

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0900-06

黄铁矿机械化学的计算模拟(I) ——晶格畸变与化学反应活性的关系^①

肖 奇, 邱冠周, 胡岳华
(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 采用基于密度泛函的规范保持赝势分子动力学方法, 模拟了外应力对黄铁矿晶体结构的影响, 计算了畸变晶格的能带结构和态密度。计算结果表明: 晶格畸变导致费米能级升高; 过渡态理论分析表明机械活化提高了化学反应速率常数, 即交换电流密度($J_{\text{FeS}_2}^0$, $J_{\text{O}_2}^0$) 增大。根据半导体电化学能带模型和腐蚀电化学混合电位模型, 晶格畸变导致晶体费米能级 E_F 升高和交换电流密度增大, 从而使黄铁矿腐蚀电流增大, 腐蚀速率提高。黄铁矿机械活化内在原因不仅是机械化学机制, 更重要的是机械电化学机制。

[关键词] 密度泛函理论; 分子动力学; 黄铁矿; 机械活化; 电子结构; 化学反应活性; 机械电化学

[中图分类号] O 649.4; TF 111.3

[文献标识码] A

在复杂多金属硫化矿浮选分离^[1]、硫化矿生物选矿^[2]、含金硫化矿提金^[3]过程中, 黄铁矿是主要的矿石之一, 如何强化抑制剂与黄铁矿的化学反应、选择性抑制黄铁矿是选择性浮选分离硫化矿的关键, 而如何加速黄铁矿的氧化溶解是硫化矿湿法加工过程中所面临的技术难题。近年来, 随着机械化学学科的发展, 机械化学方法已应用于硫化矿加工领域。大量实验研究表明^[4], 机械力作用提高了黄铁矿的化学活性, 浸出速率与氧化速率明显提高; 矿物表面与浮选剂作用加强。理论研究方面, Sasaki 等^[5]认为黄铁矿浸出速率的提高归因于晶格畸变, 赵中伟^[6]的研究结果表明机械活化产生的缺陷提高黄铁矿化学活性, 其影响程度大小顺序为: 面缺陷> 线缺陷> 点缺陷。尽管已经开展了不少机械化学理论研究工作, 但由于固体机械力化学涉及的物理、化学变化过程是动态的和非线性的, 传统连续函数理论难以解释所观察的实验现象, 所以直到现在理论研究只停留在宏观现象描述上。由于计算水平和计算方法的不断提高, 基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的量子机制分子动力学方法得到了长足的进展。近年来, 我们尝试借助计算机模拟技术和实验相结合的方法研究固体机械力化学, 作者主要研究外应力作用下黄铁矿晶格畸变的分子动力学模拟与电子结构计算, 从而初

步揭示晶格畸变与化学活性之间的关系。

1 理论模型与计算方法

计算工作采用 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)软件完成。CASTEP 软件包提供了界面友好的从头计算分子动力学方法(也称 CP 方法), 该方法有机地结合了密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)技术, 是目前计算机模拟实验中最先进、最重要的方法之一。

密度泛函理论^[7]中, 固体电子运动 Shrodinger 方程可表示为:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|r - R_q|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC} \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1)$$

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (2)$$

式中 $\Psi_i(r)$ 表示单电子波函数, n_i 表示本征态的电子占据数, $\rho(r)$ 表示多电子密度。式(1)中第一项表示体系中有有效电子动能; 第二项表示体系中各原子核对电子的吸引库仑势, 其具体形式是采用规范保持赝势(norm-conserving pseudopotential)表达; 第三项表示电子库仑势; 第四项表示交换和相关势, 其具体形式可由局域密度近似(Local den-

① [基金项目] 国家杰出青年科学基金资助项目(59925412)

