

# 锡石表面电子结构及铅活化机理第一性原理研究<sup>\*</sup>

刘崇峻<sup>1</sup>, 朱阳戈<sup>1\*</sup>, 吴桂叶<sup>1</sup>, 刘龙利<sup>1</sup>, 刘慧南<sup>1</sup>, Phuti E. Ngoepe<sup>2</sup>

(1. 北京矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100070; 2. Materials Modelling Centre, University of Limpopo, Limpopo 0727, Limpopo Province, South Africa)

**摘要:**用密度泛函理论对锡石表面晶体结构及铅离子活化对苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸在锡石表面的吸附过程的影响进行了研究。利用态密度及前线轨道理论分析了铅吸附后锡石(100)表面电子结构的变化。结果表明,铅离子吸附在锡石(100)后会降低表面氧原子的反应活性,增加表面的反应位点。根据前线轨道理论,从能量角度比较了苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸与锡石(100)表面的相互作用能,揭示了羟肟酸浮选锡石的本质。

**关键词:**锡石;铅活化;密度泛函理论;苯甲羟肟酸;水杨羟肟酸

**中图分类号:**TD912;TD923<sup>+</sup>.14 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)03-0017-05

**DOI:**10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.003

## First Principles Study on Electronic Structure and Lead Activation Mechanism on Cassiterite Surface

LIU Chongjun<sup>1</sup>, ZHU Yangge<sup>1\*</sup>, WU Guiye<sup>1</sup>, LIU Longli<sup>1</sup>, LIU huinan<sup>1</sup>, Phuti E. Ngoepe<sup>2</sup>

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100070, China; 2. Materials Modelling Centre, University of Limpopo, Limpopo 0727, Limpopo Province, South Africa)

**Abstract:** The influence of the crystal structure of cassiterite surface and the activation of lead ion on the adsorption process of benzohydroxamic acid and salicylic oxime on cassiterite surface was studied by density functional theory. The electronic structure of cassiterite (100) after lead adsorption is analyzed by using the density of States and frontier orbital theory. The results show that the adsorption of lead ions on cassiterite (100) will reduce the reactivity of the surface oxygen atoms and increase the reaction sites on the surface. According to the frontier orbital theory, the interaction energy of Benzohydroxamic acid and salicylic hydroxamic acid and cassiterite (100) surface is compared from the energy point of view, and the essence of hydroxamic acid can be used in the flotation of cassiterite.

**Key words:** cassiterite; lead activation; density functional theory; benzyl hydroxamic acid; salicylic hydroxamic acid

## 引言

锡是一种重要的金属,被广泛应用于搪瓷、白

釉、超导体、半导体、乳白玻璃和电极等方面。在自然界中,锡主要是以锡石(SnO<sub>2</sub>)的形式存在<sup>[1]</sup>。由于锡石密度大,所以在锡石的开发利用过程中,重选

\* 收稿日期:2018-05-12

基金项目:国家国际科技合作专项项目(2015DFA60330)

作者简介:刘崇峻(1985-),男,天津人,博士,工程师,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:liuchongjun@bgrimm.com。

通信作者:朱阳戈(1985-),男,山东临沂人,博士,高级工程师,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:zhuyangge@bgrimm.com。

法具有悠久的历史和丰富的经验。然而,随着锡石资源的不断开发,我国高品位、易富集的优质锡石资源日渐匮乏,低品位难选锡石逐渐成为了锡石开采的主要对象<sup>[2]</sup>。

浮选一直是解决处理微细粒锡石矿产资源的主要方法<sup>[3]</sup>。二十世纪六七十年代,我国就以油酸作为捕收剂,开始了在碱性矿浆中进行了锡与铁、钙的分离研究<sup>[4]</sup>。近年来,随着研究的不断深入,油酸、烷基硫酸盐、烷基磺化琥珀酰胺酸盐、有机膦酸、有机胂酸以及羟肟酸等多种捕收剂被应用于锡石浮选过程中<sup>[5~10]</sup>。其中,经过铅离子活化的锡石,在羟肟酸作为捕收剂的流程中具有优良的浮选效果。

