

辉钼矿(001)和(100)表面结构与水分子吸附的密度泛函理论研究

陆益新¹, 李泽宇¹, 陈石金¹, 罗芳莹¹, 赵晓川¹, 李玉琼^{1,2}

1. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004;

2. 广西高校矿物工程重点实验室, 广西南宁 530004

中图分类号: TD954; TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0068-08

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.007

摘要 浮选法通过添加药剂改变矿物表面的亲疏水性来实现不同矿物间的分离, 同时在浮选体系中水分子也会吸附在矿物表面上, 从而对表面亲疏性产生影响。因此, 研究辉钼矿表面的性质以及辉钼矿表面与水分子的相互作用对于揭示辉钼矿微观浮选机理和选择合适的浮选药剂有指导性意义。通过基于色散力校正的密度泛函理论(DFT-D)平面波赝势方法研究了辉钼矿(001)面和(100)面的结构和性质, 对比了辉钼矿不同表面的表面能、表面弛豫以及态密度计算结果, 并考察了不同表面的水分子吸附结构, 计算了水分子在不同表面不同吸附位点的吸附能。结果表明, (001)面的表面能极低, 约为 0.012 J/m^2 , 而(100)面的表面能是(001)面的10倍左右, 说明(100)面具有更大的活性; 也说明辉钼矿(001)面比(100)面更加稳定, 辉钼矿会更倾向于平行(001)面解离。(100)面上的Mo和S原子在费米能级处具有较高的电子态密度, 表面原子活性强于(001)面; (100)面第一层的Mo和第二层的S发生了一定程度的弛豫, 而辉钼矿(001)面没有发生表面弛豫。水分子在(001)面上的吸附非常弱, 主要由水分子中的H与矿物表面S发生弱作用, 而在(100)面上的Mo位吸附能达到 -94.16 kJ/mol 。这说明(001)面疏水性非常好, 而(100)面具有一定的亲水性, 也说明非极性捕收剂更易作用于辉钼矿(001)面, 而极性捕收剂更易作用于(100)面。

关键词 辉钼矿; 密度泛函理论; 表面结构; 水分子吸附

引言

钼是我国重要的战略性金属, 因其在物理和化学方面具有独特的优良性能, 钼金属及其合金被广泛应用于钢铁冶金、电子、军工等领域^[1-2]。辉钼矿(MoS_2)是钼最常见的赋存矿物, 绝大多数钼来自辉钼矿, 是钼金属最重要的来源^[3]。目前, 浮选是回收辉钼矿的重要方法之一^[4]。矿物浮选就是通过药剂影响矿物表面不饱和键与水分子的相互作用, 改变矿物表面的亲疏水性, 来实现不同矿物的分选^[5]。因此, 研究辉钼矿表面的性质以及辉钼矿表面与水分子的相互作用对于揭示辉钼矿微观浮选机理和浮选药剂的选择有指导性意义。

密度泛函理论方法^[6-7](Density Functional Theory,

DFT)是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法, 主要用来研究分子和凝聚态的性质。在矿物研究方面已经有广泛的应用, 能够很好地解释矿物表面微观性质和浮选机理^[8]。目前已经有很多针对辉钼矿的理论研究, 如龙贤灏^[9]利用密度泛函理论方法研究水分子吸附辉钼矿(001)等硫化矿物的表面前后键角和键长的变化, 表明当水分子吸附在辉钼矿(001)表面时, 其结构几乎没有变化, 说明辉钼矿对水分子的作用非常小, 辉钼矿应该是完全疏水的。赵翠华等人^[10]利用密度泛函理论, 在真空条件下研究了水在硫化矿表面的吸附和天然可浮性, 发现在浮选时与黄铁矿和闪锌矿相比, 辉钼矿表面的水分子更倾向于待在水中而不是在矿物表面, 证明了辉钼矿有天然的良好可浮性。魏桢伦^[11]研究证

收稿日期: 2025-02-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(52364023); 广西壮族自治区大学生创新训练计划自治区级基金项目(S202310593267)

作者简介: 陆益新(2002—), 男(壮族), 广西百色人, 学士, 主要从事矿物浮选研究工作, E-mail: 2323361062@qq.com。

通信作者: 李玉琼(1982—), 女, 广西桂林人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物浮选研究工作, E-mail: yql@gxu.edu.cn。

实, 辉钼矿由于解离过程中不同晶面的断键方式不同, 辉钼矿会沿不同晶面解离, 暴露出不同的原子。不同晶面会呈现不同的亲疏水性质, 这种各向异性影响着辉钼矿的浮选机制。当前利用密度泛函理论方法对辉钼矿所具有的天然疏水性与表面结构有了初步的研究, 但没有考虑色散校正(DFT-D)的影响, 且对于辉钼矿(001)面、(100)面的表面弛豫、电子性质和辉钼矿(001)面、(100)面与水分子相互作用的水吸附构型研究较少。

