

油酸钠在锡石(211)表面吸附的量子化学研究

宫贵臣, 韩跃新, 刘 杰, 朱一民

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过密度泛函理论计算研究了油酸钠在锡石(211)表面上的吸附机理. 通过模拟 XRD 图谱与实测 XRD 图谱验证了建立的锡石晶胞结构的合理性. 收敛性测试结果表明, 当锡石(211)表面结构厚度超过 5.437×10^{-10} m, 真空层深度大于 10×10^{-10} m 时, 表面结构趋于稳定. 吸附能计算显示 H_2O 和 OH^- 可以自发地吸附在(211)表面上, 然而 OL^- 在(211)表面上的吸附能最低, 可以取代被吸附的 H_2O 和 OH^- . Mulliken 电荷布局计算和差分电子密度分析表明, 反应过程中油酸羧基中的两个 O 原子与锡石表面裸露的 Sn 原子之间通过化学键形成化学吸附, 其中单键 O 与 Sn 原子形成的化学键键强更大.

关 键 词: 油酸钠; 锡石(211)表面; 吸附能; Mulliken 电荷布局; 差分电子密度

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)05-0684-05

Quantum Chemical Study of the Adsorption of NaOL on Cassiterite(211) Surface

GONG Gui-chen, HAN Yue-xin, LIU Jie, ZHU Yi-min

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Yue-xin, professor, E-mail: dongdafulong@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The adsorption of NaOL on cassiterite (211) surface was studied by first-principles calculations based on density functional theory. The rationality of the simulated cassiterite bulk cell was confirmed by comparing the numerical and experimental XRD patterns. Stypticity test results show that cassiterite (211) surface is stable when the slab thickness exceeds 5.437×10^{-10} m and the vacuum depth surpasses 10×10^{-10} m. Adsorption energy calculation results suggest that H_2O and OH^- can adsorb on the (211) surface spontaneously, but the affinity of OL^- with cassiterite (211) surface is the strongest, implying it can replace the adsorbed H_2O and OH^- species on (211) surface. Mulliken charge calculations and differential electron density analyses demonstrate the two O atoms in oleate carboxyl are bonded with two exposed Sn atoms on the surface during the interaction, resulting in chemisorption with the stronger bond formed by the single bond O and Sn atom.

Key words: NaOL; cassiterite (211) surface; adsorption energy; Mulliken populations; differential electron density

浮选是分离回收微细粒锡石最有效的方法之一^[1-2], 其有效性依赖于捕收剂在矿物颗粒的暴露面上稳定吸附, 从而使矿物颗粒疏水上浮. 因此, 研究捕收剂在矿物稳定暴露晶面上的吸附对于深入理解药剂作用机理、指导新型浮选药剂研发具有重要意义. 分子模拟可以在原子尺寸水平上研究矿物晶面的结构、物理化学性质以及在与

药剂作用过程中的能量、电荷变化上, 具有常规实验手段无法比拟的优势, 已经在浮选领域占据不可替代的地位. 例如, Liu 等^[3]采用量子化学与分子动力学计算研究了十二胺、醚胺和 AC1201 在石英(001)面上的吸附, 计算结果与浮选试验结果良好吻合; Zhu 等^[4]通过量子化学模拟计算进一步研究了新型石英捕收剂 α -溴代月桂酸在石

收稿日期: 2017-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674066); 国家自然科学基金青年基金资助项目(51204035).

作者简介: 宫贵臣(1990-), 男, 河北邯郸人, 东北大学博士研究生; 韩跃新(1961-), 男, 内蒙古赤峰人, 东北大学教授, 博士生导师; 朱一民(1964-), 女, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

英(101)面的作用机理,发现 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 的活化作用是由于其在石英表面与 $\alpha\text{-BLA}$ 之间发挥了“桥联”作用。

根据 XRD 检测结果^[5],锡石(211)晶面是常见的暴露面之一,具有较低的表面能,在粉碎、热处理过程中容易生成且稳定存在^[6]. 本文以锡石(211)晶面为吸附面,研究了捕收剂油酸钠在其上作用过程中的吸附能大小、电荷转移情况以及成键类型,在微观层面定量地解释了油酸钠与锡石(211)表面的作用机理。

1 模拟细节及模型建立

1.1 基本参数设置

密度泛函计算均采用 Materials Studio 6.0 软件中的 CASTEP 模块进行,计算过程中的交换相关能采用 Wu – Cohen (WC)^[7] 开发的广义梯度近似(GGA)处理,赝势设置为 Ultrasoft,综合考量计算精度与计算时间成本后,SCF 收敛精度采用 Medium,截断能 620 eV, k 点取样密度 $3 \times 3 \times 4$,取样间隔为 $7.1 \times 10^{-12}\text{m}$. 如无特殊需要,计算过程中所有参数设置保持一致. 计算工具为一台 40 核心的 DELL 工作站,内存 32 GB.

