

# 铝氧化物除砷的密度泛函理论研究

黄汝梦, 李媛媛, 李艳雯, 申苗苗, 李会吉\*, 孙海杰\*

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2021年11月24日; 录用日期: 2021年12月24日; 发布日期: 2021年12月31日

## 摘要

本文采用密度泛函理论的B3LYP方法研究了氧化铝和羟基氧化铝的单体和二聚体与不同质子化砷酸根物种的缔合情况。研究表明, 氧化铝与不同质子化砷酸根物种缔合方式倾向于单齿双核; 羟基氧化铝与  $\text{AsO}_4^{3-}$  和  $\text{HAsO}_4^{2-}$  倾向以单齿双核缔合, 而与  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  倾向以单齿单核缔合。羟基氧化铝中的羟基O与质子化砷酸的H易形成氢键。氧化铝和羟基氧化铝与  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 缔合强于氧化铁和羟基氧化铁。羟基氧化铝二聚体与倾向以双核双齿缔合方式与  $\text{AsO}_4^{3-}$  和  $\text{HAsO}_4^{2-}$  缔合, 而和  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  的双核双齿和单核单齿结构的缔合能几乎相等。羟基氧化铝二聚体与不同质子化砷酸根物种的缔合结构都显示双齿双核的缔合构型比单齿单核构型稳定。

## 关键词

铝氧化物, 密度泛函理论, 除砷

# Density Functional Theory Study on Removal of Arsenic from Aluminum Oxide

Rumeng Huang, Yuanyuan Li, Yanwen Li, Miaomiao Shen, Huiji Li\*, Haijie Sun\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: Nov. 24<sup>th</sup>, 2021; accepted: Dec. 24<sup>th</sup>, 2021; published: Dec. 31<sup>st</sup>, 2021

## Abstract

In this paper, the B3LYP method of density functional theory method was used to study the asso-

\*通讯作者。

文章引用: 黄汝梦, 李媛媛, 李艳雯, 申苗苗, 李会吉, 孙海杰. 铝氧化物除砷的密度泛函理论研究[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(1): 1-8. DOI: 10.12677/hjct.2022.121001

ciation of monomer and dimer of alumina and hydroxyl alumina with different arsenate species. Studies have shown that the association structures between alumina and different arsenate species and arsenate species tend to be mononuclear bidentate, hydroxyl alumina tends to associate with  $\text{AsO}_4^{3-}$  and  $\text{HAsO}_4^{2-}$  in mononuclear bidentate mode, while  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  as the mononuclear monodentate mode. Hydroxyl O in hydroxyl alumina and H of protonated ararsenic acid are easy to form hydrogen bonds. The association of alumina and hydroxyl alumina with  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) is stronger than that of iron oxide and hydroxyl oxide. The hydroxyl alumina dimer tends to associate with  $\text{AsO}_4^{3-}$  and  $\text{HAsO}_4^{2-}$  in a dinuclear bidentate mode, while the association energy of dinuclear bidentate association and mononuclear monodentate association with  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  is almost equal. The associative structures of hydroxylated alumina dimer and different protonated arsenate species show that the dinuclear bidentate structures are more stable than mononuclear monodentate structures.

