

计算机模拟阴离子对碳酸镍结晶过程的影响

刘 昉¹ Nora H. de Leeuw² 张 昭^{*,1}

(¹ 四川大学化学工程学院, 成都 610065)

(² Department of Chemistry, University College of London, London WC1H 0AJ, UK)

摘要: 本文采用原子模拟技术, 研究了不同溶液中碳酸镍的结晶行为。结果表明, 水化作用使碳酸镍晶体更稳定, 形貌更规整。杂质阴离子 SO_4^{2-} 与碳酸镍晶体表面的作用力较强, 但对其形貌影响不大。 Cl^- 对表面的作用力较弱, 但使晶体形貌更不规则。在模拟的几种情况中, 碳酸镍的(104)晶面均是最主要的显露面。模拟结果能与实验现象很好吻合。

关键词: 计算机模拟; 碳酸镍; 结晶过程; 阴离子影响

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1823-06

A Computer Simulation Study of the Effects of Anions on Nickel Carbonate Crystallization Process

LIU Fang¹ Nora H. de Leeuw² ZHANG Zhao^{*,1}

(¹ College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Department of Chemistry, University College of London, London WC1H 0AJ, UK)

Abstract: Crystallization behaviors of nickel carbonate in different solutions are investigated via atomistic simulation technique. Simulation results show that the effect of hydration on the surface enables surface more stable and morphology more regular. The interaction between SO_4^{2-} and crystal surface is strong but SO_4^{2-} has little effect on the crystal morphology. Cl^- has relatively weaker interaction with the surface but makes the crystal morphology irregular. Only dominant (104) face is expressed in each mentioned cases. The simulation results are in good agreement with experiments.

Key words: computer simulation; nickel carbonate; crystallization process; anion effect

0 引 言

沉淀结晶是最常用的化工冶金操作之一, 母液中的阴阳离子对沉淀结晶过程和产物的影响已被众多研究者注意到并进行研究^[1-3]。碳酸镍是一种重要的无机精细化学品。它是工业上重要的镍化合物, 被广泛应用于工业催化、冶金、电镀、电子等行业。工业上制备碳酸镍的主要过程是化学沉淀法,

通过碱金属的碳酸盐和可溶镍盐反应制得^[4]。我们采用硫酸镍或氯化镍与碳酸钠反应制备碳酸镍, 实验结果表明, 相同条件下通过不同镍盐制备的碳酸镍在形貌和纯度上均有明显的差异。我们推测, 这应该与反应体系中存在的不同阴离子的影响有关。然而, 除了分析结果产物外, 用宏观实验很难研究碳酸镍沉淀结晶过程的微观行为。

近年来, 计算机模拟技术被用于研究晶体的微

收稿日期: 2009-04-20。收修改稿日期: 2009-07-20。

国家留学基金委“国家建设高水平大学公派研究生项目”资助。

*通讯联系人。E-mail: zzhang@scu.edu.cn

第一作者: 刘 昉, 女, 27 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 化工新技术与新工艺开发。

观结构。计算机模拟已发展成为除了理论探讨、实验研究外,发展材料的第三个重要的研究方法^[5,6]。本文旨在应用原子计算机模拟技术在原子分子尺度水平研究碳酸镍在不同溶液中的结晶行为。

1 理论基础

本文计算机模拟采用分子力学法,以经典的能量最小化原理为计算原则。以 Born 固体模型为基础,假定晶体中各原子通过长程静电力和短程力相互作用,包括相邻电子间的排斥力和范德华力,这些力能用简单的解析方程描述^[7]。离子的电子极化用 Dick-Overhauser 核壳模型描述,即每个极性离子由 1 个核和 1 个无质量的壳组成,核、壳之间由 1 个“弹簧”连接,离子的极化度由弹簧常数和核、壳的电荷数决定^[8]。采用 METADISE 程序^[9]完成所有计算。

2 个原子间的相互作用用 Buckingham 势能函数表示为

$$\Phi_{ij}(r_{ij})=A_{ij}\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)-\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

