

钙空位 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体稳定性的计算机模拟

潘晓林, 于海燕, 田勇攀, 苏航, 涂赣峰, 毕诗文

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: 通过 Materials Studio 软件在建立完整的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构模型的基础上逐渐减少 Ca 原子数, 使其形成 Ca 空位, 对钙空位量为 0~1.00 的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构进行几何优化模拟, 计算其晶格参数、晶体自由能、化学键布居数及键长等。结果表明: Ca 空位对 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构的稳定性有显著影响, 随着 Ca 空位量的增加, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体晶格参数和晶胞体积逐渐降低, 自由能逐渐增加, O—Ca 键稳定性变差; 当 Ca 空位量增加到 0.75 和 1.00 时, O—Ca 键种类由 4 种减少到 3 种, 且键长增大, 从而导致 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体的稳定性逐渐降低; 分别合成钙空位量为 0、0.50 和 1.00 的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体, 其在碳酸钠溶液中的分解率随着钙空位量的增加而增加, 晶体稳定性与晶体学模拟结果相吻合。

关键词: $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$; 晶体结构; 稳定性; 钙空位; 计算机模拟

中图分类号: TF821

文献标志码: A

Computer simulation of crystal stability of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ with calcium vacancy

PAN Xiao-lin, YU Hai-yan, TIAN Yong-pan, SU Hang, TU Gan-feng, BI Shi-wen

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The geometry optimization simulation of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal with different calcium atom vacancies from 0 to 1 was performed by gradually decreasing calcium atoms based on the establishment of complete crystal structure with Materials Studio software, the corresponding lattice parameters, free energy, chemical bond population bond length were also calculated. The results show that the calcium atom vacancy has a significant effect on the stability of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal structure. The lattice parameter and the cell volume decrease while the free energy increases with the increase of calcium atom vacancy in $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$. The main bonds of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ are O—Ca, and the number of O—Ca decreases from 4 to 3, and bond length increase when the calcium vacancy increases to 0.75 and 1.00, resulting in the stability decrease of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$. The $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals with calcium atom vacancies of 0, 0.50 and 1.00 were synthesized respectively, and the decomposition rate of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ in sodium carbonate solution increases as the calcium vacancy increases, the crystal stability of which is in accordance with the computer simulation results.

Key words: $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$; crystal structure; stability; calcium vacancy; computer simulation

石灰石烧结法生产氧化铝可以处理多种低品位含铝矿石或原料, 尤其是储量非常丰富的高铁铝土矿和高铝粉煤灰, 具有炉渣自粉碎、无废渣外排等其他氧化铝生产方法不可比拟的优点^[1]。石灰石烧结法生产氧化铝过程中的主要铝酸钙产物有

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaAl}_2\text{O}_4)$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6)$ 和 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33})$ 等, 其中 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 在碳酸钠溶液中的浸出性能最好^[2]。对 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构性质的研究可以更清晰地认识其结构稳定性对铝酸钙烧结行为和浸出性能的影响。 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174054, 51374065); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N130402010)

收稿日期: 2014-02-10; 修订日期: 2014-10-10

通信作者: 潘晓林, 讲师, 博士; 电话: 024-83686460; E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn

晶体是由位于亚纳米尺寸(约为 0.4nm)的笼子所构成的, 每个晶胞由两个分子(包含 12 个笼子)构成, 且笼子框架是带正电荷的, 可表示为 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$, 平均 6 个笼子束缚一个 O^{2-} , 使 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体整体呈现电中性^[3]。 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体单胞的化学式可表示为 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} + 2\text{O}^{2-}$ 。由于笼腔内的自由氧离子被束缚得不是很紧密, 容易被其他阴离子(如 O^- 和 OH^-)所取代^[4-6], 然后通过一定方法可形成阴离子束发射和永久的光诱导绝缘体-导体转变。除此之外, 当在还原气氛下生长 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 时, 所有笼子中束缚的离子能够被电子取代, 并且形成电子化合物, 其中的电子行为与离子类似^[7-9]。作者分别研究了 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系和 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 三元体系中 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构和微观形貌, 采用 Gibbs 自由能最小化原理对其建立了数学模型并进行热力学计算, 并研究了其在碳碱溶液中的 Al_2O_3 浸出性能^[10]; 同时, 研究了 Na_2O 、 MgO 、 Fe_2O_3 和 FeO 等对 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体配位势能、微观结构单元分布以及 Al_2O_3 赋存状态、表面形貌、晶体结构、自粉性能和浸出性能的影响^[11-13], 这对石灰石烧结法生产氧化铝具有重要的理论和实际指导意义。

