



钙缺失 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体结构稳定性模拟

朱咪咪^{1,2}, 潘晓林^{1,2}, 吴鸿飞^{1,2}, 于海燕^{1,2}

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: 建立完整的 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体模型并模拟晶体中 Ca 原子缺失缺陷的形成, 对钙硅比为 0.91~1.00 的 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体进行几何优化。运用 CASTEP 计算其晶格参数、生成焓、布居值及键长、态密度以及差分电荷密度。结果表明: 钙缺失量在 0~0.09 范围内, 随着缺失 Ca 原子缺失量的增多, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体的晶格参数和体积逐渐增大, 生成焓逐渐增加; O—Ca 键的布居值减小, 键长不断增加, 在费米能级处的态密度逐渐增加; O 2p 与 Si 3p 轨道之间的杂化作用减弱, 带隙逐渐变窄; O 和 Si 原子处的局域电荷密度和得失电子数减少, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体的稳定性逐渐下降。合成了钙硅比分别为 1.00、0.97、0.94、0.91 的 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体, 其在铝酸钠溶液中的分解率随 Ca 原子缺失数的增多而增加, 稳定性降低, 与模拟结果一致。

关键词: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 钙缺失; 晶体结构; 稳定性; 计算机模拟

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3624-10

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

引文格式: 朱咪咪, 潘晓林, 吴鸿飞, 等. 钙缺失 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体结构稳定性模拟[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3624–3633. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36649

ZHU Mi-mi, PAN Xiao-lin, WU Hong-fei, et al. Structural stability simulation of $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ crystal with calcium deficiency[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3624–3633. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36649

近年来, 我国氧化铝和电解铝工业飞速发展, 优质铝土矿资源不断消耗, 我国自有铝土矿品位持续走低, 铝土矿对外依存度高达 50% 以上^[1]。铝土矿处理方法一般可分为拜耳法、烧结法和拜耳—烧结联合法三种^[2]。拜耳法是目前全世界生产氧化铝的主要方法, 主要以三水铝石型铝土矿为原料, 具有工艺流程简单、能耗低、产品质量好、成本低等特点, 但它对铝土矿品位要求较高, 一般仅限于处理高品位铝土矿^[3]。由于我国铝土矿资源中绝大多数矿石属一水硬铝石型矿物, 这类矿物铝硅比较低, 结构致密, 结晶完善, 溶出条件苛刻, 需高温和强碱条件氧化铝才能溶出^[4-5]。单纯的拜耳法并不适用于处理我国的中低品位铝土矿, 为充分利用我国的铝土矿资源, 前人开发了烧结法。传统烧

结法生产氧化铝过程中生成的硅酸钙以 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$ 为主, 在碱石灰烧结法熟料中产生的硅酸二钙都以 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 形态存在^[6-8]。运用烧结法处理高硅铝土矿, 由于其烧结过程需配钙量大, 造成能耗大、赤泥排放量过大以及二次反应严重等问题。近年来, 杨再明等^[9]提出了一种低钙石灰烧结法处理低品位铝资源的新技术, 将低品位铝土矿、赤泥、粉煤灰等与石灰和少量钠盐添加剂进行混合配料后在 1250~1350 °C 进行干法烧结, 能够大幅降低配钙量和渣量, 同时获得 85% 以上的氧化铝回收率。PAN 等^[10]在物料(Ca、Si 比 C/S=1.00)烧结过程中研究发现, 在 $\text{CaO}\text{-SiO}_2$ 二元系中 C_2S 总是最先生成, 只有按 $\text{C}_2\text{S}+\text{S}\rightarrow\text{CS}$ 才有可能生成 CS, 生成 C_3S 和 C_3S_2 的可能性很小。另外, 对于烧结过程中

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674075, 52074083, 22078055); 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901903)

收稿日期: 2020-11-03; 修订日期: 2021-04-06

通信作者: 潘晓林, 副教授, 博士; 电话: 024-83686460; Email: panxl@smm.neu.edu.cn

产生的硅酸钙晶体相关学者对其结构以及稳定性也进行了大量研究。CUI 等^[11]在低钙比硅酸钙生成转化机制及其稳定性研究中发现,在 C/S 为 1.00 时,硅酸钙的热力学稳定性由大到小依次为 CS、 C_3S_2 、 C_2S 、 C_3S ,随着 C/S 的增加,硅酸钙在铝酸钠溶液中的稳定性逐渐降低,CS 最稳定。通过分析了 C_3S 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3S_2 、CS 的晶体结构发现, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 结构对称性较高^[12-13],配位多面体与硅氧四面体之间以共棱方式相连,CS 中的配位多面体通过共棱连接^[14-16]。

虽然前人对烧结过程中产生 CS 的机理,晶体结构以及稳定性开展了大量研究,然而在实际体系中,由于铝土矿中含有多种元素,同时为了尽可能降低钙硅比,因此实际烧结过程中无法保证 C/S 为 1.00,而对于 C/S 低于 1.00 的硅酸盐稳定性的影响机理尚不清楚。计算机模拟是根据真实系统或模拟设计的系统,利用计算机方法建立系统抽象的数学模型,能够评估物质的性质以及微观结构^[17]。在氧化铝生产领域对于低钙比硅酸盐稳定性的模拟计算鲜有报道,如果能从微观角度揭示不饱和和硅酸盐的生成焓、布居值、赝能隙、差分电荷密度等参数的变化规律,对于烧结法过程中降低配钙量和赤泥排放量具有指导意义。本文将通过 Materials Studio 软件对 CS 的稳定性进行模拟计算,研究不同数目的 Ca 原子缺失对于其稳定性的影响,并设计实际试验验证其准确性。