## Keywords

Aluminum Oxide, Density Functional Theory, Arsenic Removal

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着冶金、化工等产业的不断发展,含砷废水的排放及污染问题日益受到人们关注。由砷污染引发的各种问题愈加显著,因此研究饮用水除砷技术对于保护生态环境、提高人民健康水平具有重要意义。目前处理含砷废水的方法总体上有化学沉淀法,物化法(离子交换法,萃取法,膜分离法,吸附法)和生物法[1]。近年来,国内外学者在吸附法除砷方面做了大量工作,取得了一定效果。目前,吸附材料发展较为成熟,人们已经在砷吸附剂方面取得一定成果[2]。铁、铝、锰(氢)氧化物具有良好的吸附阴阳离子的能力,目前以铁或铝元素为主要吸附成分的吸附剂的开发、研制和应用已经得到了国内外的广泛关注。到目前为止,已有大量关于铁氧化物除砷的研究[3]。Sherman [4]等人用 X-射线吸收精细结构光谱研究了五价砷在铁氧化物和铁氢氧化物上形成的表面复合物,研究表明五价砷物种在这些铁溶胶上形成的是双齿结构。Müller [5]等人用拉曼光谱研究了五价砷在铁氢氧化物上的吸附结构,结果表明五价砷在铁氢氧化物上形成双齿双核的内球形复合物。Watts 等人[6]用密度泛函理论(DFT)计算研究五价砷在水铁矿上的吸附,研究表明从能量角度来说双齿双核的复合物是容易形成的。而 Otte 等人[7]用 DFT + U 计算研究了砷物种在羟基氧化铁( $\text{FeOOH}$ )表面的吸附,表明在  $\alpha\text{-FeOOH}$  表面形成单齿单核的砷酸铁复合物,在  $\beta\text{-FeOOH}$  表面形成单齿双核的砷酸铁复合物。以上研究为探索铝氧化物除砷机理提供了重要的指导意义。

一些研究也表明在铁氧化物除砷过程中还会产生羟基氧化铁凝胶,如, Koilraj [8]等人和 Ma [9]等人都得出凝胶态羟基氧化铁在五价砷去除过程中有利于砷物种的除去。铁氧化物的质子化就会产生羟基氧化铁凝胶,生成的羟基氧化铁凝胶对于解释 As(V)除去机制也是非常重要的。贾宇龙[10]以纯铝为原料制备铝溶胶  $\text{AlOOH}$ ,发现了铝溶胶可以稳定存放的 pH 值为 3.5~4.5。赵惠忠等人[11]采用非均相沉淀法制备了  $\text{AlOOH}$  溶胶。另外丁文成等人通过研究发现活性氧化铝和载铁沸石表面均为金属羟基氧化物,结构分别为  $\text{AlOOH}$  和  $\text{FeOOH}$ ,两者表面均带羟基,他们推测在水中羟基与砷离子通过络合反应,从而实现砷的去除作用[12]。而有关铝氧化物和铝羟基氧化物吸附与砷物种的缔合情况还少之甚少,尤其铝

羟基氧化物对于不同质子化砷酸的吸附机制还需要进一步的从分子水平上研究。因此,本研究在我们已经研究了的铁基材料除砷机制的基础上,进一步探究铝氧化物和羟基氧化铝除不同质子化砷酸物种机制。

## 2. 计算方法

在本研究中,所有的计算均利用 Gaussian 09 软件包来完成的。对于铝和铁采用 Stuttgart 赝势基组,对于 As、H、O,我们采用 6-311G\*\*基组。采用 B3LYP/6-311G\*\*方法优化了氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、羟基氧化铝  $\text{AlOOH}$ 、三氧化二铁  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、羟基氧化铁  $\text{FeOOH}$ 、氧化铝二聚体  $\text{Al}_4\text{O}_6$  及羟基氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  与不同质子化砷酸物种  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 的稳定缔合结构,考虑了单核单齿(MM)、单核双齿(MB)及双核双齿(MB)的成键情况。

采用缔合能( $\Delta E$ )来表示氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、羟基氧化铝  $\text{AlOOH}$ 、氧化铁  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、羟基氧化铁  $\text{FeOOH}$ 、氧化铝二聚体  $\text{Al}_4\text{O}_6$  及羟基氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  与不同质子化砷酸物种的缔合强弱。在这里以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为例,其与不同质子化砷酸物种的缔合过  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3} + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m-3}$  对应的缔合能( $\Delta E$ )的计算方程为

$$\Delta E = E_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n} - E_{\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}} - E_{\text{Al}_2\text{O}_3} - nE_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

