何优化, 优化完成后所得总能量如图 3 所示。

由图 3 可见, 用广义梯度近似(GGA)和局域密度近似(LDA)方法进行计算, 三水铝石的总能量比其余 2 种的低; 用广义梯度近似(GGA)方法, 无论采用 PBE 还是 PW91 函数进行交换相关修正, 计算的总能量均呈现 $E_{\text{三水铝石}} < E_{\text{诺耳石}} < E_{\text{拜耳石}}$ 的规律, 而用局域密度近似(LDA)方法时, 诺耳石的总能量最高。计算结果表明, 三水铝石能量最低, 可认为其具有热力学意义上的稳定性。由此可从能量角度解释铝酸钠溶液结晶产物以三水铝石为主, 而拜耳石多为结晶过程中可能的中间产物的原因。

图 4 所示为总能量计算的基组效应。由图 4 可见, 在 3 种不同基组下计算三水铝石、拜耳石和诺耳石, 选用广义梯度近似(GGA)方法, 用 PW91 函数进行交换相关修正, 在相同收敛精度下, 所得总能量最低, 即 GGA-PW91 基组的能量效应最高, 而局域密度近似(LDA)方法从能量角度而言并非理想方法。理论上讲, LDA 法是一个相对简单且简化的近似, 而 GGA 是泛指以增加与电荷密度梯度有关的量来对 LDA 的缺点加以改进。但并不表示 GGA 一定优于 LDA, GGA 有不同的交换相关修正函数可以选择, 其结果会有差异。采用 LDA 法能预测晶体材料结构(如晶格常数 a , b , c , α , β 和 γ)及能带结构, 其主要原因是: 虽然其

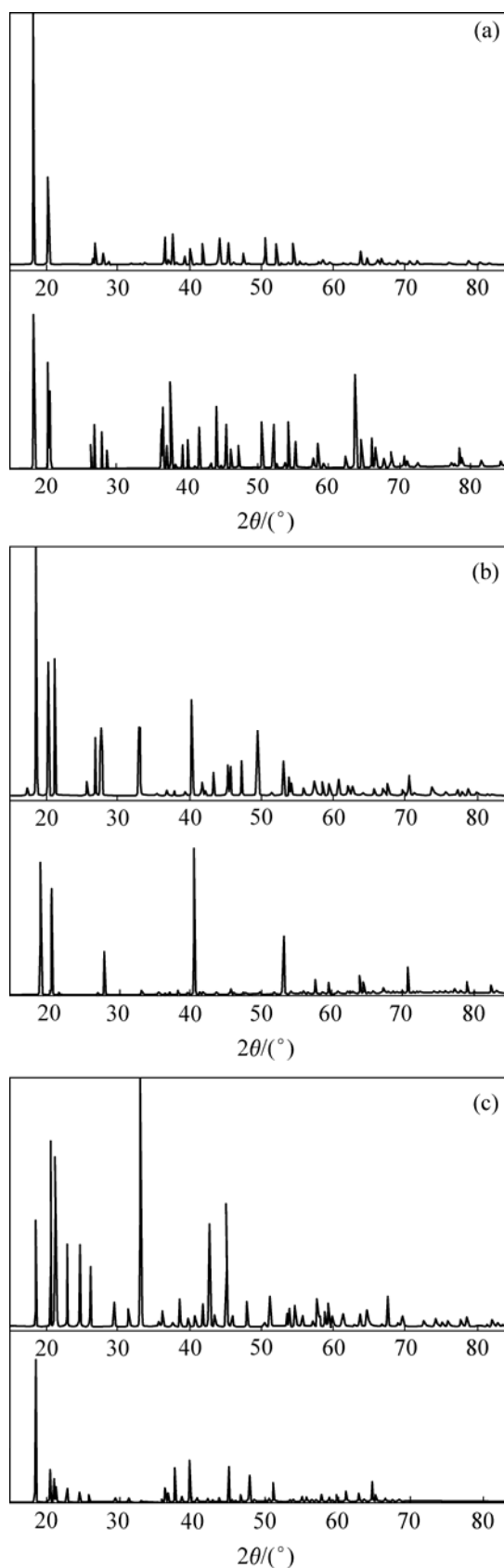


图 2 三水铝石、拜耳石和诺耳石的粉末衍射模拟图

Fig.2 Standard and simulation XRD charts of gibbsite(a), bayerite(b) and nordstradite(c)

