

УДК 546.221

Неравновесный нестехиометрический поверхностный слой в реакциях сульфидов металлов

Ю. Л. Михлин

ЮРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ МИХЛИН — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН. Область научных интересов: химия поверхности и электрохимия сульфидов металлов, гидрометаллургия.

660049 Красноярск, ул. К. Маркса, 42, тел. (3912)49-48-85, факс (3912)23-86-58, E-mail yumikh@krsk.infotel.ru

Постановка задачи исследования

Растворение сульфидов в кислотах — одна из стадий гидрометаллургической переработки сырья цветных металлов и способ травления полупроводниковых материалов (большинство сульфидов обладает полупроводниковыми свойствами). Поэтому знание механизма окислительных и неокислительных реакций сульфидов металлов в кислых растворах очень важно с точки зрения возможности управления этими широко распространенными на практике процессами. Одним из аспектов данной проблемы является выяснение роли поверхностного слоя сульфида в его реакциях, что соответственно требует изучения строения и свойств поверхностного слоя сульфидов металлов, формируемого в кислотных электролитах.

Предположения о том, что первой стадией растворения и окисления сульфидов металлов является переход катиона металла в раствор или оксидную фазу с возникновением дефицита металла в поверхностном слое сульфида высказывались, начиная с конца 1950-х годов [1]. Неравновесные нарушения стехиометрии поверхности минералов сульфидов металлов экспериментально были обнаружены в середине 1980-х годов [2—5]. В настоящее время существование неравновесного нестехиометрического слоя на сульфидах металлов и родственных материалах, подвергавшихся даже непродолжительному окислению на воздухе и травлению (выщелачиванию) в различных средах, подтверждено методами рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии, масс-спектрометрии вторичных ионов (см., например, [6—10]). Нарушения состава должны существенно влиять на физические характеристики, химическое и электрохимическое поведение поверхности сульфидов. Так, высказывались предположения, что металлдефицитный слой, а не элементная сера, делает поверхность минералов гидрофобной при безреагентной флотации [4] и пассивной в ходе неокислительного [11, 12] и окислительного растворения [13]. Тем не менее, о строении и свойствах нестехиометрического слоя пока известно очень мало. Установлено только, что в металлдефицитном слое изменяется состояние серы, в рентгеноэлектронных спектрах часто удается выделить моно-, ди- и полисульфидную компоненты, различающиеся по энергиям связи примерно на 1 эВ.

Целью данной работы было исследование реальной поверхности сульфидов металлов и изменений приповерхностного слоя сульфидной фазы при взаимодей-

ствии с водными, преимущественно кислыми, растворами. В экспериментах использовались природные сульфиды свинца (минерал галенит), цинка (сфалерит), не содержавшие посторонних включений, железа (пирротин) с 1–4% (масс.) примеси пентландита, а также синтезированные пирротины. Спектроскопические методы (рентгеноэлектронная и УФ-фотоэлектронная спектроскопия (РЭС и ФЭС), рентгеновская и мёссбауэровская спектроскопия, ЭПР) и растровая электронная микроскопия применялись в основном *ex situ* в комбинации с электрохимическими методами с использованием электродов, стационарного или вращающегося дискового, вырезанных из компактных образцов минералов, а также на измельченных сульфидах. Исходные минералы, другие использованные материалы и методики подробно описаны в [14—19].

Результаты и обсуждение

На поверхности сфалерита и галенита дефицит металла в условиях кислотного травления относительно невелик и не превышает, по данным РЭС, 25% для измельченного сульфида ZnS и 10—15% для PbS. В этих условиях линии ди- и полисульфидной серы в спектре были слабыми или практически отсутствовали [5, 16, 17, 20]. На отклонения от стехиометрии химического состава и на строение поверхностного слоя влияют состав электролита, электродный потенциал, продолжительность обработки металлсульфидного объекта. В более глубоких слоях образцов обнаруженные нарушения стехиометрии находились в пределах точности микросондового анализа. Уширение рентгеноэлектронных линий, как серы, так и металлов, можно связать не только с реальным изменением химического состояния элементов, но и с неоднородным электростатическим зарядением поверхности (сфалерит) и различиями в положении уровня Ферми относительно краев зон, валентной и проводимости, (галенит), причем энергия Ферми не меняется стохастически, а обусловлена, по-видимому, локализацией уровня Ферми в запрещенной зоне двумя или тремя типами центров [16, 17, 20].