浮选是基于矿物表面物理化学性质差异而实现的,明确锡石表面电子结构是探索锡石浮选的基础。此外,铅离子的吸附对锡石表面性质具有较大的影响,从而影响药剂分子的吸附,改变锡石的可浮性。基于密度泛函理论的第一性原理可以确定矿物晶体结构并研究其与药剂吸附作用体系,进而从原子水平研究矿物的晶体结构和性质,预测矿物与药剂的作用机理。因此,为进一步从本质上了解铅离子对锡石浮选的影响,本文采用基于第一性原理的量子力学方法研究了锡石(100)表面的电子性质,以及铅离子对锡石的活化作用,同时考察了铅离子活化对羟肟酸在锡石表面吸附的影响。

## 1 计算方法及模型

### 1.1 计算方法

本文利用 Material studio 软件中的 CASTEP 模块进行计算,CASTEP 采用的方法是密度泛函理论框架下的第一性原理<sup>[11]</sup>。计算中交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 梯度修正函数,采用超软势(UltraSoft)描述离子实和价电子的相互作用<sup>[12]</sup>。平面波截断能设为 400 eV,系统总能量和电荷密度在 Brillouin 区的积分计算采用 Monkhorst-Pack 方案来选择 K 网格点为  $7 \times 6 \times 1$ ,以保证体系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛。在自洽场运算中,采用了 Pulay 密度混合法,自洽场收敛精度设为  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom。在对模型的结构优化中采用 BFGS 算法,参数优化如下原子间相互作用力的收敛标准设为 0.05 eV/Å,晶体内应力的收敛标准设为 0.1 GPa,原子最大位移收敛标准设

为  $2 \times 10^{-3}$  Å。对这 3 个参数同时进行优化,结构优化完成的标志是这些参数均达到收敛标准,计算结果均达到收敛标准。

### 1.2 表面能计算

表面能( $E_{\text{surf}}$ )是在外力作用下沿着某一晶面方向使晶体解理断裂成两个独立表面所需的能量,其大小取决于表面原子间的相互作用,与表面原子的几何结构密切相关。对于没有外力作用的表面系统,系统总表面能将自发趋向于最低化,表面能越小的表面稳定性越高。表面能( $E_{\text{surf}}$ )计算公式如下:

$$E_{\text{surf}} = \frac{\left[ E_{\text{slab}} - \left( \frac{N_{\text{slab}}}{N_{\text{bluk}}} \right) E_{\text{bluk}} \right]}{2A} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{surf}}$ 为表面能, $\text{J}/\text{m}^2$ ;  $E_{\text{slab}}$ 和  $E_{\text{bluk}}$ 分别代表表面 slab 模型能量和单晶胞能量, $\text{J}$ ;  $N_{\text{slab}}$ 和  $N_{\text{bluk}}$ 分别表示在 slab 模型中所包含原子个数和单晶胞所含原子数,两者的比值表示 slab 模型中所包含的单晶胞个数;  $A$ 为表面模型沿  $Z$ 轴方向的面积, $\text{m}^2$ 。

由于在不同的晶面指数下沿  $a$ 轴切割深度不同,所暴露出的表面原子不同,所以在计算锡石不同解理面的表面能时,既要考虑不同的晶面指数,又要考虑表面所暴露出的原子。表 1 为锡石不同解理面的表面能。由表 1 可以看出锡石(100)面和锡石(010)面表面能最小,所以此二者为锡石最稳定的解理面<sup>[13]</sup>。由于锡石属于四方晶系,所以锡石(100)面和锡石(010)为相同晶面。故此本文采用锡石(100)晶面进行研究。

表 1 锡石不同解理面的表面能

Table 1 The surface energy of the different dissociation surfaces

晶面指数	表面能/ $(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$
100	0.082
010	0.082
001	0.126
011	0.085
101	0.085
110	0.099
111	0.120

### 1.3 计算模型建立

锡石是典型的金红石结构晶体,为四方晶系氧化矿物。锡石单晶胞中,每个锡原子与六个氧原子形成不规则八面体,其中八面体平面尾的 4 个 Sn—O 键较短,而垂直空间上的 2 个 Sn—O 键较长。构建锡石(100)表面时,首先优化原胞,优化后的晶胞

参数为  $a = b = 0.4737 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3186 \text{ nm}$ , 与实验值<sup>[14]</sup>  $a = b = 0.4738 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3186 \text{ nm}$  相对误差仅为 0.02%, 非常接近。在优化后的原胞基础上构建出一个晶体层厚度为 52.88 Å, 真空层厚度为 25 Å, 其模型如图 1 所示。最后对构建好的(100)面进行几何优化。