这里, r_{ij} 是分离系数; A_{ij} 和 ρ_{ij} 是排斥能作用参数,二者相互依存,没有明确的物理意义; C_{ij} 为范德华参数。上式中,等号右边的第一项代表离子间的短程排斥力,第二项代表范德华力。采用 Lennard-Jones 势

能函数描述不同水分子中氧原子的相互作用:

$$U_{ij}(r_{ij})=\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}}-\frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}$$

这里 A_{ij} 、 B_{ij} 分别是短程排斥作用参数和长程吸引作用参数。

对于水分子、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等基团内原子间的两两相互作用,则用 Morse 势能函数来计算。Morse 势能函数表示为

$$U(r_{ij})=D\{1-\exp[\alpha(r_{ij}-r_0)]\}^2-D-\frac{Cq_iq_j}{r}$$

这里, D 、 α 、 r_0 均是可调参数。

对于水分子、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等基团内 3 个原子间的作用,即 H-O-H(水分子)、O-C-O、O-S-O,则用三体(three-body)势能的简单谐函数形式表示为

$$\Phi_{ij}(\theta_{ijk})=\frac{k_{ijk}}{2}(\theta_{ijk}-\theta_0)^2$$

这里, θ_{ijk} 是两键 $i-j$ 和 $j-k$ 间的角度, θ_0 是平衡角度, k_{ijk} 为三体键的弯曲常数。四体(four-body)势能则表示为

$$\Phi_{ij}(\theta_{ijkl})=k_{ijkl}[1-\cos(2\theta_{ijkl}-\theta_0)]$$

这里, θ_{ijkl} 是平面 ijk 与平面 jkl 间的扭曲角, θ_0 是平衡角度, k_{ijkl} 为四体键的扭曲常数。

表 1 是本文计算所使用的势能函数的参数^[10]。

表 1 本文使用的各势能函数的参数

Table 1 Potential parameters used in this paper

Charges (e)			Core-shell interaction / (eV·nm ⁻²)
Ion	Core	Shell	
Ni	+2.000		
C	+1.135		
O (CO ₃ ²⁻ and SO ₄ ²⁻ oxygen)	+0.587	-1.632	50 740.00
O _w (water oxygen)	+1.250	-2.050	2 0944.96
H _w (water hydrogen)	+0.400		
S	+2.180		
Cl	+1.650	-2.65	5441.0
Buckingham potential			
Ion-pair	A / eV	ρ / nm	C / (eV·nm ⁶)
Ni-O	1 103.38	0.026 661	0.0
Ni-O _w	844.69	0.026 661	0.0
O-O	16 372.0	0.0213	3.47×10 ⁻⁶
O-O _w	12 533.6	0.021 3	1.209×10 ⁻⁵
H _w -O	396.27	0.0230	0.0
H _w -O _w	396.27	0.025 0	1.00×10 ⁻⁵
Cl-Cl	49 039.26	0.024 320 7	1.605×10 ⁻⁵
Cl-O	682 970 92.1	0.015 326 7	1.516×10 ⁻⁵

续表 1

Cl-O _W	11 000.124	0.027 8	2.60×10 ⁻⁵
Cl-Ni	2250.0	0.027 50	0.0
Cl-H _W	368.15	0.015	0.0
Lennard-Jones potential			
	<i>A</i> ′ / (eV·nm ¹²)	<i>B</i> / (eV·nm ⁶)	
O _W -O _W	3.934 498×10 ⁻⁸	4.215×10 ⁻⁵	
Morse potential			
	<i>D</i> / eV	<i>α</i> / nm ⁻¹	<i>r</i> ₀ / nm
C _{core} -O _{shel}	4.71	38.0	0.118
S _{core} -O _{core}	5.39	26.7	0.160
H _W -O _W	6.203 713	22.200 30	0.092 367
H _W -H _W	0.00	28.404 99	0.150
Three-body potential			
	<i>k</i> _{<i>ijk</i>} / (eV·rad ⁻²)	<i>θ</i> ₀ / (°)	
O _{core} -C-O _{core}	1.690	120.0	
O _{shel} -S-O _{shel}	5.50	109.5	
H _W -O _W -H _W	4.199 78	108.693 195	
Four-body potential			
	<i>k</i> _{<i>ijkl</i>} / eV	<i>θ</i> ₀ / (°)	
C-O _{core} -O _{core} -O _{core}	0.112 90	180.0	
Coulombic subtraction / %			
H _W -O _{Wshel}	50		
H _W -H _W	50		
S-O	0		
C-O	0		