[收稿日期] 2000-11-27; [修订日期] 2001-01-12

[作者简介] 肖 奇(1971-), 男, 博士。

sity approximation, LDA) 和广义梯度近似(General gradient approximation, GGA)等方法来表达。

采用周期性边界条件后, 单电子轨道波函数满足 Bloch 定理, 采用平面波展开为

$$\Psi_i^k(r) = e^{iK \cdot r} \sum_g C_i^k(g) e^{ig \cdot r} \quad (3)$$

式中 g 是原胞的倒格矢, K 是第一 Brillouin 区内的波矢, $C_i^k(g)$ 是单电子轨道波函数的 Fourier 系数。

在 CP 方法中, Kohn-Sham 方程自洽过程摒弃了传统自洽过程中工作量庞大的对角化方法, 在电子自由度空间中引入虚拟的动力学过程使能量泛函达最小值, 最近发展的共轭梯度算法使 CP 方法计算量与传统标准对角化方法技术相比, 工作量显著减少。

黄铁矿空间群为 $T_h^6 - Pa3$, 每个单胞含有 4 个 FeS_2 分子单元, 晶格常数 $a_0 = 0.5416 \text{ nm}$, Wyckoff 参数 $X_S = 0.385^{[8]}$ 。文中采用的晶格数据都为实验值。计算过程中, Kohn-Sham 轨道用平面波展开, 测试结果表明平面波截断能量 $E_{cut} = 600 \text{ eV}$ 使单胞能量收敛到 10^{-5} eV , 选取广义梯度近似(GGA)^[9]来处理交换相关能部分, 根据 Lin 等^[10]优化方法生成了 Kleinman-Bylander 形式的规范保持赝势(norm-conserving pseudopotential), 布里渊区积分采用特殊 K 点方法。

2 计算结果

2.1 几何结构优化

为了优化计算参数、测试计算的可靠性, 实验首先进行晶体结构的几何优化。计算结果如表 1 所示, 计算结果与实验值一致^[8]。

表 1 优化晶体结构参数

Table 1 Theoretical crystal structure parameters

Values	a_0/nm	X_S	d_{S-S}/nm	d_{Fe-S}/nm	B/GPa
Theoretical	0.538 2	0.384 6	0.214 4	0.224 9	154
Experimental	0.541 6	0.385	0.216 2	0.226 9	145

2.2 外应力分子动力学模拟

采用等静压力方法模拟机械力对黄铁矿晶体结构的影响作用。为了分别探讨晶格参数 a_0 和 Wyckoff 参数 X_S 与外压的关系, 实验分别考察了 20 GPa 的外压对晶格参数 a_0 和 Wyckoff 参数 X_S 的影响, 计算结果如表 2 所示。外压作用下, 理论计算的晶格参数 a_0 和 Wyckoff 参数 X_S 都变小, 这

与实验值^[11]和 Opahle 等^[12]的理论计算值一致, 说明我们的模拟结果正确、可靠。

表 2 外压作用下的晶体结构参数

Table 2 Calculated crystal structure parameters under external pressure

Calculation condition	a_0/nm	X_S	d_{S-S}/nm	d_{Fe-S}/nm
Fixed X_S	0.515 7	0.385 0	0.205 5	0.215 5
Fixed a_0	0.541 6	0.379 4	0.226 9	0.225 8

2.3 能带结构与态密度计算

理想晶体与加压晶体的能带结构计算如图 1 所示。外压为 0 时, 间接带隙和直接带隙分别为 0.6 eV 和 0.74 eV。外压作用下, 晶格参数 a_0 减小对带隙几乎没有影响; 而 Wyckoff 参数 X_S 减小导致带隙逐渐减小, 甚至当外压为 20 GPa 时, 带隙 E_g 趋近于 0, 这个现象说明外压会导致固体物质经历半导体向金属相转变过程。不同条件的晶体态密度计算结果如图 2 所示。Wyckoff 参数 X_S 减小对态密度和费米能级没有影响, 而晶格参数 a_0 减小显著使固体费米能级升高。