1.2 模型建立

锡石的初始晶胞结构根据 Bolzan 等^[5] 实验中测定的晶格参数采用软件中的 Build Crystal 功能建立,随后采用 CASTEP 计算进行几何结构优化,得到最稳定的基态晶胞结构. 随后采用 Reflex 中的 Powder Diffraction 功能计算出优化后结构的 XRD 图谱,并与实验 XRD 图谱进行比对以确认所得结构的合理性。

采用 Build Surfaces 功能沿(211)方向切割优化后的锡石晶胞结构可得锡石(211)表面结构. 为避免表面结构的上下表面相互作用以及消除周期性影响,切割所得的表面结构需要有足够的面板厚度以及真空层深度^[4],但过大的厚度及真空层深度会极大增加表面结构几何优化所需的计算时间成本. 故此进行了表面层厚度和真空层深度的收敛性实验,以期在不影响精度的前提下获得最优的厚度和真空层深度,节约计算成本,表面结构优化过程中 k 点取样间隔保持为 $7.1 \times 10^{-12}\text{m}$. 在浮选中,油酸钠作为捕收剂很容易水解为钠离子和油酸离子(OL^-), OL^- 是真正与矿物表面作用的组分^[8]. 水分子(H_2O)、氢氧根离子(OH^-)和 OL^- 作为吸附质首先被置于 $150\text{nm} \times 15\text{nm} \times 300\text{nm}$ 晶格中进行优化计算,计算过程

中 k 点限制为 $1 \times 1 \times 1$,然后被放置在优化了的锡石(211)表面上构建吸附模型,优化后的 OL^- 如图 1 所示。

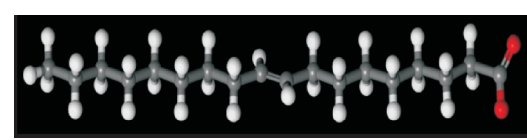


图 1 优化后的油酸离子
Fig. 1 Optimized oleate ion

1.3 表面能计算

表面结构优化收敛性测试中表面能的计算方法为: $E_{\text{surf}} = [E_{\text{slab}} - (N_{\text{slab}}/N_{\text{bulk}})E_{\text{bulk}}]/A$,其中, E_{surf} 是表面能, E_{slab} 和 E_{bulk} 分别代表表面结构和锡石单晶胞的总能量, N_{slab} 和 N_{bulk} 分别是表面结构和锡石单晶胞中的原子总数, A 是表面结构的总面积。

1.4 吸附能计算

吸附能的计算方法是 $E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{slab}} + E_{\text{adsorbate}})$,其中 E_{ads} 代表吸附能, E_{complex} , E_{slab} 和 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别是优化后的吸附模型、表面结构和吸附质的总能量. 这里计算的吸附能仅仅用于衡量吸附作用的强弱,并不代表真实反应过程中的能量变化^[9]. 计算为负值的吸附能表示吸附过程可自发进行,且负值越大吸附越稳定。

2 模拟结果及分析

2.1 最优化锡石晶胞 XRD 图谱对比

锡石晶胞模型经优化后计算得到其 XRD 图谱,并与实验测定 XRD 图谱对比见图 2. 由图 2 可见,模拟的晶胞结构 XRD 图谱中显示的特征峰与实测 XRD 图谱完美契合,证明经过结构优化的结构模型可以代表锡石的晶胞结构. 此外如图中所标,(211)晶面是锡石主要的暴露晶面之一。

2.2 锡石(211)面收敛性测试

沿优化后的锡石晶胞(211)方向切割得到(211)表面结构,通过一系列单因素收敛性测试计算了表面层厚度以及真空层深度对表面能的影响,测试结果见表 1。

由表 1 可知,随着锡石(211)表面结构厚度及真空层深度增加,其表面能出现不同程度的波动. 当表面层厚度超过 $5.437 \times 10^{-10}\text{m}$ 、表面层上方的真空层深度在 $10 \times 10^{-10}\text{m}$ 以上时,表面能的波动幅度均收敛在 0.01J/m^2 以内,表明表面结构趋于稳定. 综合考虑模拟精度、计算成本及随

后搭建吸附模型时 OL^- 的长度 ($\sim 25 \times 10^{-10} \text{ m}$),选择构建的表面结构厚度为 $5.437 \times 10^{-10} \text{ m}$,表面上方的真空层深度为 $30 \times 10^{-10} \text{ m}$.经过几何构型优化计算后,锡石(211)表面结构见图 3.