1 模型建立与计算方法

在无机数据库(ICSD)中查询到 CS 属于三斜晶系,空间群为 C-1(2),其晶格参数分别为: $a=0.6853$ nm、 $b=1.1895$ nm、 $c=1.9674$ nm, $\alpha=90.12^\circ$ 、 $\beta=90.55^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 。根据查询的参数利用 Materials Studio 建立 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的原胞模型及成键图,如图 1 所示,其中绿色为 Ca 原子,红色为 O 原子,黄色为 Si 原子。选取的 Ca、O 以及 Si 的价电子的组态分别为 $\text{Ca } 4s^2$ 、 $\text{Si } 3s^2 3p^2$ 和 $\text{O } 2s^2 2p^4$ 。在计算单个原子的能量时,建立 $a=b=c=1.0$ nm 的立方结构,单个原子的坐标为 (0.5, 0.5, 0.5)。在完整 CS 晶胞的基础上,分别缺失一个 Ca 原子 ($\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$)、两个 Ca 原子 ($\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$)、三个 Ca 原子 ($\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$)。模拟计算采用基于密度泛函理论下的广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 方

法^[18-22],由 Materials Studio 软件中 CASTEP 模块完成^[23]。平面波截断能为 340 eV,赝势采用为 USP^[24-27],其中布里渊区的积分的 K 点设置为 $1\times 1\times 1$ ^[28],晶体自洽精度为 2.0×10^{-6} eV/atom。采用 BFGS 算法^[29]对晶胞模型进行几何优化,对于优化后缺 Ca 的 CS 体系进行各类性质计算。

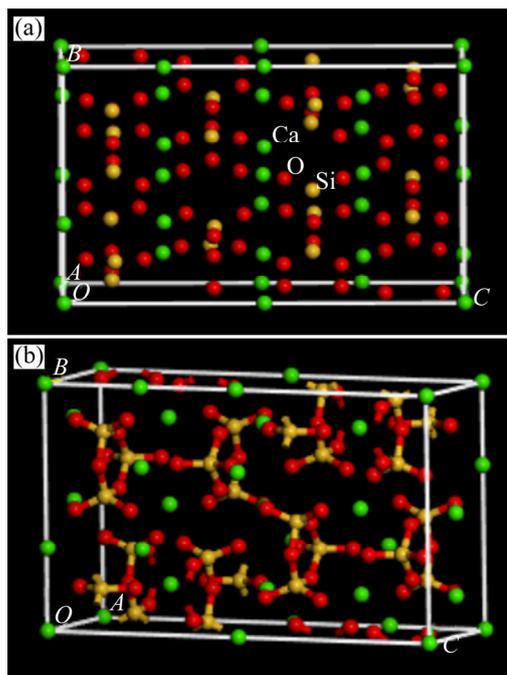


图 1 CS 的原胞模型和成键图

Fig. 1 Model of CS primitive cell(a) and bonding diagram(b)

2 计算结果与分析

2.1 晶格参数以及生成焓

几何优化后不同钙缺失量 CS 的晶格参数和晶胞体积计算结果如表 1 所示。由表 1 可知,缺失不同数目的 Ca 原子会导致模型的晶格参数发生不同程度的改变,但与初始值很接近。钙缺失量在 0~0.09 范围内,随着缺失 Ca 原子数目的增加,晶格均发生畸变,CS 的结构有外扩的趋势,导致 CS 晶胞的稳定性变差。但是由于畸变的程度较小,对于结构的稳定性影响较小。由于模拟计算是在相对稳定的环境下进行,在实际体系中还要受到温度等条件的影响,所以模拟值与实验值会存在一定的误差,但是优化后的晶格参数均符合得较好,迭代误差都在 3% 以内。

表1 几何优化后不同钙缺失量 CS 的晶格参数及晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and cell volume of CS with different calcium deficiencies after geometry optimization

Compound	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	α	β	γ	Volume/nm ³
CaO·SiO ₂	0.6922	1.2011	1.9781	89.99	90.76	90.17	1.6446
Ca _{0.97} SiO ₃	0.6931	1.2075	1.9829	90.05	90.87	89.98	1.6595
Ca _{0.94} SiO ₃	0.6949	1.2167	1.9828	90.12	91.13	89.97	1.6764
Ca _{0.91} SiO ₃	0.6946	1.2204	1.9972	90.13	91.15	89.96	1.6931

在计算机优化模拟过程中, 由于模拟环境相对稳定, 故生成焓是晶体稳定性的一个重要表征。几何优化过程同时也是体系的能量降低的过程, 为了研究结构优化后 CS 体系及缺失 Ca 原子后 CS 体系的稳定性, 因此计算体系的生成焓。CS 缺 Ca 原子体系的生成焓可由以下公式得到:

$$H_f = E_T - n_{Ca}E_{Ca} - n_{Si}E_{Si} - n_OE_O \quad (1)$$

式中: H_f 为体系的生成焓; E_T 表示缺失 Ca 原子后 CS 体系的总能量; E_{Ca} 、 E_{Si} 及 E_O 为单个原子的能量。

几何优化后不同钙缺失量 CS 的生成焓如图 2 所示, 从图 2 中数据可看出, 当 CS 体系缺失不同数目的 Ca 原子时, 生成焓均小于 0, 说明缺失 Ca 原子后的 CS 体系是相对稳定的。同时, Ca_{0.91}SiO₃ 的生成焓高于其他体系, 说明 Ca_{0.91}SiO₃ 为四个体系中最不稳定的结构。生成焓的由大到小依次为 Ca_{0.91}SiO₃、Ca_{0.94}SiO₃、Ca_{0.97}SiO₃、CaO·SiO₂。根据能量最低原理, 体系的能量越高, 体系越不稳定。因此, 钙缺失量在 0~0.09 范围内, 随着缺失 Ca 的数量增大, 即钙硅比逐渐减小, 体系的生成焓逐渐增大, 结构稳定性相应地下降。