3 讨论

3.1 黄铁矿半导体/溶液界面的电荷传递能带模型

Williamson 等^[13]研究表明黄铁矿氧化溶解的速率控制步骤是固/液界面电荷传递的电化学控制步骤。由于黄铁矿表面对电极过程影响的复杂性, 暂不考虑表面态的影响, 本文作者采用简单的半导体电化学能带模型来描述黄铁矿/溶液界面电子传递过程(如图 3 所示)。

两相接触前, 半导体黄铁矿的费米能级 E_F 比 O_2/H_2O 溶液的费米能级 E_{redox} 高, 即 $E_F > E_{redox}$; 两相接触时, 根据简单载流子传递的能级模型^[14], 载流子传递过程如下: 首先溶液中的离子发生能级波动使其能量近似等于黄铁矿电子的能量, 然后黄铁矿导带电子通过等能量间的隧道效应跃迁至 O_2/H_2O 溶液体系的未占满态 E_{ox} 。在半导体电化学研究中值得注意的是相对于参比电极的氧化还原电位 φ_{red} (vs NHE) 与相对于真空的费米能级 E_F^{vac} 之间的联系, 其换算关系为

$$E_F^{vac} = -(\varphi_{red} \text{ (vs NHE)} + 4.5) \text{ eV} \quad (4)$$

3.2 黄铁矿氧化溶解的混合电位模型

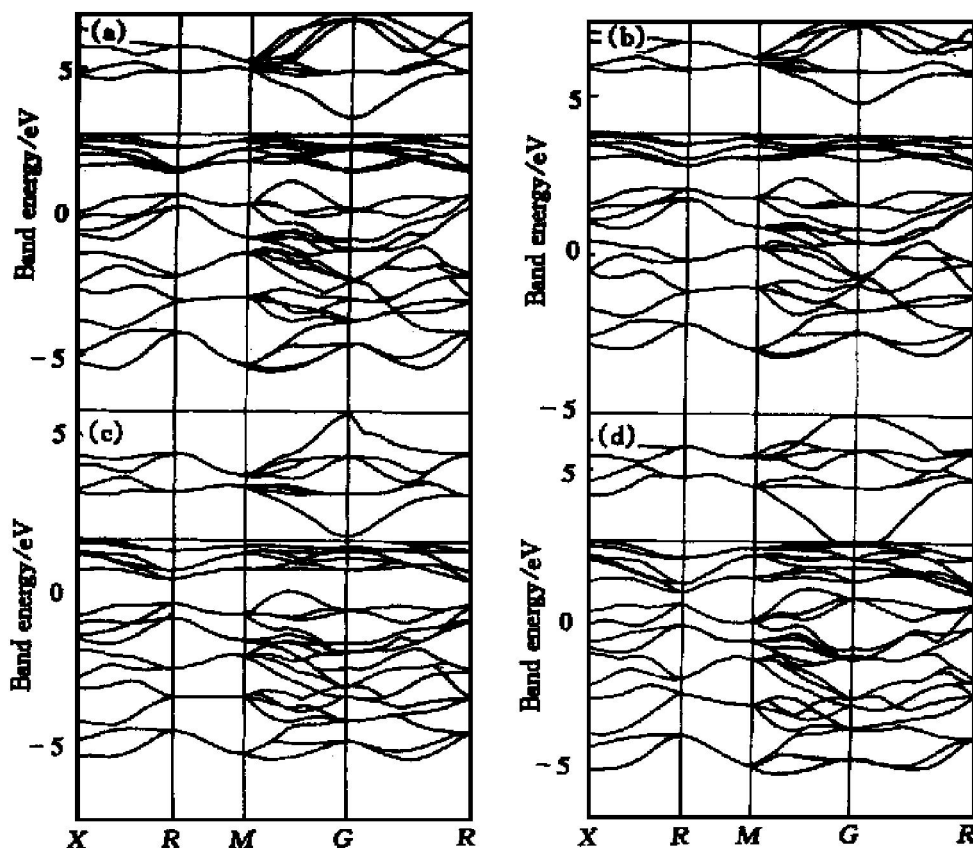
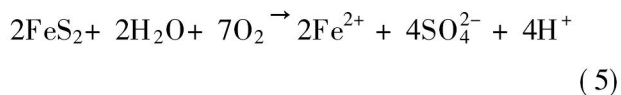