本文采用密度泛函理论(DFT)方法, 考虑色散校正(DFT-D)的影响, 从微观上研究了辉钼矿(100)面和(001)面的表面性质以及水分子在辉钼矿(001)面、(100)面的吸附情况, 考察辉钼矿(100)面和(001)面的表面弛豫和电子性质, 并探究辉钼矿表面水分子吸附的稳定构型。研究结果对揭示辉钼矿的微观浮选机理以及选择合理的药剂具有一定的理论指导意义。

1 计算模型和方法

辉钼矿(MoS_2)常见类型为六方晶系(2H型), 空间群特征为 D_{6h}^A-P63/mmc , 单位晶胞中每个钼原子周围的 6 个硫原子位于三角棱晶的顶点上, 呈三方柱排列, 图 1 为辉钼矿单胞模型。

本文采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块^[12-13]在密度泛函理论(DFT)框架^[14-16]下对辉钼矿(100)面和(001)面的表面能、表面性质以及水分子在辉钼矿两个表面的吸附构型、吸附能、电子转移等进行第一性原理平面波赝势计算, 从微观层面研究辉钼矿的表面性质及其与水分子相互作用机制。

首先建立体相模型并对不同的交换关联泛函进行测试, 同时考虑了色散校正(DFT-D)的影响, 色散校正函数分别选取 OBS、Grimme 和 TS。色散

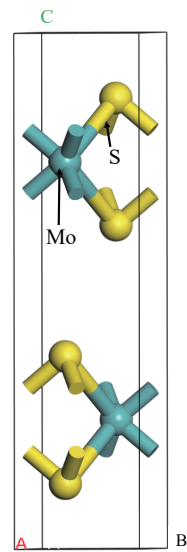


图1 辉钼矿单胞模型
Fig. 1 Molybdenite unit cell model

校正通过加入长程相互作用, 描述氢键、范德华力等弱相互作用, 不同的体系适用的色散校正函数也不同。测试结果如表 1 所示。比较分析计算结果可知, 未考虑色散校正的影响时计算出的辉钼矿体相的晶格常数与实验值相差较大, 在加入了色散校正之后辉钼矿体相的晶格常数得到了改善。基于 GGA-PW91-OBS 泛函计算所得的晶格常数为 $a=3.172 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$), $b=3.172 \text{ \AA}$, $c=12.669 \text{ \AA}$, 较为接近实验值^[17], 误差在 1% 以内, 辉钼矿禁带宽度计算值为 1.03 eV, 与实验值^[18]的 1.17 eV 接近。最终采用 GGA-PW91-OBS 交换关联泛函进行后续计算。

在确定 GGA-PW91-OBS 交换关联泛函后, 在其他条件不变的情况下进一步确定平面波截断能, 计算结果如图 2 所示。分析平面波截断能与晶胞体系能量的关系可知, 截断能小于 500 eV 时, 随着截断能的增大, 能量变化较大且存在波动, 当截断能大于 500 eV 时, 能量变化开始趋于平稳, 因此选

表 1 不同交换关联泛函测试结果
Table 1 Test results of different exchange correlation functionals

交换关联泛函	晶格常数/ $\text{\AA}$			禁带宽度 /eV	相对实验值误差/%			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	禁带宽度
GGA-PW91	3.185	3.185	15.297	1.46	0.38	0.38	20.76	19.86
GGA-PW91-OBS	3.172 172 172	3.172	12.669	1.03	0.03	0.03	0.01	11.97
GGA-PBE-Grimme	3.185	3.185	12.427	0.99	0.38	0.38	3.31	15.38
GGA-PBESOL	3.141	3.141	12.650	1.01	1.00	1.00	0.13	13.68
GGA-PBE-TS	3.154	3.154	12.049	0.77	0.60	0.60	4.82	34.19
实验值	3.173	3.173	12.667	1.17	0	0	0	0

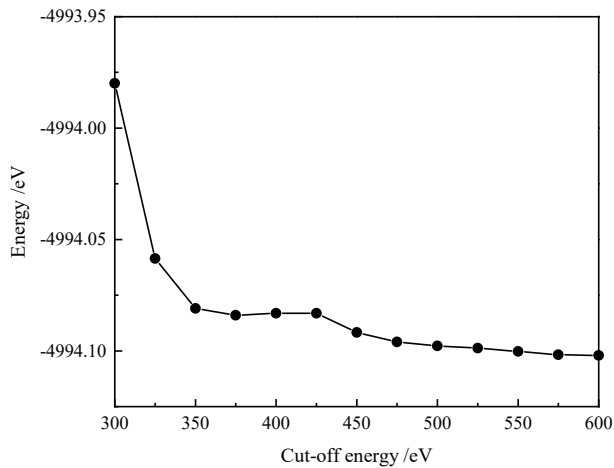


图2 截断能与晶胞体系能量的关系

Fig. 2 The relationship between cut-off energy and unit cell energy

择 500 eV 的截断能进行计算。

采用超软赝势^[19]来描述价电子和原子核间的相互作用,其中原子赝势计算选取的价电子层分别为 Mo 4s¹4d⁵5p¹、S 3s²3p⁴。其他相关的几何优化参数如下:单胞采用 7×7×2 的 Monkhorst-Pack k 点取样密度,表面模型采用 3×3×1 的 Monkhorst-Pack k 点取样密度。原子位移的收敛阈值为 0.000 2 nm,原子间作用力的收敛阈值为 0.005 eV/nm,原子间的内应力收敛阈值为 0.1 GPa,最大能量改变阈值为 2.0×10⁻⁵ eV/atom;自洽迭代收敛精度为 2×10⁻⁶ eV/atom。