2 结果与讨论

2.1 晶胞结构优化

NiCO₃ 晶体结构属于斜方六面体晶系,空间群为 $R\bar{3}c$ 。创建晶面前,必须首先对原始晶胞进行优化(relax)。NiCO₃ 晶胞的原始参数和优化后的参数列于表 2 中。

由表 2 可知,碳酸镍晶胞在优化前后保持晶胞形状不变, $a=b$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。优化后, a 、 b 、 c 轴与原始数据相比略有减小, a 、 b 轴的偏差为 6.1%, c 轴的偏差为 1.3%, c 、 a 轴之比 c/a 的偏差为 5.1%。优化前后各参数非常接近,这表明本文采用的模型和各势能参数能够较准确地表示 NiCO₃ 晶体内部的相互作用力。

表 2 NiCO₃ 优化前、后的晶胞参数
Table 2 Unrelaxed and relaxed unit cell parameters of NiCO₃

	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>α</i> / (°)	<i>β</i> / (°)	<i>γ</i> / (°)
Unrelaxed	0.460 9	0.460 9	1.473 7	90	90	120
Relaxed	0.432 8	0.432 8	1.455 1	90	90	120

2.2 干燥碳酸镍表面

然后开始创建晶面。本文选择了 NiCO₃ 的 5 个主要晶面进行模拟,分别是(104)、(100)、(110)、(001)和(101)晶面。其中,(001)、(101)晶面可能有 2 种结构,即或以 Ni 原子层终止,或以碳酸根基团层终止。计算不同晶面在不同区域(region)大小下的表面

能量,使能量逐渐收敛,确定恰当的区域尺寸。最终得到的各晶面表面能 σ 列入表 3。

由表 3 可知,各主要晶面的表面能大小差异明显,其中,(104)晶面的表面能最小,(110)晶面的表面能最大,这表明,(104)晶面最稳定,(110)晶面最不稳定。假定(110)晶面的生长速率为 1,其他晶面的相对

表 3 干燥碳酸镍各主要晶面的表面能和相对生长速率

Table 3 Surface energy and relative growth rate of dry nickel carbonate

(hkl)	(104)	(100)	(110)	(001)CO ₃	(001)Ni	(101)CO ₃	(101)Ni
$\sigma / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.821 6	1.353 9	2.125 1	1.508 1	1.593 8	1.617 5	1.658 1
R_{hkl}	0.386 6	0.637 1	1	0.709 7	0.750 0	0.761 1	0.780 2

生长速率 R_{hkl} 列于表 3。显然, (104)晶面的生长速率最小, (110)晶面生长最快。

2.3 水分子对碳酸镍表面的影响

碳酸镍结晶通常是发生在水溶液中的, 因此, 接下来应考虑水分子对碳酸镍表面的影响, 计算引入水分子后能量的变化。为了减小计算量, 这里仅将水分子引入到最外层 Ni 原子上, 计算结果列于表 4 中。由于水分子与碳酸镍晶体最外层原子相互作用, 使得各晶面的表面能全面降低, 这表明水化

后的表面比干燥表面更加稳定, 即水分子的引入有利于碳酸镍各晶面的稳定。由于各晶面表面能下降程度不同, 各水化晶面的表面能大小顺序有所改变, 但(104)晶面仍是表面能最小的晶面, 它的相对生长速率仍然最小。各水化晶面的表面能大小差异减小, 表明水化晶体比未水化晶体更能稳定存在。这与水溶液中析出的碳酸镍总是含有结晶水和干燥后的碳酸镍易吸附水一致。