表 1 锡石(211)表面层厚度及真空层深度对表面能的影响

Table 1 Dependence of surface energy of cassiterite (211) face on the slab thickness and vacuum depth

表面层厚度 $\times 10^{10}/\text{m}$	3.625	5.437	7.250	9.062	10.874
表面能/ $(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.841	1.356	1.353	1.350	1.354
真空层深度 $\times 10^{10}/\text{m}$	10	12	14	16	18
表面能/ $(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	1.387	1.381	1.380	1.382	1.386

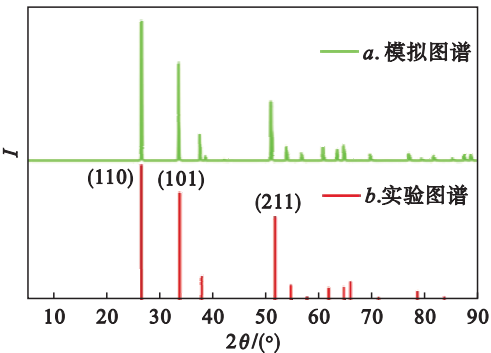


图 2 模拟晶胞与实际矿物晶体结构的 XRD 图谱对比
Fig. 2 Comparison of the simulated and experimental XRD patterns

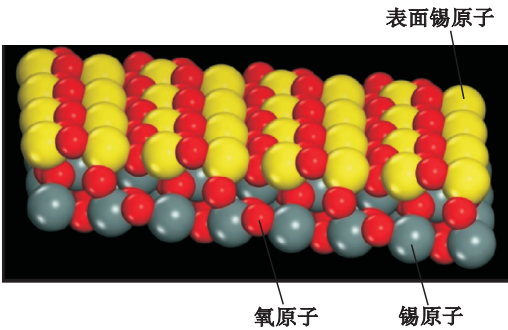


图 3 锡石(211)表面结构
Fig. 3 Optimized cassiterite(211) surface structure

2.3 吸附能计算

浮选作业一般是在水环境中进行,在矿浆中首先与矿物颗粒表面相互作用的是 H_2O 及其电离组分.因此本文首先计算了 H_2O 和 OH^- 在锡石(211)表面的吸附能.根据表 2 中的计算结果, H_2O 在锡石(211)表面上的吸附能为 -184.05 kJ/mol ,说明矿浆中的 H_2O 可以自发地吸附于锡石(211)表面;而 OH^- 的吸附能是 -238.16 kJ/mol ,表示 OH^- 在(211)表面上的吸附更为牢固.

H_2O 和 OH^- 在(211)面上自发而牢固的吸附导致锡石具有天然亲水性^[10],在浮选过程中必须添加捕收剂才可以使锡石疏水上浮;锡石的表面定位离子是 H^+ 和 OH^- ^[11],动电位检测结果显示锡石的表面一般荷有负电^[12], OL^- 与锡石表面会产生静电排斥,并且锡石的表面吸附有大量的 OH^- ,这就要求捕收剂与锡石表面的亲和能超过此静电斥力才能取代 OH^- 吸附于表面.表 2 中 OL^- 与锡石(211)表面的作用能为 -268.86 kJ/mol ,强于 H_2O 和 OH^- 的作用能,说明 OL^- 有可能取代部分被吸附的 H_2O 和 OH^- 而吸附于锡石表面上.

表 3 锡石(211)表面与 H_2O , OH^- 和 OL^- 的相互作用能

Table 3 Interaction energies of H_2O , OH^- and OL^- on SnO_2 (211) surface

成分	OL^-	H_2O	OH^-
作用能/ $(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	-268.86	-184.05	-238.16

2.4 电荷转移

通过计算反应前后相关原子和化学键的 Mulliken 电荷布居可以了解反应过程中的电子转移情况.图 4 为 OL^- 与锡石(211)表面的反应形式,初始放置位置 O1 与 Sn1, O2 与 Sn2 原子之间的距离均在 $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上,经过优化计算后, O1 与 Sn1, O2 与 Sn2 原子之间的距离分别是 $2.123 \times 10^{-10} \text{ m}$, $2.173 \times 10^{-10} \text{ m}$,小于 $3 \times 10^{-10} \text{ m}$,这说明 4 个原子之间形成了两个化学键.