辉钼矿(001)和(100)表面模型从优化的体相切出,进行结构优化后再进行表面性质和吸附的计算。计算时不固定基底原子,采用全弛豫计算。测试不同原子层层数的表面能确定最终表面模型。对性质的计算采用与几何优化相同的参数,计算态密度时的 Smearing 值为 0.1 eV。表面能和表面吸附的计算加上 DFT-D,进行色散力校正。所有的计算都采用自旋极化,并在倒易空间中进行。

文中表面能的计算公式如^[20]:

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

文中吸附能的计算公式如:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab} + \text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{slab}} \quad (2)$$

式中, E_{surf} 是表面能, E_{slab} 是优化后表面的能量, E_{bulk} 是优化后的 MoS₂ 单胞体相的能量, N_{slab} 是表面模型中含有的原子数量, N_{bulk} 是体相模型中含有的原子数量, A 是表面面积; E_{ads} 是吸附能, $E_{\text{slab} + \text{H}_2\text{O}}$ 是 H₂O 吸附于 MoS₂ 表面的体系总能量, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 是优化后的 H₂O 分子的能量。

E_{surf} 的值越小,表明该表面越稳定; E_{ads} 的值越负,表明水分子越容易吸附在该表面,得到的吸附构型越稳定。

2 结果与讨论

2.1 不同原子层数对表面能的影响

本文分别采用辉钼矿(100)面和(001)面作为吸附表面模型。表 2 所列分别为辉钼矿两个表面不同原子层数对表面能和表面原子层移动影响。

表 2 辉钼矿(100)和(001)面的表面能 $/(J \cdot m^{-2})$
Table 2 Energy of molybdenite(100) and (001) surfaces

原子层数	(100) 面	(001) 面
4	0.117 9	0.011 2
6	0.118 6	0.012 2
8	0.120 0	0.012 4
10	0.121 2	0.012 5

根据表 2 可知,(100)面的表面能约为 0.12 J/m²,而(001)面的表面能约为 0.012 J/m², (100)面的表面能远远大于(001)面,这表明(100)面具有更大的活性,(001)表面能极低,表面活性也极低。根据图 3 可以发现,(001)表面 Mo 原子和 S 原子的配位数分别为 6 和 3,主要暴露了 S 原子,与体相中的原子配位一致,也就是表面解理时没有化学键的断裂;而(100)表面 Mo 原子的配位数从 6 降低到 3, S 原子配位数从 3 降到 2,表面解理时 Mo-S 键断裂,造成配位数降低,因而引起了表面能升高。

考察了不同原子层数对辉钼矿表面能的影响。从表 2 可以看出,含 6~10 层数的不同表面模型的表面能变化很小,(100)表面从 0.118 6 J/m² 缓慢增长到 0.121 2 J/m², (001) 表面从 0.012 2 J/m² 增长到了 0.012 49 J/m²。为了保证计算结果的准确性以及考虑计算成本,确定表面模型原子层数为 6,模型如图 3 所示。

后续基于以上单胞模型对辉钼矿(100)面扩(4×1)超胞及(001)面扩(4×4)超胞优化作为最终表面模型进行表面吸附计算。

2.2 辉钼矿不同表面的原子弛豫

辉钼矿常呈六方晶体,属于六方密堆积结构,具有高度的空间对称性。每个单胞包含两个 MoS₂ 单元, Mo 原子周围的 S 原子分布在三角棱晶的顶点上,每个 Mo 原子与 6 个相邻的 S 原子配位,形成

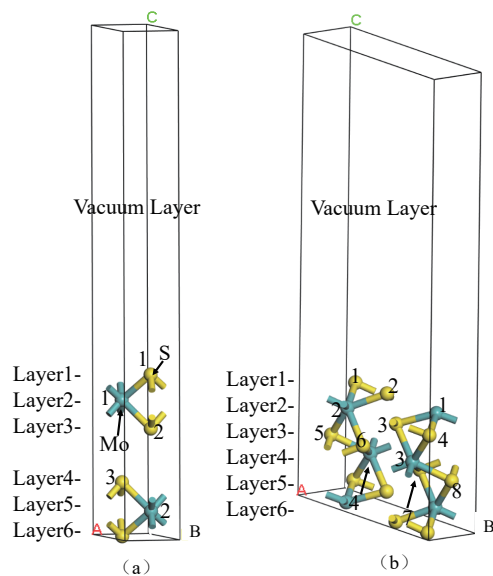


图3 辉钼矿(001)面(a)和(100)面(b)模型
Fig. 3 Molybdenite(001) surface unite cell(a) and(100) surface unite cell(b)