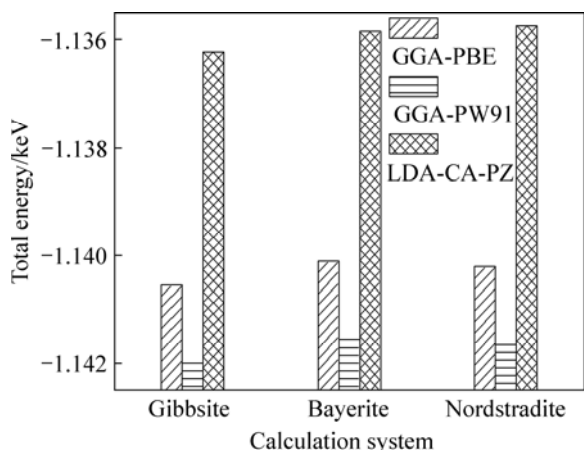


图 3 3 种不同基组下三水铝石、拜耳石及诺耳石总能量计算结果

Fig.3 Calculation results of total energy of gibbsite, bayerite and nordstradite on three kinds of basis sets (GGA-PBE, GGA-PW91 and LDA-CA-PZ)

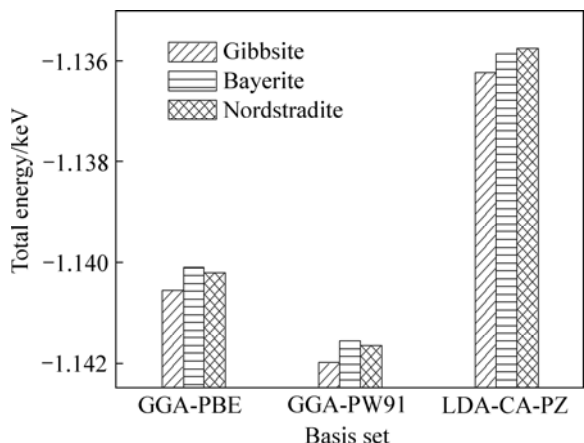


图 4 三水铝石、拜耳石及诺耳石总能量计算的基组效应

Fig.4 Effect of basis sets based on calculation results of total energy of gibbsite, bayerite and nordstradite

结构具有是很大的近似,但它仍满足某些交换相关能在原理上应具有准则。因此,基组的选择不能一概而论,应根据研究问题的不同选用更加合理的基组进行计算分析,其他基组的计算结果也可作为参考。因此,本工作在系列理论计算过程中,涉及体系能量和能带等相关问题时,分别以 GGA 和 LDA 方法为主要分析依据。

2.3 能带结构与态密度

在 GGA-PW91 及 LDA-CA-PZ 基组水平计算三水铝石、拜耳石及诺耳石的能带结构和态密度(见图 5~7)。由图 5~7 可见,3 种不同氢氧化铝均呈现 3 个

