



独居石电子结构和辛基羟肟酸在其(100)面的吸附机理

史新章¹, 王介良¹, 曹 钊^{1,2,3,4}

1. 内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院, 包头 014010;
2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160;
3. 内蒙古自治区矿业工程重点实验室, 包头 014010;
4. 中南大学 资源与生物工程学院, 长沙 410083

摘 要: 通过密度泛函理论(DFT)从原子层面计算研究了独居石的表面性质、电子结构性质和辛基羟肟酸(OHA)在其(100)面的吸附机理。结果表明: 独居石的(100)面在破碎和研磨中易于解理并稳定存在, 其禁带宽度为 3.87 eV, 属非导电性矿物; Ce 原子为电子供体, O 原子为电子受体, P—O 键的共价性较强, Ce—O 键的离子性较强; OHA 可取代水分子在独居石(100)面上以单核双配位构型形成五元环的稳定吸附; 吸附后 O 与 Ce 原子间生成了化学键, 此化学键的生成主要源于 O 原子的 2p 轨道电子以及 Ce 原子的 6s、5d 轨道电子的贡献。

关键词: 独居石; 电子结构; 辛基羟肟酸; 吸附; 密度泛函理论

文章编号: 1004-0609(2021)-08-2238-09

中图分类号: TD955

文献标志码: A

引文格式: 史新章, 王介良, 曹 钊. 独居石电子结构和辛基羟肟酸在其(100)面的吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(8): 2238–2246. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40060

SHI Xin-zhang, WANG Jie-liang, CAO Zhao. Electronic structure of monazite and adsorption mechanism of octyl hydroxamic acid on its (100) surface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2238–2246. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40060

独居石属于磷酸盐稀土矿物, 是稀土元素铈和镧的主要来源矿物之一。独居石的化学通式为(Ce, La, Nd, Th)PO₄, 由稀土元素含量不同可划分为铈独居石(独居石)、镧独居石、钕独居石和富钕独居石^[1-2]。独居石的共伴生矿物丰富, 其中以磷钇矿、氟碳铈矿、萤石、磷灰石、白云石和磁铁矿等矿物为主。开采出的独居石矿稀土氧化物(REO)含量较低, 需通过选矿工艺将其与脉石矿物分离, 从而提高 REO 含量以满足清洁冶炼的需求^[3]。独居石与脉石矿物联系紧密, 常充填于其颗粒间或孔洞中, 复杂的嵌布关系使得浮选分离变得十分困难, 选择普

通的脂肪酸类捕收剂难以奏效。当下独居石的浮选通常采用羟肟酸类捕收剂, 其中异羟肟酸同时具有“酰胺”和“肟”的性质, 肟基可与金属阳离子发生络合吸附作用形成络合物^[4-7]。ZHANG 等^[8-9]研究以异羟肟酸为独居石捕收剂, EDTA 和硅酸钠为方解石抑制剂, 可实现独居石和方解石浮选分离。ZHANG 等^[10]结合吸附动力学、微量热测定和红外光谱研究了辛基羟肟酸在独居石表面的吸附机理, 结果表明低捕收剂浓度下羟肟酸主要在独居石表面活性位点形成化学吸附, 在 pH 为 9 时饱和吸附量最高; 高捕收剂浓度下羟肟酸则在独居石表面形

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51764045); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2020-23); 内蒙古高等学校“青年科技英才支持计划”资助项目(NJYT-18-B08); 内蒙古科技大学优秀青年基金资助项目(2017YQL05)

收稿日期: 2020-12-07; **修订日期:** 2021-04-25

通信作者: 曹 钊, 教授, 博士; 电话: 18747235897; E-mail: caozhao1217@163.com

成稀土羟基膦酸盐沉淀。SARVARAMINI 等^[11]采用密度泛函理论模拟研究了羟基膦酸捕收剂与溶剂化铈羟基络合物的作用机理,结果表明羟基膦酸极性基团中的两个 O 原子与 Ce 发生共价键,生成羟基膦酸铈配合物。ABAKA-WOOD 等^[12]采用羟基膦酸捕收剂浮选分离独居石、赤铁矿和石英,结果表明羟基膦酸可有效捕收独居石和赤铁矿,对石英的捕收能力较弱。羟基膦酸对独居石等稀土矿物具有较好的捕收能力和选择性,在实际稀土矿浮选中也获得较为广泛的应用,目前已通过纯矿物浮选和表面测试手段对羟基膦酸在独居石表面的作用机理进行了较为深入的研究^[13-14]。也有学者通过密度泛函理论计算了羟基膦酸和油酸与 Ce^{3+} 的相互作用,结果表明 OHA 阴离子有较强的反应活性,与 Ce^{3+} 结合能最大^[15]。然而在实际浮选中,游离的稀土离子和表面稀土离子有着很大的区别^[16],羟基膦酸在独居石表面吸附作用的量子化学计算研究鲜有报道。