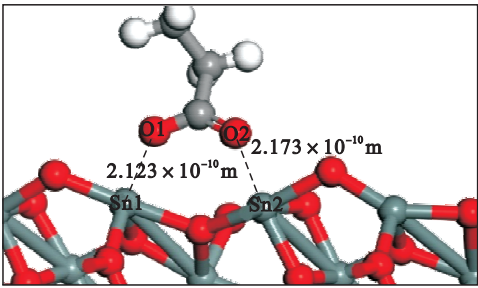


图 4 OL^- 在锡石(211)表面的优化吸附构型
Fig. 4 Adsorption configuration of OL^- on cassiterite (211) surface

计算得出反应前后 O1, O2, Sn1, Sn2 原子的荷电变化与 O1—Sn1, O2—Sn2 键的布居值列于表 4 中.

表 4 清楚地显示出,在吸附过程中, O1, O2 原子分别得到 0.13, 0.11 单位的电子,而 Sn1, Sn2 原子分别失去 0.21, 0.19 单位的电子.这说明在反应中 O1—Sn1, O2—Sn2 键的生成伴随有电子从锡原子转移到氧原子,并且 O1—Sn1 键的

电子转移量大于 O2—Sn2；此外 O1—Sn1 的键长 2.123×10^{-10} m 小于 O2—Sn2 的键长 2.173×10^{-10} m；化学键的布居值大小可以反映一个化学键共价性的强弱，O1—Sn1 键的布居值 0.29 大于

O2—Sn2 键的布居值 0.24，这说明 O1—Sn1 键的共价性更强。综上所述，OL⁻与锡石（211）表面作用过程中生成了 O1—Sn1 和 O2—Sn2 键，且 O1—Sn1 键键强大于 O2—Sn2 键。

表 4 O1,O2,Sn1,Sn2 原子电荷布局变化与 O1 - Sn1,O2 - Sn2 键的布居值

Table 4 Charge changes of O1, O2, Sn1 and Sn2 atoms and the population of O1 - Sn1, O2 - Sn2 bonds

转移方式	原子电荷变化				化学键布居	
原子/化学键	O1	O2	Sn1	Sn2	O1—Sn1 键	O2—Sn2 键
Mulliken 电荷	+0.13	+0.11	-0.21	-0.19	0.29	0.24

注：-，失去电子；+，得到电子。

2.5 差分电荷密度分析

利用软件分析差分电荷密度可以直观地观察到反应前后原子周围电子云密度的变化，如图 5 所示，其中红色区域表示电子云密度升高，而蓝色区域表示电子云密度减弱。

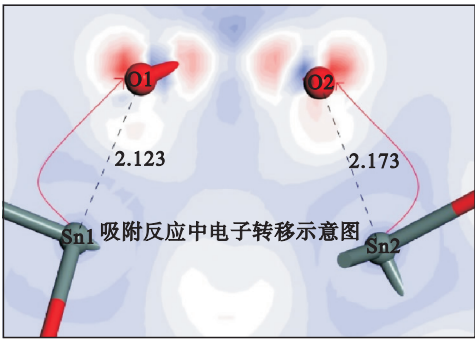


图 5 吸附后差分电荷密度分析

Fig. 5 Electron density difference analysis of the adsorption configuration

由图 5 可以看出，OL⁻吸附在锡石（211）表面后，羧基中的两个氧原子周围电子密度上升，而参与成键的两个锡原子则失去了部分电子。因此，OL⁻在锡石（211）表面的吸附机理可以理解为通过其羧基中的两个氧原子与矿物表面裸露的锡原子之间反应生成化学键而形成化学吸附。

3 结 论

- 1) XRD 图谱对比表明模拟建立的锡石晶胞可以代表真实矿物结构，切割获得的（211）表面结构厚度超过 5.437×10^{-10} m、真空层深度大于 30×10^{-10} m 条件下可以保证其表面能变化收敛在 0.01 J/m^2 以内。
- 2) 吸附能计算表明 H₂O 和 OH⁻可以自发地吸附于锡石（211）上，这是锡石天然可浮性差以及表面荷负电的根本原因。OL⁻在（211）表面上的吸附能最低，预示了在相互作用过程中 OL⁻可以取代表面已吸附的 H₂O 和 OH⁻，从而使锡石