本文作者利用石灰石烧结法处理铝土矿时发现, 当配入钙不足时, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的浸出性能明显优于按照理论配入(CaO 与 Al_2O_3 的摩尔比为 12:7) $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的浸出性能, 而这恰好能够克服石灰石烧结法生产氧化铝配钙量大、氧化铝浸出率低的弊端, 然而钙不足对改善 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 浸出性能的影响机理尚不清楚。计算机晶体学模拟是在评估和预测材料结构和性质的微观领域的一种重要模拟方法^[14], 其在氧化铝生产领域中铝酸钙晶体结构模拟中的应用至今未见报道, 如果能够从原子尺度揭示配入钙不足时 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶格参数、晶体自由能、化学键布居数及键长等晶体结构参数的变化规律, 这将对于解释钙不足时 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 浸出性能的改善具有重要的理论价值。在此, 本文作者拟通过 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块对 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 结构的稳定性进行模拟研究, 考察 Ca 空位对其晶体稳定性的影响规律, 最后通过合成不同 Ca 空位的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 验证其晶体稳定性。

1 模型的建立

本模拟中采用第一性原理研究 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构, 首先确定 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶体模型。通过

无机晶体结构数据库(ICSD)查询可得到 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶格常数和原子坐标等相关参数。 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 属于立方晶系, 空间群为 I-43d(220), 晶格参数为: $a=b=c=1.1989 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。原子坐标参数如表 1 所列。根据表 1 中信息, 建立 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 单胞和原胞模型, 分别如图 2 和图 3 所示。

表 1 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的原子坐标

Table 1 Atomic coordinates of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$

Atom	Number	Valence	Site	x	y	z
Ca	1	+2	24d	0	0.250	0.140
Al	1	+3	16c	0.019	0.019	0.019
	2	+3	12b	-0.125	0	0.250
O	1	-2	48e	0.151	-0.037	0.057
	2	-2	16c	-0.064	-0.064	-0.064
	3	-2	24d	0	0.250	0.083

在 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 单胞晶体结构基础上, 降低结构对称性, 选取不同位置的 Ca 进行删除, 形成 Ca 空位。由于 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 结构相对较完整, 不可能产生太多的缺失空位, 否则会使晶系发生改变, 因此, 模拟选定在钙原子空位量(x)分别为 0、0.25、0.50、0.75 和 1.00 条件下进行计算。由于 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 单胞为立方晶系, 且笼状结构具有很高的对称性, 故任意选取删除其中的 Ca 原子以形成空位。

模拟选定赝势为 Ultrasoft, 通过 BFGS 算法, 为了探究计算结果的可靠性与稳定性, 采用 4 种不同交换-关联泛函, 分别为广义梯度近似(GGA)及相应的 3 种交换-关联势(PBE、RPBE、PW91)和局域密度近似(LDA)及相应的交换-关联势 CA-PZ, 对 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构进行几何优化, 然后对系统晶格参数、自由

