第 19 卷第 1 期 中国有色金属学报 2009 年 1 月
Vol.19 No.1 The Chinese Journal of Nonferrous Metals Jan. 2009
文章编号：1004-0609(2009)01-0179-10

氢氧化铝表面性质的 CASTEP 计算及其晶面叠合分析

吴争平，尹周澜，陈启元，李　洁

(中南大学 化学化工学院，长沙 410083)

摘　要：用剑桥连续总能量软件包(CASTEP)程序，对氢氧化铝的各个经常显露面族的(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面进行理论计算，分析氢氧化铝晶体的晶面显露特征与表面化学键力的关系。对氢氧化铝晶体的径向长大、附聚长大的机制和晶体生长中晶面叠合方式以及同类面族、非同类面族间的叠合进行研究。计算结果表明，对于长大后的氢氧化铝晶体，当(001)，(101)和(100)面为主要显露面时，能量状态较为稳定；若(010)面显露较多，长大后的晶体的能量稳定性较差。氢氧化铝的(001)面的前线价电子较为活跃，其晶面可能存在与铝酸钠溶液中不同形态的铝酸根离子或者是晶体生长基元发生键合的“活性点”。键布居分析结果表明，整体上氢氧化铝的(001)面的 Al—O 键的结合力不强，(011)和(110)面的 Al—O 键的平均键布居数较高，结合力较强；若小幅度降低(001)面的显露比例，并使(110)和(011)面较多显露，就有可能提高氢氧化铝表面的 Al—O 键的结合力。

关键词：氢氧化铝；表面性质；晶面叠合；机制
中图分类号：O 645　　**文献标识码**：A

CASTEP calculation of surface property of gibbsite and analysis of crystal surface combination

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

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

Abstract: Based on the theoretic calculation of crystal faces (001), (100), (010), (011), (110), (101) and (112) of gibbsite by CASTEP program, the relationship between unfold character of crystal face and chemical bond strength of surface of gibbsite was investigated. The mechanism of precipitation and growth of sodium aluminate solution and crystal surface combination mode were studied. The combinations of same faces and different faces of gibbsite were investigated. The results show that the energy state of gibbsite is more stable when faces (001), (101) and (100) are mainly unfold faces, while the energy state would be instable when face (010) is mainly unfolded. Whereas the calculation result of electric structure shows that the front valence electron of face (001) of gibbsite is active correspondingly. That is there may be some activity points on this face. It is found that from bond population calculation results, the bonding strength of Al—O bond of faces (011) and (011) of gibbsite are stronger than that of face (001). If the proportion of unfold of (001) surface is decreased and the proportion of unfold of (011) and (011) surfaces is increased to same possible extend, the bonding strength of Al—O bond of gibbsite would be more strong.

Key words: gibbsite; surface property; crystal surface combination; mechanism

近年来，随着对强度较高的砂状氧化铝需求的日益增加，许多学者针对氧化铝强度问题从工艺角度进行了研究[1−6]。目前，较为一致的观点是，只要采用合适的煅烧工艺，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[7−12]。因此，要找到影响氧化铝强度的因素，必须明确氢氧化铝及其表面微

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623702)；中南大学博士后基金资助项目
收稿日期：2008-05-15；**修订日期**：2008-10-20
通讯作者：吴争平，博士后，中南大学化学工程与技术博士后流动站；电话：0731-8877364-315；E-mail: wzp@mail.csu.edu.cn；wzp_71@126.com

观性质，以及结晶过程的晶面叠合行为。在铝酸钠溶液种分过程中，氢氧化铝晶种表面存在不同的生长速率，因而晶体的生长具有形貌多样性。在实际的铝酸钠溶液种分过程中，氢氧化铝晶体的形貌很不规则。

目前，不少研究者已经采用原子力显微镜，扫描电镜等对三水铝石晶体表面的微观形貌作了研究，试图了解其微观机理，以及铝酸钠溶液的生长、成核和附聚等物理化学过程与晶种的表面性质的密切相关性[13−17]。有学者从氢氧化铝及其表面微观性质，以及结晶过程的晶面叠合行为的角度，对氢氧化铝晶体的强度进行了微观机制的理论研究[9−12, 18−21]。

为此，本文作者对氢氧化铝的表面性质展开理论研究，用 CASTEP 程序对氢氧化铝的各个经常显露面族的(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面进行理论计算，旨在研究氢氧化铝表面的稳定性、表面键力及表面活性等，从而获得氢氧化铝晶体晶面显露特征与氢氧化铝表面化学键力的关系。另外，希望通过分析讨论氢氧化铝晶体的径向长大和附聚长大的机制和氢氧化铝晶体生长中的晶面叠合，进一步探讨氢氧化铝生长的微观机制。

可以展望随着氧化铝生产工业的发展以及对产品强度等性质表征手段的进步，完全有可能通过将理论计算结果和大量实验积累数据进行比对分析，获得产品性质与晶体结晶微观过程的关系。

1 计算模型与方法

图 1 和图 2 所示为本文作者所在研究组在 2002 和 2003 年所拍摄的部分典型氢氧化铝晶体的 SEM 像。由图 1 可见，实际铝酸钠溶液的种分产物氢氧化铝晶体的形貌相当复杂。

根据过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝的结晶习性，按晶面面族分类，(001)面顽强显露，晶面面积较大，(100)和(110)面经常显露，(101)和(112)面显露较少，(010)和(011)面偶尔显露[16]。当(101)、(112)、(010)和(011)面不显露时，形成完整假六角柱状晶体；当(101)和(112)晶面完整显露时，形成双锥型晶体[16]。氢氧化铝晶体的特征形态是六角柱状，同时有少量的四方柱状、三角柱状和斜方双锥形晶体。从自然界获得的氢氧化铝也是以六角柱状和六角板状为主的。有研究者认为，强度高的产品假六角柱状晶体较多[10−14]。

因此，本文作者将氢氧化铝的(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面作为研究对象。图 3 所示为氢氧化铝及其(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面真空 slab 的计算模型。图 3 中所示各 slab 模型的显示均为“in cell”——晶胞模式，标明了