图 1 晶格畸变对黄铁矿能带结构的影响

Fig. 1 Effect of structural strain on energy band of pyrite

(a) —Fixed a_0 and X_s ; (b) —Decreasing a_0 ; (c) —Decreasing X_s ; (d) —Decreasing a_0 and X_s

黄铁矿氧化溶解过程的本质是一个电化学腐蚀过程, 整个腐蚀过程可采用混合电位模型描述(如图 4 所示)。对适合于硫化矿生物提取与含金硫化矿提金体系($\text{pH} < 7$), 黄铁矿在溶有 O_2 体系中腐蚀溶解总反应式为



阳极反应为



阴极反应为



根据腐蚀电化学原理^[15], 可推导出腐蚀电流密度公式:

$$J_k = (J_{\text{FeS}_2}^0)^{\beta_a/(\beta_a + \beta_c)} \cdot (J_{\text{O}_2}^0)^{\beta_c/(\beta_a + \beta_c)} \cdot \exp\left(\frac{\varphi_{\text{O}_2} - \varphi_{\text{FeS}_2}}{\beta_a + \beta_c}\right) \quad (8)$$

式中 J_k 为腐蚀电流密度, A/cm^2 ; $J_{\text{FeS}_2}^0$, $J_{\text{O}_2}^0$ 分别为 FeS_2 阳极反应的交换电流密度和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 阴极反应的交换电流密度, A/cm^2 ; φ_{O_2} , φ_{FeS_2} 分别为 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, FeS_2 平衡电极电位, V ; $\beta_a = \frac{RT}{F}$, $\beta_c =$

$\frac{RT}{\alpha_{\text{O}_2} F}$, 式中 R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为反应绝对温度, K ; F 为法拉第常数, $9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$; β_{FeS_2} , α_{O_2} 分别为阳极反应和阴极反应的传递系数, 令 $\beta_{\text{FeS}_2} = \alpha_{\text{O}_2} = 0.5$ 。

3.3 晶格畸变与化学反应活性的关系

由式(4), (8)整理可得腐蚀电流密度, 如

$$J_k = (J_{\text{FeS}_2}^0)^{\beta_a/(\beta_a + \beta_c)} \cdot (J_{\text{O}_2}^0)^{\beta_c/(\beta_a + \beta_c)} \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{FeS}_2} - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}}{e(\beta_a + \beta_c)}\right) \quad (9)$$

根据式(9)可以讨论机械活化与腐蚀电流之间的关系。1) 晶格畸变的晶体费米能级 E_F 与腐蚀电流之间的关系: 由晶格畸变的晶体能带结构和态密度计算可知, 晶格畸变导致费米能级升高, 由式(4)可推知晶格畸变会导致黄铁矿还原电极电位负向漂移, 这与实验现象一致^[16]。对于一个固定的氧化还原溶液体系来说, 溶液的费米能级 E_{redox} 不变, 假设机械活化前后 β_{FeS_2} , α_{O_2} 不变, 式(9)表明固体费米能级 E_F 升高会导致腐蚀电流 J_k 增大, 也即黄铁矿氧化溶解速率提高, 理论计算与实验结果一

致^[4]; 2) 晶格畸变与交换电流密度($J_{\text{FeS}_2}^0$, $J_{\text{O}_2}^0$) 的关系: 交换电流密度是衡量电化学极化难易程度的重要参数, 是标志电极表面多相化学反应快慢的物

理量, 其大小与化学反应指前因子 Z 和化学反应活化能 W 有关, 可以根据多相化学反应速率理论讨论晶格畸变与交换电流密度间的关系。文献[6]