通过自然键轨道分析(NBO),能够得到所计算分子中的原子集中数,各种分子轨道的类型、构成及分子内、分子间超共轭相互作用。因此本文应用 NBO 来分析缔合团簇中不同形态铝物种与不同质子化砷酸物种的电荷情况。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 氧化铝和羟基氧化铝与不同质子化砷酸缔合情况

首先,有关氧化铝的构型,考虑了两种不同的构型,通过计算发现,其中两个铝原子由三个 O 原子相连的结构没有两个铝原子由两个 O 原子相连的结构稳定。进而在势能面上搜索了该构型氧化铝与不同质子化砷酸的缔合构型。图 1 列出了优化出的氧化铝的单体和羟基氧化铝的单体与不同质子化砷酸物种的缔合结构。由图 1 可知,不同铝氧化物与不同质子化砷酸物种的缔合方式有单核单齿,单核双齿,双核双齿三种。

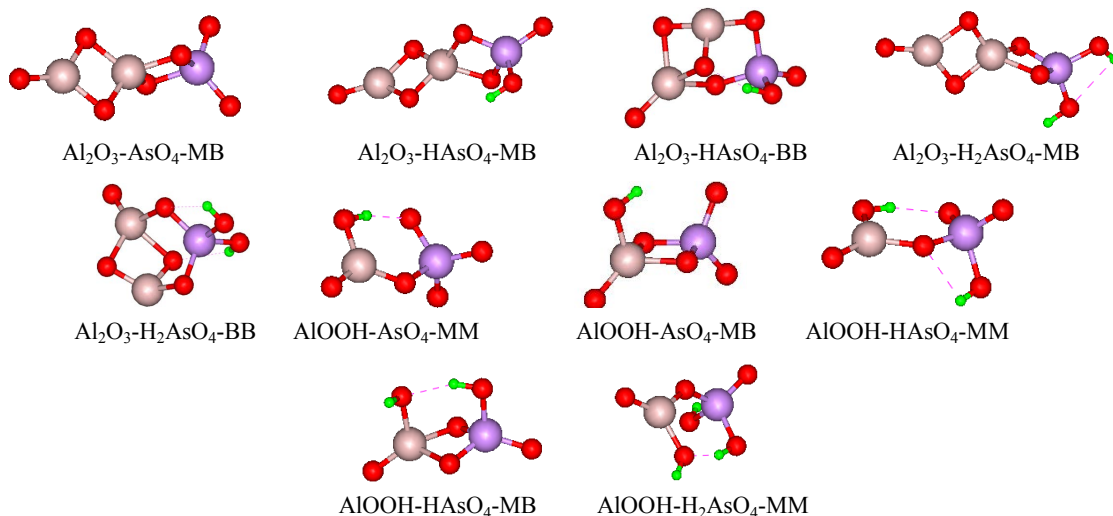


Figure 1. The association structures of alumina and hydroxyl alumina with different protonated arsenates

图 1. 氧化铝和羟基氧化铝与不同质子化砷酸根的缔合结构

氧化铝和羟基氧化铝与不同质子化砷酸物种发生缔合的缔合能见表 1。对氧化铝来说, 其与砷酸根的缔合构型只优化出了 MB 缔合构型, 而其与砷酸一氢根和砷酸二氢根的 MB 与 BB 异构体能量差分别为 41.98 和 16.33 kcal·mol<sup>-1</sup>。可见, 氧化铝与不同质子化砷酸物种的缔合方式更倾向于 MB 方式。对 AlOOH 来说, 与 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 缔合的 MM、BB 异构体能量差小, 缔合方式略倾向于 MB 缔合结构, 但是与 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的缔合结构则有所不同, 更倾向于 MM 缔合。并且发现, AlOOH 中的羟基 O 与质子化砷酸的 H 形成氢键。