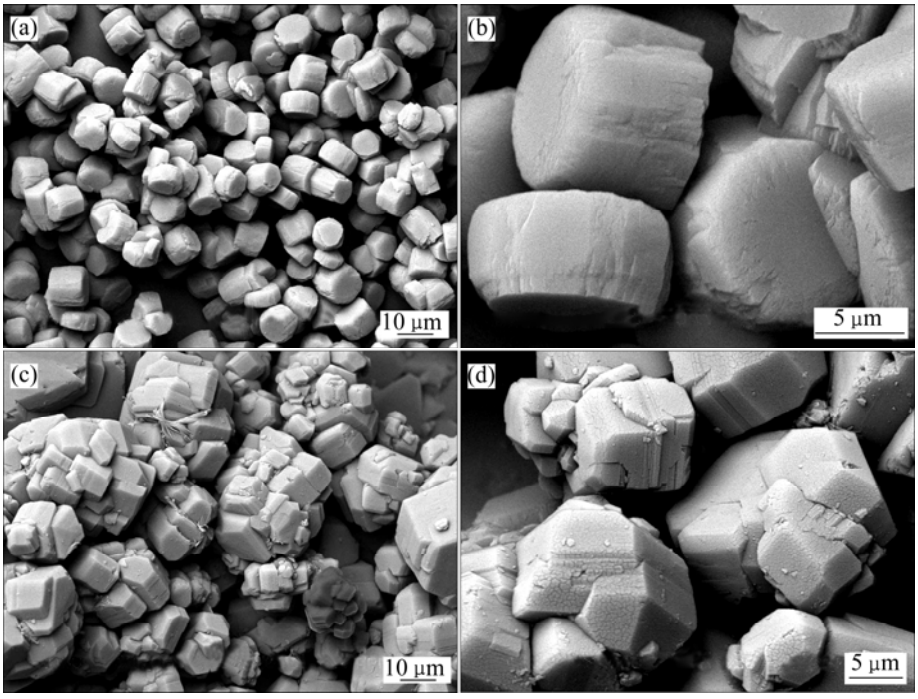

图 1 氢氧化铝单晶及晶种的电镜扫描图

Fig.1 SEM images of $Al(OH)_3$: (a) Single crystal of $Al(OH)_3$-1; (b) Single crystal of $Al(OH)_3$-2; (c) Crystal seed of $Al(OH)_3$-1; (d) Crystal seed of $Al(OH)_3$-2

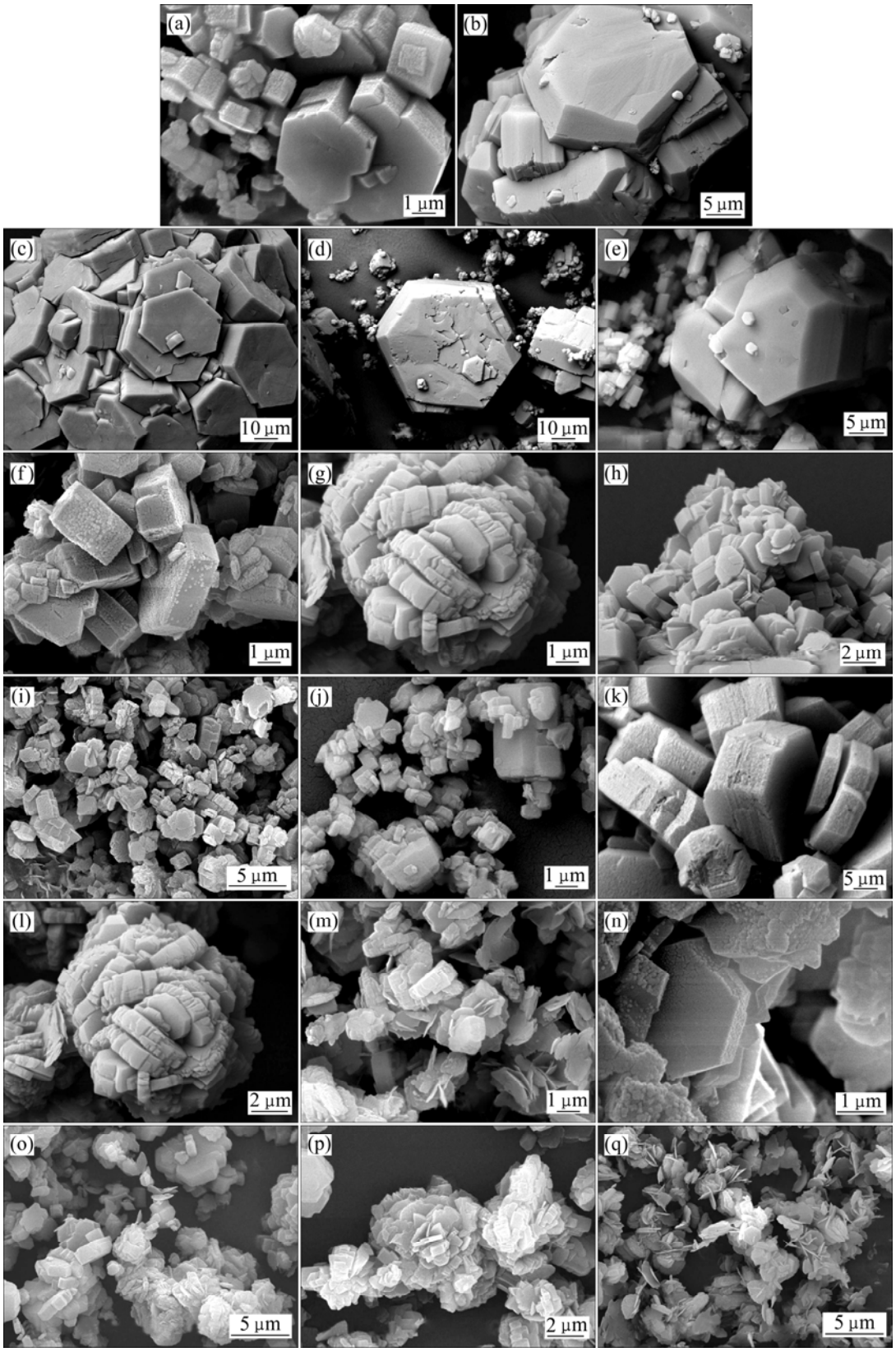

图 2　氢氧化铝产品的 SEM 像

Fig.2　SEM images of $Al(OH)_3$: (a) $Al(OH)_3$-1; (b) $Al(OH)_3$-2; (c) $Al(OH)_3$-3; (d) $Al(OH)_3$-4; (e) $Al(OH)_3$-5; (f) $Al(OH)_3$-6; (g) $Al(OH)_3$-7; (h) $Al(OH)_3$-8; (i) $Al(OH)_3$-9; (j) $Al(OH)_3$-10; (k) $Al(OH)_3$-11; (l) $Al(OH)_3$-12; (m) $Al(OH)_3$-13; (n) $Al(OH)_3$-14; (o) $Al(OH)_3$-15; (p) $Al(OH)_3$-16; (q) $Al(OH)_3$-17

