

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0240- 05

电化学调控浮选能带模型及应用(I)^①

——半导体能带理论及模型

陈建华¹, 冯其明², 卢毅屏²

(1. 广西大学 资源与环境学院, 南宁 530004; 2. 中南工业大学 矿物工程系, 长沙 410083)

摘 要: 根据硫化矿物的半导体性质以及硫化矿浮选的电化学特性, 得出了半导体矿物-溶液界面的电子能级分布能带模型。提出采用矿物浮选常用参数, 即矿物静电位和矿物颗粒表面动电位来计算硫化矿物的费米能级和边缘能级的简便方法。矿物的禁带宽度、功函数、药剂吸附、溶液性质以及离子强度等因素能够改变矿物边缘能级的大小。

关键词: 半导体矿物; 能带理论; 浮选

中图分类号: TD923

文献标识码: A

浮选在矿物加工工业中大规模应用是从本世纪 20 年代开始的。1923 年美国的 C H Keller 发现黄药可作为硫化矿物的捕收剂以后, 浮选法开始在工业生产上大规模推广和应用, 浮选成了矿物加工的主要方法之一。作为硫化矿的捕收剂, 黄药具有用量低, 选择性好和矿物回收率高等特点, 是硫化矿的浮选中使用最广泛和最成功的捕收剂。

硫化矿物浮选理论研究可以分为三个阶段^[1]: 一是 50 年代以前, 从纯化学的观点来解释硫化矿物与捕收剂的作用机理; 二是 50 年代后提出硫化矿物浮选的电化学理论; 三是近 20 多年来开展的矿浆电化学应用研究。

经过国内外选矿学者 70 多年的大量理论和应用研究, 形成了以电化学条件为控制参数的硫化矿浮选及分离的理论及工艺。其主要研究成果可以概括为以下几方面: 一是黄药与硫化矿作用的电化学理论和模型, 阐明了黄药在不同矿物表面的产物及氧的作用; 二是硫化矿物无捕收剂浮选理论, 形成了硫化钠存在时硫诱导浮选和无硫化钠存在时的自诱导浮选^[2]; 三是电化学调控浮选工艺, 如调整矿浆电位浮选、外加电场浮选和原生电位浮选^[3, 4]。

然而以上这些研究基本上没有涉及到硫化矿物半导体性质, 大量研究表明^[5~8], 硫化矿物的可浮性与其半导体性质有密切关系, 如半导体的化学计量系数、矿物的温差电动势、矿物的导电类型(n 型和 p 型) 以及电子密度等对硫化矿物的浮选都有影

响。通过光照、加温、摩擦等物理方法和加入氧化还原剂等化学方法可以改变矿物电子能级, 从而改善矿物的浮选行为。

硫化矿物的半导体性质和其电化学浮选行为密切相关, 但是以往的硫化矿电化学浮选和其半导体性质研究基本上是脱节的。自从 Buter^[9]和 Karl^[10]等人提出采用电负性估算半导体边缘能级以后, 半导体固液界面能带理论开始被用来定量研究浮选、生物浸出、湿法冶金等过程的电子传递机理。作者在前人研究的基础上, 提出了硫化矿浮选体系下的能带模型及其能级的简便计算方法。

1 固液界面能带理论

硫化矿物浮选体系具有几个特点: 一是硫化矿物具有半导体特性, 其电子转移受控于电子能级; 二是黄药与硫化矿的作用是电化学过程; 三是控制矿浆电位或对矿物进行极化可以实现硫化矿物的上浮和抑制。总的说来, 在硫化矿浮选中电化学过程是一个基本过程, 电化学反应的实质是电子在不同能级间的转移, 因此进一步研究半导体矿物的电子能级分布和溶液中离子能级分布, 对于我们认识浮选是非常有帮助的。

1.1 半导体能带结构

在固体物理中, 电子能级分裂成不同的带, 其

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59774015

收稿日期: 1999- 08- 10; 修订日期: 1999- 12- 10

作者简介: 陈建华(1971-), 博士, 副教授

中被价电子占据的带叫价带, 未被价电子占据的带叫导带, 价带和导带之间为禁带。当半导体浸入溶液时, 由于表面与溶液的作用使半导体表面附近的电荷发生改变, 可能出现三种不同形式的半导体空间电荷层, 即耗尽层、富集层和反型层(图 1)。