采用分子模拟技术可以计算分析捕收剂与矿物表面相互作用时的能量、电荷变化情况以及捕收剂在矿物表面的吸附行为^[17-19]。本文以独居石为研究对象,通过密度泛函理论计算研究了独居石晶体的电子结构性质以及 OHA 在独居石(100)面不同的吸附形态,最终确定了 OHA 在独居石(100)面的吸附构型并分析了成键机理,以为独居石浮选实践和新型捕收剂设计提供理论依据。

1 实验

1.1 计算模型

根据美国矿物学家晶体结构数据库(AMCSD)中 NI 等^[20]提供的晶胞参数构建了独居石单胞结构模型,如图 1 所示。

独居石晶体($CePO_4$)属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶胞参数为: $a=0.679$ nm, $b=0.702$ nm, $c=0.647$ nm, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=103.38^\circ$, $Z=4$ 。独居石晶体结构由 $[PO_4]$ 四面体包围 Ce 构成,Ce 的配位数为 9, Ce—O 键的平均键长为 0.256 nm,属离子键; P—O 键的平均键长为 0.153 nm,属共价键^[21]。

1.2 计算参数设置

本文所有模拟工作均通过 Material Studio 2017

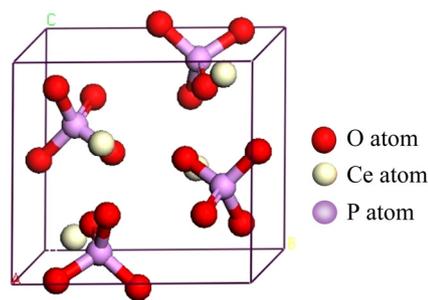


图 1 独居石单胞结构模型^[20]

Fig. 1 Cell structure model of monazite^[20]

软件的 CASTEP 模块进行。交换关联函数、平面波截断能和布里渊区 K 点取样等参数对独居石体相结构优化影响较大^[22]。本文对上述参数进行了收敛性测试,以优化计算后的总能量为主要参考依据,总能量越小独居石晶体结构越稳定,计算的精度越高得到的独居石结构越接近真实情况,但相应的计算时间也会增加。经过收敛性测试后的参数设置如下:交换关联函数选择 GGA-PW91,截断能设置为 450 eV, K 点取样设置为 $3 \times 3 \times 3$;原子最大位移误差不超过 1.0×10^{-4} nm;原子间作用力误差不超过 3.0×10^{-3} eV/nm;原子间内应力误差不超过 5.0×10^{-2} GPa;体系总能量变化误差不超过 1.0×10^{-6} eV/atom;SCF 自洽场收敛误差不超过 1.0×10^{-6} eV/atom,所有计算均在倒易空间中进行。

1.3 独居石吸附晶面的选择

独居石单矿物的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示。由图 2 可知,衍射峰对应的(111)、(200)、(120)、

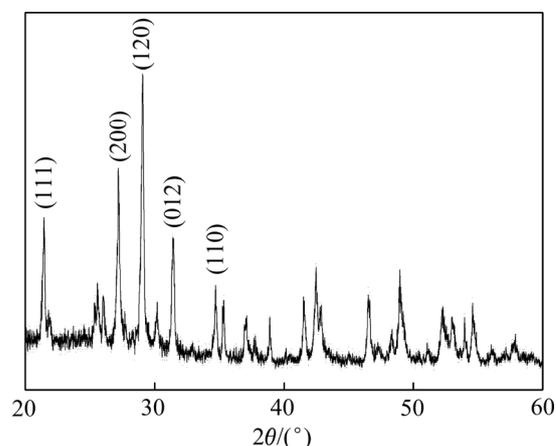


图 2 独居石单矿物 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of single monazite sample

(012)和(110)面更容易通过机械粉碎和研磨获得,其中(200)面与(100)面为平行表面。

采用 MS 中的 Build Surface 模块分别构建(111)、(100)、(120)、(012)和(110)面并进行优化,同时对原子层数和真空层厚度进行了收敛性测试以确定最稳定的表面模型^[23-24],随后采用式(1)和式(2)计算了独居石不同晶面的断裂键密度和表面能^[25]:

$$D_b = \frac{N_b}{S} \quad (1)$$

$$E_{\text{surface}} = \frac{E_{\text{slab}} - \left(\frac{N_{\text{slab}}}{N_{\text{bulk}}}\right)E_{\text{bulk}}}{2A} \quad (2)$$

式中: D_b 和 N_b 分别为晶面断裂键密度和单位晶面断裂键个数; S 为该晶面的面积; E_{slab} 和 E_{bulk} 分别为表面结构和体相单胞的总能量; N_{slab} 和 N_{bulk} 分别为表面结构和单胞总原子数; A 是表面结构沿 Z 轴方向的面积; 2 表示表面结构沿 Z 轴方向有上下 2 个表面。独居石不同晶面的断裂键密度和表面能如表 1 和表 2 所示。