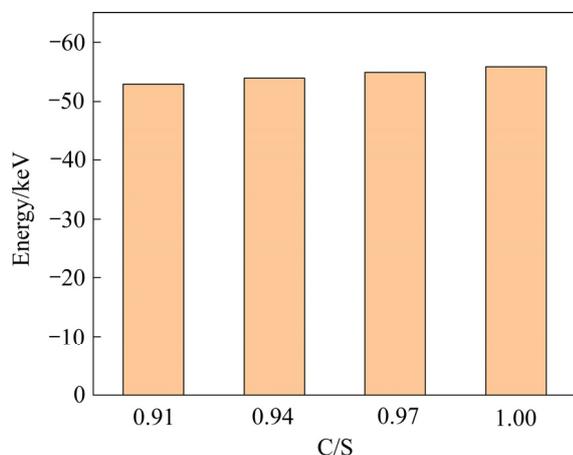


图2 几何优化后不同 C/S 的生成焓

Fig. 2 Formation enthalpies of C/S with different calcium deficiencies after geometric optimization

2.2 布居值与键长分析

为了分析缺失不同数量的 Ca 原子对于体系稳定性的影响及了解体系内原子之间成键的规律, 计算了体系内原子之间的布居值及键长。表 2~5 所示分别为几何优化后 CaO·SiO₂、Ca_{0.97}SiO₃、Ca_{0.94}SiO₃ 及 Ca_{0.91}SiO₃ 的化学布居值及键长。由表 2~5 可知, CS 体系内主要存在 Si—O、Ca—O 和 O—O 三种化学键, 而原子之间主要的价键作用发生在 Si—O 与 Ca—O 之间。另外, Si—O 键的布居值均大于 Ca—O 键的, 且 Si—O 键的键长均小于 Ca—O 键的, 说明 Si 原子与 O 原子之间的相互作用大于 Ca 原子与 O 原子的相互作用, 因此, Si—O 键为 CS 体系中最稳定的化学键。但随着缺失 Ca 原子的数目逐渐增加, O—Si 键的最大布居值由 0.66 降至 0.64, 可能由于 Ca 原子的缺失导致 Si—O 键的电子密度发生改变。而键长由 0.1597 nm 增加至 0.1604 nm 时, 说明其共价性逐渐减弱, 但仍为晶体内最稳定的化学键。O—O 键的布居值均为负值, 说明 O 原子与 O 原子之间存在较强的轨道反键效应。而对于 O—Ca 键, 随着缺失 Ca 原子的数目逐渐增加, 布居值减小, 键长增加, 可能是由于 Ca 原子缺失产生的空隙导致位移。同时, 最大布居值为 0.16 的

表2 几何优化后 CaO·SiO₂ 的化学布居值及键长Table 2 Chemical population and bond length of CaO·SiO₂ protocell after geometric optimization

Bond	Chemical population	Length/nm
O—Si	0.66	0.1597
	0.44	0.1672
O—Ca	0.16	0.2292
	0.15	0.2326
	0.08	0.2577
	0.03	0.2584
O—O	-0.10	0.2598
	-0.06	0.2843

表 3 几何优化后 $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$ 的化学布居值及键长Table 3 Chemical population and bond length of $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$ after geometric optimization

Bond	Chemical population	Length/nm
O—Si	0.65	0.1595
	0.44	0.1673
O—Ca	0.16	0.2293
	0.14	0.2324
	0.08	0.2576
	0.03	0.2586
O—O	-0.10	0.2605
	-0.06	0.2845

表 4 几何优化后 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$ 的化学布居值及键长Table 4 Chemical population and bond length of $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$ after geometric optimization

Bond	Chemical population	Length/nm
O—Si	0.65	0.1599
	0.43	0.1679
O—Ca	0.16	0.2294
	0.14	0.2327
	0.07	0.2583
	0.03	0.2590
O—O	-0.09	0.2662
	-0.06	0.2854

表 5 几何优化后 $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$ 的化学布居值及键长Table 5 Chemical population and bond length of $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$ after geometric optimization

Bond	Chemical population	Length/nm
O—Si	0.64	0.1604
	0.43	0.1681
O—Ca	0.15	0.2301
	0.14	0.2329
	0.07	0.2599
	0.03	0.2591
O—O	-0.09	0.2672
	-0.06	0.2863

O—Ca 键的数量在逐渐减少, 布居值为 0.03 的 O—Ca 键的数量却在逐渐增加。说明 Ca 原子的缺失对体系的稳定性有一定的影响, 钙缺失量在 0~0.09 范围内, 缺失 Ca 的数目逐渐增多, 体系的稳定性逐渐变差。以上分析结果与生成焓的分析结果相对应。