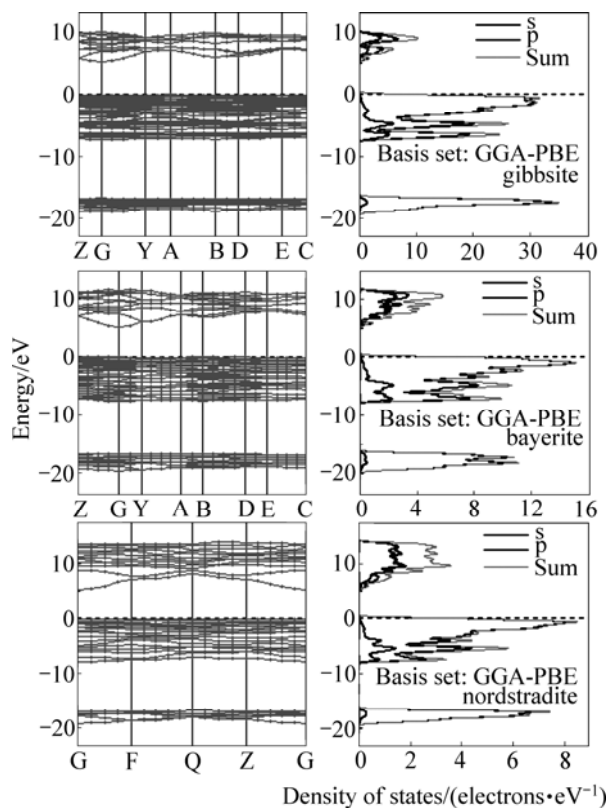


图 5 三水铝石的能带结构与态密度图

Fig.5 Bond energy structure and density of states of gibbsite

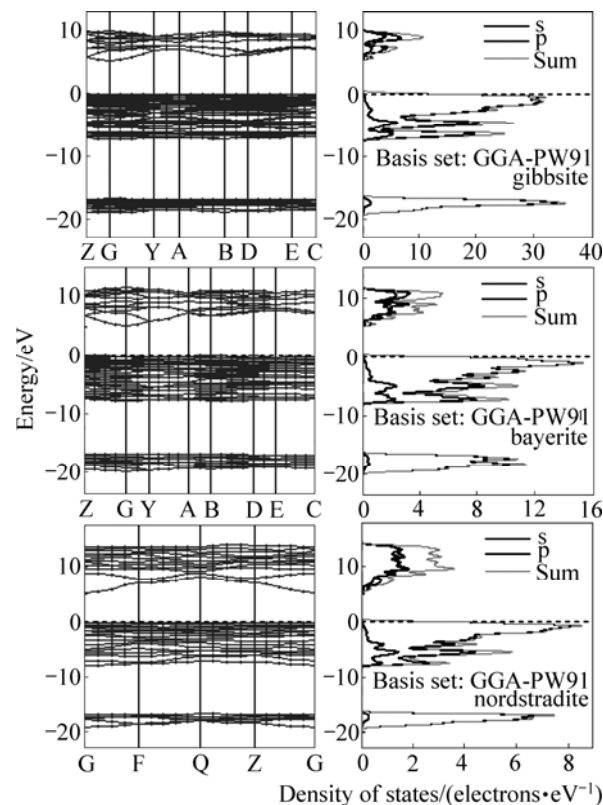


图 6 拜耳石的能带结构与态密度图

Fig.6 Bond energy structure and density of states of bayerite

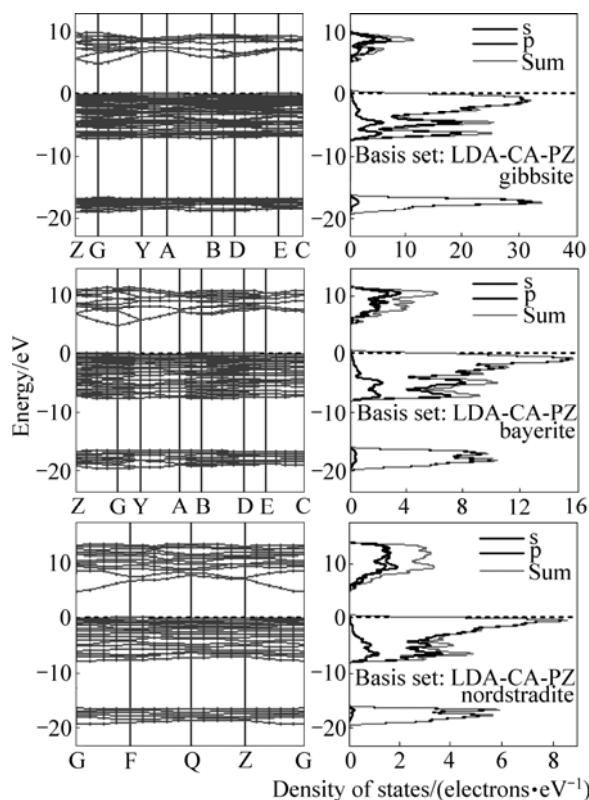


图 7 诺耳石的能带结构与态密度图

Fig.7 Bond energy structure and density of states of nordstradite

能量区间, 均为 sp 带, 但能带结构和 DOS 图差别明显。三水铝石、拜耳石及诺耳石的能带数分别 96, 48 和 24; 布里渊区 k -points 取样数分别为 15, 26 和 90; 第一布里渊区 k -points 数分别为 21, 23 和 19。图 8 所示为各体系第一布里渊区各 k -points 点的能隙。