通过比较独居石不同晶面的断裂键密度和表面能可知,断裂键密度与表面能呈线性关系,与高志勇教授提出的断裂键理论相吻合^[26]。值得注意的是,(100)面的表面能最小,但是(120)面的断裂键密度最低,这是由于 P—O 键参与了(120)面的解理,该键共价性较大,键能较高。由此可知,(100)面在破碎和研磨中很容易解理并稳定存在。因此将(100)面作为羟基膦酸的吸附面来阐释吸附机理。(100)面结构中的原子层厚度为 0.697 nm,真空层厚度为 2.00 nm。K 点取样设置为 Gamma 点,其余参数与独居石体相优化参数保持一致,优化后的独居石(100)面如图 3 所示。

表 1 独居石不同晶面的断裂键密度

Table 1 Broken bond density of monazite crystal with different surfaces

Surface	Formula of unit area, S	S/nm^2	N_b	D_b/nm^2
(100)	$S=0.7020 \times 0.6467 \times \sin 90^\circ$	0.4540	6	13.22
(111)	$S=0.9767 \times 0.9545 \times \sin 114.81^\circ$	0.8462	15	17.73
(120)	$S=0.6467 \times 1.5288 \times \sin 101.86^\circ$	0.9676	12	12.40
(012)	$S=0.6790 \times 1.5459 \times \sin 84.44^\circ$	1.0447	19	18.19
(110)	$S=0.6467 \times 0.9767 \times \sin 99.26^\circ$	0.6234	10	16.04

2 结果与讨论

2.1 独居石能带结构和态密度分析

独居石体相的能带结构如图 4 所示,其中能量为 0 处称为费米能级(E_F)。计算给出的独居石禁带宽度为 3.87 eV,由此可知独居石晶体为非导电性矿物。

独居石体相的总态密度图和局域分波态密度图如图 5 所示。由图 5 可知,独居石的态密度峰主要分布在 -40~20eV 之间,独居石的导带能级分布在 5~20 eV 范围内,价带能级分布在 -40~0 eV 范围内。最高占据的价带主要是由 O 2p 轨道贡献,费米能级之上的窄空带主要由 Ce 4f 轨道贡献。由固体能带理论可知,当物体的费米能级与一个或多个能带相交且交错的能带较宽时,其才能成为优良导体^[27]。结合独居石体相的能带结构图与态密度图分析可知,独居石的导电性较弱。

同时,在费米能级附近观察到 O 2p 轨道的态密度峰最强,Ce 4f 和 Ce 5d 轨道次之。研究表明费米能级附近的原子电子性质活泼,易与其他原子发生化学反应^[28],因此可得知独居石中 O 原子的活性较强,其次是 Ce 原子。

2.2 独居石 Mulliken 电荷和键布居分析

独居石优化前各原子的价电子构型为 Ce 4f¹5s²5p⁶5d¹6s²、P 3s²3p³、O 2s²2p⁴,价电子数分别为 12 e、5 e、6 e。独居石优化后 Ce 原子、P 原子和 O 原子的 Mulliken 电荷布居值如表 3 所示。

由表 3 可知,独居石优化后各原子的价电子构型分别为 Ce 4f^{1.21}5s^{2.17}5p^{6.03}5d^{0.98}、P 3s^{0.96}3p^{1.96}、

表 2 独居石不同晶面的表面能

Table 2 Surface energy of monazite crystal with different surfaces

Surface	Surface energy/(J·m ⁻²)
(100)	0.62
(111)	1.29
(120)	0.85
(012)	1.95
(110)	1.09

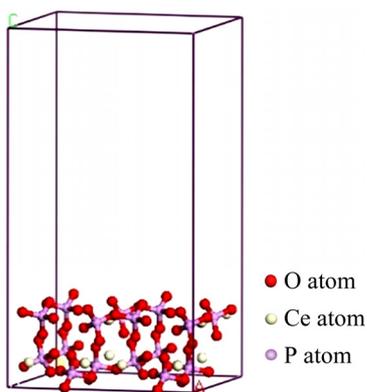


图 3 独居石(100)面结构模型

Fig. 3 Structure model of monazite (100) surface

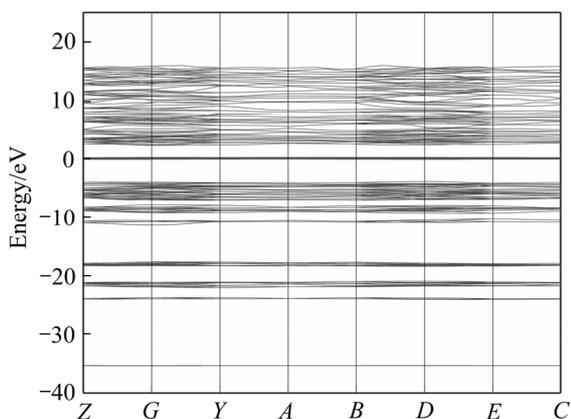


图 4 独居石的能带结构

Fig.4 Energy band structure of monazite

O 2s^{1.85}2p^{5.07}, 价电子数分别为 10.40 e、2.92 e、6.92 e。其中 Ce 原子的 6s、5d 轨道共失去 1.60 e, P 原子的 3s、3p 轨道共失去 2.08 e, 为电子供体; O 原子的 2p 轨道得到 0.92 e, 为电子受体。