三方柱构造,而每个 S 原子与 3 个 Mo 配位,形成四面体构造。辉钼矿不同表面弛豫后表面几层原子的位移如表 3 所示。理想辉钼矿(100)表面分布有 2 配位的 S 和 3 配位的 Mo,辉钼矿沿(100)解理造成表面原子配位数改变,表面原子因缺少周围原子的束缚而产生不同程度的弛豫。由表 3 可知,在辉钼矿(100)面上,沿着 x 方向原子没有发生位移, y 方向的位移较小,主要是在 z 方向上发生了位移。第一层 S 原子向表面外部弛豫,而第一层 Mo 原子向表面内部弛豫,并且 Mo 原子的弛豫更为明显,弛豫量为 $0.114\text{ \AA}$;第二层 Mo 和 S 原子都向表面外部

表 3 辉钼矿(001)表面原子的位移
Table 3 Displacement of atoms on the surface of molybdenite(001)

原子层	原子类型	原子位移/ $\text{\AA}$		
		Δx	Δy	Δz
1	Mo1	0	0	-0.114
1	S1	0	0.032	0.025
1	S2	0	-0.028	0.025
2	Mo2	0	0	0.024
2	S3	0	-0.040	0.172
2	S4	0	0.039	0.172
3	Mo3	0	0	0.053
3	S5	0	-0.024	0.005
3	S6	0	-0.024	0.005
4	Mo4	0	0	-0.050
4	S7	0	-0.025	0.008
4	S8	0	-0.026	0.008

弛豫,这一层的 S 原子的弛豫现象更为明显,弛豫量为 $0.172\text{ \AA}$;第三层和第四层的 Mo 和 S 原子弛豫量较小。

在分析了辉钼矿(001)面的表面弛豫计算结果之后,发现辉钼矿(001)面弛豫后表面原子并没有发生位移, x 、 y 和 z 方向上的位移量都为 0。辉钼矿 S 原子的配位数为 3, Mo 的配位数为 6,当辉钼矿沿(001)面解理时不会造成表面原子配位数降低,因此不会发生表面重构现象。前面的表面计算表明,辉钼矿(001)面能量较低,且辉钼矿沿(001)面解理时不发生化学键的断裂,表面原子配位数没有改变,因而没有发生结构弛豫现象。辉钼矿(100)面能量比(001)面高,当辉钼矿沿(100)面解理时发生化学键的断裂,造成表面原子配位数的改变,发生表面弛豫现象,且在表面两层发生较为明显的弛豫现象。

2.3 原子态密度分析

辉钼矿的体相分态密度如图 4 所示。在图中 $-15\sim -12\text{ eV}$ 范围内几乎由 S 原子的 3s 轨道贡献,另外由少量的 Mo 原子 4d 轨道贡献。价带顶以下的态密度主要由 Mo 原子的 4d 轨道和 S 原子的 3p 轨道贡献,还有极少量的 Mo 原子 5s 轨道和 Mo 原

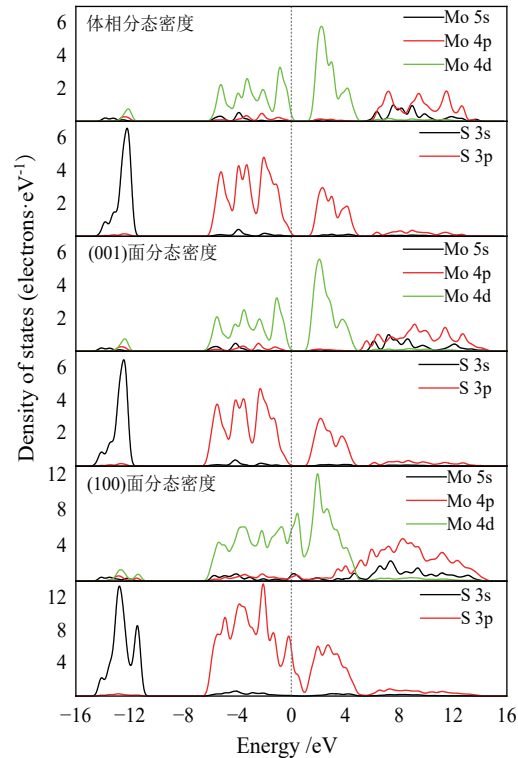


图4 辉钼矿体相和表面的分态密度(费米能级设置在能量 0 点处)
Fig. 4 PDOS comparison of molybdenite bulk and surface(The Fermi level is set at the energy 0 point)