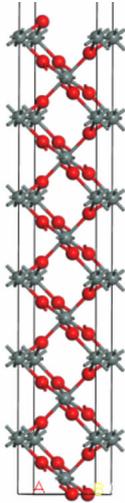
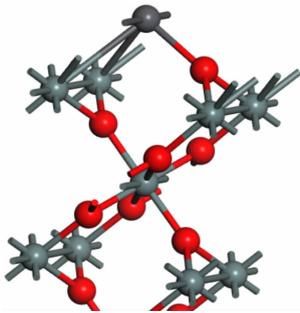


图 1 锡石(100)面的模型示意图 (Sn 为灰色,O 为红色)  
Fig.1 Schematic diagrams of model of cassiterite (100) surface (Sn and O are represented by gray and red)

## 2 结果与讨论

近期有学者通过吸附实验以及 XPS 分析等手段证实<sup>[15]</sup>, 铅通过与锡石表面的活性位点之间的相互作用吸附在矿物表面(见图 2), 增加了活性位点的数量, 并增强了捕收剂在矿物表面的附着能力。



(Sn 为灰色,O 为红色,Pb 为褐色)  
图 2 铅在锡石表面吸附模型示意图

Fig.2 A schematic diagram of the adsorption model of lead on the cassiterite surface

### 2.1 态密度分析

锡石(100)表面原子的总电子态密度以及 Sn 5p、Sn 4d、O 2s 和 O 2p 的分态密度分别如图 3 所示。

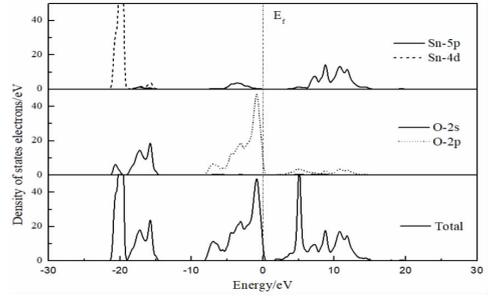


图 3 锡石(100)面的态密度和分态密度图  
Fig.3 DOS and PDOS plots of cassiterite (100) surface

从图 3 中可以看出, 在价带深部 -20 eV 出现的峰主要是由锡原子的 Sn 4d 轨道组成。导带处主要由 Sn 5p 轨道以及少量 O 2p 轨道组成。费米能级主要是由 O 2p 和少量 Sn 5p 轨道组成, 这说明在锡石(100)表面氧原子和锡原子都可以作为活性位点。

铅离子活化的锡石(100)表面原子总态密度和 Pb 6s、Pb 6p、Sn 5s、Sn 5p、Sn 4d、O 2s 以及 O 2p 的分态密度分别如图 4 所示。

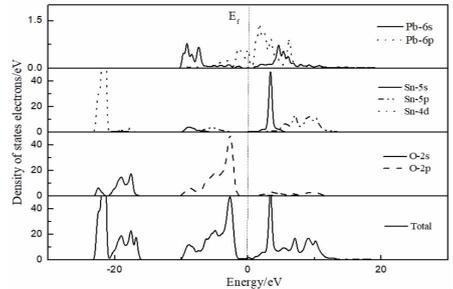


图 4 铅离子活化锡石(100)面的态密度和分态密度图  
Fig.4 DOS and PDOS plots of lead ion activated cassiterite (100) surface

由图 4 可知, 在铅离子吸附到锡石(100)表面后氧原子 2p 轨道构成的峰从 -0.90 eV 移动到 -2.77 eV, 这主要由于铅原子的电负性(2.32)比锡原子的电负性(1.96)大, 因此, 铅对氧电子的吸引力比锡大, 从而导致 O 2p 轨道的电荷减少。从图 4 中可以看出, 铅离子吸附后, 锡石(100)表面的费米能级主要由 Pb 6p、Sn 5p 以及少量的 O 2p 轨道组成。对比铅离子活化前以及活化后氧的分态密度图可以看出, 铅的吸附减弱了费米能级处的 O 2p 轨道, 这说明, 铅离子的吸附降低了锡石(100)表面 O 的活性, 但同时增加了反应活性位点铅。

### 2.2 表面电荷分析

矿物晶体内部离子、原子或分子可以相互结合,

使得键能得到平衡,而裸露的矿物晶体表面常因键的断裂而具有与其内部结构不同的微观特性,如键的不饱和特性、原子的荷电情况等,正是因为这些微观的差异决定了其可浮性,因此和浮选药剂作用最为密切相关的就是矿物表面最外层的原子。锡石晶体、锡石(100)表面以及铅活化的锡石(100)表面第一层的电子结构如表2所示。