Обнаружено, что искажения структуры захватывают не только анализируемый фотоэлектронной спектроскопией поверхностный слой менее 10 нм толщиной, но распространяются на глубину до нескольких микрометров, что отражается в рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектрах [16, 17]. На рис. 1 в единой энергетической шкале приведены рентгеновские спектры

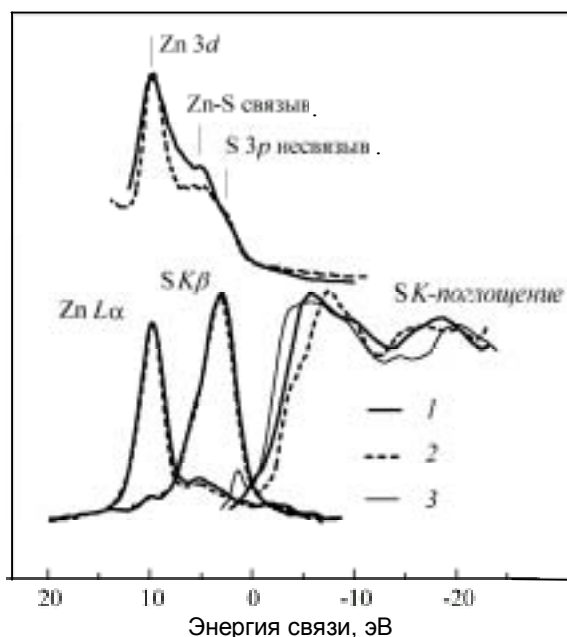


Рис. 1. Рентгеновские спектры Zn L α , S K β эмиссии и S K-края поглощения и УФ-фотоэлектронные спектры сфалерита:

1 — до травления; 2, 3 — после травления в 1 M HCl (50 °C) продолжительностью 60 мин (2) и 210 мин (3)

эмиссии Zn L α и S K β , S K-края поглощения и УФ-фотоэлектронные спектры сфалерита до и после обработки образца 1 M соляной кислотой. В спектре обработанного образца в верхней части валентной зоны, где расположены несвязывающие состояния преимущественно S 3p типа, их плотность увеличивается, плотность связанных Zn-S-состояний уменьшается, а полоса Zn 3d несколько сужается, что свидетельствует об ослаблении связывания цинк—серы. Уменьшается и ионная составляющая связи, так как после травления сфалерита (в течение 30 мин) эффективный отрицательный заряд на атоме серы, определенный по химическому сдвигу полосы S K α [21], снижается по абсолютной величине с 0,75 до 0,27. После травления продолжительностью 120 мин и более заряд возвращается к приблизительно исходной величине; качественно это подтверждается и характером смещения края S K-поглощения.

Из спектров EXAFS Zn K-края, полученных по фотоэмиссии ионов и характеризующих приповерхностный

слой толщиной до нескольких десятков нанометров, следует, что сначала происходит деформация второй координационной сферы цинка, а после двухчасовой обработки образца сульфида исчезает упорядочение в третьей координационной сфере.

Рентгеновские спектры S K β эмиссии и K-поглощения серы и УФ-фотоэлектронные спектры валентной зоны сульфида свинца после кислотной обработки образца изменяются по-разному в зависимости от состава электролита (рис. 2). В области S 3p-состояний до 4—5 эВ ниже потолка валентной зоны плотность состояний увеличивается, а в районе 5—8 эВ — уменьшается. Для образца, обработанного 1 M HClO₄, наибольшее уменьшение приходится на максимум от S 3p-несвязывающих состояний, а для PbS, обработанного раствором 1 M HCl + 0,01 M NaI + 0,001 M FeCl₃, — на пик связывающих состояний. Судя по сдвигу максимума S K α , действие хлорной кислоты уменьшает степень ионизации серы (от -0,21 до -0,1), а раствора HCl с добавками NaI и FeCl₃ — увеличивает до 0,6 заряда электрона. После обработки 1 M HCl без добавок изменения спектров были минимальны. Модификация ближней структуры спектра S K-поглощения обусловлена не только искажениями электронной структуры зоны проводимости, но и изменениями межатомных расстояний [22], хотя их трудно оценить количественно. Уширение линий рентгеноэлектронного и фотоэлектронного спектров, данные растровой электронной микроскопии указывают на возникновение вследствие неравномерного растворения неоднородностей топографического рельефа и свойств поверхности PbS масштабом около 200—800 нм в солянокислых средах и 10—50 нм в хлорной кислоте. Таким образом, даже относительно небольшие нарушения состава поверхности приводят к заметной деформации и разупорядочению структуры сульфидов.