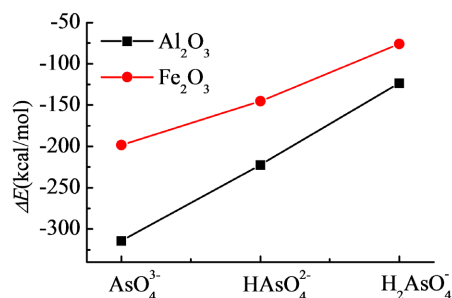
**Table 1.** Association modes and energy analysis of alumina and hydroxyl alumina with different protonated arsenates  
**表 1.** 氧化铝和羟基氧化铝与不同质子化砷酸的缔合方式及缔合能量分析

几何结构	配位情况	$\Delta E$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AsO <sub>4</sub>	MB	-314.542
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HAsO <sub>4</sub>	BB	-180.668
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HAsO <sub>4</sub>	MB	-222.651
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	BB	-106.915
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	MB	-123.247
AlOOH-AsO <sub>4</sub>	MM	-184.348
AlOOH-AsO <sub>4</sub>	MB	-199.020
AlOOH-HAsO <sub>4</sub>	MM	-121.019
AlOOH-HAsO <sub>4</sub>	MB	-126.612
AlOOH-H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	MM	-74.8261

同时, 为了比较氧化铝和氧化铁与不同质子化砷酸物种的缔合能, 同时也优化了氧化铁和羟基氧化铁与不同质子化砷酸物种的缔合结构并分析了氧化铝和氧化铁与不同质子化砷酸物种的缔合能, 列于表 2。氧化铁和羟基氧化铁与不同质子化砷酸物种的缔合结构也更倾向于 MB 缔合方式。氧化铝和氧化铁与不同质子化砷酸物种的缔合能进行比较, 列于图 2。由图 2 可知, 相对于氧化铁, 氧化铝对不同质子化砷酸物种的缔合能力更强。而对于羟基化的氧化物来说, 从图 3 也可以看出, 羟基氧化铝与不同质子化砷酸物种的缔合能力也大于羟基氧化铁与不同质子化砷酸的缔合作用。

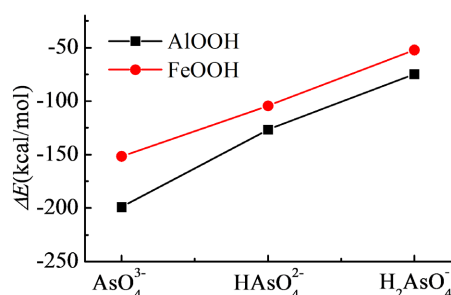
**Table 2.** Association modes and energy analysis of ferric oxide and hydroxyl ferric oxide with different protonated arsenates  
**表 2.** 氧化铁和羟基氧化铁与不同质子化砷酸的缔合方式及缔合能量分析

几何结构	配位情况	$\Delta E$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AsO <sub>4</sub>	MM	-198.421
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HAsO <sub>4</sub>	MB	-145.156
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	MB	-75.896
FeOOH-AsO <sub>4</sub>	MB	-151.589
FeOOH-HAsO <sub>4</sub>	MB	-104.494
FeOOH-H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	MM	-52.061



**Figure 2.** Comparison of association energy of alumina and ferric oxide with different protonated arsenates

**图 2.** 氧化铝和氧化铁与不同质子化砷酸的缔合能比较



**Figure 3.** Comparison of association energy of hydroxyl alumina and ferric hydroxide with different protonated arsenates