原子间成键的离子性与共价性强弱可通过 Mulliken 键布居值来体现^[29]。布居值大于 0, 则原子间成键, 布居值越大键的共价性越强; 布居值小于 0, 则原子间为反键, 布居值越小键的离子性越

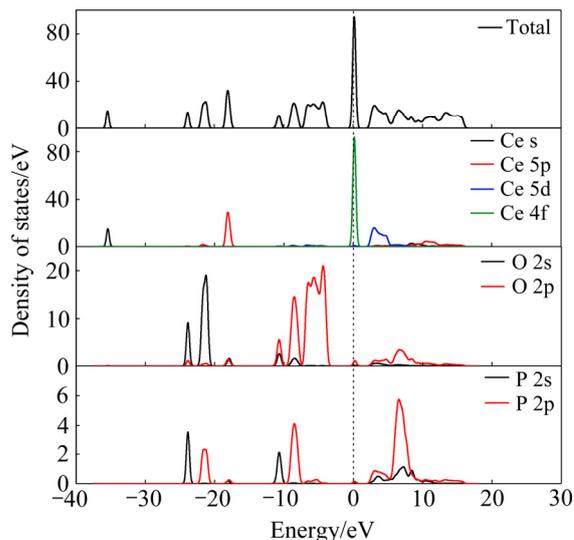


图 5 独居石的态密度图

Fig. 5 State density of monazite

表 3 独居石中不同原子的 Mulliken 电荷布居分析

Table 3 Mulliken charge population analysis of different atoms in monazite

Atom	Population value/e				Total	Charge
	s	p	d	f		
Ce	2.17	6.03	0.98	1.21	10.40	1.60
P	0.96	1.96	0.00	0.00	2.92	2.08
O	1.85	5.07	0.00	0.00	6.92	-0.92

强; 布居值接近 0, 则原子间为非键形态^[30]。独居石的 Mulliken 键布居值如表 4 所示。

由表 4 可知, 独居石中 P—O 键的布居值最大, 为 0.66, 具有较强的共价性。O—O 的布居值为 -0.14, 呈现出较弱的反键作用。Ce—O 键的布居值最小, 为 0.09, 具有较强的离子性。

表 4 独居石中不同化学键的 Mulliken 键布居分析

Table 4 Mulliken bond population analysis of different chemical bonds in monazite

Bond	Population value/e	Bond length/nm
Ce—O	0.09	0.270
P—O	0.66	0.155
O—O	-0.14	0.253