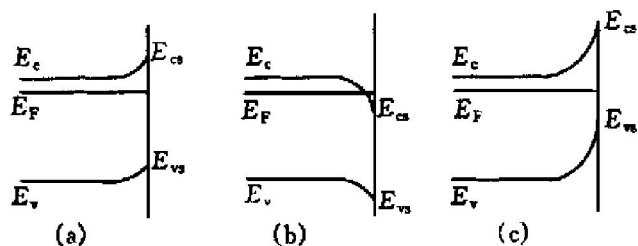


图 1 n 型半导体表面能级边缘模型

Fig. 1 Model of edge level of n-type semiconductor

(a) —Depletion layer; (b) —Accumulation layer;

(c) —Inversion layer

E_c —Conduction band; E_v —Valence band;

E_{cs} , E_{vs} —Edge level; E_F —Fermi level

当从表面取出适量的多数载流子(对 n 型多数载流子为电子)时, 表面处由于缺乏电子, 能带向上弯曲(如图 1(a)所示), 表面处的费米能级位置处于导带和价带的中间, 在一定状态下甚至在表面形成完全的耗尽层, 使表面层成为绝缘层。电子从溶液中注入半导体表面时, 能带向下弯曲, 形成富集层(如图 1(b)所示), 此时表面处导带在费米能级之下, 表面电子过剩。当从 n 型半导体表面取出电子过多时, 表面电子密度会小于空穴, 出现反型层(如图 1(c)所示), 矿物表面费米能级靠近价带, 矿物表面由 n 型变为 p 型。

半导体能带的边缘模型对矿物的浮选和抑制有着重要的意义, 其能带的弯曲方向和程度决定了浮选药剂在矿物表面的吸附和解吸。在浮选实践中可以通过光照、辐射、摩擦、加入氧化还原剂等方法来改变矿物表面能带的弯曲程度及形状, 从而实现矿物的浮选和抑制。如加入氧化剂夺取矿物表面电子, 可以使 n 型矿物表面形成反型, 有利于黄药等阴离子捕收剂的吸附; 加入还原剂向矿物表面注入电子, 使矿物表面形成富集层, 不利于黄药的吸附, 实现矿物的抑制。

1.2 离子能级波动

水是最常用的溶剂, 它的极性强, 介电常数高, 因此它对离子能级有不可忽略的影响。离子进入溶剂会被溶剂化, 从而影响离子所在位置的电位; 另外除了平衡极化外, 由于溶剂偶极受到热扰

动, 使离子附近的电位产生波动。运用 Franck-Condon 原理分析溶剂极化对离子能级的影响, 其结论是离子还原形式与氧化形式的能级不在同一位置, 能级发生了分裂^[11]。在以氢电极电位作为参考零点时, 溶液中离子的费米级(E_{redox})与标准氧化电位($\varphi^\ominus$)之间的关系为

$$E_{\text{redox}} = -e\varphi^\ominus + \frac{eRT}{nF} \ln \left[\frac{c_{\text{ox}}^{\text{ul}}}{c_{\text{red}}^{\text{ul}}} \right] \quad (1)$$

式中 e 为电子电量, R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, n 为氧化能级和还原能级之间的电子转移数, c 为浓度, ul 、 ur 分别为氧化态和还原态物质的化学计量系数。由于能级发生 Franck-Condon 分裂, 氧化能级为

$$E_{\text{ox}} = E_{\text{redox}} + \lambda \quad (2)$$

还原能级为

$$E_{\text{red}} = E_{\text{redox}} - \lambda \quad (3)$$

式中 λ 为重组能(reorientation energy or reorganizational energy), 且

$$\lambda = \frac{\kappa_s - \kappa_{\text{op}}}{\kappa_{\text{op}} \kappa_s} \cdot \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

式中 r 是离子半径, ϵ_0 是真空中电容率, κ_{op} 为介质的光频介电常数, κ_s 为静态介电常数。重组能一般取 0.5~0.8 eV。

分析表明由于热运动引起离子能级的波动分布形式为高斯分布

$$W(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi kT}} \exp[-(E_i - E)^2 / 4kT] \quad (5)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, $W(E)$ 为能级波动几率。