表2 锡石晶体电子结构及铅离子对锡石(100)表面电子结构的影响

Table 2 The electronic structure of cassiterite crystals and the influence of lead ions on the electronic structure of cassiterite (100) surface

矿物	元素	s/e	p/e	d/e	电子数/e	电荷/e
锡石晶体	Sn	0.88	1.08	10	11.96	2.04
	O	1.87	5.15	0	7.02	-1.02
锡石(100)面	Sn	0.99	1.05	10	12.04	1.96
	O	1.93	5.01	0	6.94	-0.94
铅活化	Pb	1.81	1.55	9.99	13.35	0.65
	Sn	1.47	1.31	10	12.77	1.23
	O	1.93	4.97	0	6.90	-0.90

从表2可以看出,锡石晶体锡原子上的电子数为11.96,其中s轨道和p轨道分别失去1.12e和0.92e,氧原子上电子数为7.02,其中s轨道失去电子,电子数为1.87,p轨道得到电子,电子数为5.15。当锡石晶体破裂形成锡石(100)表面后,由于Sn—O键断裂,所以锡原子的s轨道得到电子,正电荷减少为1.96e,氧原子上的负电荷减少为0.94e。当铅吸附在锡石(100)表面后,铅的p轨道对氧p轨道的电子产生了强烈的吸引,所以铅p轨道得到了1.55e,而氧p轨道则减少为4.97e。这说明铅吸附在锡石(100)表面后降低了氧的活性,但随着铅的吸附增加锡石(100)表面的活性位点,这与态密度分析得到相同的结论。

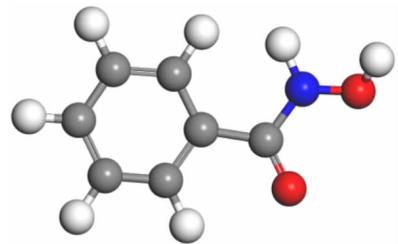
## 2.3 前线轨道理论分析

FUKUI等<sup>[16]</sup>提出的前线轨道理论认为分子的许多性质主要由分子中的前线轨道决定,即最高占据分子轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)决定。该理论指出一个反应物的最高占据分子轨道(HOMO)与另一个反应物最低空轨道(LUMO)的能量之间的差值的绝对值( $\Delta E$ )越小越利于分子之间发生相互作用。

表3 锡石铅活化前后和羟肟酸前线轨道能量分析  
Table 3 Frontier orbital energy analysis before and after activation of cassiterite (100) surface

矿物/药剂	前线轨道	轨道能量/eV	$\Delta E_1$ /eV	$\Delta E_2$ /eV
锡石	HOMO	-21.567		
	LUMO	-21.507		
铅活化	HOMO	-21.133		
	LUMO	-20.972		
苯甲羟肟酸	HOMO	-5.567	15.946	17.015
	LUMO	-4.552	15.411	16.581
水杨羟肟酸	HOMO	-5.749	15.758	16.633
	LUMO	-4.934	15.223	16.199

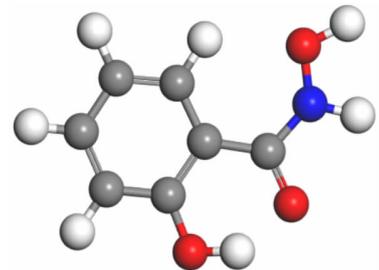
$$\Delta E_1 = |E_{(\text{HOMO} - \text{reagent})} - E_{(\text{LUMO} - \text{mineral})}|; \Delta E_2 = |E_{(\text{HOMO} - \text{mineral})} - E_{(\text{LUMO} - \text{reagent})}|$$



(C为灰色,O为红色,N为蓝色,H为白色)

图5 苯甲羟肟酸分子结构

Fig. 5 Molecular structure of benzohydroxamic acid



(C为灰色,O为红色,N为蓝色,H为白色)

图6 水杨羟肟酸分子结构

Fig. 6 Molecular structure of salicylhydroxamic acid

图5和图6分别是苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸的分子结构。苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸都是锡石的优良捕收剂,适量添加铅离子作为活化剂,可显著提高锡石的回收率。通过表3可以看出,两种羟肟酸HOMO轨道与锡石(100)面的LUMO轨道的能量差绝对值( $\Delta E_2$ )小于矿物HOMO轨道与羟肟酸LUMO轨道作用的能量差值绝对值( $\Delta E_1$ ),根据福井谦一的前线轨道理论,羟肟酸的HOMO轨道和矿物的LUMO轨道发生相互作用,这说明电子从羟肟酸的