В неравновесном металлдефицитном слое на пирротине (Fe_{1-x}S, 0 < x < 0,2) при толщине слоя до нескольких единиц и даже десятков микрон атомное отношение S/Fe достигает 2—3, что позволяет использовать многие методы исследования поверхности и тем самым получать больше информации о происходящих явлениях. Аморфный, фактически объемный неравновесный слой возникает в кислых растворах в узкой области потенциалов, 0,08—0 В (нас. хлорсеребряный электрод), где скорость растворения сульфида изменяется на два порядка. При более низких потенциалах слой быстро растворяется, а при более высоких потенциалах образующиеся на поверхности продукты окисления препятствуют дальнейшему растворению поверхностного слоя и

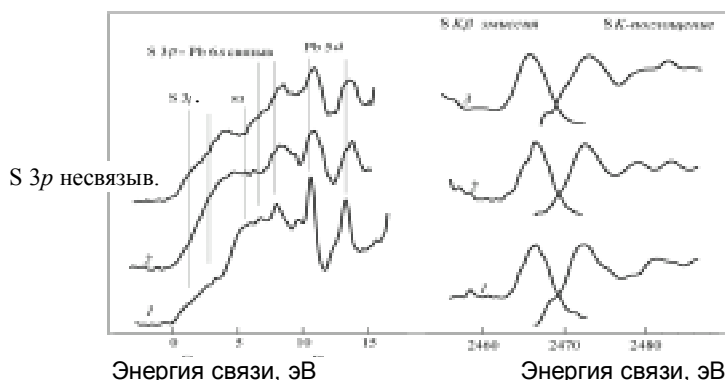


Рис. 2. УФ-фотоэлектронные и рентгеновские спектры S K β эмиссии и S K-края поглощения галенита:

1 — до травления; 2, 3 — после травления (50 °C, 30 мин) в 1 M HCl + 0,01 M NaI + 0,001 M FeCl₃ (2) и 1 M HClO₄ (3)

толщина его остается в пределах сотен нанометров. Массивный неравновесный слой образуется, кроме того, при потенциалах выше 0,6 В [19, 23].

На рис. 3 приведена упрощенная схема строения формирующегося в неокислительных условиях нестехиометрического неравновесного слоя (схема основана на данных рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, РЭС, ФЭС и мёссбауэровской спектроскопии [14, 15, 18] и квантовохимических расчетах структуры сульфидов железа [24] и полисульфидных ионов [25]). Железо(II) переходит в низкоспиновое состояние и возникают связи сера—сера; размеры полисульфидных ионов растут с увеличением продолжительности травления и при анодном смещении потенциала. В случае окисления кислород проникает в приповерхностную зону слоя, часть железа переходит вновь в высокоспиновое состояние и в Fe^{III} . В слабоокислительных условиях тонкий неравновесный слой включает, в основном, железо^{III}, связанное с кислородом, и большие полисульфидные ионы при сопоставимых концентрациях кислорода и серы.

Деформация решетки сульфидов при кислотном травлении обусловлена высокой концентрацией дефектов, образующихся на поверхности и диффундирующих в объем, прежде всего, катионных вакансий и избыточной серы. ЭПР-измерения показали отсутствие неспаренных электронов на дефектах, что характерно для поведения некристаллических полупроводниковых халькогенов и халькогенидов, специфику свойств которых связывают с явлениями локализации электронов и сильного электрон-фононного взаимодействия [26, 27]. В частности, ввиду отрицательной корреляционной энергии дефектных центров, их уровни в запрещенной зоне либо заполнены парой электронов, либо вакантны. Однократно заполненное состояние с неспаренным электроном неустойчиво, а энергия корреляции (отталкивания) двух электронов, локализованных на одном центре, более чем компенсируется модификацией химических связей [26—28]. Если отвлечься пока от химической природы активных центров, то их можно рассматривать как доноры и акцепторы D^+/D^- , превращающиеся друг в друга при зарядении. Положение энергетических уровней зависит от соотношения скоростей переноса заряда и последующего изменения атомной конфигурации центра: если скорость переноса заряда много больше (как в оптических процессах), уровни располагаются в запрещенной зоне вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны, а при сопоставимых скоростях (при термическом зарядении) энергия уровней снижается, и они смещаются к середине энергетической щели [26—28].