2 半导体-溶液界面模型参数的计算

2.1 能量参考点的选择

在固体物理中, 有两种常用的能量零点: 在气体/固体界面上通常选取无穷远处电子的能量为零点; 在电化学中, 则选取标准条件下氢参比电极的费米能量为零点能量。这两种能量零点的关系已有许多研究, 一般认为氢电极的费米能量比在无穷远处电子能量约低 4.6 eV, 不同研究者的结果差别不大, 在(4.6±0.2) eV 范围内, 因此采用氢电极作为能量的零点, 此时真空中无穷远处电子的能量为(4.6±0.2) eV。

2.2 溶液中氧化还原能级的计算

溶液中离子的费米能级可以由离子电位计算出

来, 由公式(1)可知, 如果知道离子在溶液中的浓度, 就可计算出离子的费米能级 E_{redox} ; 如果再知道重组能的数据就可以由式(2)和式(3)求出氧化能级 E_{ox} 和还原能级 E_{red} 。

如对于乙黄药体系 X^-/X , 其标准氧化还原电位 $\varphi^\ominus$ 为 -0.057V , 当 X^- 浓度为 $6.25 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, 其平衡电位 φ 为 0.13V , 由于费米能量 $E_{\text{redox}} = -e\varphi$, 因此我们可以得到乙黄药氧化还原电对的费米能量为 $E_{\text{redox}} = -0.13\text{eV}$; 取 λ 为 0.5eV , 则乙黄药电对的氧化能级 $E_{\text{ox}} = E_{\text{redox}} + \lambda = 0.37\text{eV}$; 还原能级 $E_{\text{red}} = E_{\text{redox}} - \lambda = -0.63\text{eV}$ 。

2.3 半导体能级的计算

1) 费米能级的确定

半导体的费米能级和参比电极的能量差

$$E_{\text{F}} - E_{\text{ref}} = -eV_{\text{m}} \quad (6)$$

对于导电的硫化矿物而言, 可以采用氢电极作为参比电极进行测量, 由于氢电极的费米能量为 0, 因此测得的半导体电极的电位就是半导体的费米能级。如在黄药体系中测得黄铁矿电极相对氢电极的电位为 0.22V , 可得在这一条件下, 黄铁矿电极的费米能量为 -0.22eV 。

对于不导电的矿物, 可以加碳粉制成导电电极进行测量, 或者用下面二式计算^[5]。

n 型半导体:

$$\alpha = -(2 - E_{\text{F}}/kT)k/e \quad (7)$$

p 型半导体:

$$\alpha = [2 - (E_{\text{g}} - E_{\text{F}})/kT]k/e \quad (8)$$

式中 α 为矿物温差电动势, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, e —电子电量。

2) 价带和导带的确定

有了费米能量 E_{F} 和禁带的宽度 E_{g} , 就可以得到价带 E_{c} 和导带 E_{v} 的位置。对于 n 型半导体有导带 $E_{\text{c}} - E_{\text{F}} = 0.1\text{eV}$, 价带 $E_{\text{v}} = E_{\text{c}} - E_{\text{g}}$ 。

3) 能带边缘的确定

在能带模型中, 能带边缘是一个重要的参数。由于表面处能级的弯曲位移是平行移动, 因此只要确定导带的边缘 E_{cs} , 价带的边缘 E_{vs} 随之就可以得到, 模型见图 2。导带边缘 E_{cs} 计算公式为

$$E_{\text{cs}} = E^{\ominus} - eV_{\text{H}} - \chi = E_{\text{cs}}^{\ominus} - eV_{\text{H}} \quad (9)$$

$E^{\ominus}$ 是以氢标度表示的自由电子能量, 其值为 4.75eV ; V_{H} 为固液界面的 Helmholtz 电位差; χ 为固体电子的亲和势。