HOMO 轨道转移至矿物的 LUMO 轨道,羟肟酸是给电子体,矿物是电子受体。铅离子吸附在锡石(100)表面后,矿物 LUMO 轨道与羟肟酸 HOMO 轨道的能量差明显小于铅离子未吸附锡石表面的能量差,这说明铅离子的吸附可以促进羟肟酸在锡石表面的吸附,提高锡石的回收率。此外,矿物 LUMO 轨道与水杨羟肟酸 HOMO 轨道的能量差要小于矿物 LUMO 轨道与苯甲羟肟酸羟肟酸 HOMO 轨道的能量差,这说明水杨羟肟酸比苯甲羟肟酸更容易在锡石(100)发生吸附作用,这与实验相符<sup>[17]</sup>。

### 3 结论

(1)通过密度泛函计算确定锡石(100)面表面能最低,为锡石最稳定晶面。

(2)铅离子吸附在锡石(100)面后,锡石(100)面上氧原子 p 轨道的电子向铅离子 p 轨道转移,降低了氧原子的反应活性,但增加了反应位点。

(3)根据前线轨道理论计算了苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸和铅离子活化前后的锡石(100)表面的相互作用能。结果表明,铅离子活化后,两种羟肟酸更容易吸附在锡石(100)面,并且水杨羟肟酸比苯甲羟肟酸更容易吸附在锡石(100)面。在理论上解释了羟肟酸对锡石的捕收性能,这为进一步实现新型锡石捕收剂的研发提供了理论依据和参考。

### 参考文献:

- [1] 刘树仁. 尚不为人们熟知的锡的用途[J]. 中国有色冶金, 1983(9):58-62.
- [2] 吴荣庆. 我国锡矿综合利用水平有待提高[J]. 中国金属通报, 2009(9):32-33.
- [3] 王晓, 童雄, 周永诚. 锡石工艺矿物学与选矿工艺[J]. 矿冶, 2011, 20(4):15-19.
- [4] 百熙. 浮选药剂[M]. 北京:冶金工业出版社, 1981.
- [5] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1982.

- [6] 王文潜. 锡石浮选工艺研究[J]. 云南冶金, 1974(2):10-23.
- [7] B. Jańczuk, M. L. González - Martín, Bruque J M. Wettability of cassiterite in presence of sodium dodecyl sulphate [J]. Materials Chemistry & Physics, 1994, 38(3):225-233.
- [8] 罗建中. 各类锡石捕收剂对细粒锡石和赤铁矿的浮选性能研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1988(2):14-18.
- [9] B. Jańczuk, J. M. Bruque, M. L. González - Martín, et al. The contribution of double layers to the free energy of interactions in the cassiterite - SDS solution system [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 1995, 100(95):93-103.
- [10] 王孝愈. 苯乙烯膦酸浮选锡细泥工业试验[J]. 有色金属(选矿部分), 1980(3):44-46.
- [11] Jones R O. The density functional formalism, its applications and prospects [J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3):689-746.
- [12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1998, 77(18):3865-3868.
- [13] 孙伟, 柯丽芳, 孙磊. 苯甲羟肟酸在锡石浮选中的应用及作用机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(1):62-68.
- [14] Baur W H, Khan A A. Rutile - type compounds. IV. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and a comparison with other rutile - type structures [J]. Acta Crystallographica, 2010, 27(11):2133-2139.
- [15] Ren L, Qiu H, Zhang M, et al. Behavior of lead ions in cassiterite flotation using octanohydroxamic acid [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(30):8723-8728.
- [15] Fukui K, Koga N, Fujimoto H. Interaction frontier orbitals [J]. Cheminform, 1981, 103(1):196-197.
- [16] Feng Q, Zhao W, Wen S, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector [J]. Separation & Purification Technology, 2017, 178:193-199.

引用格式:刘崇峻,朱阳戈,吴桂叶,等. 锡石表面电子结构及铅活化机理第一性原理研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(3):17-21.

LIU Chongjun, ZHU Yangge, WU Guiye, et al. First principles study on electronic structure and lead activation mechanism on cassiterite surface [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3):17-21.