Аналогия с неупорядоченными структурами халькогенидов представляется ключом к пониманию строения и свойств нестехиометрического неравновесного слоя. Для химических или электрохимических реакций, протекающих с участием поверхностных центров, скорость атомной перегруппировки центра после переноса на него электронов определяет, в какой конфигурации поверхностный центр вступает в реакцию с реагентами раствора или какие электронные уровни ответственны за проводимость при заданном потенциале. Поэтому следует, по нашему мнению, соотносить скорости атомной трансформации центра с характеристическими временами реакций и эксперимента, в частности, скоростью развертки потенциала в вольтамперных и вольтфарадных измерениях. При незначительных отклонениях от стехиометрии и «жесткой» структуре приповерхностного слоя центры могут быть «заморожены» и не изменяться

с изменением потенциала. В таких условиях тип дефекта, возникающего после ухода катиона металла из решетки сульфида, зависит от состава электролита. Предполагается, что адсорбирующиеся анионы образуют поверхностные комплексы, свойства которых определяют скорость коррозии металлов [29]. Так, галогенид-ионы входят, по-видимому, во внутреннюю координационную сферу катиона, при этом значительная электронная плотность перемещается на твердую поверхность, тогда как, например, ион ClO_4^- остается во внешней сфере и его заряд на поверхность практически не переходит [29]. В случае сульфидов различных не только скорости растворения поверхностных комплексов с разными лигандами и величина возникающего избытка серы, но и скорость смещения соседних с катионом атомов серы. Имеющиеся данные позволяют предполагать, что в «жестком» поверхностном слое сульфида свинца в неокисляющих растворах соляной кислоты образуются дефекты типа D^- , а в растворах хлорной и серной кислот — донорные D^+ (рис. 4). Следует ожидать, что, как и в аморфных халькогенах [27, 28], центры с отрицательной корреляционной энергией связаны с $3p$ -подобными состояниями моносulfидной серы или крайних атомов полисульфидных кластеров, поэтому акцепторы и доноры можно также условно обозначить как S^{2-} и S [16—20, 23]. Для сфалерита и, особенно, пирротина природа аниона слабо влияет на тип образующихся поверхностных центров, поскольку дефицит металла, «эластичность» структуры и скорость атомных перемещений от-

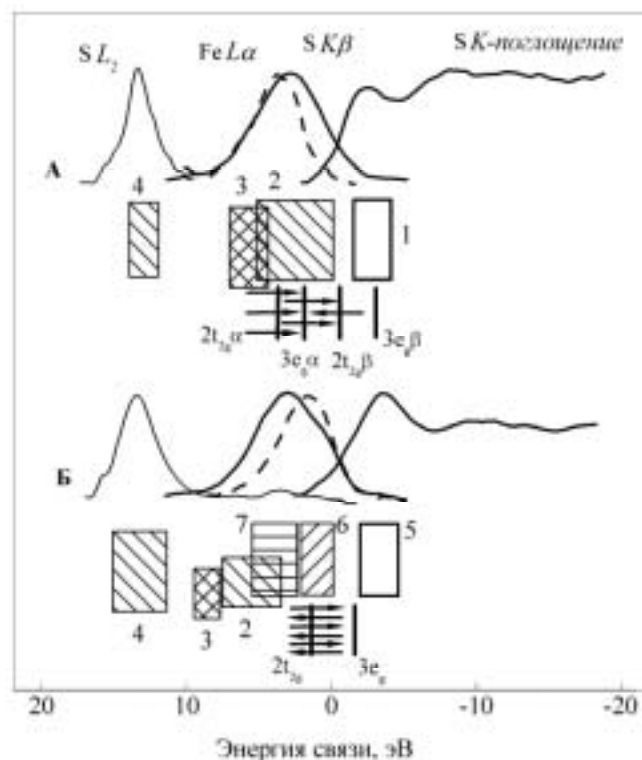


Рис. 3. Рентгеновские спектры и упрощенная электронная структура гексагонального пирротина (А) и неравновесного металлдефицитного слоя на его поверхности (Б).

Условия травления: 1 М НСl, 50 °С, 0,5 ч.

1 — Fe-S антисвязывающие состояния, 2 — несвязывающие S 3p типа, 3 — Fe-S-связывающие, 4 — несвязывающие S 2s типа, 5 — S-S-антисвязывающие, 6 — S-S-несвязывающие, 7 — S-S-связывающие

носителем велики. Если центры быстро превращаются друг в друга, их квазиравновесное соотношение определяется, прежде всего, электродным потенциалом (положением уровня Ферми); при соответствующих потенциалах уровень Ферми часто закрепляется уровнями дефектов. Взаимная трансформация центров при увеличении степени дефектности требуется, в том числе для сохранения электронейтральности и приводит к аморфизации структуры. Таким образом, субмикронная неоднородность поверхности закономерно связана с неравномерным пространственным распределением дефектов, создаваемых травлением, и с механизмом растворения.