**图 3.** 羟基氧化铝和羟基氧化铁与不同质子化砷酸的缔合能比较

因此，对铝氧化物的优化结构有必要做进一步研究。铝氧化物与不同质子化砷酸物种缔合结构的电荷分析，列于表 3。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与砷酸根缔合后 Al 原子的电荷为 1.907 au·e<sup>-1</sup>，和未与砷物种缔合的铝原子相比，增加了 0.242 au·e<sup>-1</sup>；与砷酸一氢根缔合后的 Al 原子的电荷有略微增加；与砷酸二氢根缔合后 Al 原子的电荷增加了 0.158 au·e<sup>-1</sup>。游离的砷酸根电荷为 -2.432 au·e<sup>-1</sup>，与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缔合物种中砷酸根上的电荷为 -2.492 au·e<sup>-1</sup>，与 AlOOH 缔合物种中砷酸根上的电荷为 -2.588 au·e<sup>-1</sup>，得出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlOOH 与砷酸根缔合导致砷酸根负电荷增多；对砷酸一氢根而言，游离的砷酸一氢根上的电荷为 -1.710 au·e<sup>-1</sup>，与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缔合物种中砷酸一氢根上的电荷为 -1.585 au·e<sup>-1</sup>，AlOOH 缔合物种中砷酸一氢根上的电荷为 -1.687 au·e<sup>-1</sup>，得出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlOOH 与砷酸一氢根缔合导致砷酸一氢根负电荷减少；而游离的砷酸二氢根的电荷为 -0.910 au·e<sup>-1</sup>，与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缔合物种中砷酸二氢根上的电荷为 -0.683 au·e<sup>-1</sup>，AlOOH 缔合物种中砷酸二氢根上的电荷为 -0.847 au·e<sup>-1</sup>，得出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlOOH 与砷酸二氢根缔合导致砷酸二氢根负电荷减少。因此，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 AlOOH 砷酸物种与缔合引起电荷发生转移。

**Table 3.** Charges and bond lengths of association structures of alumina and hydroxyl alumina with different protonated arsenates

**表 3.** 氧化铝和羟基氧化铝与不同质子化砷酸缔合结构的电荷及键长

几何结构	配位情况	ΔE (kcal·mol <sup>-1</sup> )	q <sub>Al</sub> (au·e <sup>-1</sup> )	q <sub>As</sub> (au·e <sup>-1</sup> )	d <sub>Al-OAs</sub> (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AsO <sub>4</sub>	MB	-314.542	1.665, 1.907	-2.492	1.848, 1.848
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HAsO <sub>4</sub>	BB	-180.668	1.776, 1.781	-1.660	1.770, 2.044
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HAsO <sub>4</sub>	MB	-222.651	1.693, 1.896	-1.585	1.900, 1.900

## Continued

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{AsO}_4$	BB	-106.915	1.798, 1.808	-0.835	1.791, 1.971
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{AsO}_4$	MB	-123.243	1.720, 1.878	-0.683	1.989, 1.994
$\text{AlOOH-AsO}_4$	MM	-184.348	1.716	-2.612	1.763
$\text{AlOOH-AsO}_4$	MB	-199.021	1.749	-2.588	1.924, 1.924
$\text{AlOOH-HAsO}_4$	MM	-121.019	1.752	-1.737	1.800
$\text{AlOOH-HAsO}_4$	MB	-126.612	1.766	-1.687	1.938, 1.968
$\text{AlOOH-H}_2\text{AsO}_4$	MM	-74.826	1.786	-0.847	1.801

对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，与  $\text{AsO}_4^{3-}$  缔合时  $\text{Al-O}_{\text{As}}$  (砷酸根中氧) 的键长为 1.848 Å，与  $\text{HAsO}_4^{2-}$  缔合  $\text{Al-O}_{\text{As}}$  的键长为 1.900 Å，与  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  缔合  $\text{Al-O}_{\text{As}}$  的键长为 1.992 Å； $\text{AlOOH}$  以单核单齿与  $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  缔合后的  $\text{Al-O}$  的键长分别为 1.763、1.800 和 1.801 Å，而对其单核双齿的缔合结构来说，羟基氧化铝与  $\text{AsO}_4^{3-}$  成键的键长更短一些。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表现出与  $\text{As(V)}$  物种强的缔合，可能是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{Al}$  和  $\text{As}$  物种所带的电荷绝对值很大。因此，为了更加详细地分析铝氧化物和铝氢氧化物吸附除砷的机制，对铝氧化物和羟基氧化物的二聚体作进一步探究。