2.3 态密度

电子结构表示的是宏观量, 而态密度表示的为微观量, 采用态密度可以很好地表示由于纳米粒子大小改变而引起晶体结构的特性。态密度为能量区间内能量值与量子数的比值^[30-31]。为了确定缺失不同数目 Ca 原子对 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的电子结构的影响, 分别计算了 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 原胞、 $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$ 及 $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$ 的电子态密度, 结果如图 3 所示, 图中虚线的位置为费米能级。从图 3 中可以看出, Ca-3d 与 Si-3p 的态密度呈现尖且高的状态, 而 O-2p 的态密度位于费米能级处。总态密度主要由 Ca-3p、Ca-4s 轨道、Si-3p 轨道以及 O-2s、O-2p 轨道贡献。由于 CS 含有两种不同的氧原子, 一种与硅原子构成三元环; 另一个与外部原子相连, 故分为 O1 和 O2。在能量较低价带部分(-20~-10 eV)的峰较窄, 包含两个尖峰, 主要由 Ca-3p 轨道、Si-3p 轨道以及 O-2s 轨道所构成。在距离费米能级处价带区间内(-10~0 eV)的峰较宽, 主要由 Si-3p 轨道以及 O-2p 轨道构成, 距离费米能级近的态密度起主要作用, 决定着 Si—O 键为 CS 体系内最稳定的化学键。如图 4 所示, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的 O1 的 2p 轨道与 Si 3p 轨道之间的杂化作用优于 $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$ 及 $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$ 的 O1 的 2p 轨道与 Si 3p 轨道之间的杂化作用, 这也是 CS 结构相对稳定的主要原因。在 -37.6 eV 处出现 Ca-4s 态密度峰, 峰孤立且峰强较强, 随着缺失 Ca 原子的数目逐渐增加, 峰的位置逐渐右移, 可能是由于 Ca 原子失去 4s 层电子而使受到外部电荷作用力增加。由图 3 可看出, 不管是 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 原胞体系还是缺失 Ca 原子体系, 在费米能级处都有态密度跨过, 且均为正值, 说明了其均具有金属性质。钙缺失量在 0~0.09 范围内, 随着缺失 Ca 原子的数目增加, 在费米能级处的态密度逐渐上升, 由 43.76 eV^{-1} 上升为 68.65 eV^{-1} , 同时带隙越来越窄, 由 8.96 eV 下降为 8.87 eV, 稳定性逐渐下降。

2.4 差分电荷密度

为了更直观了解晶胞内原子之间的电荷转移以及成键状况, 绘制了缺失不同数目 Ca 原子的 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的差分电荷密度图, 图 5 所示为 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$ 及 $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$ 的差分电荷密度图, 选择晶胞的(100)面进行分析。由图 5 可知, Ca、Si 以及 O 原子都位于该晶面上, O

原子以及 Ca 原子存在部分电子轨道重叠,表明 O 以及 Ca 原子存在一些相互作用。而在 O 原子以及 Si 原子处出现明显电荷积累,说明 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 体系及各缺 Ca 体系中都是以 O—Si 形成的共价键为主,这与布居值分析相对应。而 Ca 原子处于相对孤立

位置,而根据图 5(b)、(c)、(d)所示,缺失 Ca 原子之后,体系内 O 以及 Si 原子处的局域电荷密度减少,说明 O 以及 Si 原子的得失电子数在减少,表明 Ca 原子的缺失使体系中 O 原子以及 Si 原子之间的相互作用减弱,CS 的结构发生了变化。