Различия свойств приповерхностной области сульфидов проявляются в спектрах электрохимического импеданса. Эквивалентная схема замещения обычно содержит диффузионный элемент Варбурга, не связанный с диффузией в электролите [30, 31], и элемент постоянной фазы с отношением действительной и мнимой составляющих (тангенсом угла сдвига фаз) примерно от 0,6 до 0,85 при частотах 20 Гц—10 кГц. Замечено, что тангенс сдвига фаз снижается до ~0,6, если образуется «мягкий» нестехиометрический поверхностный слой, например, на пирротине в области потенциалов -0,1—0 В или на галените в хлорной кислоте. Сдвиг фаз растет в средах с высоким pH, где нарушения состава поверхности невелики. Элемент с тангенсом угла сдвига фаз 0,7—0,85 был нами ранее [30] отнесен к прыжковому переносу заряда с участием одноэлектронных локализованных состояний. С учетом новых результатов можно сделать вывод, что такой механизм релаксации наблюдается только в слабо разупорядоченных, достаточно «жестких» слоях. В случае «мягкой» атомной структуры нестехиометрического слоя уменьшение сдвига фаз связано, видимо, с сильным электрон-фононным взаимодействием. Физическая картина явления не вполне ясна; возможно, проводимость и релаксация заряда электрода реализуются по механизму двухэлектронных прыжков [26, 32]. Импеданс Варбурга нужно, по-видимому, отнести на счет диффузии носителей заряда во внутренних потен-

циальных барьерах между пространственными областями с разным распределением дефектов (рис. 4).

Природа дефектов определяет многие характеристики процесса растворения сульфидов и других реакций на поверхности. По-видимому, только отрицательно заряженные атомы сверхстехиометрической моносουλфидной серы S^{2-} реагируют с ионами водорода в кислотной среде с выделением сероводорода [11, 12, 19, 20, 23, 33], и общая скорость растворения сульфидов определяется поверхностной концентрацией этих центров. Зависимости скорости неокислительного растворения сульфидов от электродного потенциала (рис. 5) имеют максимумы, если структура поверхностного слоя достаточно «мягкая» (сфалерит, пирротин, галенит в хлорной кислоте). В этих случаях положительно заряженные донорные центры перезаряжаются, давая уровни в середине запрещенной зоны, и максимумы скорости расположены вблизи соответствующих электродных потенциалов. При потенциалах более высоких, чем потенциал максимума, концентрация S^{2-} определяется квазиравновесием превращения D^+/D^- или S/S^{2-} и растет при понижении потенциала. При потенциалах ниже максимума основная доля поверхностных центров находится в форме S^{2-} , их концентрация лимитируется скоростью перехода в раствор ионов металла, которая уменьшается при катодном смещении потенциала. В галогенидсодержащих средах растворение PbS ускоряется при увеличении потенциала (см. рис. 5), так как центры образуются сразу в активной форме во всем диапазоне от -0,4 до 0,2 В. Напротив, в растворах азотной кислоты или при введении небольших добавок лигандов, например 0,001 M HBr в хлорнокислые растворы, из-за уменьшения дефицита металла [5] релаксация решетки сульфидов и превращения неактивных донорных центров существенно заторможены. В результате растворение лимитируется скоростью атомной перегруппировки, а не равновесием превращения S/S^{2-} , и слабо ускоряется с понижением электродного потенциала, или с приближением уровня Ферми к соответствующему уровню вблизи дна зоны проводимости (см. рис. 4).