表 4 水化碳酸镍各晶面的表面能和相对生长速率

Table 4 Surface energy and relative growth rate of hydrated nickel carbonate

(hkl)	(104)	(100)	(110)	(001)CO ₃	(001)Ni	(101)CO ₃	(101)Ni
$\sigma' / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.422 5	1.047 7	1.131 5	0.704 5	1.327 0	1.247 0	1.449 0
$R_{hkl'}$	0.291 6	0.723 0	0.780 9	0.486 2	0.915 8	0.860 6	1

2.4 杂质阴离子对碳酸镍表面的影响

在引入水分子后, 再将杂质阴离子引入表面, 具体方法是, 在原始坐标中用阴离子取代最外层表面的碳酸根, 寻找使表面能量最低的取代位置, 计

算其表面能量。通过计算可以得到 SO_4^{2-} 和 Cl^- 在水化碳酸镍表面的吸附能 E_{ads} , 如表 5 所示。水化杂质 (SO_4^{2-} 、 Cl^-) 的吸附能的差异反映了水化杂质与各晶面的作用力不同。

表 5 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对水化碳酸镍表面的影响Table 5 Effects of SO_4^{2-} and Cl^- on wet nickel carbonate surfaces

(hkl)	SO_4^{2-}		Cl^-	
	$E_{\text{SO}_4^{2-}, \text{ads}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R_{\text{SO}_4^{2-}, \text{wet}}$	$E_{\text{Cl}^-, \text{ads}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R_{\text{Cl}^-, \text{wet}}$
(104)	-4 236.332	0.180 3	457.777	0.240 3
(100)	-4 303.883	0.292 1	327.333	0.499 8
(110)	-4390.430	0.472 8	337.325	0.638 8
(001)CO ₃	-4 281.989	0.197 3	384.365	0.338 2
(001)Ni	-4 323.008	0.283 7	358.696	0.576 4
(101)CO ₃	-4 378.622	0.521 9	214.561	0.698 5
(101)Ni	-4 418.737	0.464 8	308.143	0.735 5

SO_4^{2-} 的吸附能均为负, Cl^- 的吸附能均为正, 这表明: SO_4^{2-} 与各晶面最外层原子间的作用形成较稳定的结构; 而 Cl^- 与各晶面最外层原子间的作用力较弱, 它只能以简单吸附的形式存在于外层表面上。 SO_4^{2-} 与表面的相互作用强于 Cl^- , 表明 SO_4^{2-} 对碳酸镍晶体的影响大于 Cl^- 。这与我们在对碳酸镍沉淀的热力学研究中^[11], 发现碳酸镍在 SO_4^{2-} 体系中的活度系数明显小于相应 Cl^- 体系的结论一致, 这意

味着 SO_4^{2-} 与溶液中各离子和溶剂分子的相互作用更大。 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对晶体表面作用力的这种差异带来碳酸镍产品纯度的差异。我们的实验发现^[12], 用硫酸镍制备的碳酸镍含有的 SO_4^{2-} 很难脱除, 最终产品中 SO_4^{2-} 含量约为 0.1wt%, 而在氯化镍制备的碳酸镍中氯含量可以降到很低的水平, 仅为 0.003wt%~0.008wt%。

杂质阴离子的引入使碳酸镍各水化晶面的生

长速率(R_{wet} , 以未引入阴离子时表面能最大的水化晶面的生长速率为 1)也发生了不同程度的变化。各晶面的法向生长速率明显变小, SO_4^{2-} 作用的表面下降得尤为显著, 但(104)晶面仍是生长速率最慢的晶面。对于同一晶面, SO_4^{2-} 作用下的法向生长速率小于 Cl^- 作用下的生长速率, 这表明, SO_4^{2-} 对各晶面法向生长的抑制程度大于 Cl^- 的作用。我们在对碳酸镍沉淀的动力学研究中发现^[13], 各离子在 SO_4^{2-} 体系中的扩散更慢, 在 SO_4^{2-} 体系中碳酸镍的成核和生长速率都较 Cl^- 体系慢。该实验结果恰好与模拟结果吻合。