由图 5~8 可见, 整体上 3 种氢氧化铝晶体能隙的最低值差别不明显, 但三水铝石能隙的最高值较其他 2 种的低。三水铝石、拜耳石的最低和最高带隙均分别位于 $G(0, 0, 0)$ 点和 $E(-1/2, 1/2, 1/2)$ 点, 二者的最低能隙值差别不大, 但三水铝石的最高能隙值较拜耳石的小, 在 GGA-PW91 和 LDA-CA-PZ 基组水平下分别小 0.786 54 eV 和 0.858 87 eV。诺耳石最低和最高能隙则分别位于 $G(0, 0, 0)$ 点和 $Q(0, 1/2, 1/2)$ 点。由此可推测三水铝石的反应活性可能比拜耳石和诺耳石的稍高。

2.4 布居分析

图 9 所示为不同基组水平下, 各研究体系中 H, O 和 Al 原子的总平均布居数及平均电荷的计算结果。可见, 整体上, 3 种氢氧化铝晶体中的 H, O 和 Al 原子的原子净电荷绝对值均分别小于各自的表征电荷

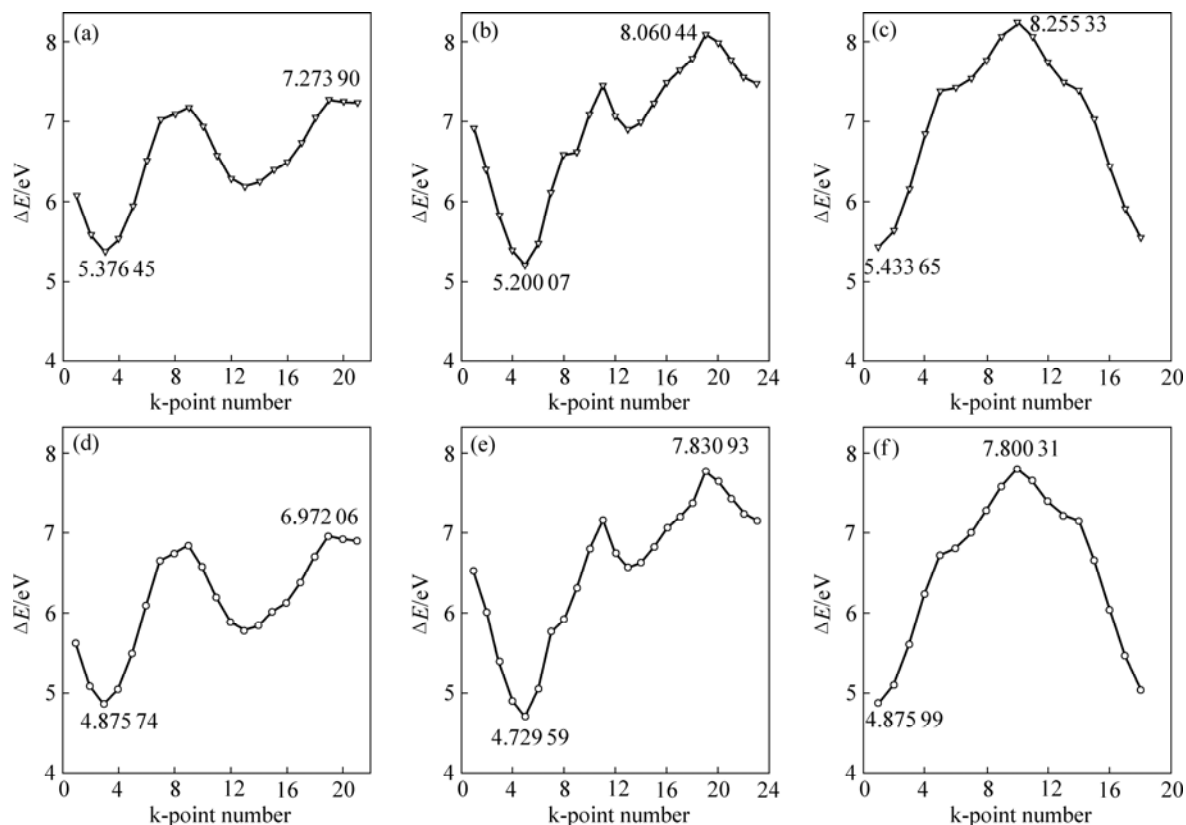
图 8 第一布里渊区各 k -Points 点的能隙

Fig.8 Energy gap (ωE) of bond energy difference between LUMO and HOMO at the first group of BZ: (a) GGA-PW91, gibbsite; (b) GGA-PW91, bayerite; (c) GGA-PW91, nordstradite; (d) LDA-CA-PZ, gibbsite; (e) LDA-CA-PZ, bayerite; (f) LDA-CA-PZ, nordstradite