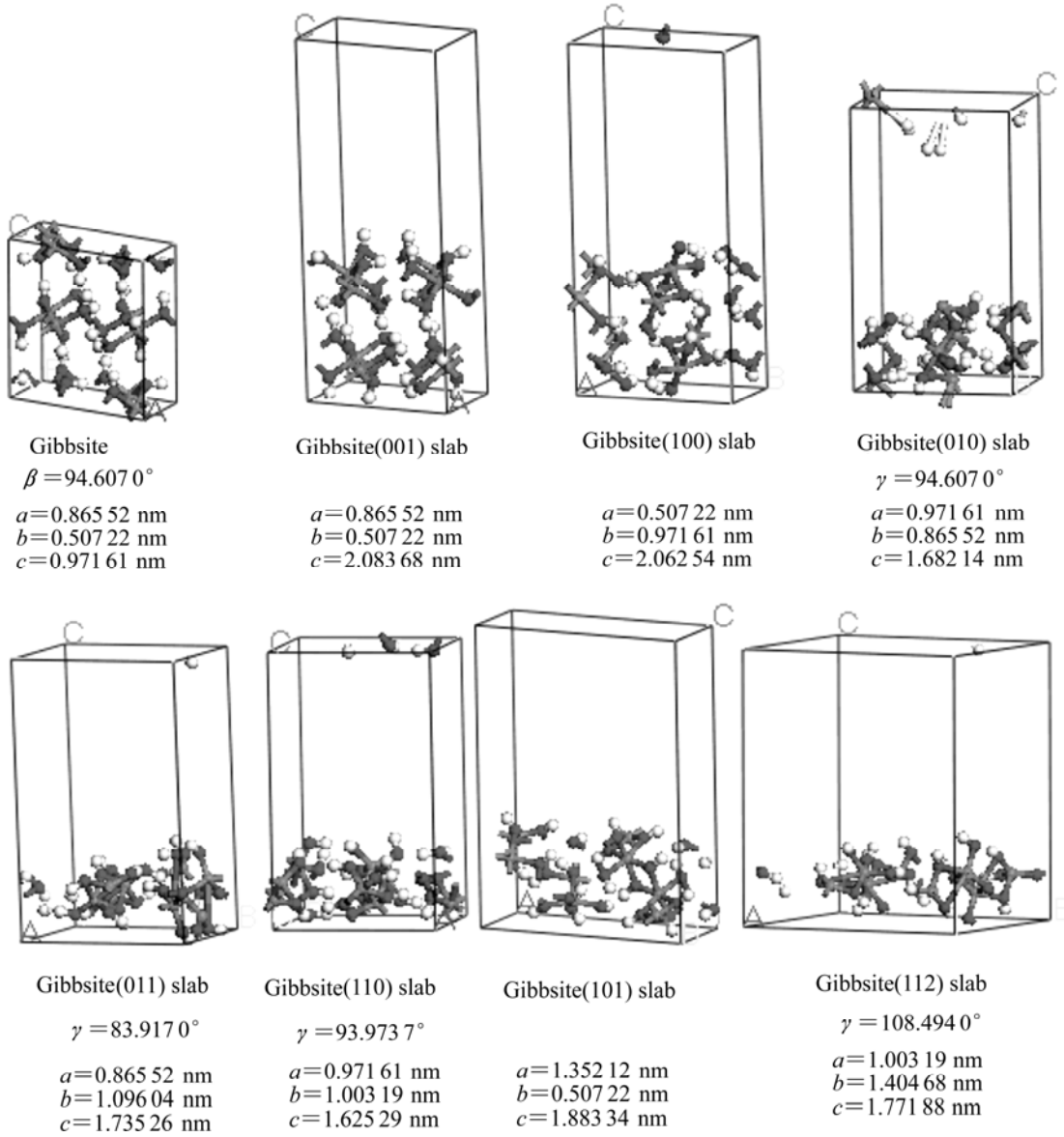

图 3 氢氧化铝及其 (001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面真空 slab 计算模型及相关参数

Fig.3 Calculation models and parameters of gibbsite and (001), (100), (010), (011), (110), (101) and (112) slab of gibbsite

相关参数，其中氢氧化铝的(010)面 slab 底层的 2 个 Al 原子各补上了 3 个配位氢键。

计算采用 CASTEP 程序和广义梯度近似方法，在 GGA-PW91 基组水平，对氢氧化铝及其(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面真空 slab 模型进行几何优化。真空 slab 的真空层厚度均设为 1.5 nm。几何优化采用超软赝势处理电子—离子相互作用，在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，综合考虑计算精度与效率，设定优化收敛精度总能量为 1.0×10^{-4} eV，平面波截止能量 E_{cut} 取为 260.00 eV。

2 计算结果与讨论

2.1 理论表面能

根据表面能计算公式：$\gamma=E_{slab}-NE_{bulk}$(式中，$\gamma$ 为含有 N 个 $Al(OH)_3$ 的晶体表面所具有的表面能，N 为表面单胞所含 $Al(OH)_3$ 数，E_{slab} 为含有 N 个 $Al(OH)_3$ 的表面单胞的能量，E_{bulk} 为体相中每个 $Al(OH)_3$ 的能量)，计算氢氧化铝的(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面的表面能。

图 4 所示为 GGA-PW91 基组水平计算的氢氧化铝的(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面真空 slab 模型的总能量和表面能。