2.5 碳酸镍的平衡晶体形貌

Wulff 定理^[14]认为, 根据表面能和晶面法向距离之间的关系, 可以得到晶体形貌。晶面的表面能越大, 该晶面的生长速度越快, 快速生长的表面将在

平衡晶体形貌中显露较少, 甚至不显露(消失); 只有表面能较低的表面生长缓慢, 才能在最终的平衡形貌中显露出来^[15]。

图 1 是根据上述理论得到的碳酸镍平衡形貌图。干燥碳酸镍晶体(图 1(a))中, (104)晶面为主要显露面, 侧面残存(100)晶面。与干燥情形相比, 水化作用使晶体形貌更为规整(图 1(b))。当阴离子 SO_4^{2-} 作用于表面时(图 1(c)), 受 SO_4^{2-} 影响的晶体形貌与水化情况下非常接近。而在表面引入 Cl^- 阴离子时(图 1(d)), 晶体的平衡形貌发生较大变化, 出现较明显的(101)、(100)和(110)小晶面, 这表明, Cl^- 对(101)、(100)和(110)晶面的作用强于它本身对(104)晶面的作用。在 4 种不同的条件下, (104)晶面占绝对优势, 均是主晶面, 这与碳酸镍 XRD 标准卡(PDF No.78-0210)一致。此结果也与其他不溶性碳酸盐的模拟结果类似^[16]。