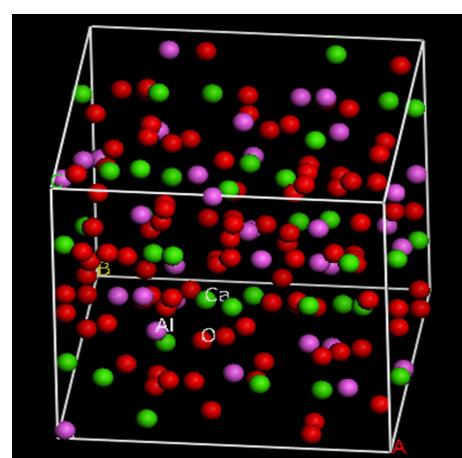
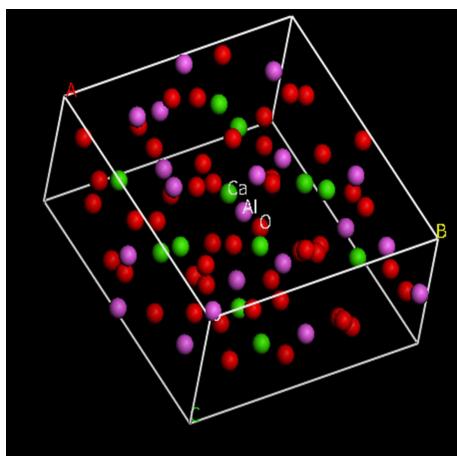


图 1 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 单胞模型

Fig. 1 Model of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ unit cell

图2 12CaO·7Al₂O₃原胞模型Fig. 2 Model of 12CaO·7Al₂O₃ primitive cell

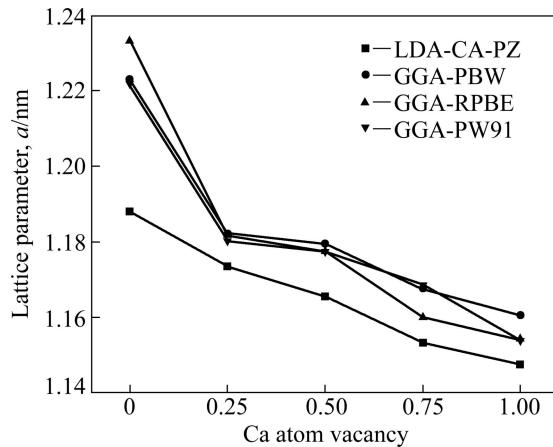
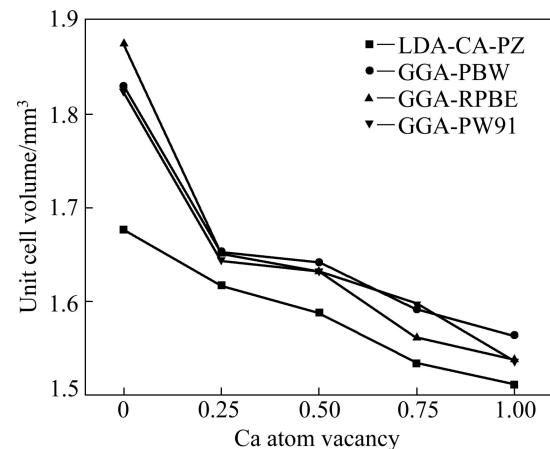
能、原子以及化学键布局数进行计算分析。应用 Materials Studio 5.0 软件的 CASTEP 模块, 按照上述方案对优化过程进行调试, 并通过大量迭代得到优化结果。

2 晶体稳定性模拟结果

2.1 Ca空位对12CaO·7Al₂O₃晶体晶格参量的影响

采用 LDA-CA-PZ、GGA-PBE、GGA-RPBE、GGA-PW91 这 4 种方法几何优化后 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 系统的晶格参量 a 值如图 3 所示。以 $x=0$ 时 12CaO·7Al₂O₃ 标准晶格参量为参考, 4 种方法几何优化后得到的晶格参量均符合得比较好, 计算误差均在 3% 以内。从图 3 中可以看出, 钙空位后计算得到的结果与无钙空位 12CaO·7Al₂O₃ 的晶格参量值相比, 均有所减小, 并且随着 x 值的增大, a 值逐渐减小。这是因为 Ca 原子形成空位后, 晶胞结构松散, 化学键被打乱, 为了寻求能量最小化, 自动调整移动原子, 使其空位收缩, 从而导致整体晶胞晶格参量减小。同时, 空位越多, 空间结构在外界条件影响下越容易紧缩, 从而使晶格参量越小。此外, 由于模拟计算是在绝对零度下进行的, 而试验值则会受到温度、压强等外部条件的影响, 所以计算得到的晶格参量不可避免地与试验值有一定偏差。