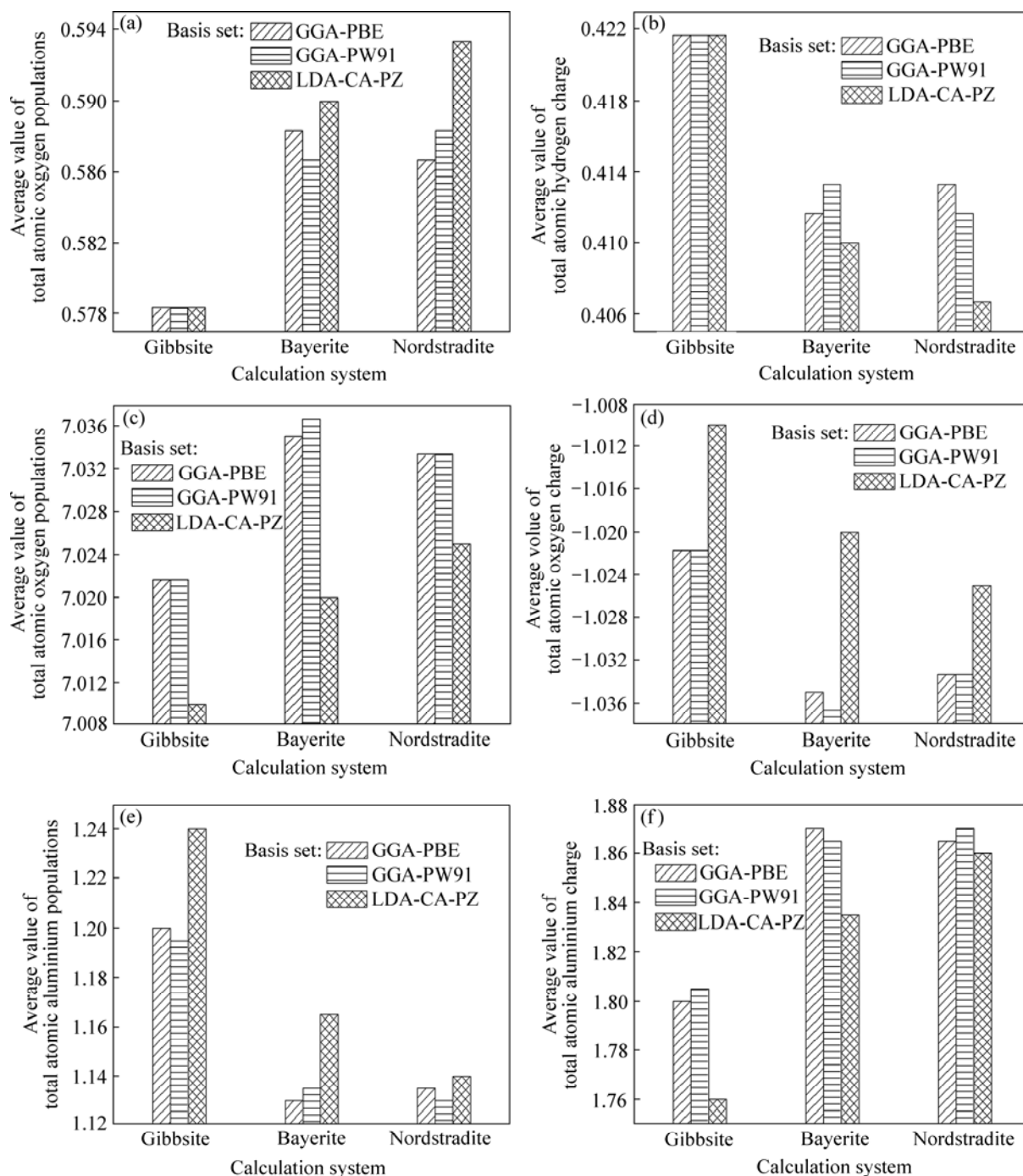


图9 各原子总平均布居数及平均电荷的计算结果

Fig.9 Calculation results of average values of total populations and charge of atomic H, O and Al