表面疏水化。

3) Mulliken 电荷布居以及差分电荷密度分析表明，在 O1—Sn1,O2—Sn2 键生成过程中存在电子转移，O1—Sn1 键的电荷转移量大于 O2—Sn2 键，而 O1—Sn1 键长小于 O2—Sn2 键，O1—Sn1 键共价性强于 O2—Sn2 键，所以 O1—Sn1 键键强大于 O2—Sn2 键。

4) OL⁻在 SnO₂（211）表面的作用机理可以理解为通过油酸羧基中的两个 O 原子与矿物表面裸露的 Sn 原子之间通过键合作用形成化学吸附。

参考文献：

[1] Leistner T,Embrechts M,Leißner T, et al. A study of the reprocessing of fine and ultrafine cassiterite from gravity tailing residues by using various flotation techniques [J]. *Minerals Engineering*,2016,96/97:94 - 98.

[2] Zhou Y C, Tong X, Song S X, et al. Beneficiation of cassiterite fines from a tin tailing slime by froth flotation[J]. *Separation Science and Technology*,2014,49(9):458 - 463.

[3] Liu A,Fan J C,Fan M Q. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution [J]. *International Journal of Mineral Processing*,2015,134:1 - 10.

[4] Zhu Y M,Luo B B,Sun C Y, et al. Density functional theory study of α-Bromolauric acid adsorption on the α-quartz(1 0 1) surface [J]. *Minerals Engineering*,2016,92(5):72 - 77.

[5] Bolzan A A,Fong C,Kennedy B J, et al. Structural studies of rutile-type metal dioxides [J]. *Acta Crystallographica*,1997,53(1):373-380.

[6] Mulheran P A,Harding J H. The stability of SnO₂ surfaces [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*,1992,1(1):39 - 43.

[7] Wu Z G,Cohen R E. A more accurate generalized gradient approximation for solids [J]. *Physical Review B*,2006,73(6):235116 - 1 - 6.

[8] Xu L H,Hu Y H,Wu H Q, et al. Surface crystal chemistry of spodumene with different size fractions and implications for flotation [J]. *Separation Purification Technology*,2016,169:33 - 42.

[9] Rai B,Sathish P,Tanwar J, et al. A molecular dynamics study

of the interaction of oleate and dodecylammonium chloride surfactants with complex aluminosilicate minerals[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2011,362(7):510-516.

- [10] Qin W Q, Ren L W, Xu Y B, et al. Adsorption mechanism of mixed salicylhydroxamic acid and tributyl phosphate collectors in fine cassiterite electro-flotation system [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2012, 19 (4): 1711–1717.
- [11] Mahir A, Gamze T, Hilmi N. FTIR and zeta potential

measurements of sepiolite treated with some organosilanes [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 84:75 – 83.

- [12] 刘杰, 宫贵臣, 韩跃新. 有机抑制剂对微细粒锡石可浮性的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(3): 610-614.
(Liu Jie, Gong Gui-chen, Han Yue-xin. Influences of organic depressants on the floatability of fine cassiterite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2016, 45(3): 610-614.)

(上接第 672 页)

(Yu Hong-guang, Research of the thermal fatigue life on the lead-free solder joint of Micro-USB connector [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China. 2014: 45 - 50.)

- [5] 陈文华,孔祥泽,钱萍,等. 插拔对贮存电连接器性能退化的影响研究[J]. 机电工程,2016,33(5):507-512.
(Chen Wen-hua, Kong Xiang-ze, Qian Ping, et al. Effects of insertion-extraction on performance degradation of storage electrical connector[J]. *Journal of Mechanical and Electrical Engineering*, 2016, 33(5): 507-512.)
- [6] Liao C F, Liu S P, Liao K C. Applications of laser welding to electric connectors [C]//International Conference on Thermal. Belgium, 2014:1-6.
- [7] Li P Y, Liu Q, Hui Y, et al. Analysis of contact performance

of real, achined surface based on finite element method[J].
Tribology Online, 2016, 11(1): 61 – 68.

- [8] Laurvick T V, Couto R A. Micro-contact performance and reliability under low frequency, low amplitude, alternating current (AC) test conditions [C] // 61st IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. San Diego, 2015 : 222 – 226.
- [9] Fu R J, Choe S Y B, Jackson R L, et al. Vibration-induced changes in the contact resistance of high power electrical connectors for hybrid vehicles [J]. *Packaging and Manufacturing Technology*, 2012, 2(6) : 185 – 193.
- [10] Zhang F X, George T. Fretting corrosion in electric connectors, induced by axial vibration [C] // 60th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. New Orleans, 2014 : 1 – 8.