从图 4 优化后的晶胞体积分析可知, 随着 x 值的增大, 计算出 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的晶胞体积逐渐减小, 同样说明随着钙空位的增加, $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的结构有紧缩趋势。

图3 几何优化后 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的晶格参量Fig. 3 Lattice parameters of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ after geometry optimization图4 几何优化后 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的晶胞体积Fig. 4 Unit cell volume of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ after geometry optimization

2.2 Ca空位对12CaO·7Al₂O₃晶体体系自由能的影响

自由能是指在热力学过程中系统减少的内能中可以转化为对外做功的那部分能量, 衡量的是在一个特定的热力学过程中系统可对外输出的“有用能量”。由于模拟过程中认为温度和压强等外部环境相同且稳定, 因此, 自由能是晶体结构稳定性的表征, 根据自由能最低原理, 自由能值越低, 晶体结构越稳定, 化学活性越弱。采用 LDA-CA-PZ、GGA-PBE、GGA-RPBE、GGA-PW91 这 4 种方法几何优化后得到的自由能结果如图 5 所示。由图 5 可知, 在 Ca 原子形成空位后, 随着 x 值的增大, 体系总自由能逐渐升高, 说明结构稳定性逐渐下降。这个规律与其晶格参量、晶胞体积变化结果一致, 表明 Ca 空位对 12CaO·7Al₂O₃ 晶体结构稳定性有很大的影响。

同时,由图5可以看出,当 $x=0$ 时通过GGA-PBE方法优化计算出 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的自由能量值最低,优化后结构最为稳定,活性最低。因此,接下来的布居数和电子结构分析都采用GGA-PBE方法。

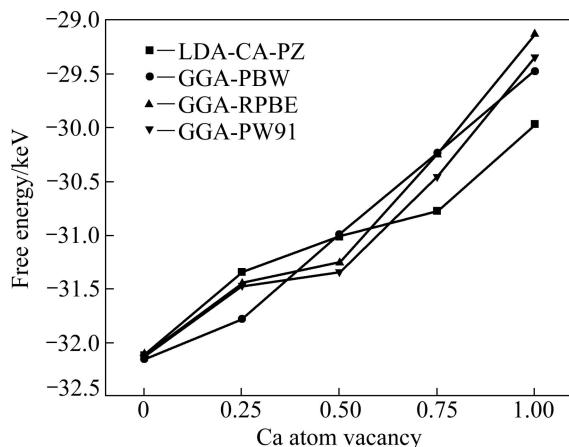


图5 几何优化后 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的自由能

Fig. 5 Free energy of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ after geometry optimization

2.3 Ca空位对 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体化学键的影响

$12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构中原子间相互形成化学键是通过外层电子的结合形成的,其中Ca原子的电子轨道表示式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$,Al原子的电子轨道表示式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$,O原子的电子轨道表示式为 $1s^2 2s^2 2p^4$ 。通过对布居数的分析,可以确定不同原子之间化学键的结合情况,从而对不同的原子轨道在化学键成键过程中的作用进行定量分析。因此,可以用布居数分析 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构的化学活性,而化学键布居数越大,表明该化学键的共价性越强。

表2~6所列为 x 分别为0~1.00时 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的化学键布居数及键长。由表2可知,采用GGA-PBE方法优化后得到的O—Al键的布居数分别为0.52、0.45和0.42,键长分别为0.1749 nm、0.1762 nm和0.1785 nm,比O—Ca键键长比O—O键短很多,说明Al和O原子间轨道重叠程度高, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体中共价键以O—Al键为主,且相对最为稳定。这种共价性高的化学键在晶体结构的稳定性中具有决定性作用。4种O—Ca键的布居数均在0.10左右,相对较小,且键长较长,说明O—Ca的共价性较弱,比O—Al键的强度和稳定性差。O—O键有一个布居数较大的O—O键,布居数为0.37,键长为1.276,根据铝酸