2.3 辛基羟膦酸在独居石(100)面的吸附机理

2.3.1 辛基羟膦酸在独居石(100)面的吸附形态分析
为研究辛基羟膦酸(OHA)在独居石(100)面的

吸附机理, 将 OHA 以不同吸附形态摆放在独居石(100)面进行优化计算, OHA 在独居石(100)面吸附前后的吸附构型如图 6 所示。

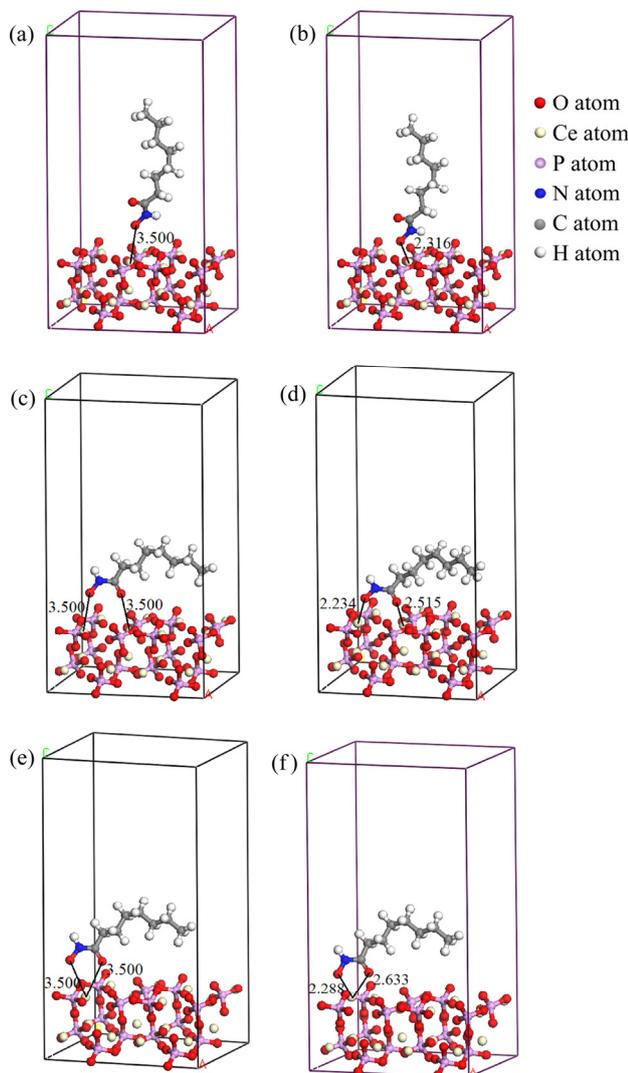


图 6 OHA 在独居石(100)面的不同吸附形态

Fig.6 Different adsorption forms of OHA on monazite (100) surface: (a), (b) Mononuclear single coordination; (c), (d) Binuclear double coordination; (e), (f) Mononuclear double coordination

不同分子或离子与相同矿物表面作用时的吸附能有差异, 由此可凭借吸附能来判断药剂与矿物表面结合作用的强弱。药剂在矿物表面的吸附能计算公式如下:

$$\Delta E = E_{\text{com}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{rea}}$$

式中: ΔE 为吸附能; E_{com} 、 E_{surf} 和 E_{rea} 分别为优化后的吸附络合物、表面结构和吸附质的总能量。吸附能为负值时说明吸附可以自发进行, 吸附能越小

代表着吸附越稳定; 吸附能为零或正值时表明吸附不能自发进行^[31]。不同吸附形态的 OHA 以及 H₂O 在独居石(100)面的吸附能计算结果如表 5 所示。

表 5 OHA 和 H₂O 在独居石(100)面的吸附能

Table 5 Adsorption energy of OHA and H₂O on monazite (100) surface

Adsorbate	Adsorption form	Adsorption energy/(kJ·mol ⁻¹)
OHA	Monodentate	-287.453
	Bidentate	-431.760
	Bridged	-466.863
H ₂ O	-	-76.154

由表 5 可知, 水分子在(100)面上的吸附能为 -76.154 kJ/mol, 表明浮选体系中水分子可以自发地吸附在独居石表面使之亲水。图 6 所示的双核双配位和单核双配位模型的吸附能分别是 -431.760 kJ/mol 和 -466.863 kJ/mol, 因此可以推断, OHA 在独居石(100)面上最终的稳定吸附形态是形成五元环的单核双配位构型。该计算结果与徐彩丽等^[13]对 OHA 浮选行为的研究结果相吻合。

2.3.2 辛基羟肟酸在独居石(100)面的吸附机理分析

通过分析 OHA 肟基上的 O 原子和独居石表面 Ce 原子反应前后的 Mulliken 电荷布居和态密度变化, 讨论 OHA 在独居石(100)面上的吸附机理。O1 和 Ce1 原子吸附前后的 Mulliken 电荷布居值如表 6 所示。

由表 6 可知, OHA 阴离子在独居石(100)面吸附后, O1 原子的 2s 轨道和 Ce1 原子的 6s、4f 和 5d 轨道均失去电子, 而 O1 原子的 2p 轨道和 Ce1 原子的 5p 轨道均得到电子; 呈现出 O1 原子的电子增多, Ce 原子的电子减少, 导致 O1 原子的电荷负值更大, Ce1 原子的电荷正值增加。上述变化的发生可能是由于成键过程中 O1 原子核靠近 Ce 原子核, 2 个原子核间的相互作用导致 2 个原子的部分内层 s 轨道和 f 轨道电子被激发跃迁到 p 轨道; 因为 O1 原子的电负性更大, 所以 O1 原子和 Ce1 原子间电子云的重叠部分更偏向于 O1 原子, 从而总体上 O1 原子表现出得到电子且 Ce 原子失去电子。

吸附前后 O1 原子和 Ce1 原子的态密度变化如图 7 所示。由图 7 可知, 吸附前 O1 原子的 2p 轨道

表 6 吸附前后 O 和 Ce 原子的 Mulliken 电荷布居值

Table 6 Mulliken charge population value of O and Ce atoms before and after adsorption

Atom	State	Population value/e				Charge
		s	p	d	f	
O1	Before adsorption	1.83	4.89	0.00	0.00	-0.73
	After adsorption	1.88	5.04	0.00	0.00	-0.85
Ce1	Before adsorption	2.15	6.00	1.02	1.26	1.59
	After adsorption	2.12	6.04	0.99	1.22	1.65