子的 4p 轨道以及 S 原子的 3p 轨道贡献,其中 S 原子的 3p 轨道相较于 Mo 原子的 4d 轨道的贡献更大。在导带底部分主要由 Mo 原子的 4d 轨道和 S 原子的 3p 轨道贡献,以及少量的 Mo 原子的 5s 和 4p 轨道以及 S 原子的 3p 轨道贡献,但 Mo 的 4d 轨道贡献更显著。在 5~14 eV 范围,主要由 Mo 原子的 4p 轨道贡献,另外还有少量 Mo 原子的 5s 轨道、Mo 原子的 4d 轨道和 S 原子的 3p 轨道贡献。

通过分析(001)面的分态密度,可以发现与体相的分态密度几乎一样,这主要是因为表面上的 Mo 和 S 原子的配位数与体相是一样的,表面解理时没有键的断裂。

(100)表面的分态密度则与(001)表面有着较大的差异。(001)面与体相表面原子的态密度在费米能级处分布较少,而(100)表面原子的态密度在费米能级处有较多的分布,这是因为辉钼矿沿(100)面解理时导致 Mo-S 键的断裂,改变了表面原子的配位数,原子配位数的减少提高了原子的反应活性,证明(100)表面由更大的反应活性。(100)表面在费米能级处有 Mo 的 4d 轨道和 S 的 3p 轨道贡献,Mo 的 4d 轨道贡献更大。价带顶以下部位主要由 Mo 的 4d 轨道和 S 的 3p 轨道贡献,以及极少量的 Mo 的 5s 轨道、Mo 的 4p 轨道和 S 的 3p 轨道,且 S 的 3p 轨道贡献最大,有多个明显的波峰。在导带底部分主要由 Mo 的 4d 轨道和 S 的 3p 轨道贡献,且都有较大的起伏,其中 Mo 的 4d 轨道贡献较大。在 5~12 eV 部分,主要由 Mo 的 5s 轨道、Mo 的 4p 轨道贡献,以及微量的 Mo 的 4d 轨道和 S 的 3p 轨道贡献,其中 Mo 的 4p 轨道贡献最多。

2.4 (001) 和 (100) 面水分子吸附

辉钼矿的(001)面为非极性的“面”,而(100)面为弱极性的“棱”,因此在浮选的过程中表现出对水分子不同的吸附性能^[21]。刘尚清^[22]的研究表明,与仅使用传统的烃类油回收辉钼矿相比,粗选辉钼矿时添加黄药后辉钼矿的浮选指标得到了提高。吕建业^[23]研究了丁基黄药与烃油联合浮选辉钼矿的机理,研究结果表明,在碱性介质中浮选时,黄原酸根离子主要吸附在辉钼矿的“棱”上,当在酸性介质中浮选时,由于黄原酸根阴离子和双黄药的浓度升高,这些阴离子吸附在“棱”上的同时也会吸附在辉钼矿的“面”上,辉钼矿浮选药剂的组合使用可以增强矿物整体疏水性,比单一用药时浮选回收率得到提高。本文研究了(001)面和(100)面的水分子吸附,考察了不同表面的疏水性能,揭示了微观层次辉钼矿表面与水分子作用的机理,可以为辉钼矿浮选药剂的合理选择提供一定的理论依据。

测试了表面不同位点的吸附,如图 5 所示。将 H₂O 分子水平、竖直放在(001)面上 3 个可能的吸附位点,得到 3 个吸附构型:(1)H₂O 分子放在两个 S 原子中间的位置称为桥位,(2)H₂O 分子放在 3 个 S 原子中间的位置称为穴位,(3)H₂O 分子放在 S 原子顶上的位置称为顶位。优化后得到吸附构型和吸附能如图 5 所示。3 种吸附构型中,H₂O 分子都远离表面,其中 O 与 S 的距离都在 3 Å 以上,这说明水分子吸附很弱。根据图 5b 和图 5c 可以发现,H 原子的朝向都发生了改变,即 H 向 S 靠近,O 远离表面,图 5c 更为显著,H-S 之间的距离为 2.732 Å