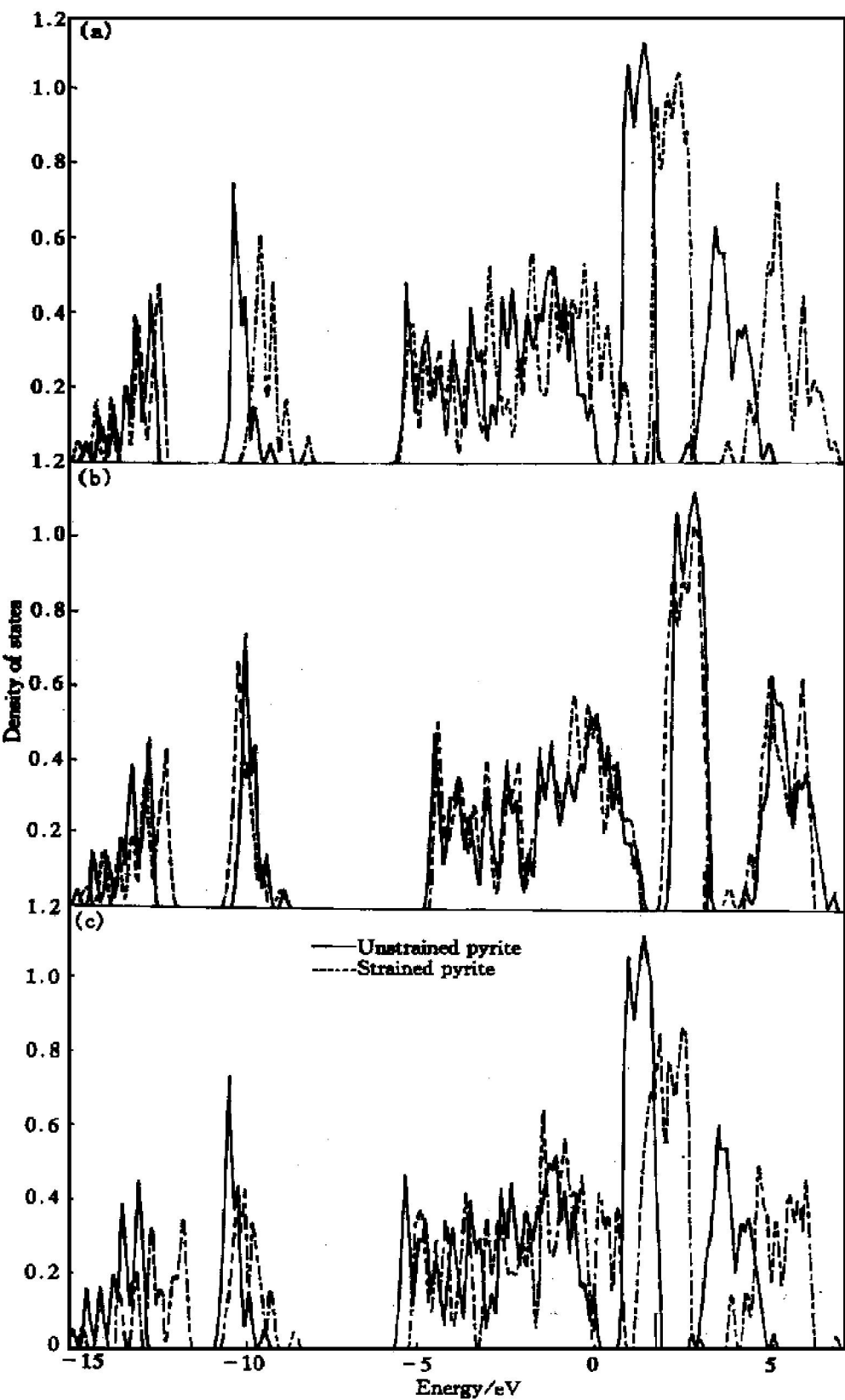


图 2 晶格畸变对黄铁矿态密度的影响

Fig. 2 Effect of structural strain on state density of pyrite

(a) —Decreasing a_0 ; (b) —Decreasing X_s ; (c) —Decreasing a_0 and X_s

(The solid curve shows state density of unstrained pyrite, while the dotted curve is state density of strained pyrite)