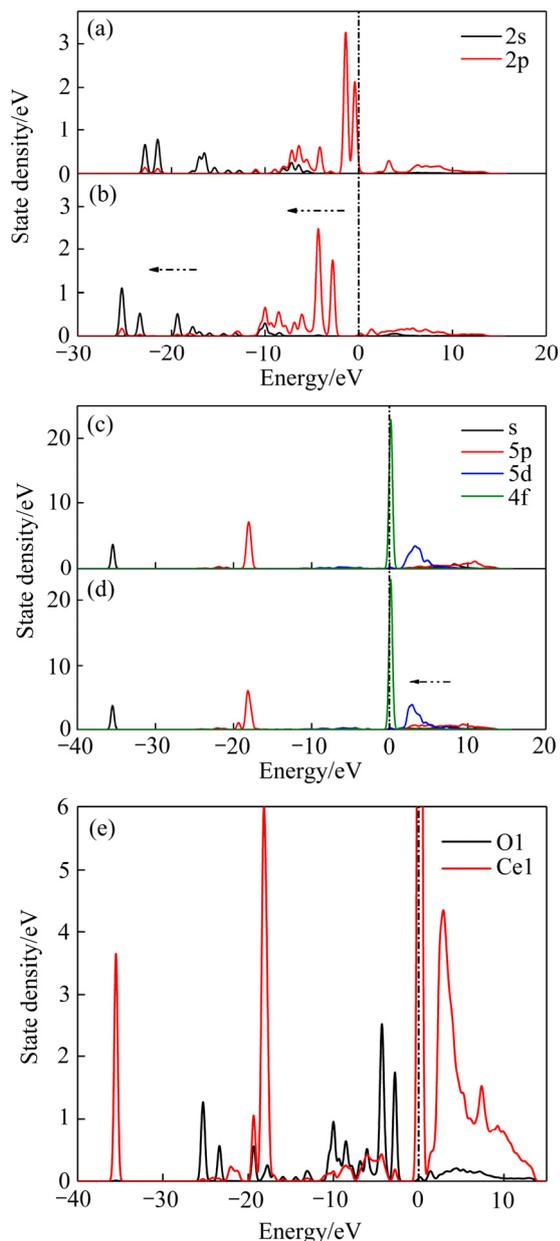


图 7 吸附前后 O1 原子和 Ce1 原子的态密度变化

Fig.7 State density changes of O1 and Ce1 atoms before and after adsorption: (a), (b) Density of states of O1 before and after adsorption; (c), (d) Density of states of Ce1 before and after adsorption; (e) Density of states of O1 and Ce1 after adsorption

为费米能级附近的态密度峰提供了主要贡献, 而且部分 2p 轨道的态密度峰越过费米能级进入了导带区, 表明吸附前 O1 原子活性很强, 其活性主要由 2p 轨道提供。吸附前 Ce1 原子的 6s、5d 和 4f 轨道为费米能级附近的态密度峰提供了主要贡献, 部分 5d 和 4f 轨道越过了费米能级, 表明吸附前 Ce1 原子的反应活性由 6s、5d 和 4f 轨道提供。

吸附后形成 O1—Ce1 键, O1 原子的态密度峰整体向能量较低的方向移动, 费米能级之上的态密度峰基本消失, 并且态密度在 -12~0 eV 能量范围内的非局域性明显增加。吸附后的 Ce1 原子在费米能级之上的态密度峰也呈现出向低能量的方向移动的趋势, 4f 轨道的态密度峰变化不大, 可能是由于 5s 和 5p 轨道电子层的包裹屏蔽作用导致。O1 原子和 Ce1 原子吸附后的态密度峰在 -10~0 eV 能量范围内出现了强烈“共振”, 表明 O1 原子和 Ce1 原子间有化学键生成。

结合以上 Mulliken 电荷布居和态密度分析可知, 吸附后 O1 和 Ce1 原子变得更为稳定, 二者之间生成 O—Ce 配位键, 该化学键的生成主要由 O1 原子的 2p 轨道电子以及 Ce1 原子的 6s、5d 轨道电子参与反应。

3 结论

1) 交换关联函数选择 GGA-PW91, 截断能设置为 450 eV, K 点取样设置为 $3 \times 3 \times 3$ 时, 对独居石晶胞模型进行优化, 其晶胞参数与实验值的误差不超过 2%。能带结构和态密度分析表明, 独居石晶体最高占据的价带主要是由 O 2p 轨道贡献, 费米能级之上的窄空带主要由 Ce 4f 轨道贡献, 其禁带宽度为 3.87 eV, 为非导电性矿物。

2) 独居石的 Mulliken 电荷布居分析表明, Ce 原子 6s、5d 轨道以及 P 原子 3s、3p 轨道均失去了一定电子, 为电子供体; O 原子的 2p 轨道获得了大量电子, 为电子受体。独居石中 P—O 键的布居值最大, 原子间作用力最强, 呈现出较强的共价性; Ce—O 键的布居值最小, 原子间作用力较弱, 呈现出较强的离子性。

3) OHA 可取代 H₂O 在独居石(100)表面上以单核双配位构型形成五元环的稳定吸附形态, 其吸附能最大, 为-466.863 kJ/mol。吸附前后的 Mulliken 电荷布居和态密度分析比较表明, O1 和 Ce1 原子之间产生了化学键, O1 原子的 2p 轨道和 Ce1 原子的 6s、5d 轨道杂化对该化学键的生成贡献较大。