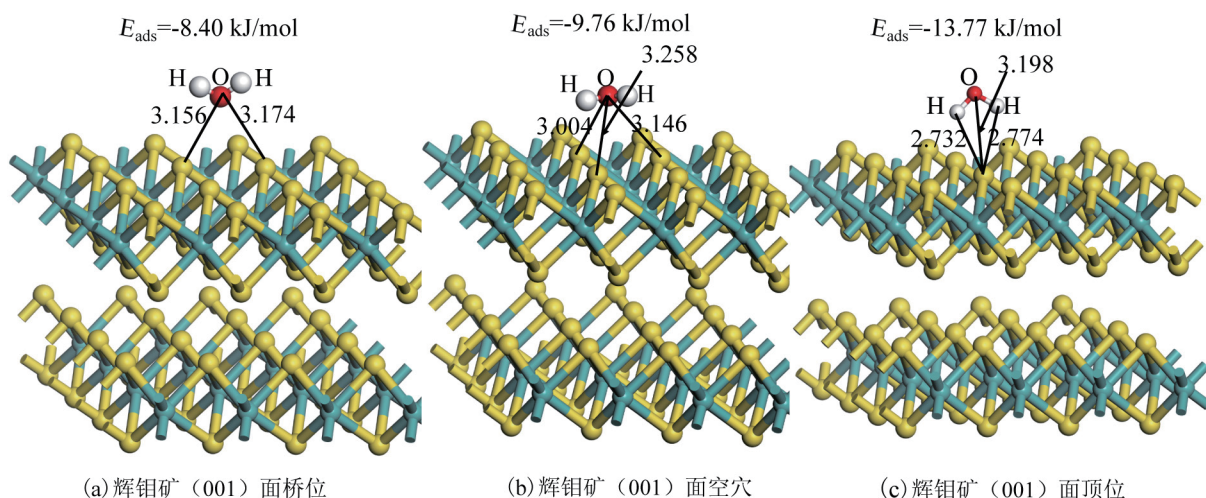


图5 水分子在(001)表面的吸附构型(两个位置或化学键之间的距离单位为Å)

Fig. 5 Adsorption configuration of H₂O molecule on the surface of molybdenite(001)(number indicates the distance between two positions or chemical bonds, unit is Å)

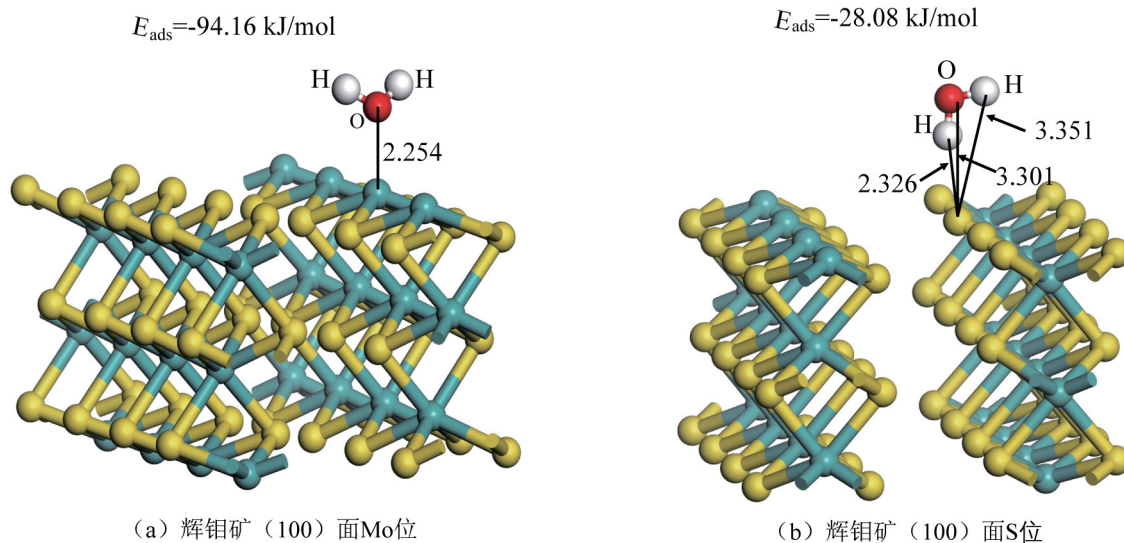


图6 水分子在(100)表面上的吸附构型(两个位置或化学键之间的距离单位为Å)

Fig. 6 Adsorption configurations of H_2O molecule on the surface of molybdenite(100)(number indicates the distance between two positions or chemical bonds, unit is Å)

和 2.774 Å。计算了桥位、穴位、顶位三种吸附构型的吸附能,分别为 -8.40 kJ/mol、-9.76 kJ/mol、-13.77 kJ/mol,说明表面顶位的吸附更强些,即以 H 与表面 S 作用的方式更强,但这几种吸附方式的吸附能都非常小,说明 H_2O 分子为弱吸附,进一步证明辉钼矿(001)面具有很强的疏水性。

(100)表面上考虑了如图 6 所示的两种吸附构型,分别在 Mo 位(图 6a)和 S 位(图 6b)上。根据图 6 中可以看出, H_2O 吸附在 Mo 位上时, O 靠近 Mo, Mo-O 距离为 2.254 Å,而 H 远离表面; H_2O 吸附在 S 位上时,其中一个 H 靠近 S 位吸附, H-S 之间的距离分别为 2.326 Å,这个 H-S 距离远小于在(001)面吸附时的距离(图 5c),说明在(100)面上的 H-S 作用更强。通过对比吸附能可以发现, Mo 位和 S 位吸附构型吸附能分别为 -94.16 kJ/mol 和 -28.08 kJ/mol,这表明在(100)面上, Mo 位吸附构型的吸附能较大,可以认为 Mo 位吸附构型是 H_2O 在辉钼矿(100)面的稳定吸附构型。