的绝对值(H 原子为+1, O 原子为-2, Al 原子为+3), 表明各体系原子间成键均具有一定的共价键成分; 三水铝石的O和H原子的总平均布居数比拜耳石及诺耳石的小, 而Al原子的总平均布居数则均比拜耳石及诺耳石的大, 计算的净电荷数呈现一致对应关系。由此可推测整体上三水铝石中O—H键可能更容易断裂。

图10所示为不同基组水平下, 各研究体系中H—O键、Al—O键的平均键布居数及平均键长。可见, 三水铝石的H—O键和Al—O键的布居数最小, 说明三水铝石的H—O键和Al—O键的结合力可能比拜耳石和诺耳石的小, 理论上可推测三水铝石应更易于煅烧成氧化铝。

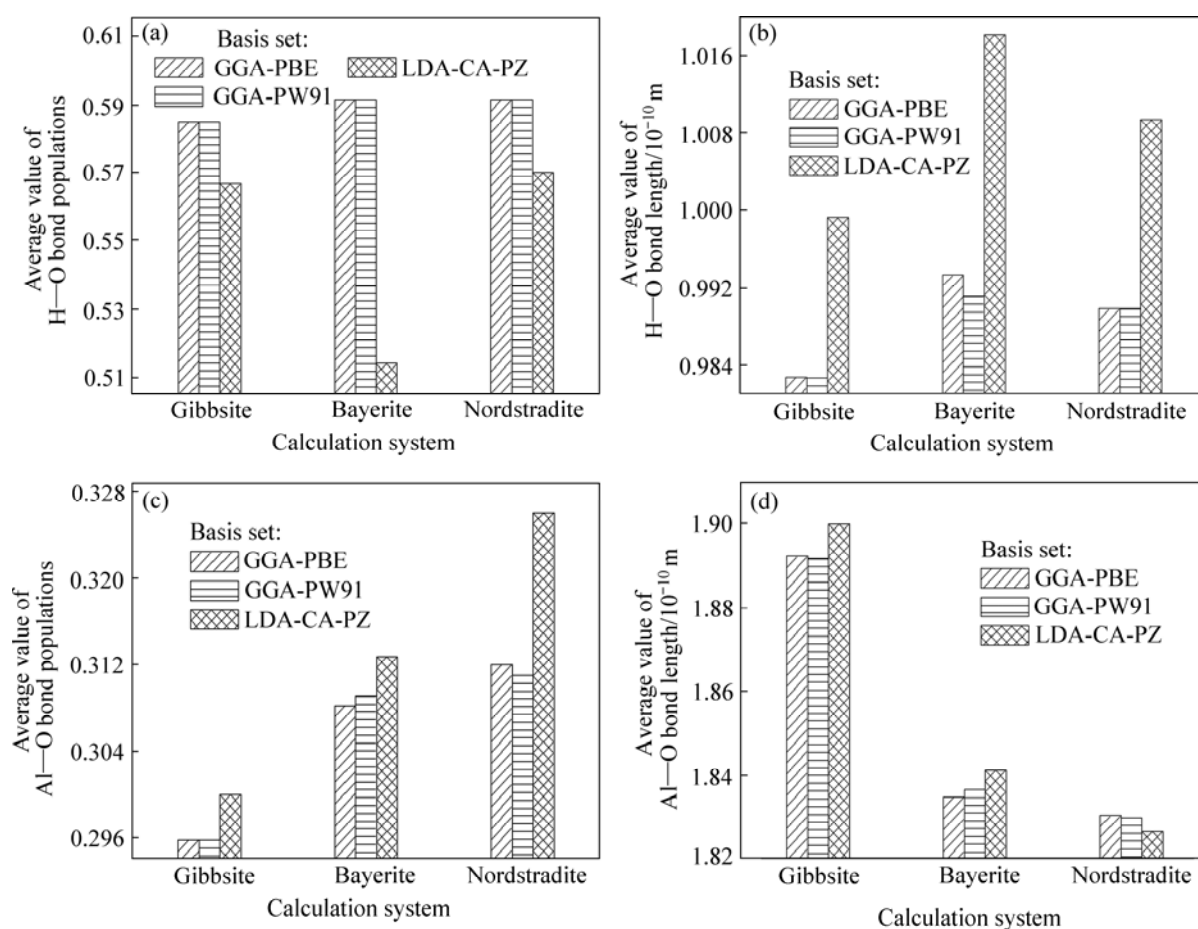


图 10 H—O 键、Al—O 键的平均键布居数及平均键长

Fig.10 Average values of bond populations and length of H—O and Al—O bonds

3 结论

1) 构建基于实验晶格参数的 3 种不同类型氢氧化铝的晶体结构模型, 进行理论 X 射线衍射模拟, 所得理论衍射参数与模拟结果较吻合。

2) 在原子类型和数目相同的条件下, 三水铝石 (gibbsite) 能量最低, 可认为其具有热力学意义上的稳定性; GGA-PW91 基组的能量效应最高, 在计算精度相同时, 其计算结果比其他基组的结果更加收敛。