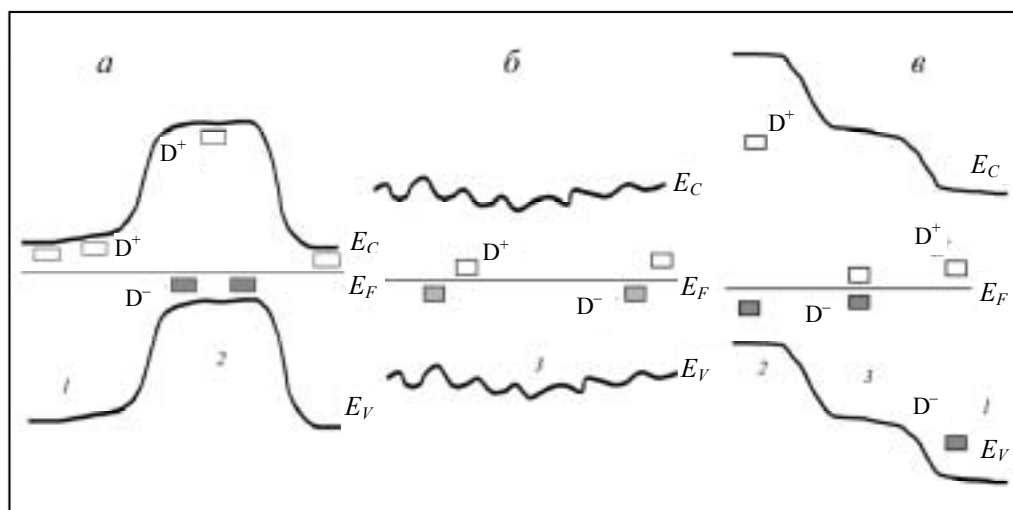


Рис. 4. Схема уровней дефектов с отрицательной корреляционной энергией в пространственных областях неупорядоченного поверхностного слоя сульфидов с доминирующими донорными (1), акцепторными центрами (2) и с сопоставимыми их концентрациями в «мягкой» решетке (3) при потенциалах неокислительного растворения:

а — PbS в солянокислых средах, б — PbS в хлорнокислом растворе, в — сфалерит.

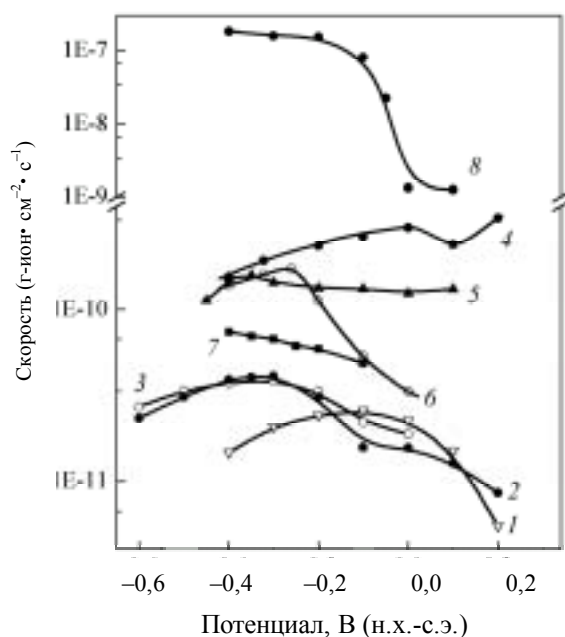


Рис. 5. Зависимость скорости растворения вращающихся дисковых электродов от потенциала:

1—3 — сульфид цинк, 4—7 — сульфид свинца, 8 — сульфид железа (гексагональный пирротин) в 1 М серной (1), соляной (2,4,8), хлорной (3,6), азотной (5) кислотах, в растворе 1 М HClO₄ + 0,001 М HBr (7); 50 °С, 1900 об/мин

Из серно- и хлорнокислых растворов, содержащих 10⁻⁶–10⁻² М ионов Cu²⁺, медь адсорбируется на сульфиде свинца в виде Cu⁺ (данные РЭС) и восстанавливается до металла вблизи –0,05 В; кривые окисления PbS при последующей анодной развертке потенциала почти не изменяются. Металлическая медь легко образуется на PbS, предварительно окисленном при потенциалах «пассивации» анодного растворения (например, выше 0,8 В в 1 М H₂SO₄ + 0,001 М CuSO₄). На активно растворяющемся сульфиде плохо сцепленный с поверхностью, часто порошкообразный осадок Cu⁰ образуется при более высоких концентрациях ионов меди и низких катодных потенциалах; то же наблюдается в растворах HCl. Из солянокислых сред медь адсорбируется в виде Cu²⁺, что полностью изменяет кривые анодного окисления PbS. Эти результаты хорошо согласуются с изложенной выше моделью: в среде HCl в поверхностном слое галенита доминируют акцепторные центры D⁻, и поверхность может быть охарактеризована как «окисленная» (р-типа), а в серной и хлорной кислотах преобладают донорные центры, и «восстановленная» (n-типа) поверхность сульфида свинца промотирует восстановление ионов меди.

Особенностью электрохимического окисления PbS является сильная зависимость анодных кривых от анионного состава раствора, в том числе от небольших добавок посторонних лигандов (10⁻⁵–10⁻² М) [20, 34]. С ростом потенциала происходит несколько циклов образования и разрушения поверхностного слоя по данным РЭМ и РЭС. Образование металлдефицитного слоя в общем случае не ведет к замедлению окисления, которое не связано также с пассивацией поверхности серой, сульфатом или другими солями свинца. Поверхность, окисленная в ходе анодной развертки до «пассивного» состояния, способствует восстановлению не только ионов меди, но и свинца, тогда как на активной поверхности катодное осаждение металлов затруднено. Эти и

другие факты позволяют заключить, что «пассивация» имеет место, когда в приповерхностном слое существенно возрастает концентрация донорных центров.