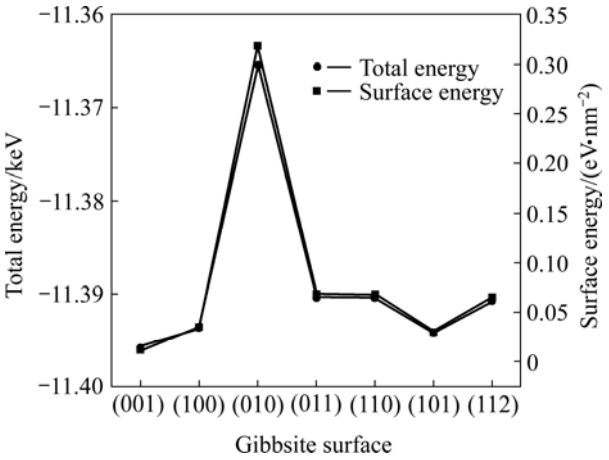

图 4　GGA-PW91 基组水平计算的各表面 slab 模型的总能量和表面能

Fig.4　Total energy and surface energy of all surface slab models calculated at GGA-PW91 basis set

由图 4 可见，各体系总能量的大小关系依次为 E_{Tot} (gibbsite)＜E_{Tot} (001)＜E_{Tot} (101)＜E_{Tot} (100)＜E_{Tot} (011) ≈E_{Tot} (110)＜E_{Tot} (112)≪E_{Tot} (010)。表面能的大小关系呈同样规律，即 E_{Sur} (gibbsite)＜E_{Sur} (001)＜E_{Sur} (101)＜E_{Sur} (100)＜E_{Sur} (011)≈E_{Sur} (110)＜E_{Sur} (112)≪E_{Sur} (010)。各表面 slab 模型中，氢氧化铝的(001)面的总能量和表面能均最低，(101)和(100)面的表面能也相对较小，均小于 0.035 eV/nm^2；(011)、(110)和(112)面的表面能在 0.068 至 0.080 eV/nm^2 之间，明显大于(001)、(101)和(100)面的相应值，同时，(011)和(110)面的表面能几乎相等，分别为 0.068 08 和 0.068 33 eV/nm^2，(112)面的表面能为 0.064 91 eV/nm^2，较(011)和(110)面的表面能稍小；(010)面的表面能最大，高达 0.317 76 eV/nm^2。计算结果说明，对于长大后的氢氧化铝晶体，(001)、(101)和(100)面为主要显露面时的能量状态较为稳定，若(010)面显露较多的长大晶体的能量稳定性可能相对差。另外，可以推测，(011)、(011)，(112)和(010)面显露的几率相对较小，即长大后的氢氧化铝出现假六角柱状晶体的可能性很大。

2.2 电子结构

在 GGA-PW91 基组水平，优化收敛精度总能量为 1.0×10^{-4} eV，平面波截止能量 E_{cut} 为 260.00 eV 的条件下，计算氢氧化铝及其(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面真空 slab 模型的电子结构，图 5 所示为费米能级，图 6~9 所示分别为各体系的态密度图、最高占据带、最低非占据带和带隙。

由图 5 可见，总能量和表面能最低的(001)面的费米能级最高，而总能量和表面能最高的(010)面的费米能级最低，即氢氧化铝(001)面的总能量较低，存在热力学的稳定性，但其前线价电子却可能较为活跃，而(010)面的前线电子所处能级较低，即尽管(010)面表面能很高，状态不稳定，但即使(010)面显露，其晶面可能也没有可以与铝酸钠溶液中的不同形态的铝酸根离子或者是晶体生长基元发生键合的“活性点”。其余几个面的费米能级大小关系为 E_{fermi}(100)＞E_{fermi}(101)＞E_{fermi}(011)＞E_{fermi}(110)＞E_{fermi}(112)，也同样可推测(112)、(100)、(101)、(011)和(110)面前线价电子的活性较(001)面低，但远远高于(010)面的活性。

由图 6 可见，氢氧化铝 (001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面的态密度图的各能区的能量分布范围、峰数和峰值等均存在不同程度的差异。例如，氢氧化铝的(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面的价带所在能区范围分别为：−7~0 eV，−8~0 eV，−9~0 eV，−9.3~0 eV，−9.5~0 eV，−8~0 eV 和 −9.5~0 eV。最高峰的峰值分别为：34，28，27，39，30，41 和 33 eV。由图 7~9 可见，氢氧化铝的(001)面的最高占据带和最低非占据带都最高，带隙也较大，仅稍小于(101)面的带隙，综合反映(001)面内层电子具有一定的稳定性，同时，其前线价电子的活性也并不低；氢氧化铝(010)面的能隙非常小，说明(010)面极不稳定。