3 结论

(1)表面能计算和表面弛豫的分析结果表明,辉钼矿(001)面的表面能极低,约为 0.012 J/m²,而(100)面的表面能是(001)面的 10 倍左右,说明(100)面具有更大的活性。也说明辉钼矿(001)面比(100)面更加稳定,辉钼矿会更倾向于平行(001)面解离,(001)面是其主要解离面。辉钼矿(001)面表面未产生化学键的断裂,表面原子配位数未发生改变,与体相一致,未产生表面弛豫现象。与辉钼矿具有层

状结构的实际一致。辉钼矿(100)表面发生化学键的断裂导致表面原子配位数改变,产生较小的弛豫现象,弛豫主要发生在表面两层原子。

(2)表面原子态密度计算表明,(001)表面 Mo 的 4d 轨道容易得到电子,发生还原反应;S 的 3p 轨道较容易失电子,发生氧化反应。而(100)表面 Mo 的 4d 轨道和 S 的 3p 轨道在费米能级处有较多(100)面上的 Mo 和 S 原子在费米能级处具有较高的电子态密度,表面原子活性强于(001)面。

(3) H_2O 分子在辉钼矿(001)面和(100)面的吸附构型表明,辉钼矿的不同表面对 H_2O 分子的吸附效应不同。(001)表面的吸附能较小, H_2O 分子在(001)面上的吸附很弱,(100)表面具有较大的吸附能,特别是在 Mo 位点上的吸附效应更为突出,吸附能达到了 -94.16 kJ/mol。辉钼矿(001)面具有很强的疏水性,这与辉钼矿具有天然可浮性的实际相符,(100)面则表现出一定的亲水性。说明非极性捕收剂更易作用于辉钼矿(001)面,而极性捕收剂更易作用于(100)面。

参考文献:

- [1] 李政, 吴琪, 张必欣, 等. 中国钼矿开发利用现状及资源形势分析[J]. 科技导报, 2024, 42(5): 47-52.
LI Z, WU Q, ZHANG B X, et al. On the current situation and resource situation of molybdenum mining development and utilization in China[J]. Science & Technology Review, 2024, 42(5): 47-52.
- [2] 陈建华, 冯其明. 钼矿的选矿现状[J]. 矿产保护与利用, 1994(6): 26-28+51.
CHEN J H, FENG Q M. On the current situation of

- flotation of molybdenite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1994(6): 26–28+51.
- [3] 杨晓峰, 刘瑶瑶. 铜钼矿浮选研究现状与进展[J]. *矿冶*, 2021, 30(6): 42–47.
- YANG X F, LIU Y Y. Research status and progress of flotation of copper–molybdenum ore[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(6): 42–47.
- [4] 陈建华, 朱阳戈. 硫化矿物表面水化层结构及其对药剂作用的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3): 1–8.
- CHEN J H, ZHU Y G. Research on the solid–liquid interfacial structure and properties of sulfide minerals and its effect on the flotation reagent adsorption[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3): 1–8.
- [5] 李云川, 蓝卓越, 杨迪, 等. 铜钼分离技术研究现状与展望[J]. *化工矿物与加工*, 2024, 53(10): 83–91.
- LI Y C, LAN Z Y, YANG D, et al. Research status and prospect of Cu–Mo separation technology[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2024, 53(10): 83–91.
- [6] PARDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1993, 46(11): 6671–6687.
- [7] ZHAO Y, TRUHLAR D G. ChemInform abstract: Density functionals with broad applicability in chemistry[J]. *Cheminform*, 2008, 41(2): 157–167.
- [8] 陈晔, 陈建华, 李玉琼, 等. 空间结构对硫化矿物表面能带结构和电子性质的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(11): 2403–2411.
- CHEN Y, CHEN J H, LI Y Q, et al. Effect of spatial structure on band structure and electronic properties of sulphide minerals[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(11): 2403–2411.
- [9] 龙贤灏. 水分子对硫化矿物表面性质、氧化及捕收剂分子吸附影响密度泛函研究[D]. 南宁: 广西大学, 2016.
- LONG X H. Influences of surface property, oxidation and adsorption of collector for water molecules adsorption on sulfide mineral surface: A DFT study[D]. Nanning: Guangxi University, 2016.
- [10] ZHAO C H, CHEN J H, WU B Z, et al. Density functional theory study on natural hydrophobicity of sulfide surfaces[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 491–498.
- [11] 魏桢伦, 李育彪. 辉钼矿晶面各向异性及其对浮选的影响机制[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3): 31–36.
- WEI Z L, LI Y B. Anisotropy of molybdenite surface and its effects on flotation mechanism[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(3): 31–36.
- [12] CLARK J S, SEGALL D M, PICKARD J C, et al. First principles methods using CASTEP[J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2005, 220(5/6): 567–570.
- [13] MD S, PJD L, MJ P, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [14] MARZARI N, VANDERBILT D, PAYNE M C. Ensemble density–functional theory for *ab initio* molecular dynamics of metals and finite–temperature insulators[J]. *Physical review letters*, 1997, 79(7): 1337.
- [15] JONES R O, GUNNARSSON O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1989, 61(3): 689.
- [16] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical review*, 1965, 140(4A): A1133.
- [17] SCHONFELD B, HUANG J J, MOSS S C. Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single crystals of 2H– and 3R–MoS₂[J]. *Acta Crystallographica*, 1983, B39: 404–407.
- [18] CHENG LONG P, MING MING S, FEI L, et al. Construction of 1T@2H MoS₂ heterostructures in situ from natural molybdenite with enhanced electrochemical performance for lithium–ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(53): 33481–33489.
- [19] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(11): 7892.
- [20] 林清泉, 詹信顺, 张红华, 等. 辉钼矿和黄铁矿的晶体结构与表面性质研究[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(3): 40–45.
- LIN Q Q, ZHAN X S, ZHANG H H, et al. Crystal structures and surface properties of molybdenite and pyrite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(3): 40–45.
- [21] 林清泉, 吴启明, 戴智飞, 等. 微细粒辉钼矿浮选机理研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(3): 37–41.
- LIN Q Q, WU Q M, DAI Z F, et al. Mechanism for hydrocarbon oil collectors in flotation of fine molybdenite ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(3): 37–41.
- [22] 刘尚清. 黄药在单一辉钼矿浮选中的应用[J]. *有色矿冶*, 1988(3): 20–23.
- LIU S Q. Application of xanthate in monomineralic molybdenite flotation[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 1988(3): 20–23.
- [23] 吕建业, 沈耀平, 张洪恩. 改变辉钼矿表面面积和棱性质的浮选[J]. *矿产综合利用*, 1992(1): 7–12.
- LYU J Y, SHEN Y P, ZHANG H E. Modification of surface and edge properties in molybdenite flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1992(1): 7–12.