电子的亲和势 χ 的计算一般采用电负性进行估算, 化合物的电负性 X 可用其组成元素的算术平均值或几何平均值替代^[9, 10], 而半导体的电负

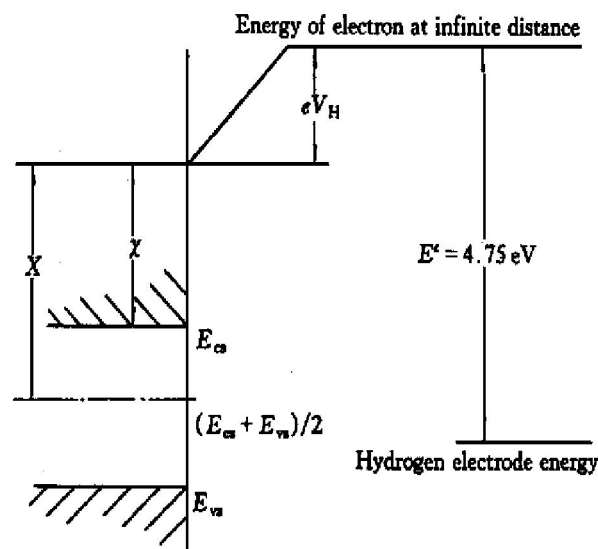


图 2 导带边缘 E_{cs} 的计算模型

Fig. 2 Calculation model of limited level of conduction band

性 X 被假定为禁带中点的能量, 即本征半导体的费米能量, 则电子亲和势为

$$\chi = X - E_{\text{g}}/2 \quad (10)$$

所以在 PZZP (Point of zero zeta potential) 下^[9], Helmholtz 电压为 0, 此时由氢标度的导带边缘位置为

$$E_{\text{cs}}^{\ominus} = 4.75 - X + \frac{1}{2}E_{\text{g}} \quad (11)$$

半导体电负性的算法有两种, 即算术平均法和几何平均法。Bulter 和 Ginley 等人^[9]采用 Mulliken 电负性的几何平均值来表示半导体的电负性 X , Mulliken 电负性为原子的离子化势 I_{P} 和电子亲和能 E_{A} 的算术平均值:

$$X = \frac{I_{\text{P}} + E_{\text{A}}}{2} \quad (12)$$

半导体化合物 A_nB_m 的电负性为

$$X = (X_{\text{A}}^n X_{\text{B}}^m)^{\frac{1}{m+n}} \quad (13)$$

Karll^[10] 则采用阴阳离子的功函数 Φ 的算术平均值来表示化合物 A_nB_m 的电负性 X :

$$X = \frac{n\Phi_{\text{A}} + m\Phi_{\text{B}}}{n + m} \quad (14)$$

元素的功函数 Φ 可由 Pauling 电负性 X_{p} 计算:

$$\Phi = 1.7904 X_{\text{p}} + 1.11 \quad (15)$$

由 Pauling 电负性很容易估算出未知元素的功函数数值, 建议读者使用元素功函数进行能带边缘能级的计算。值得一提的是根据实际测定结果发现不同产地的同一种矿物其功函数是不同的。表 1 列出了在浮选能带计算中一些常见元素的功函数值。

固-液界面的 Helmholtz 电位差 V_{H} 的计算可采

表 1 部分元素的功函数值

Table 1 Work function value of some elements			
Element	Work function/ eV	Element	Work function/ eV
K	2.58	Ca	2.90
Cl	6.78	Na	2.78
Cd	4.14	Br	6.42
Sr	2.81	Cu	4.51
I	5.88	Ti	3.87
Pb	4.33	N	6.56
Al	4.00	Zn	3.97
O	7.28	Si	4.56
Fe	4.16	P	5.04
Sn	4.63	Ni	4.33
S	5.74	Ga	4.36
F	8.25	As	5.02

用在零电点测得平带电位后, 再采用外推法求得其余 pH 下的 V_H 。对于绝缘体和半导体当表面的定位离子主要是 H^+ 和 OH^- 时, 有^[9, 10, 11]

$$eV_H = B - 2.3kT\text{pH}$$

(16)

对于矿物表面电位定位离子不是 H^+ 和 OH^- 时, 可以用双电层模型进行理论估算。在固-液界面双电层模型结构中, 容易测得的电位是动电位, 并且动电位也是浮选中常用的参数, 下面讨论矿物表面动电位与 Helmholtz 电压的关系。