钙结构可知,这个O—O键是 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 笼状结构中的两个游离氧形成的。但由于这两个O是游离的,而计算机模拟并不能模拟出其性质,因此,这两个氧原子并不一定成键,而是以高活性的形式存在。

同时,从表2~6中可以看出,随着 x 的增大,O—Al键布居数基本稳定,大于其他种类的化学键,仍然是结构中最稳定的化学键。但对比后可以发现,当 x 增加到0.75和1.00时,O—Ca的种类由4种减少为3种,且键长随着 x 的增大而增加,说明在形成空

表2 $x=0$ 时 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的化学键布居数及键长

Table 2 Bond population and bond length of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ at $x=0$

Bond	Population	Length/nm
O—O	0.37	0.1276
	0.52	0.1749
	0.45	0.1762
	0.42	0.1785
	0.10	0.2334
	0.06	0.2470
	0.13	0.2470
	0.09	0.2497
O—O	-0.06	0.2760
	-0.06	0.2761
	-0.01	0.2932
	-0.04	0.2934

表3 $x=0.25$ 时 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的化学键布居数及键长

Table 3 Bond population and bond length of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ at $x=0.25$

Bond	Population	Length/nm
O—O	0.37	0.1274
	0.52	0.1748
	0.45	0.1762
	0.42	0.1787
	0.10	0.2334
	0.06	0.2470
	0.13	0.2470
	0.09	0.2497
O—O	-0.06	0.2760
	-0.06	0.2761
	-0.01	0.2932
	-0.04	0.2934

表4 $x=0.50$ 时 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的化学键布居数及键长Table 4 Bond population and bond length of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ at $x=0.50$

Bond	Population	Length/nm
O—O	0.37	0.128
	0.52	0.1738
O—Al	0.46	0.1761
	0.42	0.1784
O—Ca	0.09	0.2339
	0.05	0.2474
	0.11	0.2479
	0.09	0.2914
O—O	-0.06	0.276
	-0.06	0.2761
	-0.01	0.2932
	-0.04	0.2934

表5 $x=0.75$ 时 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的化学键布居数及键长Table 5 Bond population and bond length of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ at $x=0.75$

Bond	Population	Length/nm
O—O	0.36	0.1281
	0.53	0.1750
O—Al	0.46	0.1763
	0.41	0.1788
O—Ca	0.09	0.2340
	0.05	0.2475
	0.10	0.2481
	-0.06	0.2755
O—O	-0.05	0.2763
	-0.01	0.2940
	-0.04	0.2938

位后, O 和 Ca 原子之间的结合能力下降, O—Ca 键稳定性变差, 这个结论与之前得出的晶格参量和晶胞体积的降低以及自由能的升高都很好地验证了当 Ca 缺失形成空位后, $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 结构的稳定性降低。

3 晶体稳定性试验验证

为验证计算机模拟结果的正确性, 采用分析纯试

表6 $x=1.00$ 时 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的化学键布居数及键长Table 6 Bond populations and bond length of $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ at $x=1.00$

Bond	Population	Length/nm
O—O	0.36	0.1282
	0.52	0.1760
O—Al	0.46	0.1764
	0.43	0.1786
O—Ca	0.08	0.2342
	0.05	0.2477
	0.10	0.2482
	-0.05	0.2760
O—O	-0.06	0.2761
	-0.02	0.2932
	-0.04	0.2942

剂对钙原子空位量 x 分别为 0、0.50 和 1.00 按照化学式 $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 进行配料混合, 并在 1350 °C 烧结 8 h 以保证 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 充分形成, 合成产物采用 X 射线衍射(XRD, PANalytical PW3040/60, Cu K α , 扫描速度 3 (°)/min) 分析其物相组成。将形成的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 80 g/L(以 Na_2O 计)的碳酸钠溶液中进行浸出以考察其晶体稳定性, 其中浸出温度为 80 °C、浸出时间为 30 min、浸出液固比为 10:1。浸出完毕后将浸出料浆进行过滤, 滤渣用热水洗涤并干燥后分析其固相成分。溶液采用容量法检测其苛性碱浓度(N_K)、全碱浓度(N_T)和 Al_2O_3 浓度(AO)。 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 分解率(η)按如下计算公式计算:

$$\eta = \frac{(A/C)_{\text{Cl}2\text{A}7} - (A/C)_{\text{leac}}}{(A/C)_{\text{Cl}2\text{A}7}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $(A/C)_{\text{Cl}2\text{A}7}$ 和 $(A/C)_{\text{leac}}$ 分别为 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 分解前和分解后浸出渣中 Al_2O_3 和 CaO 的质量分数。