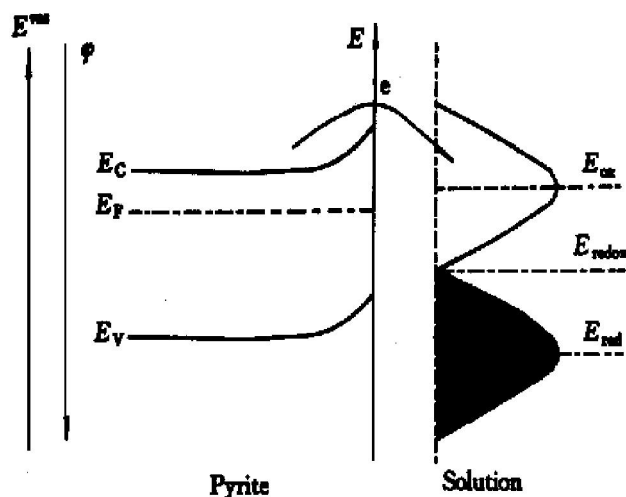


图 3 黄铁矿/溶液界面能带模型

Fig. 3 Energy band diagram at pyrite-solution interface

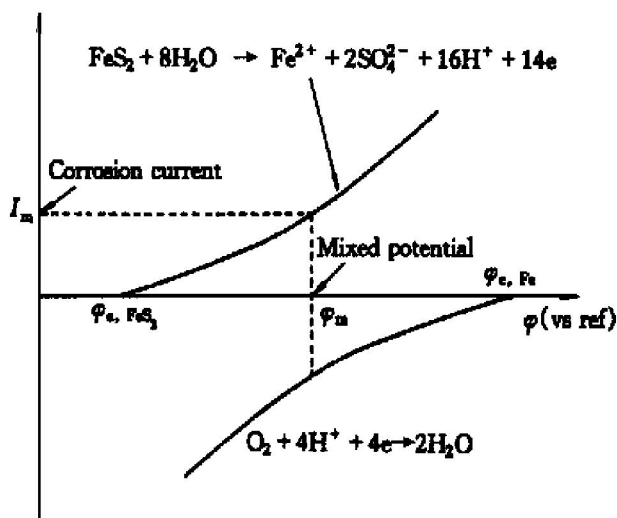


图 4 黄铁矿氧化溶解的混合电位模型

Fig. 4 Mixed potential model of pyrite oxidization by oxygen

根据过渡状态理论分析了机械活化使化学反应速率常数增大, 也即交换电流密度($J_{\text{FeS}_2}^0$, $J_{\text{O}_2}^0$)增大, 由式(6)可知黄铁矿腐蚀电流增加, 溶解速率增大。然而深入讨论晶格畸变的固体电子结构与固体多相化学反应速率之间的关系, 需从微观反应动力学(基元反应动力学、分子动态学理论)方面探讨交换电流密度($J_{\text{FeS}_2}^0$, $J_{\text{O}_2}^0$), 但是由于氧的阴极还原反应速率与黄铁矿表面的结构有关, 而黄铁矿阳极反应历程复杂, 直到现在仍没有研究清楚, 进一步的研究工作将在以后的论文中讨论。