DFT–D Study on Surface Structure and Water Adsorption of Molybdenite (001) and (100)

LU Yixin¹, LI Zeyu¹, CHEN SHI qianshun¹, LUO Fangying¹, ZHAO Xiaochuan¹, LI Yuqiong^{1,2}

1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Higher School Key Laboratory of Minerals Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

Abstract: The flotation process achieves separation between different minerals by altering the hydrophilic/hydrophobic properties of mineral surfaces through the addition of chemical reagents. Simultaneously, water molecules in the flotation system adsorb onto mineral surfaces, thereby influencing surface wettability and modifying the hydrophilic/hydrophobic characteristics. Therefore, studying the surface properties of molybdenite and the interaction between molybdenite surfaces and water molecules is of guiding significance for revealing the microscopic flotation mechanism of molybdenite and selecting suitable flotation reagents. The surface structures and properties of the (001) and (100) surface of molybdenite were studied by dispersion–correction density functional theory (DFT–D) plane–wave pseudopotential method. Comparative analyses were conducted on surface energy, surface relaxation, and density of states (DOS) between different crystal planes. The adsorption configurations of water molecules on surfaces were investigated, and the adsorption energies of water molecules at different sites were calculated. The results demonstrate that the (001) surface exhibits an extremely low surface energy (~ 0.012 J/m²), while the (100) surface shows approximately 10–fold higher surface energy, indicating greater surface reactivity. The results also indicate that the (001) plane of molybdenite is more stable than the (100) plane, leading to a preferential cleavage parallel to the (001) plane. The calculation of the density of states (DOS) of surface atoms also revealed that Mo and S atoms on the (100) surface have higher electron DOS at the Fermi level, suggesting that the surface atoms on the (100) surface are more active than those on the (001) surface. There is a certain degree of relaxation for the Mo atoms in the first layer and the S atoms in the second layer on the (100) surface, whereas no surface relaxation occurs on the (001) surface. The adsorption of water molecules on the (001) surface is very weak, mainly due to the weak interaction between H in water molecules and S on the surface. In contrast, the adsorption energy at molybdenum (Mo) sites on the (100) surface reaches -94.16 kJ/mol. These results demonstrate that the (001) surface exhibits excellent hydrophobicity, while the (100) surface displays moderate hydrophilicity. This distinction further implies that non–polar collectors preferentially interact with the molybdenite (001) surface, whereas polar collectors exhibit higher affinity towards the (100) surface.

Keywords: molybdenite; density functional theory; surface structure; water adsorption

引用格式:陆益新, 李泽宇, 陈石金顺, 罗芳莹, 赵晓川, 李玉琼. 辉钼矿(001)和(100)表面结构与水分子吸附的密度泛函理论研究[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 68–75.

LU Yixin, LI Zeyu, CHEN SHI qianshun, LUO Fangying, ZHAO Xiaochuan, LI Yuqiong. DFT–D study on surface structure and water adsorption of molybdenite (001) and (100)[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(3): 68–75.