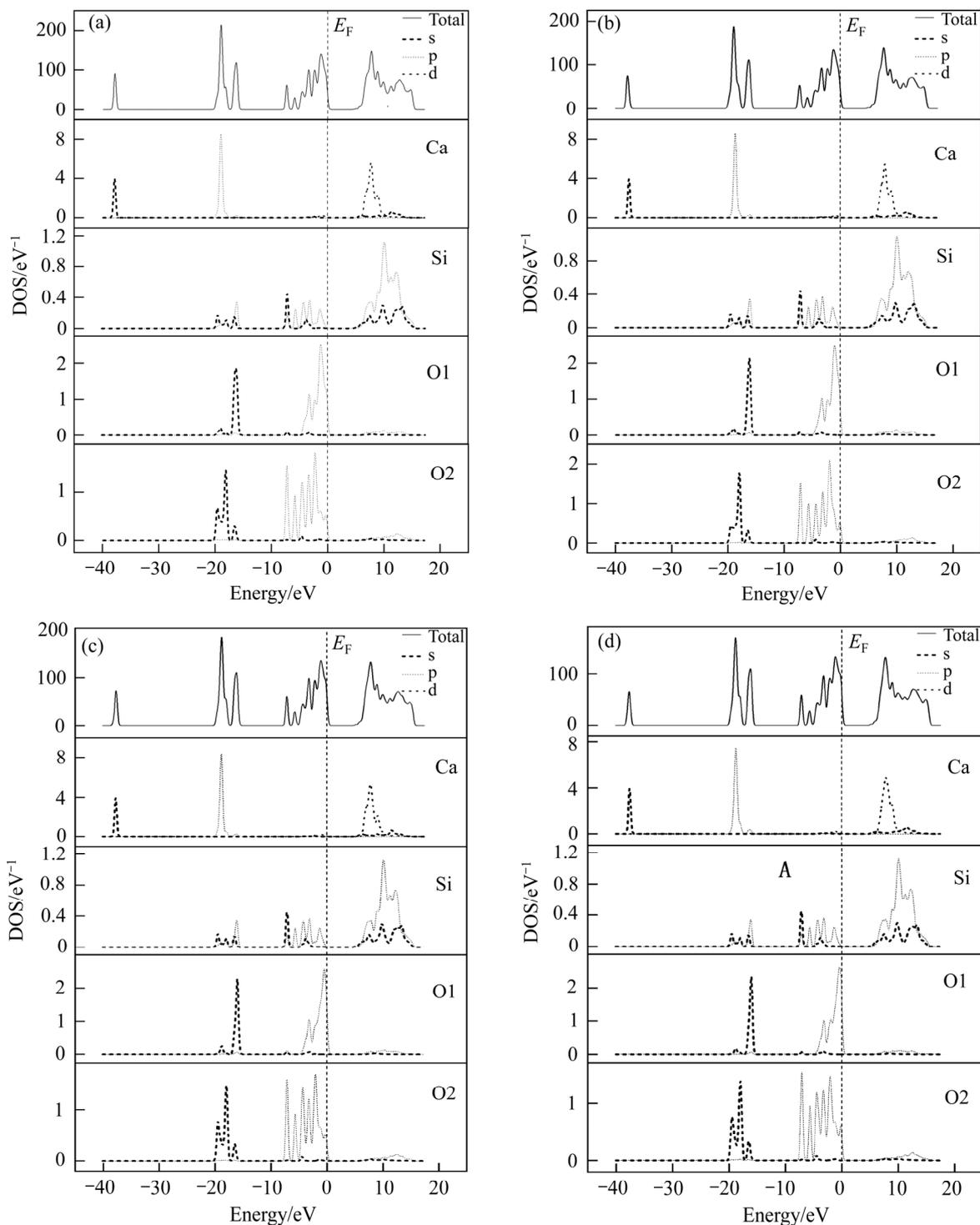


图 3 几何优化后不同钙缺失量 CS 体系的态密度图

Fig. 3 Density of states (DOS) of CS system with different calcium deficiencies after geometric optimization: (a) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; (b) $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$; (c) $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$; (d) $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$

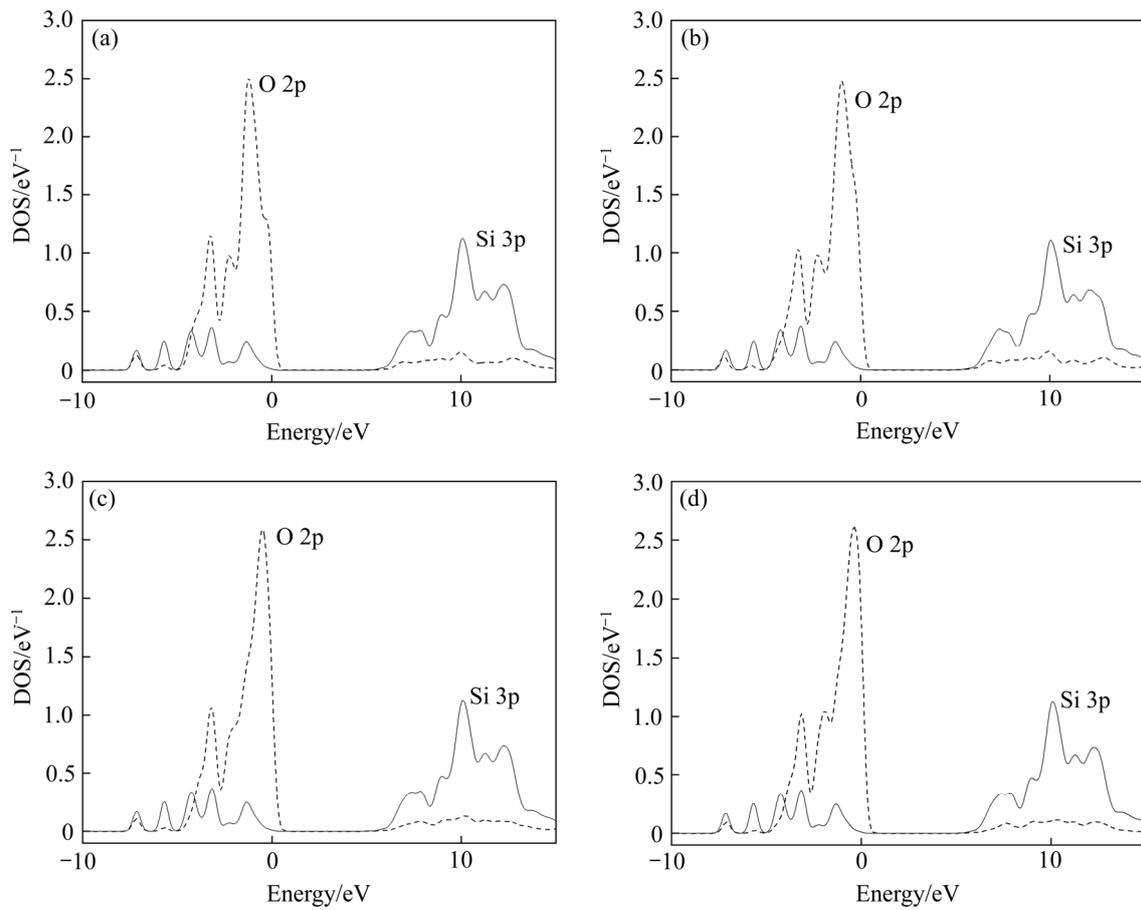


图 4 几何优化后不同钙缺失量 CS 体系中 O 2p 轨道与 Si 3p 轨道的分波态密度图

Fig. 4 Partial wave density of states of O 2p and Si 3p orbitals in CS with different calcium deficiencies after geometry optimization: (a) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; (b) $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$; (c) $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$; (d) $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$