### 3.2. 氧化铝与羟基氧化铝的二聚体与不同质子化砷酸缔合情况分析

首先，采用 B3LYP/6-311G\*\* 方法优化出的氧化铝二聚体和羟基氧化铝二聚体的结构，进而优化获取氧化铝二聚体和羟基氧化铝二聚体分别与不同质子化砷酸的缔合结构列于图 4，这些缔合结构的缔合能见表 4。由表 4 可知， $\text{Al}_4\text{O}_6$  与倾向以 BB 缔合方式与  $\text{AsO}_4^{3-}$  和  $\text{HAsO}_4^{2-}$  缔合，而和  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  的 BB 和 MM 结构的缔合能几乎相等。 $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  与不同质子化砷酸根物种的缔合结构都显示双齿双核的缔合构型比单齿单核构型稳定。

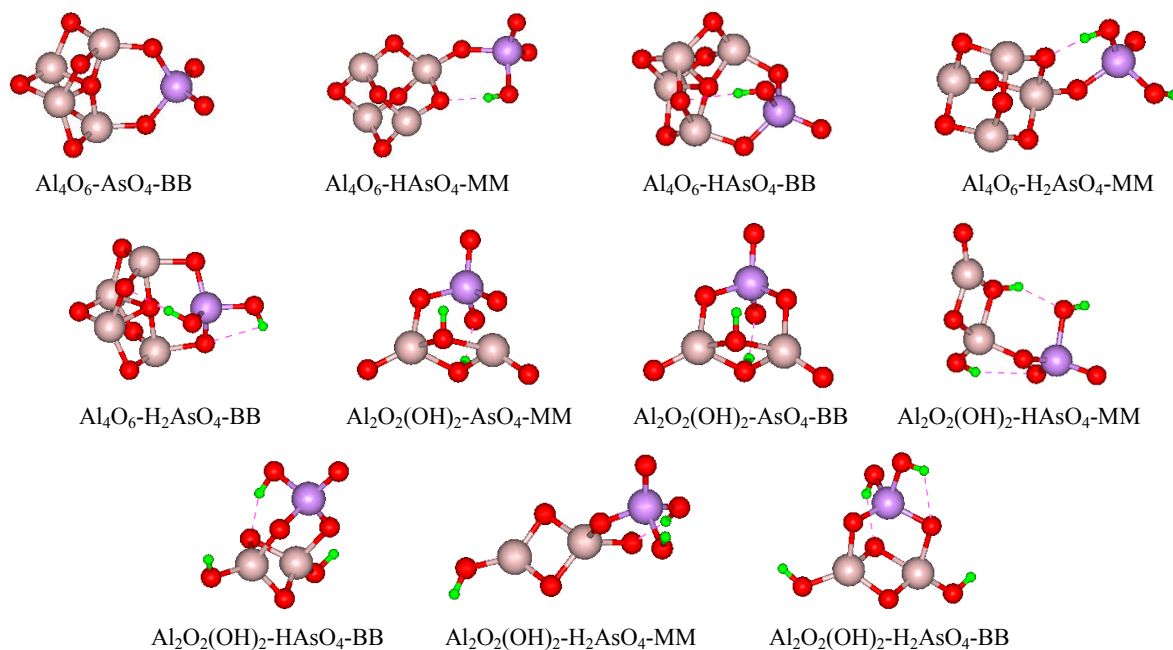


Figure 4. Association structures of alumina and hydroxyl alumina dimers with different protonated arsenates

图 4. 氧化铝与羟基氧化铝的二聚体与不同质子化砷酸的缔合结构



**Table 4.** Association energy of alumina and hydroxyl alumina dimers with different protonated arsenates  
**表 4.** 氧化铝和羟基氧化铝的二聚体与不同质子化砷酸的缔合能