REFERENCES

- [1] 张福良, 李政林. 我国独居石资源开发利用现状及政策建议[J]. 现代矿业, 2015(11): 1-4.
ZHANG Fu-liang, LI Zheng-lin. Present situation and policy suggestions of development and utilization of monazite resources in China[J]. Modern Mining, 2015(11): 1-4.
- [2] 肖勇, 陈月华. 独居石与独居石渣利用研究进展[J]. 稀土, 2016, 37(4): 129-135.
XIAO Yong, CHEN Yue-hua. Research progress on the utilization of monazite and monazite slag[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(4): 129-135.
- [3] CHELGANI S C, RUDOLPH M, LEISTNER T, et al. A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(6): 877-883.
- [4] 车丽萍, 余永富, 庞金兴, 等. 羟肟酸类捕收剂在稀土矿物浮选中的应用及发展[J]. 稀土, 2004(3): 49-54.
CHE Li-ping, YU Yong-fu, PANG Jin-xing, et al. Application and development of hydroxamic acid collectors in flotation of rare earth minerals[J]. Chinese Rare Earths, 2004(3): 49-54.
- [5] 黄林旋, 吴祥林. 羟肟酸类型捕收剂的研制与浮选稀土矿物试验[J]. 稀土, 1985, 6(1): 1-7.
HUANG Lin-xuan, WU Xiang-lin. Preparation of hydroxamic acid type collector and experiment of flotation of rare earth minerals[J]. Chinese Rare Earths, 1985, 6(1): 1-7.
- [6] 刘明宝, 裴丹, 李航, 等. 蓖麻油酸钠协同体系中独居石的浮选行为及机制研究[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(5): 696-705.
LIU Ming-bao, PEI Dan, LI Hang, et al. Flotation characteristics and mechanisms of monazite in synergistic systems containing sodium ricinoleate[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020, 38(5): 696-705.
- [7] 刘明宝, 李亮, 裴丹, 等. N-亚硝基苯胺在独居石表面的吸附特性研究[J]. 稀土, 2019, 40(6): 74-80.
LIU Ming-bao, LI Liang, PEI Dan, et al. Adsorption characteristics of cupferron on monazite[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(6): 74-80.
- [8] ZHANG W, HONAKER R Q, GROppo J G. Flotation of monazite in the presence of calcite part I: Calcium ion effects on the adsorption of hydroxamic acid[J]. Minerals Engineering, 2017, 100: 40-48.
- [9] ZHANG W, HONAKER R Q. Flotation of monazite in the presence of calcite part II: Enhanced separation performance using sodium silicate and EDTA[J]. Minerals Engineering, 2018, 127: 318-328.
- [10] ZHANG W, HONAKER R Q. A fundamental study of octanohydroxamic acid adsorption on monazite surfaces[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 164: 26-36.
- [11] SARVARAMINI A, AZIZI D, LARACHI F. Hydroxamic acid interactions with solvated cerium hydroxides in the flotation of monazite and bastnaesite—Experiments and DFT study[J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 986-995.
- [12] ABAKA-WOOD G B, ADDAI-MENSAH J, SKINNER W. A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 158: 55-62.
- [13] 徐彩丽, 池汝安, 吕仁亮, 等. 辛基羟肟酸浮选行为的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(6): 566-572.
XU Cai-li, CHI Ru-an, LÜ Ren-liang, et al. Research progress in flotation behavior of octylhydroxamic acid[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2019, 41(06): 566-572.
- [14] 王振, 丁威, 肖军辉, 等. 辛基羟肟酸钠在独居石表面的吸附及浮选机理研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(01): 58-60.
WANG Zhen, DING Wei, XIAO Jun-hui, et al. Study on the adsorption and flotation mechanism of sodium octyl hydroxamate on the surface of monazite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(1): 58-60.
- [15] 王鹏, 曹钊, 王介良, 等. 辛基羟肟酸与油酸的密度泛函理论计算及其对氟碳铈矿和萤石浮选效果的对比[J].