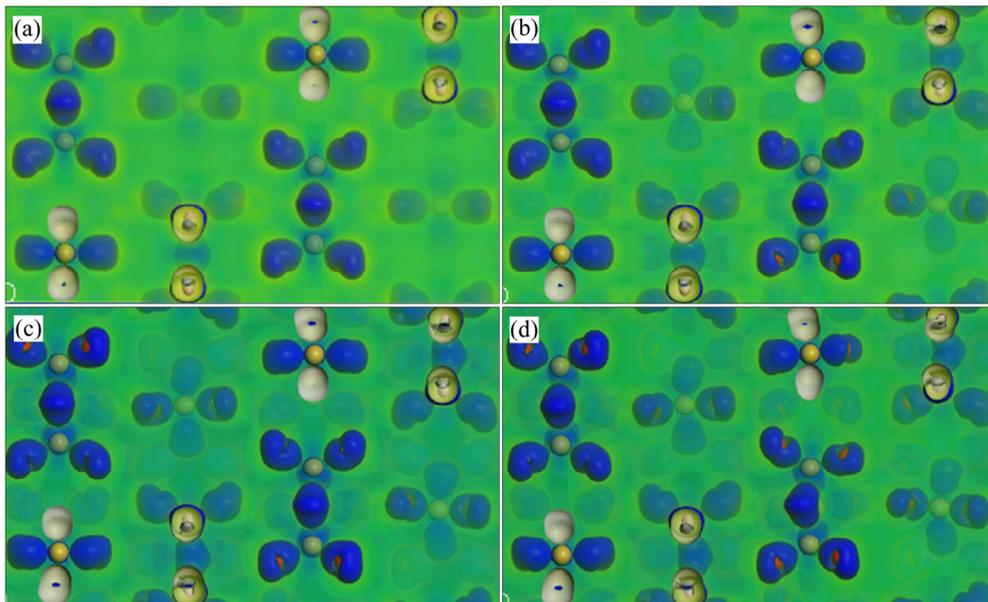


图 5 几何优化后不同钙缺失量 CS 体系的电荷分布图

Fig. 5 Charge distribution of CS system with different calcium deficiencies after geometry optimization: (a) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; (b) $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$; (c) $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$; (d) $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$

3 晶体稳定性试验验证

为了验证模拟结果的准确性,以分析纯 CaCO_3 和 SiO_2 为原料,将 C/S 分别为 1.00、0.97、0.94 及 0.91 的原料置于聚乙烯混料罐中混合 3 h,将混完之后的料压制成直径为 2 cm 的圆柱,放置石墨坩埚内并置入 1700 X 型烧结炉中,烧结 4 h,确保 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的生成,合成产物采用 X 射线衍射(XRD)分析其物相的组成。将三口瓶置入恒温水浴锅中,在三口瓶上安装好搅拌桨以及冷凝管,将烧结产物置入苛碱浓度(以 Na_2O 计) $N_K=72.90\text{ g/L}$ 、碳碱浓度(以 Na_2O 计) $N_C=53.44\text{ g/L}$ 、氧化铝浓度为 76.47 g/L 的铝酸钠溶液中。其中反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 30 min、液固比为 10:1。反应后将料浆进行过滤,滤渣用热水洗涤至中性并干燥,分析其固相成分。溶液将采用硅钼兰比色法测量其 SiO_2 的浓度。 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的分解率计算公式如式所示:

$$\eta = \frac{\rho_{\text{SiO}_2} \times V}{m \times w_{\text{SiO}_2}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_{SiO_2} 为溶液中二氧化硅浓度, g/L ; V 为溶液总体积, L ; m 为反应物的质量, g ; w_{SiO_2} 为反应物中二氧化硅含量, %。

图 6 所示为在试验条件下合成的 C/S 分别为 0.91~1.00 产物的 XRD 谱。由图 6 可知,合成的物相均为 CS,合成的 CS 种类保持不变。不同钙硅比 CS 在铝酸钠溶液中的分解结果如图 7 所示。从图 7 可知,当钙硅比由 1.00 下降到 0.91 时,CS 在铝酸钠溶液中的分解率从 4.51% 提高到 4.81%,随着钙原子缺失量的增加,CS 的分解率相应增大,说明其稳定性降低。因此,钙缺失量为 0~0.09 时,CS 结构由于 Ca 原子的缺失形成空位,导致晶体结构稳定性下降,从而与模拟结果相对应。但是稳定性降低的幅度不大,在实际烧结法体系中可适当降低 C/S。