4 结论

1) 黄铁矿机械活化分子动力学模拟和晶体电子结构计算表明: 机械活化使晶体的晶格参数和 Wyckoff 参数减小, 晶格参数减小导致晶体的费米

能级升高; 而 Wyckoff 参数减小使禁带宽度减小, 却不影响晶体的费米能级。

2) 黄铁矿氧化腐蚀的混合电位模型和黄铁矿/溶液界面的能带模型分析表明: 黄铁矿机械活化氧化速率提高的本质原因不仅是晶格畸变增大交换电流密度的机械化学机制, 而且更重要的是晶格畸变导致黄铁矿费米能级升高的机械力电化学机制, 从而初步揭示了固体电子结构与化学活性之间的关系。

[REFERENCES]

- [1] HU Yue-hua, QIU Guan-zhou, SUN Shu-ryu, et al. Recent development in researches of electrochemistry of sulfide flotation at Central South University of Technology [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10 (Special Issue): 1- 7.
- [2] QIU Guan-zhou, WANG Jun, HU Yue-hua, et al. Bio-leaching of low-grade large porphyry chalcopryite-containing ore [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(Special Issue): 19- 22.
- [3] JIANG Tao, YANG Yong-bin, LI Guang-hui, et al. Application of mixed potential model in leaching of gold [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(Special Issue): 45- 48.
- [4] Sasaki K. Effect of grinding on the rate of oxidation of pyrite by oxygen in acid solutions [J]. Geochimica et Cosmochimical Acta, 1994, 58(21): 4649- 4655.
- [5] Sasaki K, Konno H, Inagaki M. Structure strain in pyrite evaluated by X-ray powder diffraction [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 1666- 1669.
- [6] ZHAO Zhong-wei(赵中伟). 含金硫化矿的机械化学及其浸出工艺研究 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1995. 70- 72.
- [7] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review A, 1965, 140(4): 1133- 1138.
- [8] Vanhan J D, Craig R J. Mineral chemistry of metal sulfide [J]. Cambridge, 1978: 36- 38.
- [9] 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- 6687.
- [10] Lin J S, Qteish A, Payne M C, et al. Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials [J]. Physical Review B, 1993, 47(8): 4174- 4180.
- [11] Will G, Lauterjung J, Schmitz H, et al. High pressure

- in science and technology [A]. Homan C, Maccrone R K, Whalley E. Materials Research Society Symposia Proceedings [C]. New York: Elsevier, 1984(22): 49 – 51.
- [12] Opahle I, Koepf K, Eschrig H. Full-potential band-structure calculation of Iron-pyrite [J]. Physical Review B, 1999, 60(20): 14035– 14041.
- [13] Williamson M A, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(24): 5443– 5454.
- [14] Morrison S R. Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes [J]. Plenum, 1980: 83– 90.
- [15] HU Mao-pu (胡茂圃). Electrochemistry of Corrosion (腐蚀电化学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991. 181– 236.
- [16] LI He-ping (李和平). 天然原电池地球化学 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1995. 11– 20.

Computational simulation to mechanical activation of pyrite (I)

——Relation of structural strain to chemistry reaction activity

XIAO Qi, QIU Guangzhou, HU Yue-hua

(Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Effect of external high pressure on crystal structure of pyrite (FeS_2) has been simulated by using abinitio norm-conserving pseudo-potential plane wave molecular dynamic method based on density functional theory, within the general gradient density approximation. The calculation of energy band structure and the density of state for strained pyrite shows that structural strain leads to the increase of pyrite Fermi energy (E_F). In addition, according to transitional state theory, mechanical activation promotes the rate constant of chemical reaction, which is equivalent to exchange current density in the field of corrosion electrochemistry. According to energy band model of semiconductor and mixed potential model of corrosion electrochemistry, the corrosion current of pyrite increases with the increase of pyrite Fermi energy (E_F) and exchange current density, that is, the rate of dissolution increases. Thus it is concluded that the mechanically active phenomenon of pyrite not only involves mechanism of mechanical chemistry, but also mechanism of mechanical electrochemistry.

[Key words] density functional theory; molecular dynamics; pyrite (FeS_2); mechanical action; electronic structure; reactive activity; mechanical electrochemistry

(编辑 龙怀中)