如果矿物表面没有特性吸附, 按照 Stern 模型, Helmholtz 电位差 V_H 是矿物表面电位与 OHP(外 Helmholtz 层电位)之差, OHP 一般是不能够测量的, 通常可取动电位的数值为 OHP 数值。因此我们可以用矿物颗粒表面电位与动电位之差来估算 Helmholtz 电位差 V_H 。矿物颗粒的动电位和表面电位的关系为

$$\begin{aligned} & [\exp(Ze\zeta/2kT) - 1]/[\exp(Ze\zeta/2kT) + 1] = \\ & [\exp(Ze\varphi_0/2kT) - 1]/[\exp(Ze\varphi_0/2kT) + 1] \cdot \\ & \exp(-K_s) \end{aligned}$$

(17)

式中 φ_0 为表面电位, ζ 为动电位, s 为从矿物表面到滑移面的距离(一般取 0.5 nm), κ 是与溶液离子强度有关的 Debye 长度的倒数, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。

当离子或药剂在矿物表面发生特性吸附时, 如黄药在带负电的硫化矿物表面发生电化学吸附、阴离子抑制剂在带负电的硫化矿物表面吸附等, 此时矿物-溶液双电层结构将发生变化。具有特性吸附的双电层模型如图 3 所示^[12]。在固体表面带负电荷时, 由于发生特性吸附, 也会使负离子吸附在矿物表面上。而极性水分子在带电表面上有一定程度定向排列, 其排列程度一方面取决于固体表面所带电荷的多少, 另一方面取决于已吸附在固体表面上

的负离子干扰效应。负离子中心连结面称为 IHP, 紧贴 IHP 外的为正离子, 它们发生水化, 其中心连结面称为 OHP。

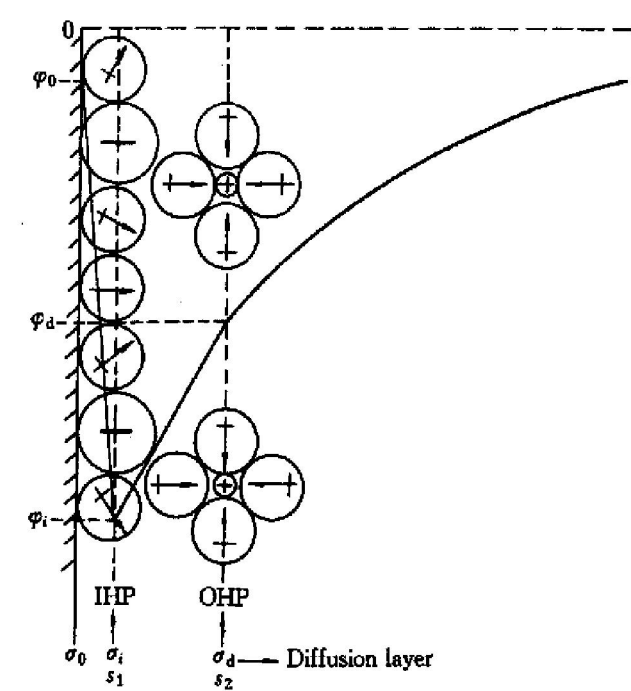


图 3 具有特性吸附的双电层结构模型

Fig. 3 Structure of electric double layer model with specific adsorption
 φ_0 —Surface potential; φ_d —Outer Helmholtz potential;
 φ_i —Inner Helmholtz potential

研究表明双电层模型上的电位和电荷密度关系为

$$\varphi_0 - \varphi_i = \sigma_0 s_1 / \epsilon_1$$

(18)

$$\varphi_i - \varphi_d = -\sigma_d(s_2 - s_1) / \epsilon_2$$

(19)

σ_0 , σ_d 分别为矿物表面和 OHP 上的电荷密度, ϵ_1 , ϵ_2 为水分子介质在 IHP 和 OHP 的绝对介电常数, 可分别取 6 和 32。IHP 上的电荷密度

$$\sigma_i = ZeN_1x^s \exp\left(-\frac{Ze\varphi_i + \phi}{kT}\right)$$

(20)

N_1 为离子吸附位置数, x^s 为电解质在溶液中的摩尔分数, Z 为吸附离子的价数, ϕ 为吸附的范德华能(0.01~0.02 eV)。由于整个溶液为电中性, 因此有

$$\sigma_0 + \sigma_i + \sigma_d = 0$$

(21)