3) 3 种氢氧化铝晶体能隙的最低值差别不明显, 但三水铝石能隙的最高值比其他 2 种的低, 这从侧面反映了三水铝石的反应活性可能稍高。

4) 三水铝石中 Al—O 键较稳定, 而 O—H 键可能更容易断裂; 三水铝石的 H—O 键和 Al—O 键的布居数最小, 说明其较拜耳石和诺耳石 H—O 键和 Al—O 键的结合力最小, 理论上三水铝石更易于煅烧成氧化铝。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
YANG Zhong-yu. Alumina production technology[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1992.
- [2] STAHLIN W. Alumina morphology and particle strength[J]. Light Metals, 1985(1): 423-432.
- [3] PONS M N. Particle morphology: From visualization to measurement[J]. Powder Technology, 1999, 103(1): 44-57.
- [4] SANG J V. Factors affecting the attrition strength of alumina products[J]. Light Metals, 1987(1): 121-127.
- [5] FRANCES C. Particle morphology of ground gibbsite in different grinding environments[J]. Mineral Processing, 2001, 6(1): 41-56.
- [6] BELAROU K. Morphological characterization of gibbsite and alumina[J]. Powder Technology, 2002, 127(2): 246-256.
- [7] Stephane. Mechanism and quantification of particle fragility by a new attrition index [J]. Attrition of Hydrargillite, 1993, 75(3):

- 49–57.
- [8] BARONI T C. Correlation between charge contrast imaging and the distribution of some trace level impurities in gibbsite[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2000(6): 49–58.
- [9] ROBERTS K J. Predicting particle morphology on the basis of the root molecular and crystal structure[J]. *Solid State and Materials Science*, 1996(1): 506–513.
- [10] SWEEGERS C. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 233(4): 567–582.
- [11] 李洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2002.
- LI Jie. Study on the structure characteristics and decomposition mechanism of supersaturated sodium aluminate solution[D]. Changsha: School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, 2001.
- [12] LI Jie, CHEN Qi-yuan. Investigation on the mode of the growth unit for alumina trihydrate crystals precipitation from supersaturated sodium aluminate solution[J]. *ICHM'98*, 1998: 240–242.
- [13] LI Jie, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Studies on the kinetics of unseeded nucleation of aluminum trihydroxide from supersaturated sodium aluminate solutions[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2003, 24(9): 1652–1656.
- [14] LI Jie, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Development and prospect in the fundamental research on the decomposition of supersaturated sodium aluminate solution[J]. *Progress in Chemistry*, 2003, 15(3): 170–177.
- [15] CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Decomposition of supersaturated sodium aluminate solution[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2003, 13(3): 649.
- [16] CHEN Qi-yuan, ZHOU Jun, LI Jie, YIN Zhou-lan. A theoretical investigation on the transformation of aluminate ions[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2003, 13(4): 812.
- [17] CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Study on the kinetics and mechanism of the homogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystal from supersaturated aluminate solution[J]. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 2004, 14(6): 182.
- [18] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Effects of the combination modes of the favorable growth unit of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals precipitating on Van der Waals and chemical bond force[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(4): 913–921.
- [19] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Studies on the structure and bonding orientation of the favorable growth unit $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ of Gibbsite[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(3): 671–679.
- [20] CHEN Qi-yuan, WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan. Bond population analysis on combination of favorable growth unit of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(1): 191–197.
- [21] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. DFT and AB INITIO calculation on thermochemistry of $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=0-6$), $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ and $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ [J]. *Light Metals*, 2005(1): 229–234.
- [22] TAN Jun, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Application of fractal theory in studying strength of sandy alumina[J]. *Light Metals*, 2005, 1(1): 1280–1285.
- [23] TAN Jun, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Microstructure analysis of aluminum hydroxide and alumina[J]. *Light Metals*, 2005, 1(1): 111–115.

(编辑 陈灿华)