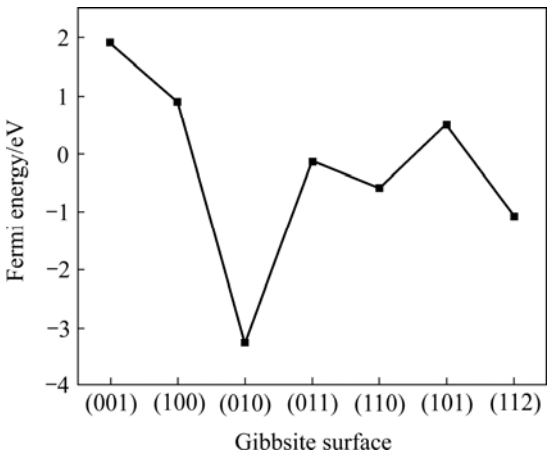

图 5　氢氧化铝表面真空 slab 模型的费米能级

Fig.5　Fermi energies of gibbsite and its surface slab models

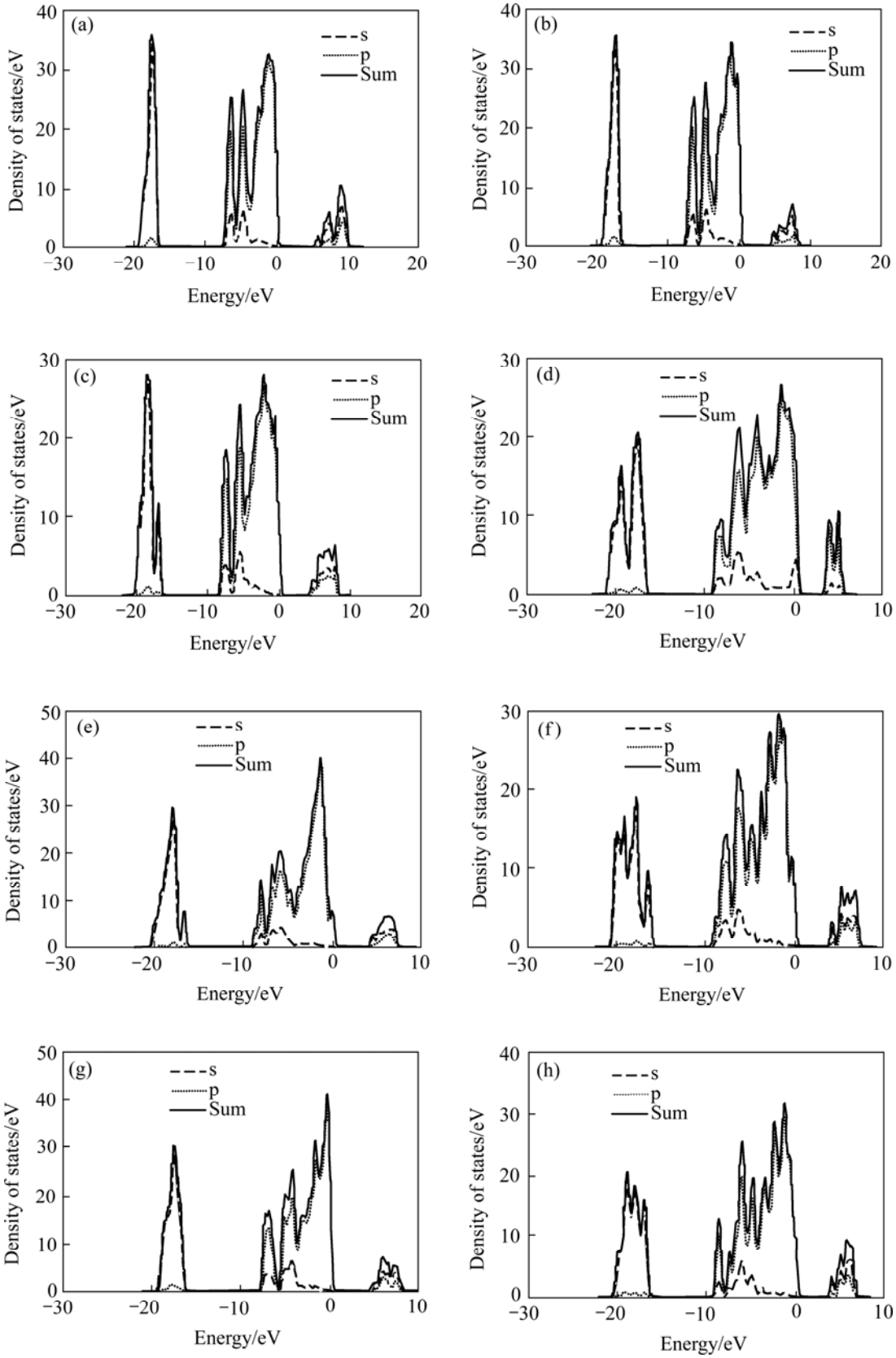

图 6 氢氧化铝表面真空 slab 模型的态密度图

Fig.6 Density of states (DOS) of gibbsite and its surface slab models: (a) Gibbsite; (b) (001); (c) (100); (d) (010); (e) (011); (f) (110); (g) (101); (h) (112)

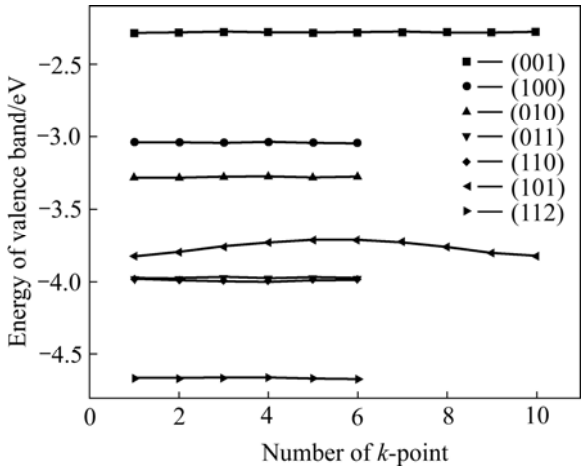

图 7　最高占据带的各 *k*-point 的能量

Fig.7　Highest occupied bond energy of *k*-point

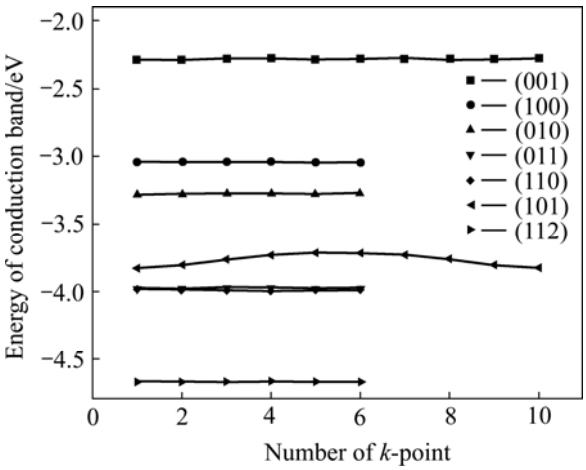

图 8　最低非占据带的各 *k*-point 的能量

Fig.8　Lowest vacant bond of energy of *k*-point

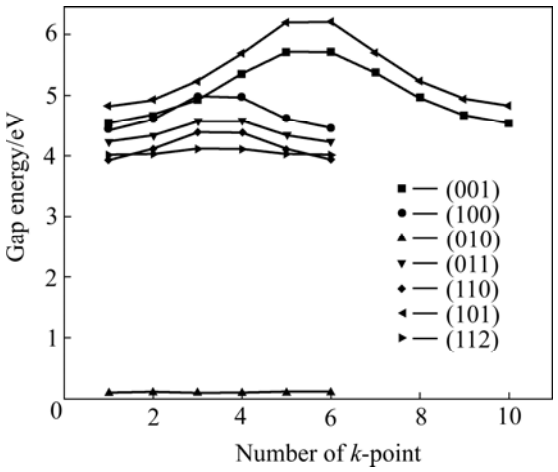

图 9　氢氧化铝表面真空 slab 模型各 *k*-point 能隙的能量

Fig.9　Energy gap of *k*-point of gibbsite and its surface slab models

2.3　布居分析

计算氢氧化铝及其(001)、(100)、(010)、(011)、(110)、(101)和(112)面真空 slab 模型的原子布居数、电荷数和键布居数等。图 10 所示为各研究体系的 H、O 和 Al 原子的平均电荷数，图 11 分别给出 Al—O 键和 Al—Al 键的平均键布居数。