- 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1974–1981.
- WANG Peng, CAO Zhao, WANG Jie-liang, et al. DFT calculation of octyl hydroxamic acid and oleic acid and their flotation performance comparison on bastnasite and fluorite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(8): 1974–1981.
- [16] GENEYTON A, FILIPPOV L O, RENARD A, et al. Advances in carboxylate collectors adsorption on monazite surface: Part 1—Assessment of the hydroxylation and carbonation of surface lanthanide ions[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 485: 283–292.
- [17] ZHU Y M, LUO B B, SUN C Y, et al. Density functional theory study of α -Bromolauric acid adsorption on the α -quartz(101) surface[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 92: 72–77.
- [18] ESPIRITU, EILEEN R L, SILVA G R, et al. The effect of dissolved mineral species on bastnasite, monazite and dolomite flotation using benzohydroxamate collector[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 539: 319–334.
- [19] LIU W G, LIU W B, WANG X Y, et al. Effect of butanol on flotation separation of quartz from hematite with N-dodecyl ethylenediamine[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2016, 26(6): 1059–1063.
- [20] NI Y, HUGHES J M, MARIANO A N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(1): 21–26.
- [21] EILEEN R L, ESPIRITU, SHIVA N, et al. Surface chemistry and flotation behavior of dolomite, monazite and bastnasite in the presence of benzohydroxamate, sodium oleate and phosphoric acid ester collectors[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 546: 254–265.
- [22] 宫贵臣, 刘杰, 韩跃新, 等. 苯乙烯膦酸在锡石(100)表面吸附的密度泛函理论研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(12): 2901–2907.
- GONG Gui-chen, LIU Jie, HAN Yue-xin, et al. Density functional theory calculations of adsorption of SPA on cassiterite (100) surface[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, 49(12): 2901–2907.
- [23] 史新章, 曹钊, 张金山, 等. 萤石的晶体化学基因特性量化计算与分子动力学模拟[J]. *金属矿山*, 2020(6): 48–55.
- SHI Xin-zhang, CAO Zhao, ZHANG Jin-shan, et al. Quantitative calculation and molecular dynamics simulation of crystal chemistry gene characteristics of fluorite[J]. *Metal Mine*, 2020(6): 48–55.
- [24] 宫贵臣, 刘杰, 韩跃新, 等. 油酸在锡石(100)表面吸附机理的密度泛函理论研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2018, 47(3): 639–644.
- GONG Gui-chen, LIU Jie, HAN Yue-xin, et al. Density functional theory study on the adsorption mechanism of oleate on cassiterite (100)[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2018, 47(3): 639–644.
- [25] XY L, TIAN J, WU H, et al. New insights into the oleate flotation response of feldspar particles of different sizes: Anisotropic adsorption model[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2017, 505: 500–508.
- [26] 高跃升, 高志勇, 孙伟. 萤石表面性质各向异性研究及进展[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(2): 415–422.
- GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei. Research and development of anisotropy of fluorite surface properties[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(2): 415–422.
- [27] MONKHORST H J, PACK J D. Special point for brillouin zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13: 5188–5196.
- [28] 任尚元. 有限晶体中的电子态[J]. *物理*, 2003, 32(10): 682–686.
- REN Shang-yuan. Electronic states in finite crystals[J]. *Physics*, 2003, 32(10): 682–686.
- [29] SEGALL M D, SHAH R, PICKARD C J, et al. Population analysis of plane wave electronic structure calculations of bulk materials[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(23): 16317–16320.
- [30] 陈建华, 钟建莲, 李玉琼, 等. 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的电子结构及可浮性[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(7): 1719–1727.
- CHEN Jian-hua, ZHONG Jian-lian, LI Yu-qiong, et al. Electronic structure and floatability of pyrite, white iron and pyrrhotite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(7): 1719–1727.
- [31] 孙伟, 柯丽芳, 孙磊. 苯甲羟膦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.
- SUN Wei, KE Li-fang, SUN Lei. Study of the application and mechanism of benzohydroxamic acid in the floatation of cassiterite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2013, 42(1): 62–68.

Electronic structure of monazite and adsorption mechanism of octyl hydroxamic acid on its (100) plane

SHI Xin-zhang¹, WANG Jie-liang¹, CAO Zhao^{1,2,3,4}

(1. School of Mining and Coal Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100160, China;

3. Inner Mongolia Key Laboratory of Mining Engineering, Baotou 014010, China;

4. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The surface and electronic structure properties of monazite and the adsorption mechanism of octyl hydroxamic acid (OHA) on the (100) plane of monazite were studied by density functional theory (DFT) calculations from the atomic level. The results show that the (100) plane of monazite is easy to cleave and exist stably during crushing and grinding. The band gap of monazite is 3.87 eV, which is a non-conductive mineral. Ce atom is an electron donor, O atom is an electron acceptor, P—O bond exhibits strong covalent properties, and Ce—O bond exhibits strong ionic properties. OHA can replace water molecules to form a stable five-membered ring adsorption on the (100) plane of monazite via bidentate configuration. A chemical bond is formed between O and Ce atoms after adsorption. Its formation is mainly due to the contribution of 2p orbital electrons of O atom and 6s, 5d orbital electrons of Ce atom.

Key words: monazite; electronic structure; OHA; adsorption; DFT

Foundation item: Project(51764045) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (BGRIMM-KJSKL-2020-23) supported by the Open Foundation of State Key Laboratory of Mineral Processing, China; Project(NJYT-18-B08) supported by the Inner Mongolia Young Science & Technology Talent Support Plan, China; Project(2017YQL05) supported by the Outstanding Youth Science Foundation of Inner Mongolia University of Science and Technology, China

Received date: 2020-12-07; **Accepted date:** 2021-04-25

Corresponding author: CAO Zhao; Tel: +86-18747235897; E-mail: caozhao1217@163.com

(编辑 何学锋)