4 结论

1) 钙缺失量在 0~0.09 范围内,随着 Ca 原子缺失的数目增多,CS 的晶格参数以及晶胞体积略有增加,CS 的结构有外扩的趋势,体系生成焓增加,

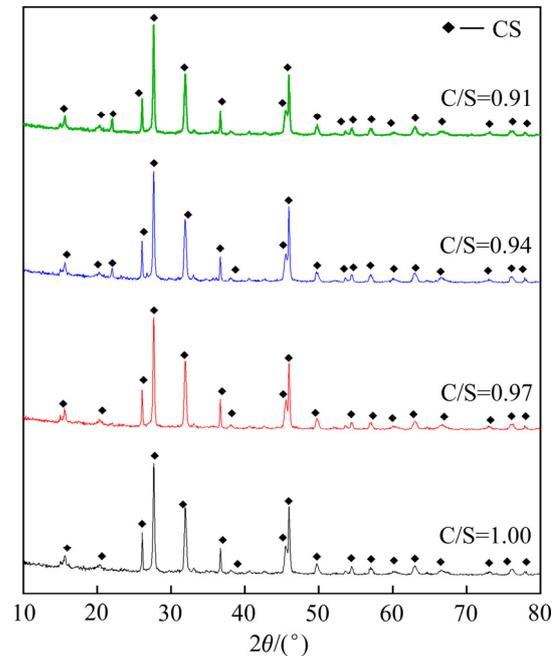


图 6 不同钙缺失量 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 晶体的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ crystals with different calcium deficiencies

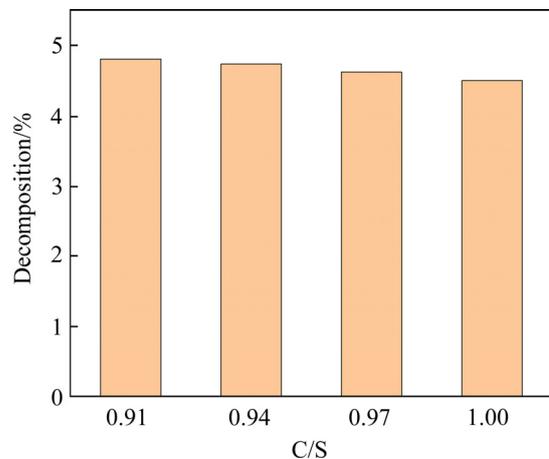


图 7 不同钙硅比 CS 在铝酸钠溶液中的分解率

Fig. 7 Decomposition rate of CS with different C/S ratios in sodium aluminate solution

O—Si 键仍是体系中最稳定的化学键,但是 O—Ca 键的布居值减小,化学键的种类逐渐减少,同时键长不断增加,稳定性变差。

2) 钙缺失量在 0~0.09 范围内,随着缺失 Ca 原子的数目增加,在费米能级处的态密度逐渐上升,带隙越来越窄, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中 O1 的 2p 轨道与 Si 3p 轨道之间的杂化作用优于 $\text{Ca}_{0.97}\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ca}_{0.94}\text{SiO}_3$ 及 $\text{Ca}_{0.91}\text{SiO}_3$ 中 O1 的 2p 轨道与 Si 3p 轨道之间的杂化

作用, 体系内 O 以及 Si 原子处的局域电荷密度减少, O 以及 Si 原子的得失电子数减少, 体系稳定性变差。

3) 试验合成 C/S 为 1、0.97、0.94 以及 0.91 的 CS, 其在铝酸钠溶液中的分解率随着钙原子缺失数目的增加而相应增加, 稳定性逐渐降低, 与晶体结构稳定性模拟结果相对应。

REFERENCES

- [1] 韩跃新, 柳 晓, 何发钰, 等. 我国铝土矿资源及其选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 151–158.
HAN Yue-xin, LIU Xiao, HE Fa-yu, et al. Current situation of bauxite resource and its beneficiation technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 151–158.
- [2] 毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 15–25.
BI Shi-wen, YU Hai-yan. Alumina production process[M]. Beijing: Chemical Technology Press, 2006: 15–25.
- [3] SMITH P. The processing of high silica bauxites—Review of existing and potential processes[J]. Hydrometallurgy, 2009, 98(1/2): 162–176.
- [4] 刘桂华, 张 明, 肖 伟, 等. 高铁一水硬铝石型铝土矿的低钙比烧结 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1903–1908.
LIU Gui-hua, ZHANG Ming, XAO Wei, et al. Sintering process of diasporic bauxite with high iron content at low ratio of lime to silica for alumina production[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1903–1908.
- [5] WU Yan, PAN Xiao-lin, HAN Yue-jiao, et al. Dissolution kinetics and removal mechanism of kaolinite in diasporic bauxite in alkali solution at atmospheric pressure[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(12): 2627–2637.
- [6] SURENDRA N, GHOSH P, BHASKARA R, et al. Review: The chemistry of dicalcium silicate mineral[J]. Journal of Materials Science, 1979, 14: 1554–1566.
- [7] 于海燕, 王 波, 潘晓林, 等. 聚乙二醇在硅酸二钙表面吸附的分子动力学模拟[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 943–948.
YU Hai-yan, WANG Bo, PAN Xiao-lin, et al. Molecular dynamics simulation of adsorption of polyethylene glycol on surface of dicalcium silicate[J]. CIESC Journal, 2013, 64(3): 943–948.
- [8] 陆 平, 张 雄. 微量组份掺量对 β -C₂S 稳定性的影响[J]. 同济大学学报, 1990, 18(1): 49–55.
LU Pin, ZHANG Xiong. Effect of doped content of minor constituents on β -C₂S stability[J]. Journal of Tongji University, 1990, 18(1): 49–55.
- [9] 杨再明, 吕中阳, 潘晓林, 等. 低钙石灰烧结法处理粉煤灰高效提取氧化铝研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9): 65–68.
YANG Zai-ming, LÜ Zhong-yang, PAN Xiao-lin, et al. Extraction of alumina from desiliconized fly ash by low calcium lime sinter process[J]. Non Ferrous Metals (Smelting Part), 2020(9): 65–68.
- [10] PAN Xiao-lin, CUI Wei-xue, ZHANG Can, et al. Formation kinetics and transition mechanism of CaO·SiO₂ in low-calcium system during high-temperature sintering[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(11): 3269–3277.
- [11] 崔维学. 低钙比硅酸钙生成转化机制及其稳定性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
CUI Wei-xue. Study on the transformation mechanism and stability of calcium silicate with low calcium ratio[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [12] 王倩倩, 李晓冬, 沈晓冬. 硅酸钙矿物的晶体结构[J]. 南京工业大学学报(自科版), 2017, 39(1): 39–45.
WANG Qian-qian, LI Xiao-dong, SHEN Xiao-dong. Crystal structures of calcium silicate minerals[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 39(1): 39–45.
- [13] JOST K, ZIEMER B. Relations between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water[J]. Cement and Concrete Research, 1984, 14(2): 177–184.
- [14] WANG H P, ZHANG Q L, YANG H, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO₃ nanopowder by the sol-gel process[J]. Ceramics International, 2008, 34(6): 1405–1408.
- [15] MUMME W G, HILL R J, BUSHNELLWYE G, et al. Rietveld crystal-structure refinement, crystal-chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases[J]. Neues Jahrbuch fur Mineralogie—Abhandlungen, 1995, 169(1): 35–68.