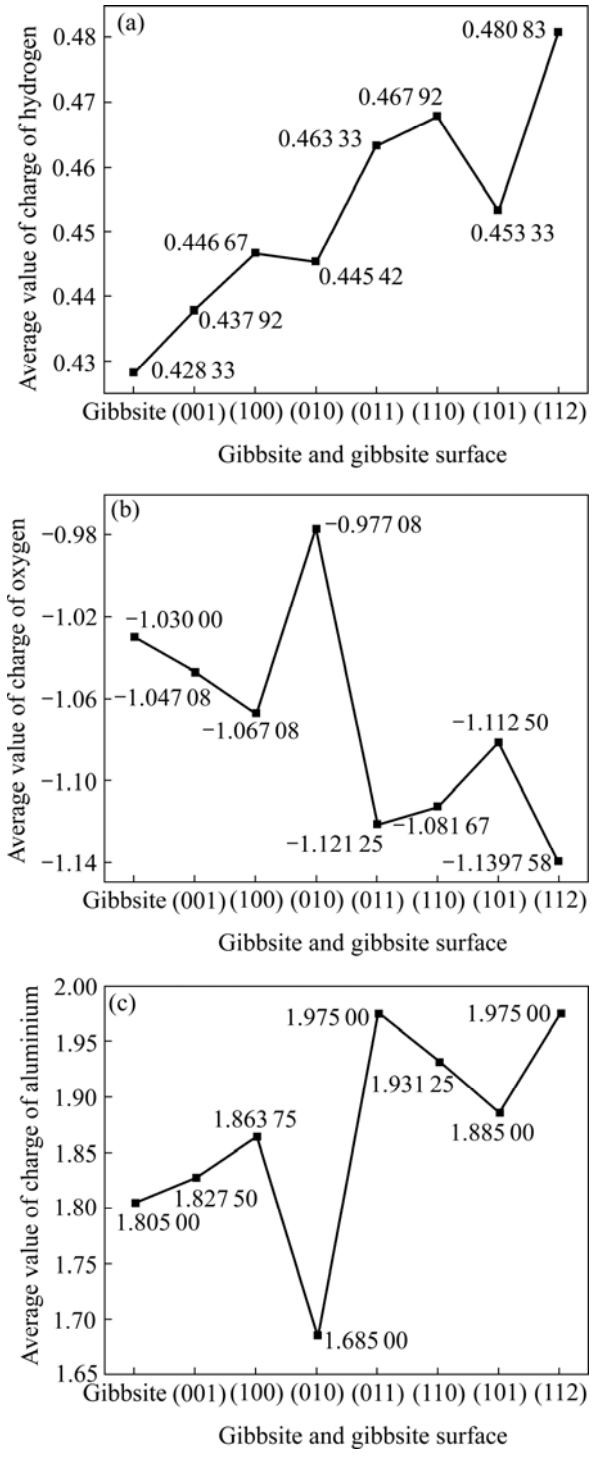

图 10　H、O 和 Al 原子的电荷数

Fig.10　Atomic charge of H(a), O(b) and Al(c)

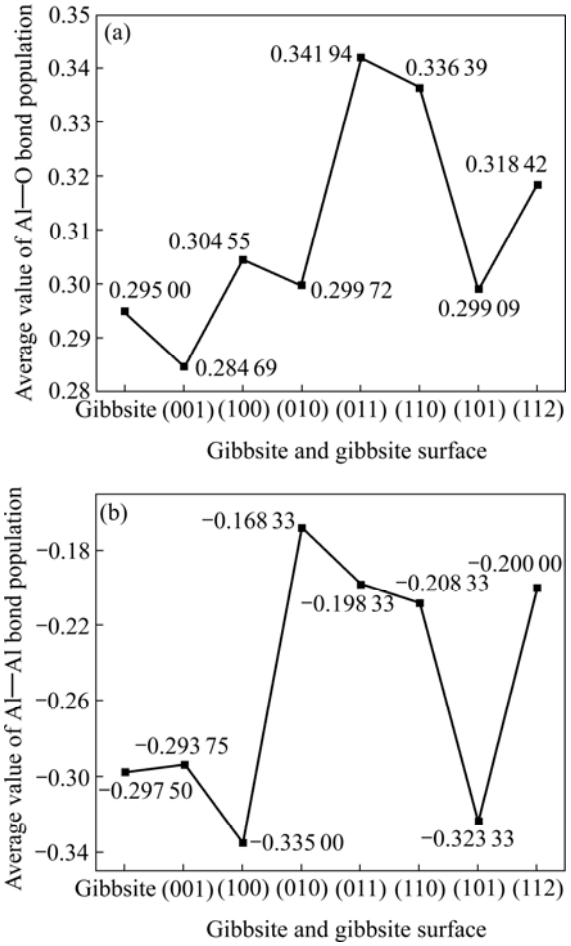

图 11 Al—O 和 Al—Al 键的键布居数

Fig.11 Bond population of Al—O(a) and Al—Al(b)

由图 10 可见，各表面的 H 原子较氢氧化铝体相的 H 原子的电荷数高；除(010)面的 O 原子外，其余各表面的O原子所荷负电荷的绝对值均较氢氧化铝体相的更大，Al 原子所荷正电荷也均较氢氧化铝体相的更大。原子电荷数的计算结果说明，除(010)面外，其余各表面的电子云分布的定域化，或者说是离子化特征较体相内部更显著。