图 6 所示为 Ca 空位分别为 0 和 1.00 的合成产物的 XRD 谱。由图 6 可知, 在试验条件下合成的物相均为 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体, 钙空位为 1.00 时, 合成的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体种类保持不变。不同钙空位量 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 在碳酸钠溶液中的分解结果分别如表 7 和图 7 所示。从图 7 可知, 当钙原子空位量从 0 增加到 1.00 时, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 在碳酸钠溶液中的分解率从 91.16% 提高到 94.14%, 随着钙原子空位量的增加, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分解率逐渐增加, 说明其稳定性逐渐降低。因此, 当配钙量不能达到饱和时, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 结构由于 Ca 原子形成空位, 导致晶体结构稳定性下降, 从而验证了模拟结果的正确性。

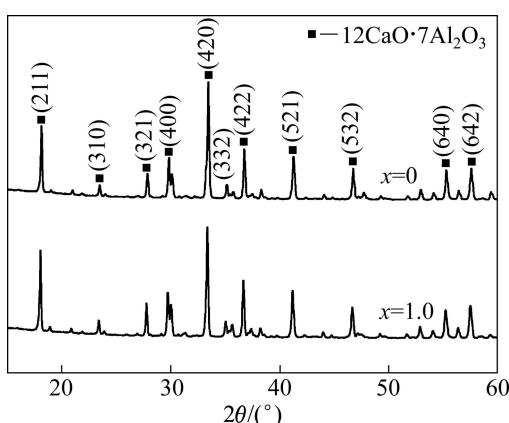
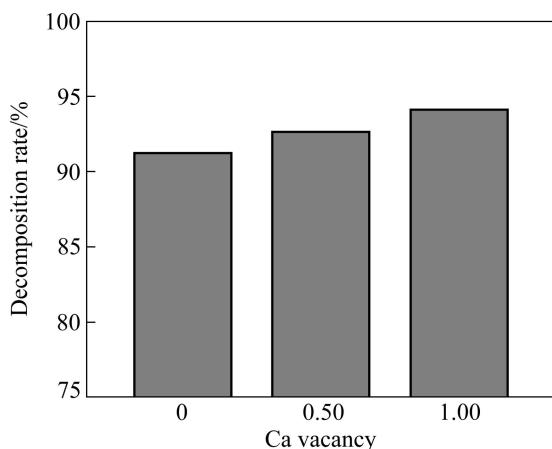
图6 不同Ca空位 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体的XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ with different Ca vacancies

表7 不同Ca空位 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 在碳酸钠溶液中的分解结果Table 7 Decomposition results of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ with different Ca vacancies in sodium carbonate solution

Ca vacancy	Liquor concentration/(g·L ⁻¹)			Solid composition/%	
	N_K	N_T	AO	Al_2O_3	CaO
0	46.94	79.78	50.28	4.88	51.97
0.50	45.85	78.57	52.12	4.25	52.21
1.00	44.90	77.49	54.70	3.56	52.39

图7 不同Ca空位 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 在碳酸钠溶液中的分解率Fig. 7 Decomposition rate of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ with different Ca vacancies in sodium carbonate solution

4 结论

1) 通过 LDA-CA-PZ、GGA-PBE、GGA-RPBE、

GGA-PW91 这 4 种交换-关联势计算表明, 几何优化后的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体构趋于稳定, 晶格参数和自由能计算结果均接近于真实值, Al、Ca 和 O 原子分别形成 O—Ca 键、O—Al 键和 O—O 键, 并以 O—Al 键为主要化学键。