- [16] 遇 聪. 重晶石、镁橄榄石、硅灰石的高温拉曼光谱研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
YU Cong. Studies on the high temperature Raman spectra of barite, forsterite and wollastonite[D]. Changchun: Jilin University, 2007.
- [17] 雷 宝. 几种新型二维原子晶体结构和性能的第一性原理计算研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2019.
LEI Bao. First principles calculation of crystal structure and properties of several new two-dimensional atoms[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences), 2019.
- [18] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation[J]. *Phys Rev B*, 1986, 33: 8800.
- [19] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Physical Review B*, 1992, 46 (11): 6671.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868.
- [21] 潘晓林, 于海燕, 田勇攀, 等. 钙空位 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体稳定性的计算机模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(11): 2914–2920.
PAN Xiao-lin, YU Hai-yan, TIAN Yong-pan, et al. Computer simulation of crystal stability of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ with calcium vacancy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(11): 2914–2920.
- [22] KOTOMIN E A, GRIMES R W, MASTRIKOV Y, et al. Atomic scale DFT simulations of point defects in uranium nitride[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19: 106208-1–9.
- [23] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [24] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41: 7892.
- [25] COHEN M L, HEINE V. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application[J]. *Solid State Physics*, 1970, 24: 37–248.
- [26] HERRING C. A new method for calculating wave functions in crystals[J]. *Physical Review*, 1940, 57(12): 1169–1177.
- [27] HERRING C, HILL G. The theoretical constitution of metallic beryllium[J]. *Physical Review*, 1940, 58(2): 132–162.
- [28] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188.
- [29] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [30] 宋庆功, 顾威风, 甄丹丹, 等. 钼(或铬, 钒)原子替位掺杂对双相 $\gamma\text{-TiAl}/\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 界面的能量、延性和电子性质的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(2): 370–379.
SONG Qing-gong, GU Wei-feng, ZHEN Dan-dan, et al. Effect of Mo (or Cr, V) substitution doping on energy, ductility and electronic properties of dual-phase $\gamma\text{-TiAl}/\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ interface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(2): 370–379.
- [31] 温柏杨, 贾志宏, 吴小志, 等. Cu 掺杂 6000 系铝合金中 β'' 相的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(10): 1991–1998.
WEN Bai-yang, JIA Zhi-hong, WU Xiao-zhi, et al. First-principles study of β'' phase in Cu doped 6000-series aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(10): 1991–1998.

Structural stability simulation of CaO·SiO₂ crystal with calcium deficiency

ZHU Mi-mi^{1,2}, PAN Xiao-lin^{1,2}, WU Hong-fei^{1,2}, YU Hai-yan^{1,2}

(1.Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to simulate the crystal defects of CaO·SiO₂ caused by Ca atom deficiency, the geometry optimization of CaO·SiO₂ with C/S of 0.91–1.00 was carried out. The lattice parameters, formation enthalpy, population, bond length, state density and differential charge density were calculated by CASTEP modular. The amount of calcium deficiency ranges from 0 to 0.09 as the Ca atom deficiency increases, the lattice parameters, volume and formation enthalpy of CaO·SiO₂ crystal gradually increase, the population values of O—Ca bonds decrease, the bond length increases, and the state density at Fermi level increases, respectively. Meanwhile, the hybridization between O 2p and Si 3p is weakened and the pseudoenergy gap becomes narrower. The local charge density and electron number of O and Si atoms decrease, which decreases the stability of CaO·SiO₂ crystal. The CaO·SiO₂ compounds were synthesized when the C/S are 1.00, 0.97, 0.94 and 0.91, respectively, and their decomposition rates in sodium aluminate solution increase with the Ca atom deficiency increasing, which is consistent with the structural stability simulation.

Key words: CaO·SiO₂; calcium deficiency; crystal structure; stability; computer simulation

Foundation item: Projects(51674075, 52074083, 22078055) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2018YFC1901903) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2020-11-03; **Accepted date:** 2021-04-06

Corresponding author: PAN Xiao-lin; Tel: +86-24-83686460; E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn

(编辑 李艳红)