由图 11 可见，氢氧化铝(001)面的 Al—O 键的平均键布居数最小，而且低于氢氧化铝体相 Al—O 键的平均键布居数；其余各表面的 Al—O 键的平均键布居数均高于氢氧化铝体相的 Al—O 键，其中氢氧化铝的(011)和(110)面 Al—O 键的平均键布居数最高。由此可推测，整体上氢氧化铝(001)面的 Al—O 键的结合力不强，而实际上根据晶体生长习性，(001)面是顽强显露面；若想提高氢氧化铝表面 Al—O 键的结合力，只能小幅度地减少(001)面的显露比例。同时，图 11 显示，(011)和(110)面的 Al—O 键的平均键布居数较高。因为(110)面是经常显露面，(011)面是偶尔显露面，若使(110)和(011)面较多显露，就有可能提高氢氧化铝表面 Al—O 键的结合力。表面 Al—O 键结合力的加强，对氢氧化铝整体的强度会有正面的影响。

另外，由图 11 可知，氢氧化铝的(010)、(110)和(011)面的 Al-Al 键的平均键布居数相对较高，其表面 Al—Al 键的结合力较大，而其余各面的 Al—Al 键间的结合力相对较小，其中，(100)面的 Al—Al 键的平均键布居数最小。需要说明的是，氢氧化铝的 Al 原子间并不是相邻关系，因而没有化学键力。Al—Al 键的键布居数的计算结果可能更多的反映 Al 原子间相对距离的远近。一般，原子间距离越短，键布居数越大。

2.4 氢氧化铝晶体的长大机制及晶体生长中晶面叠合方式

2.4.1 氢氧化铝晶体的长大机制

氢氧化铝晶体的析出过程包含氢氧化铝晶体的长大、附聚、二次成核和晶粒破损等[16]复杂物理化学变化。这几个过程往往同时发生，只是在不同的条件下发生的程度不同。

氢氧化铝晶体的长大和附聚是氧化铝生产中的重要过程。实际上仅靠晶体生长是很难得到氢氧化铝晶体的。氢氧化铝晶体的长大更接近实际的描述，应是径向长大。晶体长大与晶粒的表面性质有关，或者说与晶粒的生长习性有关。氢氧化铝晶粒的附聚一般是指氢氧化铝颗粒相互结合而形成牢固的颗粒，可以看成是小晶粒与小晶粒相互结合成一定粒度范围的晶粒。不同形态的小晶粒间的附聚具有随机性，然后，进行附聚长大得到产品氢氧化铝。

无论是氢氧化铝晶体的径向长大，还是附聚长大，晶粒间的叠合均发生在晶粒表面。氢氧化铝晶体的叠合过程实际上是发生在晶面上的某种相互作用。

1) 径向长大的机制

氢氧化铝晶体的径向长大与晶粒的表面性质有关，不同晶粒表面存在不同的生长速率，因而晶体生长具有形貌多样性。实际上，晶粒的径向长大是在铝酸钠溶液中进行的，溶液中晶体的生长过程与晶体生长基元有关。李洁[14]提出并验证了氢氧化铝的有利生长基元分子式为 $Al_6(OH)_{18}(H_2O)_6$。可以推测，氢氧化铝晶体的径向长大的可能机理为：

步骤 1：生长基元+生长基元 $\xrightarrow{(量变)}$ 生长基元·生长基元

步骤 2：生长基元·生长基元+生长基元 $\xrightarrow{(量变)}$ 生长基元·生长基元·生长基元

……

步骤 n：N 生长基元+生长基元 $\xrightarrow{(质变)}$ 晶核

步骤 n+1：晶核+生长基元⟶晶核•生长基元⟶晶粒′

步骤 n+2：晶粒′+生长基元⟶晶粒″

……

步骤 n+n′：小晶粒 + 生长基元⟶……⟶大晶粒

在此机理中，晶粒′、晶粒″……、小晶粒等与有利生长基元的作用都可以归结为晶面与晶面的叠合。

2) 附聚长大的机制

晶体的附聚一般是指氢氧化铝颗粒相互结合而形成牢固的颗粒，可以看成是小晶粒与小晶粒相互结合成一定粒度范围的晶粒。不同形态的小晶粒间的叠合具有随机性，然后进行附聚长大得到产品氢氧化铝。

附聚长大过程首先要形成附聚长大的胚架。形成附聚长大胚架的粒子一般为晶核、小晶粒，大晶粒可能很少参与。形成附聚长大胚架时有生长基元作为粘结剂最好。胚架再按晶粒径向长大过程的机理进行长大就是附聚长大过程。

附聚长大过程可分为两步，第一步为胚架形成，第二步为胚架再按晶粒径向长大。

胚架形成机制可设如下：

步骤 1：小晶粒+小晶粒+生长基元⟶胚架(二核)

或小晶粒+小晶粒⟶胚架(二核)

步骤 2：胚架(二核)+小晶粒+生长基元⟶胚架(三核)

或胚架(二核)+小晶粒⟶胚架(三核)

……

胚架形成机制中，晶粒间的作用也可归结为晶面与晶面的叠合作用。

胚架形成了，附聚长大过程才有可能实现，胚架的长大按晶粒径向长大的方式进行。

2.4.2 氢氧化铝晶体生长中晶面叠合方式分析

根据过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝的结晶习性，(001)面是顽强显露面，(100)和(110)面是经常显露面，(001)、(100)和(110)面间存在的叠合方位分别为(001)-(001)、(001)-(100)、(001)-(110)、(100)-(100)和(110)-(110)晶面间的叠合。

图 12 所示为(001)、(100)和(110)面的各种可能叠合方式示意图。由图 12 可见，在 6 种晶面叠合方式中，直观地，(001)-(001)叠合时相互作用面积最大，从物理力的角度看其叠合强度可能最大，花书贵等[9−12]用有限元方法对此进行了理论论证。

同时，在 6 种晶面叠合方式中，对于同类面族间的叠合，如(001)-(001)、(100)-(100)和(110)-(110)叠合，理论上因为界面性质和表面能的相同，在发生叠合作用时产生的附加张力应该相当小，容易发生相互作用。非同类面族间的叠合，如(001)-(100)、(001)-(110)和(100)-(110)叠合，其中(100)-(110)叠合接触面积相近，且根据前面计算的各氢氧化铝表面 slab 模型的总能量和表面能(见图 5)可知，(100)和(110)面总能量和表面能较接近，因此，(100)-(110)叠合也可能较容易发生相互作用。(001)-(110)和(001)-(100)总能量和表面能存在差异，发生相互作用后体系的稳定性相对较差，叠合后体系结合力不强。上述推断与花书贵[9−12]等对不同方位叠合物理应力分析结果是一致的。