2) Ca 原子空位量在 0~1.00 时, 随着钙空位量的增大, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶格参数和晶格体积降低, 体系自由能增加, 化学键仍以 O—Al 共价键为主, 但当钙空位量增加到 0.75 和 1 时, O—Ca 键种类由 4 种减少到 3 种, 且键长增大, 从而导致晶体稳定性逐渐下降。

3) 分别合成了不同钙空位量的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体, 其在碳酸钠溶液中的分解率随着钙原子空位量的增加而逐渐增加, 稳定性逐渐降低, 与计算机模拟结果相符。

REFERENCES

- [1] 厉衡隆, 顾松青. 铝冶炼生产技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 432~434.
- [2] LI Heng-long, GU Song-qing. Technology handbook of aluminum production[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 432~434.
- [3] 孙会兰, 于海燕, 王波, 苗瑜, 涂赣峰, 毕诗文. $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶出动力学[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1920~1925.
- [4] SUN Hui-lan, YU Hai-yan, WANG Bo, MIAO Yu, TU Gan-feng, BI Shi-wen. Leaching dynamics of $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1920~1925.
- [5] BOYSEN H, LERCH M, STYS A, SENYSHYN A. Structure and oxygen mobility in mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): A high-temperature neutron powder diffraction study [J]. Acta Crystallographica B, 2007, 63: 675~682.
- [6] HAYASHI K, HIRANO M, MATSUISHI S. Microporous crystal $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ encaging abundant O-radicals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 738~739.
- [7] HAYASHI K, UEDA N, HIRANO M, HOSONO H. Effect of stability and diffusivity of extra-framework oxygen species on the formation of oxygen radicals in $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Solid State Ionics, 2004, 173: 89~94.
- [8] HAYASHI K, HIRANO M, HOSONO H. Thermodynamics and kinetics of hydroxide ion formation in $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of Chemical Physics B, 2005, 109: 11900~11906.
- [9] MATSUISHI S, TODA Y, MIYAKAWA M. High-density electron anions in a nanoporous single crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ [J]. Science, 2003, 301: 626~629.
- [10] HAYASHI K, SAKAI T, HIRANO M, HOSONO H. Simple and efficient fabrication of room temperature stable electrolyte melt-solidification and glass ceramics[J]. Journal of the

- American Chemical Society, 2005, 127: 1370–1371.
- [9] SUSHKO P V, SHLUGER A L, HIRANO M. From insulator to electride: a theoretical model of nanoporous oxide $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007(129): 942–952.
- [10] 王波, 于海燕, 孙会兰, 毕诗文. 物料配比对铝酸钙炉渣浸出和自粉性能的影响[J]. 东北大学学报, 2008, 29(11): 1593–1596.
WANG Bo, YU Hai-yan, SUN Hui-lan, BI Shi-wen. Effect of raw material mixture ratio on leaching and self-disintegrating behavior of calcium aluminate slag[J]. Journal of Northeastern University, 2008, 29(11): 1593–1596.
- [11] YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, WANG Bo, ZHANG Wu, SUN Hui-lan, BI Shi-wen. Effect of Na_2O on formation of calcium aluminates in $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 3108–3112.
- [12] YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, LIU Bao-wei, WANG Bo, BI Shi-wen. Effect of iron oxides on the activity of calcium aluminate clinker in $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ system[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21(11): 990–994.
- [13] 王波, 于海燕, 孙会兰, 毕诗文, 涂赣峰. $20\text{CaO}\cdot13\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{MgO}\cdot3\text{SiO}_2$ 的合成与氧化铝的浸出性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 378–382.
WANG Bo, YU Hai-yan, SUN Hui-lan, BI Shi-wen, TU Gan-feng. Synthesis and Al_2O_3 leaching property of $20\text{CaO}\cdot13\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{MgO}\cdot3\text{SiO}_2$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 378–382.
- [14] KANG E T, LEE S J, HANNON A C. Molecular dynamics simulations of calcium aluminate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 725–736.

(编辑 龙怀中)