几何结构	配位情况	$\Delta E$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -AsO <sub>4</sub>	BB	-265.472
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -HAsO <sub>4</sub>	BB	-168.649
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -HAsO <sub>4</sub>	MM	-140.475
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	BB	-94.481
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	MM	-94.634
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -AsO <sub>4</sub>	BB	-222.640
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -AsO <sub>4</sub>	MM	-209.258
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -HAsO <sub>4</sub>	BB	-151.173
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -HAsO <sub>4</sub>	MM	-116.323
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	BB	-92.109
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	MM	-70.156

进一步对 Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 与不同质子化砷酸物种形成的缔合结构进行电荷、键长分析见表 5。通过计算发现, Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 与不同质子化砷酸根物种缔合后的缔合结构, 其 Al 原子的电荷和未与砷缔合的铝原子的电荷相比, 均有所增加。Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 与不同质子化砷酸缔合后 Al 原子的电荷也有所增加。游离的砷酸根电荷为 -2.432 au·e<sup>-1</sup>, 而对于 Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 缔合物种中砷酸根上的电荷为 -2.689 au·e<sup>-1</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 缔合物种中砷酸根上的电荷为 -2.763 au·e<sup>-1</sup>, 可见, 砷酸根与氧化铝和羟基氧化铝二聚体缔合也都导致砷酸根所带的负电荷增多。游离的砷酸一氢根上的电荷为 -1.710 au·e<sup>-1</sup>, Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 缔合物种中砷酸一氢根上的电荷为 -1.550 au·e<sup>-1</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 缔合物种中砷酸一氢根上的电荷为 -1.658 au·e<sup>-1</sup>; 游离的砷酸二氢根上的电荷为 -0.910 au·e<sup>-1</sup>, Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 缔合物种中砷酸二氢根上的电荷为 -0.763 au·e<sup>-1</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 缔合物种中砷酸二氢根上的电荷为 -0.892 au·e<sup>-1</sup>。砷酸一氢根和砷酸二氢根与氧化铝和羟基氧化铝二聚体缔合也都导致它们所带的负电荷减少。氧化铝与羟基氧化铝的二聚体与不同质子化砷酸根物种发生缔合时电荷发生了转移。Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 与 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的缔合物种中 Al-O<sub>As</sub> (砷酸根中氧) 的键长为 1.784 Å, 与 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 缔合结构中 Al-O<sub>As</sub> 键长为 1.834 Å, 与 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 缔合结构中 Al-O<sub>As</sub> 键长为 1.884 Å。随着质子化, Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 与 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 缔合结构中 Al-O<sub>As</sub> 键长变长。对于 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, 缔合物种中与 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 缔合 Al-O<sub>As</sub> 的键长为 1.823 Å, 与 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 缔合 Al-O<sub>As</sub> 的键长为 1.859 Å, 与 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 缔合 Al-O<sub>As</sub> 的键长为 1.872 Å。

**Table 5.** Charges and bond lengths of association structures of Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> with H<sub>m</sub>AsO<sub>4</sub><sup>3-m</sup> (m = 0~2)

**表 5.** Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 与 H<sub>m</sub>AsO<sub>4</sub><sup>3-m</sup> (m = 0~2) 缔合结构的电荷及键长

几何结构	配位情况	$\Delta E$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$q_{Al}$ (au·e <sup>-1</sup> )	$q_{As}$ (au·e <sup>-1</sup> )	$d_{Al-O-As}$ (Å)
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -AsO <sub>4</sub>	BB	-265.472	1.868, 1.868, 1.957, 1.957	-2.689	1.784, 1.784
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -HAsO <sub>4</sub>	BB	-168.649	1.919, 1.931, 1.976, 1.992	-1.550	1.827, 1.841
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	BB	-94.481	1.976, 1.994, 2.010, 2.019	-0.763	1.874, 1.893
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -AsO <sub>4</sub>	BB	-222.64	1.883, 1.883	-2.648	1.823, 1.823
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -HAsO <sub>4</sub>	BB	-151.173	1.929, 1.929	-1.658	1.859, 1.859
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	BB	-89.109	1.974, 1.974	-0.892	1.872, 1.872

