

«СЛОИСТАЯ» СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

Михлин Ю.Л., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Наслузов В.А., Шор А.М.,
Иванеева А.Д., Воробьев С.А.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КИЦ СО РАН,
660036, Красноярск, Академгородок, 50/24
e-mail: yumikh@icct.ru*

Сульфиды металлов представляют интерес как полупроводниковые, оптические, термоэлектрические материалы, в т.ч. наноразмерные и двумерные, топологические диэлектрики и т.п., а также являются основным минеральным источником цветных и благородных металлов. Физические и химические свойства сульфидов, включая «пассивацию» при выщелачивании в гидрометаллургии, во многом определяются нарушениями состава реальной поверхности, окисленной и обедненной металлом при контакте с атмосферой и водными растворами. С помощью комплекса методов с разрешением по глубине (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в т.ч. высоких энергий (НАХРЭС) и крио-РФЭС, рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS), оптической спектроскопии поглощения и др.) и DFT+U расчетов нами изучены состав и строение поверхности природных сульфидов меди, железа, цинка, свинца, и синтетических наночастиц Cu_{1-x}S. Впервые показано, что приповерхностная область сульфидной фазы в результате химических реакций «расслаивается» на внешний «полисульфидный» слой, «дисульфидный» слой с большим дефицитом металла, толщина которого варьируется от единиц до сотен нм для разных систем, и расположенную ниже сильно дефектную область с относительно небольшими нарушениями состава. Моделирование DFT+U показало, что поверхность, например, халькопирита CuFeS₂ существенно стабилизируется при образовании полисульфидных анионов, что резко замедляет образование элементной серы, запускает формирование приповерхностного металлдефицитного слоя, и вызывает «пассивацию» растворения и окисления. Это подтверждается РФЭС анализом быстро замороженных образцов минералов на разных стадиях выщелачивания, позволяющим сохранить серу и полисульфиды, склонные к улетучиванию в вакууме при комнатной температуре. Спектроскопические и расчетные данные указывают, что электронные состояния полисульфидных структур могут быть делокализованы и ответственны за максимум поглощения в ближней ИК-области на наночастицах сульфидов меди, который обычно считают поверхностным локализованным плазмонным резонансом, и другие свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 18-17-00135 и РФФИ, проект 18-03-00526 (DFT расчеты).