OHP 电位 φ_d 可以用动电位 ζ 代替, 实际上就是 Stern 模型的表面电位, 因此可以由 ζ 推算出 φ_i (见式(17)), 进而由式(19)可以求出 σ_d ; 将 σ_i 和 σ_d 的值带入式(21)求出

$$\sigma_0 = \frac{\varphi_i - \zeta}{s_2 - s_1} \epsilon_2 - ZeN_1x^s \exp\left(-\frac{Ze\varphi_i + \phi}{kT}\right)$$

(22)

由式(18)便可求得到表面电位的值, Helmholtz 电压的值可由表面电位和动电位求出。

3 结语

电化学过程是电化学浮选中的一个基本过程, 电子在固体与药剂之间的传递受控于电子能级与空轨道的能量。在溶液中固体表面能级会发生弯曲, 形成边缘能级。溶液中离子由于水化作用和热扰动影响, 氧化能级和还原能级发生 Franck-Condon 分裂。提出用矿物静电位和矿物表面动电位来计算硫化矿物的能级的简便方法。影响矿物边缘能级的因素有矿物功函数、矿物禁带宽度和溶液的离子强度。运用能带模型可以把矿物半导体性质、浮选药剂的电化学性质以及溶液的性质等因素联系起来, 为电化学浮选研究和实践提供新方法。

REFERENCES

- [1] FENG Qiming(冯其明), CHEN Jin(陈 瑾). Electrochemistry of Sulphide Mineral Flotation(硫化矿物浮选电化学) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1992, 69~ 77.
- [2] WANG Dianzuo(王淀佐). New Developments of Flotation Theory(浮选理论的新进展) [M]. Beijing: Science Technology Press, 1992, 9: 79~ 138.
- [3] WANG Dianzuo(王淀佐), GU Guohua(顾帼华) and LIU Ruyi(刘如意). 方铅矿-石灰-乙硫氮体系电化学调控浮选 [J]. The Journal of Chinese Nonferrous Metal (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 322~ 326.
- [4] GU Guohua(顾帼华). 硫化矿磨矿体系中的氧化还原反应 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1998.
- [5] Carta M, Ciccu R, Delfa G, et al. Improvement in electric separation and flotation by modification of energy levels in surface layers [A]. 10th International Mineral Processing Congress (IMPC) [C], London, 1973, 1, (3rd paper): 1~ 22.
- [6] Hoberg H and Schneider F U. Investigations on the improvement of flotability of minerals by means of radiation [A]. 11th International Mineral Processing Congress [C], Cagliari, German, 1975: 467~ 490.
- [7] Carta M and Ciccu R. The influence of the surface energy structure of minerals on electric separation and flotation [A]. 9th International Mineral Processing Congress (IMPC) [C], Prague, 1970, 1: 47~ 57.
- [8] Zevgolis E N and Cooke S R B. Electrochemical properties of the semiconductor mineral chalcopyrite [A]. 11th International Mineral Processing Congress [C], Cagliari, German, 1975, 449~ 465.
- [9] Butler M A and Ginley D S. Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interface from atomic electronegativities [J]. J Electrochem Soc, 1978, 125 (2): 228~ 231.
- [10] Karl W and Frese Jr. Simple method for estimating energy levels of solids [J]. J Vac Sci Technol, 1979, 16 (4): 1042~ 1044.
- [11] Morrison S R. Electrochemistry of Semiconductor and Metal Oxide Film (半导体与金属氧化膜的电化学) [M]. Translated by WU Hu Huang(吴辉煌), Beijing: Science Technology Press, 1988.
- [12] Wilford N H. The emersed doublelayer [J]. J Electroanal Chem, 1983, 150: 133~ 140.

Energy band model of electrochemical flotation and its application(I)

——Theory and model of energy band of semiconductor-solution interface

CHEN Jianhua¹, FENG Qiming², LU Yiping²

1. College of Resource and Environment, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

2. Dept. of Mineral Engineering, Central South Univ. of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The energy band model of electronic level distribution at solid-solution interface has been described according to semiconductor properties of sulfide minerals and electrochemical characteristics of sulfide flotation. The simple methods are put forward to calculate Fermi level and edge level of sulfide mineral by means of potential of mineral electrode and zeta potential of mineral surface. Band gap width of sulfide mineral, work function, adsorption of reagents, solution property and ion strength of solution can affect edge level of sulfide mineral.

Key words: semiconductor minerals; energy band theory; flotation

(编辑 吴家泉)