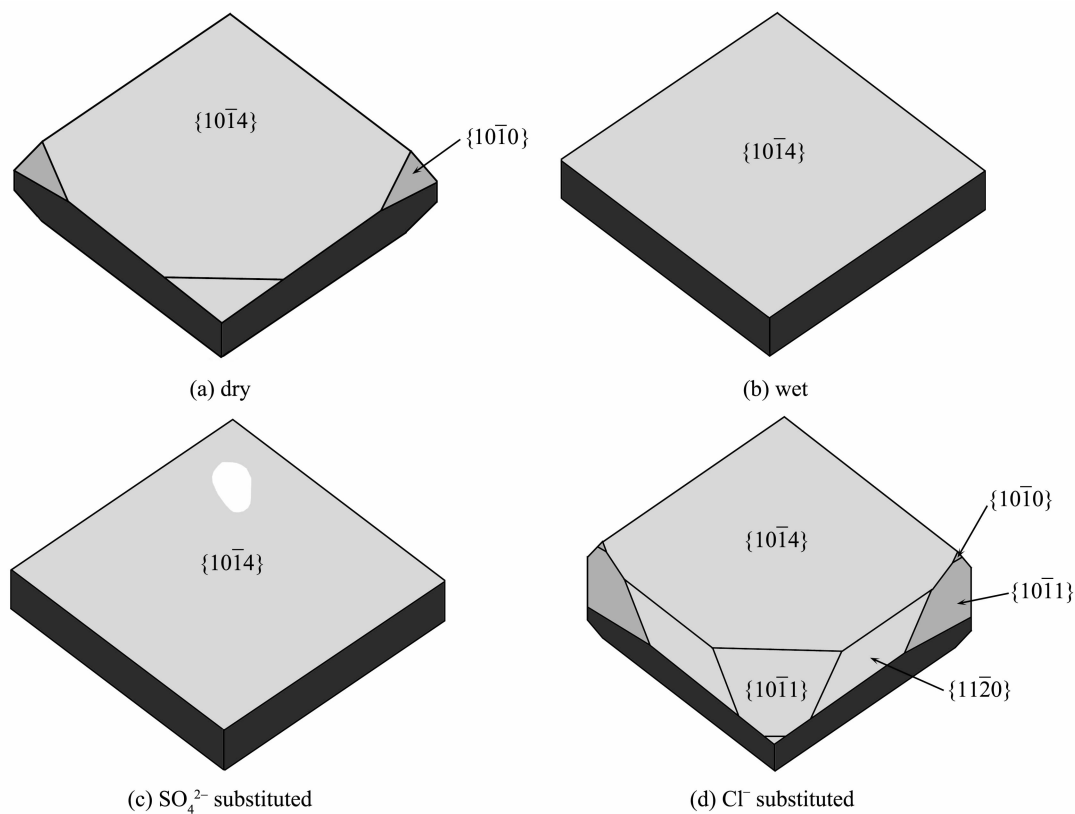


图 1 不同模拟条件下的碳酸镍平衡形貌图

Fig.1 Morphologies of nickel carbonate under different simulated conditions

3 结 论

本文采用原子模拟技术, 研究了水化对碳酸镍晶体表面结构的影响, 杂质阴离子对碳酸镍结晶行为的影响。水化作用使碳酸镍晶体更为稳定, 形貌更为规整。 SO_4^{2-} 与碳酸镍晶体表面作用

力较强, 而 Cl^- 的作用较弱。模拟结果能与实验相吻合。

致谢: 本文受国家留学基金委“国家建设高水平大学公派研究生项目”资助, 在英国伦敦大学学院化学系完成计算机模拟计算, 在此表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), CHEN Zhi-Zhan(陈之战), et al. *J. Synth. Crys. (Rengong Jingti Xubao)*, **2000**, **29**(5):120
- [2] Zhao W J, Mo Y F, Pu J B, et al. *Tribology International*, **2009**, **42**(6):828~835
- [3] ZHANG Yan-Hui(张艳辉), TIAN Yan-Wen(田彦文), SHAO Zhong-Cai(邵忠财), et al. *J. Northeast. Univ. (Nat. Sci.) (Dongbei Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2006**, **27**(6):673~676
- [4] YUE Zhi-Qiang(乐志强). *Handbook of Inorg. Fine Chem.* (无机精细化学品手册). Beijing: Chem. Indus. Press, **2001**. 142~145
- [5] LI Zhi-Hong(李志宏). *J. Chongqing Instit. Tech. (Natural Science Edition) (Chongqing Gongxueyuan Xuebao (Ziran Kexue Ban))*, **2007**, **21**(12):36~38
- [6] WANG Wei-Dong(王卫东), CHENG Gang(程 钢), ZHAO Guo-Qun(赵国群). *Mech. Res. Appl. (Jixie Yanjiu Yu Yingyong)*, **2002**, **15**(3):57~59
- [7] Born M, Huang K. *Dyn. Theory Crys Lattices*. Oxford: Oxford Univ. Press, **1954**.
- [8] Dick B G, Overhauser A W. *Phys. Rev.*, **1958**, **112**(1):90~103
- [9] Watson G W, Kelsey E T, de Leeuw N H, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**(3):433~438
- [10] Cooper T G, de Leeuw N H. *J. Crys. Growth*, **2006**, **294**(1):137~149
- [11] LIU Fang(刘 昉), TIAN Cong-Xue(田从学), ZHANG Zhao(张 昭), et al. *Proc. Ninth Chinese Chem. Tech. Annual Conf.* (第九届全国化学工艺年会论文集). Beijing: China Petrochemical Press, **2005**. 69~74
- [12] Liu F, Li N, Zhang Z, et al. *J. Wuhan Univ. Tech.-Mater. Sci. Ed.*, **2008**, **23**(3):331~333
- [13] LIU Fang(刘 昉). *Thesis for Doctorate of Sichuan Univ.* (四川大学博士论文). **2008**.
- [14] Wulff G. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **1901**, **34**:949
- [15] de Leeuw N H, Cooper T G. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2007**, **71**(7):1655~1673
- [16] de Leeuw N H, Parker S C. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**:2914~2922