После обработки пирротина в неокислительных условиях катодный пик вблизи –0,2 В может возрастать в 10 и более раз (рис. 6). Как доказывают данные рентгеноэлектронного анализа поверхности, РЭМ и электрохимии, пик отвечает восстановительному расщеплению полисульфидных поверхностных кластеров с образованием моносουλфидной серы, необратимо удалению при взаимодействии S²⁻ с протонами и быстрому растворению слоя в целом [19]. Отметим, что подобный максимум на сульфидах часто ошибочно относят на счет восстановления элементарной серы. В анодных реакциях сначала моносулфидная сера окисляется с образованием связей S—S, далее происходит удаление пар электронов с несвязывающих орбиталей S 3р-типа части концевых атомов в полисульфидных цепочках и сшивание за счет этого цепочек в более крупные. В определенный момент концы цепочек оказываются на большом расстоянии друг от друга и после окисления, по-видимому, вступают в другие реакции, в частности, взаимодействуют с кислородом, образуя связи S—O, окисляют железо до трехвалентного состояния или же остаются в виде положительно заряженных центров. Несмотря на толщину в несколько микрометров, поверхностный слой не препятствует окислению пирротина, вероятно, благодаря очень высокой ионной и электронной проводимости. В то же время, даже тонкий оксидный слой на пирротине или на массивном нестехиометрическом слое может вызывать пассивацию этого соединения. Пассивная поверхность содержит окисленное железо(III) как доминирующую форму, вероятно, образующуюся в сравнительно жесткой решетке при участии положительно заряженных центров серы. В области активного растворения, в том числе при очень высоких потенциалах, доля окисленной формы железа в нестехиометрическом слое мала.

Заключение

Сформулируем основные выводы работы. Реальная поверхность сульфидов металлов, как правило, обедне-

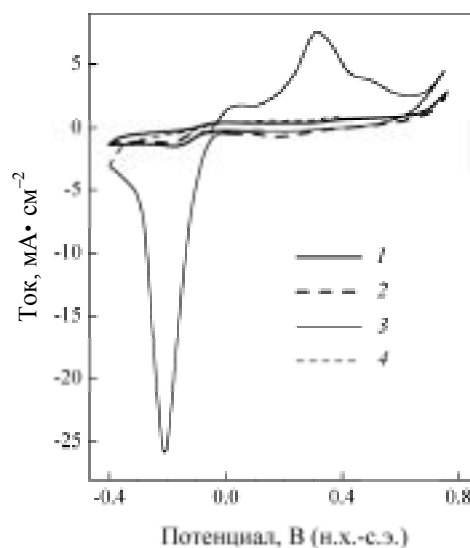


Рис. 6. Вольтамперные кривые пирротина:

1 и 2 — исходный пирротин (в 1 М HCl, 20 °С); 3 и 4 — после 60 мин предварительного травления в том же растворе; 1, 3 — первый цикл, 2, 4 — второй цикл. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с

на металлом, при этом искажения структуры сульфидов вплоть до аморфизации могут захватывать объем твердого тела на значительную, до нескольких микрометров глубину. Особенно велики размеры нестехиометрического слоя и нарушения химического состава в случае сульфида железа (пирротина). Для описания строения и свойств такого слоя предложено использовать модифицированные подходы теории структуры неупорядоченных халькогенидов, в частности, представления о дефектах как центрах с отрицательной корреляционной энергией. Если скорость релаксации атомной структуры после переноса заряда выше, чем скорость реакции (или варьирования параметров эксперимента), соответствующие центры дают уровни (вероятно, типа S_{3r} несвязывающих состояний) в середине запрещенной зоны, в противном случае донорные или акцепторные уровни дефектов проявляются вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Скорость неокислительного растворения определяется концентрацией активной моносльфидной серы и зависит от квазиравновесия образования этих центров (в «мягкой» структуре) или скорости их образования (в «жестком» поверхностном слое). Замедление как неокислительного растворения, так и окисления сульфидов («пассивация») происходит, когда преобладающими в нестехиометрическом слое становятся донорные состояния, что, вероятно, приводит к росту разупорядочения поверхностного слоя, к локализации состояний в валентной зоне и (или) зоне проводимости и к падению проводимости.