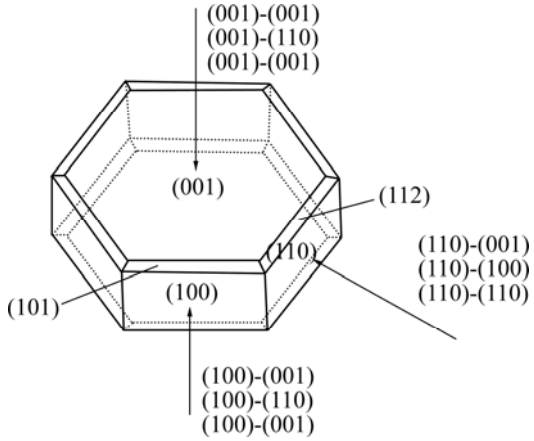

图 12　相互作用晶面可能叠合方式的示意图

Fig.12　Sketch map of possible combination modes of interaction crystal surfaces

3　结论

1) 表面能计算结果表明，对于长大后的氢氧化铝晶体，(001)、(101)和(100)面为主要显露面时的能量状态较为稳定，若(010)面显露较多的长大晶体的能量稳定性可能相对差。

2) 电子结构计算结果表明，氢氧化铝(001)面的前线价电子可能较为活跃，其晶面可能存在与铝酸钠溶液中不同形态的铝酸根离子或者是晶体生长基元发生键合的“活性点”。

3) 键布居分析表明，整体上氢氧化铝(001)面的 Al—O 键的结合力不强，(011)和(110)面的 Al—O 键的平均键布居数较高，结合力较大。若能小幅度地减少(001)面的显露比例，并使(110)和(011)面较多显露，就有可能提高氢氧化铝表面 Al—O 键的结合力。

4) 氢氧化铝同类面族的(001)-(001)、(100)-(100)和(110)-(110)间发生叠合作用时产生的附加张力小，容易发生相互作用；非同类面族间的(100)-(110)叠合

时，接触面积、总能量和表面能较接近，容易发生相互作用，而(001)-(110)和(001)-(100)总能量和表面能存在差异，叠合后结合力不强。

REFERENCES

[1] SANG J V. Factors affecting the attrition strength of alumina products[J]. Light Metals, 1987(1): 121−127.

[2] LOPEZ J E, QUINTERO I. Evaluation of agglomeration stage conditions to control alumina and hydrate particle breakage[J]. Light Metals, 1992(1): 199−202.

[3] ANJIER J L, MARTEN D F G. Particle strength of Bayer hydrate[C]. Light Metals, 1982(1): 199−209.

[4] 张樵青. 砂状氧化铝种分研究中晶种置换与产品强度的关系[J]. 轻金属, 1988(1): 10−14.
ZHANG Qiao-qing. The relation of production strength and displace of crystal seed in study on the seed precipitation of coarse alumina[J]. Light Metals, 1988(1): 10−14.

[5] 程　立, 陈肖虎. 高浓度拜耳精液制取砂状氧化铝的最佳条件研究[J]. 贵州工学院学报, 1989, 19(2): 12−17.
CHENG Li, CHEN Xiao-hu. The mathematic model of the pregnant aluminate precipitation[J]. Journal of Guizhou University of Technology, 1989, 19(2): 12−17.

[6] 谭　军, 陈启元, 尹周澜. 氧化铝结构和磨损性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 412−415.
TAN Jun, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Study on the microstructure and attrition performance of alumina[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(5): 412−415.

[7] TAN Jun, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Application of fractal theory in studying strength of sandy alumina[J]. Light Metals, 2005(1): 1280−1285.

[8] TAN Jun, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Microstructure analysis of aluminum hydroxide and alumina[J]. Light Metals, 2005(1): 111−115.

[9] 花书贵. 氢氧化铝晶粒显微结构与强度关系的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
HUA Shu-gui. The study of the relation between the micro structure of $Al(OH)_3$ crystal grain and its strength[D]. Changsha: Central South University, 2006.

[10] 李旺兴, 花书贵, 尹周澜. 氢氧化铝晶粒强度的应力状态分析[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 775−781.
LI Wang-xing, HUA Shu-gui, YIN Zhou-lan. Stress-state analysis on strength of $Al(OH)_3$ grain[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(5): 775−781.

[11] YIN Zhou-lan, HUA Shu-gui, LI Jie. Theoretical research on the precipitation of sodium aluminate solutions enhanced by ultrasound[J]. Light Metals, 2005(1): 215−219.

[12] 尹周澜, 花书贵, 陈启元. 氢氧化铝晶粒的应力分析与强度研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(5): 768−772.
YIN Zhou-lan, HUA Shu-gui, CHEN Qi-yuan. Stress and strength analysis of $Al(OH)_3$ grains[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(5): 768−772.

[13] BROWN N. Crystal growth and nucleation of aluminium trihydroxide from seeded caustic aluminate solutions[J]. Journal of Crystal Growth, 1972, 12(1): 39−43.

[14] 李　洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
LI Jie. Study on the structure characteristics and decomposition mechanism of supersaturated sodium aluminate solution[D]. Changsha: Central South University, 2001.

[15] LLOYD S, THURGATE S M., CORNELL R M. Atomic force microscopy of gibbsite[J]. Applied Surface Science, 1998, 135(1): 178−182.

[16] LEE M Y, PARKINSON G M. Growth rates of gibbsite single crystals determined using in situ-optical microscopy[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 198/199(1): 270−274.

[17] SWEEGERS C, CONINCK H C, MEEKES H. 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.

[18] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. DFT and AB INITIO calculation on thermochemistry of $Al_6(OH)_{18}(H_2O)_x$ (x=0−6), $Al(OH)_6^{-3}$ and $Al(OH)_4(H_2O)_2^-$[J]. Light Metals, 2005(1): 229−234.

[19] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Effects of the combination modes of the favorable growth unit of $Al(OH)_3$ crystals precipitating on van der Waals and chemical bond force[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(4): 913−921.

[20] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Studies on the structure and bonding orientation of the favorable growth unit $Al_6(OH)_{18}(H_2O)_6$ of gibbsite[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 671−679.

[21] CHEN Qi-yuan, WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan. Bond population analysis on combination of favorable growth unit of $Al(OH)_3$ crystals[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(1): 191−197.

(编辑　杨　华)