## 4. 结论

本文计算分析了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{AlOOH}$  的单体和二聚体四种铝氧化物与不同质子化砷酸根物种的缔合能, 电荷及键长的结构参数。氧化铝倾向于以单齿双核与  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 缔合; 羟基氧化铝倾向以单齿双核方式与  $\text{AsO}_4^{3-}$  和  $\text{HAsO}_4^{2-}$  缔合, 而与  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  倾向以单齿单核缔合。氧化铝和羟基氧化铝与  $\text{H}_m\text{AsO}_4^{3-m}$  ( $m = 0\sim 2$ ) 缔合强于氧化铁和羟基氧化铁。 $\text{AlOOH}$  中的羟基 O 与质子化砷酸的 H 形成氢键。氧化铝二聚体与  $\text{AsO}_4^{3-}$  和  $\text{HAsO}_4^{2-}$  缔合倾向以 BB 缔合方式, 而和  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  的 BB 和 MM 结构的缔合能几乎相等。 $\text{AlOOH}$  二聚体与不同质子化砷酸根物种的缔合结构都表现出双齿双核的缔合构型比单齿单核构型稳定。

## 基金项目

河南省科技攻关项目(202102310592); 河南省高等学校重点科研项目(20A150045); 河南省大学生创新创业训练计划项目(S202112949017); 郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCY2020025)。

## 参考文献

- [1] 廖家隆, 张喆秋, 陈丽杰, 等. 含砷废水处理研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1): 86-91.
- [2] 韩彩芸, 张六一, 邹照华, 等. 吸附法处理含砷废水的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(2): 517-523.
- [3] 张志斌, 李锦祥, 边兴玉. 铁盐除砷技术研究进展[J]. 山东建筑大学学报, 2012, 27(1): 92-95.
- [4] Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003) Surface Complexation of Arsenic(V) to Iron(III) (Hydr)oxides: Structural Mechanism from ab Initio Molecular Geometries and EXAFS Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4223-4230. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00237-0)
- [5] Müller, K., Ciminelli, V.S.T., Dantas, M.S.S. and Willscher, S. (2010) A Comparative Study of As(III) and As(V) in Aqueous Solutions and Adsorbed on Iron Oxy-Hydroxides by Raman Spectroscopy. *Water Research*, **44**, 5660-5672. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.053>
- [6] Watts, H.D., Tribe, L. and Kubicki, J.D. (2014) Arsenic Adsorption onto Minerals: Connecting Experimental Observations with Density Functional Theory Calculations. *Minerals*, **4**, 208-240. <https://doi.org/10.3390/min4020208>
- [7] Otte, K., Schmahl, W.W. and Pentcheva, R. (2013) DFT+U Study of Arsenate Adsorption on FeOOH Surfaces: Evidence for Competing Binding Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 15571-15582. <https://doi.org/10.1021/jp400649m>
- [8] Koilraj, P., Takaki, Y. and Sasaki, K. (2016) Adsorption Characteristics of Arsenate on Colloidal Nanosheets of Layered Double Hydroxide. *Applied Clay Science*, **134**, 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.06.002>
- [9] Ma, J., Guo, H.M., Lei, M., et al. (2016) Blocking Effect of Colloids on Arsenate Adsorption during Co-Transport through Saturated Sand Columns. *Environmental Pollution*, **213**, 638-647. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.020>
- [10] 贾宇龙. 铝溶胶的制备及结构性能[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [11] 赵惠忠, 徐兵, 贺中央.  $\text{AlOOH}$  溶胶的制备及其结构与性能表征[J]. 武汉科技大学学报, 2010, 33(3): 264-268.
- [12] 丁文成, 闫凤冬, 赵洪伟, 等. 饮用水除砷材料吸附特性及影响因素分析[J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 873-878.