Результаты работы предлагают новый уровень понимания механизма реакций с участием поверхности сульфидов металлов и родственных соединений. Остается пока до конца неясной природа активных поверхностных центров, модификация электрофизических свойств приповерхностных слоев и др., что требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-32815 и № 98-03-32562).

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш. Докл. АН СССР, 1958, т. 118, с. 546; 1960, т. 135, с. 599.
2. Buckley A.N., Woods R. Appl. Surf. Sci., 1984, v. 17, p. 401.
3. Buckley A. N., Woods R. Austral. J. Chem., 1984, v. 37, p. 2403.
4. Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods R. In: Electrochemistry in Mineral and Metal Processing. Eds P.E. Richardson, S. Srinivasan, R. Woods. The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984, p. 259.
5. Михлин Ю.Л., Пашис А.В., Пашков Г.Л. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки, 1986, вып. 3, с. 123.
6. Buckley A.N., Wouterlood H.J., Woods R. Hydrometallurgy, 1989, v. 22, p. 39.
7. Jones C.F., LeCount S., Smart R.St.C., White T.J. Appl. Surf. Sci., 1992, v. 55, p. 65.
8. Pratt A.R., Muir I.J., Nesbitt H.W. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, p. 827; *ibid.*, p. 5147; Mycroft J.R., Nesbitt H.W., Pratt A.R. *Ibid.*, 1995, v. 59, p. 721.
9. Hackl R.P., Dreisinger D.B., Peters E., King J.A. Hydrometallurgy, 1995, v. 39, p. 25.
10. Smart R.St.C., Jasieniak M., Prince K.E., Skinner W.M. Min. Eng., 2000, v. 13, p. 857.
11. Nicol M.J., Scott P.D. J. South Afr. Inst. Min. Metal., 1979, v. 79, p. 298.
12. Thomas J.E., Jones C.F., Skinner W.M., Smart R.St.C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, v. 62, p. 1555.
13. Parker A.J., Paul R.L., Power G.P. J. Electroanal. Chem., 1981, v. 118, p. 305.
14. Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Варнек В.А., Асанов И.П. Ж. неорг. химии, 1995, т. 40, с. 1247.
15. Mikhlin Yu.L., Tomashevich Ye.V., Pashkov G.L., Okotrub A.V., Asanov I.P., Mazalov L.N. Appl. Surf. Sci., 1998, v. 125, p. 73.
16. Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Окотруб А.В. и др. Поверхность. Рентген, нейтрон, синхротр. исслед., 1998, №12, с. 21.
17. Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Асанов И.П., Окотруб А.В. Там же, 1998, № 12, с. 77.
18. Mikhlin Yu., Varnek V., Asanov I. e.a. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, v. 2, p. 4393.
19. Mikhlin Yu. *Ibid.*, 2000, v. 2, p. 5672.
20. Mikhlin Yu., Tomashevich Ye., Asanov I., Okotrub A. См. ссылку 4, 2000, p. 282.
21. Нарбутт К.И. Изв. АН СССР. Сер. физич., 1974, т. 38, с. 548.
22. Bianconi A., Fritsch E., Calas G., Petiau J. Phys. Rev. B, 1985, v. 32, p. 4292; Kasrai M., Fleet M.E., Sham T.K., Bancroft G.M., Tan K.H., Brown J.R. Solid State Commun., 1988, v. 68, p. 507.
23. Mikhlin Yu., Kukulinskiy A., Tomashevich Ye. e.a. См. ссылку 4, 2000, p. 237.
24. Tossell J.A. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5712.
25. Cotton F.A., Harmon J.B., Hedges R.M. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 96, p. 1417.
26. Момм Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
27. Электронные явления в стеклообразных халькогенидных полупроводниках. Ред. К.Д. Цэндин. СПб.: Наука, 1996.
28. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 1504; Kastner M., Fritzsche H. Phil. Mag., 1978, v. 37, p. 199.
29. Лазоренко-Маневич Р.Н., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Электрохимия, 1995, т. 31, с. 244.
30. Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В. Там же, 1990, т. 26, с. 607; 1992, т. 28, с. 1182, 1310.
31. Pauporte Th., Schuhmann D. J. Electroanal. Chem., 1995, v. 385, p. 9; 1996, v. 404, p. 123.
32. Elliott S.R. Phil. Mag. B, 1977, v. 36, p. 1291; 1978, v. 37, p. 135, 553.
33. Михлин Ю.Л., Пашков Г.Л. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки, 1988, вып. 2, с. 26.
34. Михлин Ю.Л., Галкин П.С., Коптева Н.А. Там же, 1988, вып. 1, с. 11.