

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Кафедра физической химии

На правах рукописи

С П Р И Ц И С Андрис Алфредович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АНОДНО ФОРМИРОВАННЫХ ПЛЕНОК γ MnO_2

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель :
кандидат химических наук,
доцент

СЛАЙДИНЬ Гунар Янович

РИГА - 1982

А. Спуринс

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
I.1. Основные факторы, определяющие электрохимические свойства MnO_2	8
I.2. Процесс анодного осаждения MnO_2	18
I.3. Процесс катодного восстановления диоксида марганца ...	27
I.4. Кинетика электродных реакций в окислительно-восстановительной системе $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	38
I.5. Эллипсометрический метод исследования поверхностей и границ раздела сред	41
I.5.1. Развитие и теоретические основы эллипсометрии	41
I.5.2. Эллипсометрические исследования оксидных электродов	48
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1. Методика работы	52
2.1.1. Методика поляризации электродов	53
2.1.2. Исследования методом вращающегося дискового электрода	54
2.1.3. Методика комплексных электрохимических и эллипсометрических измерений	56
2.1.4. Методика определения pH в приэлектродном слое	62
2.1.5. Методика исследования природы окраски тонких слоев диоксида марганца	63
2.2. Экспериментальные результаты и их обсуждение	65
2.2.1. Кинетика и механизм процессов анодного синтеза и электровосстановления плёнок γMnO_2	65
2.2.1.1. Хроновольтамперометрические исследования	

анодного осаждения плёнок γMnO_2 и их последующего электровосстановления	65
2.2.1.2. Применение хроноамперометрии для изучения кинетики анодного осаждения плёнок γMnO_2	74
2.2.1.3. Эллипсометрические исследования анодного осаждения γMnO_2	88
2.2.1.3.1. Качественные данные эллипсометрии	88
2.2.1.3.2. Оценка оптических параметров и толщины анодно формируемых плёнок γMnO_2	92
2.2.1.4. Стехиометрический состав и выход по току анодно осажденного диоксида марганца	103
2.2.1.5. Скорость анодного процесса на плёночных γMnO_2 электродах в редокс-системе ферро-феррицианиды калия	106
2.2.1.6. Хроноамперометрические и хронопотенциомет- рические исследования электровосстановления плёнок γMnO_2	111
2.2.1.7. Эллипсометрические исследования катодного восстановления диоксида марганца	126
2.2.1.8. Оценка механизма катодного восстановления плёнок γMnO_2	132
2.2.2. Применение анодно формируемых окрашенных плёнок γMnO_2 в хемотронике	136
2.2.2.1. Природа окраски плёнок γMnO_2	136
2.2.2.2. Применение анодного осаждения и катодного восстановления плёнок γMnO_2 в цветowych индикаторах электрических сигналов	140
ВЫВОДЫ	145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	147

В В Е Д Е Н И Е

С каждым годом возрастает потребность народного хозяйства в энергетических ресурсах, в том числе в автономных малогабаритных и в то же время высокоэффективных источниках электрической энергии, среди которых одно из наиболее важных мест занимают химические источники тока (ХИТ).

Наиболее широко в ХИТ используются марганцевоцинковые элементы, прототип которых был предложен Лекланше в 1867 г. /1/, а активный материал этой системы - MnO_2 , является самым распространенным катодным материалом в ХИТ. В последнее время быстро возрастает применение анодно синтезированного γ - MnO_2 для изготовления ХИТ, т.к. его использование в качестве катодного материала способствует созданию источников тока с наилучшими характеристиками /2/. Поэтому неудивительно, что в настоящее время явно выражена тенденция увеличения производства данного вида MnO_2 , впервые анодно синтезированного более 60 лет тому назад /3/. Наряду с этим электроды с активным слоем из MnO_2 применяются в цветной металлургии (/4/, с.228-232).

Долголетнее практическое использование процессов анодного синтеза MnO_2 и его катодного восстановления стимулировало появление большого количества работ по этим темам, причем как правило - прикладного характера, однако до сих пор нет четкого представления о механизме и кинетике этих процессов. Причина этого кроется в сложности электрохимических свойств диоксида марганца и обусловлена отличающимися физико-химическими параметрами, определяющими эти свойства, для целого ряда существующих модификаций MnO_2 и для различных продуктов его восстановления. Подавляющее большинство исследований проведены на прессованном или порошке-

образных образцах MnO_2 и не могут дать истинную картину механизма и кинетики процесса из-за значительных осложнений, которые вносят пористость таких образцов. Для исключения этих осложнений и более точного определения механизма и кинетики анодных и катодных процессов на MnO_2 электродах, в последнее время начаты исследования плёночных MnO_2 электродов, представляющих удобную модель для решения поставленных задач.

Выяснение сложных процессов анодного синтеза и катодного восстановления MnO_2 даёт возможность управлять процессами как для получения оксида с заданными свойствами, так для более полного восстановления MnO_2 , т.е. добиться максимального использования катодного материала, что имеет первостепенное значение во всех указанных областях применения диоксида марганца. Одновременное электрохимическое изучение скорости реакции и эллипсометрическое исследование поверхности могут дать качественно новую информацию о процессах на MnO_2 электроде.

Данная работа посвящена изучению механизма и кинетики процессов анодного осаждения и последующего катодного восстановления тонких плёнок γMnO_2 на платине в кислых растворах, исследованию оптических свойств диоксида непосредственно в ходе электродных реакций (*in situ*), выявлению природы окраски тонких плёнок γMnO_2 , а также выяснению возможности применения этих плёнок для разработки нового хемотронного устройства - визуального многоуровневого индикатора электрических сигналов. Для этих целей был применен комплекс методов: электрохимические (потенциостатический, гальваностатический, потенциодинамический) с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ), эллипсометрический (в ходе электродных процессов), метод измерения pH приэлектродного слоя, химический анализ стехиометрического состава оксида. Природу окраски тонких плёнок γMnO_2 изучали путём исследования

отражательной способности и светопоглощения оксида.

В работе впервые проведено систематическое исследование механизма и кинетики процессов анодного осаждения и последующего катодного восстановления тонких плёнок γMnO_2 на платине в кислых средах. Впервые прямым методом – эллипсометрией непосредственно в ходе электродных реакций (*in situ*) определены оптические константы γMnO_2 , показано влияние пористости, стехиометрии диоксида и шероховатости поверхности на эти константы, установлено изменение оптических свойств оксида при протекании катодного процесса. Определена средняя пористость ($67 \pm 1\%$) и плотность ($1,65 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$) анодно формируемых плёнок γMnO_2 . Показано, что скорость анодного осаждения плёнок γMnO_2 с толщиной, превышающей $\sim 4000 \text{ \AA}$, лимитируется скоростью диффузии протонов в оксиде, а при меньших толщинах анодный процесс протекает под смешанным контролем.

Установлено, что процесс катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых растворах протекает двухстадийно. После первой стадии – твердофазного восстановления γMnO_2 до MnOOH , параллельно со второй – дальнейшим восстановлением MnOOH до ионов Mn^{2+} , часть MnOOH диспропорционирует на MnO_2 и ионы Mn^{2+} . Показано, что кинетика и глубина катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых средах значительно зависят от pH электролита и величины перенапряжения. В растворах с небольшим содержанием кислоты (pH = 2 ÷ 3) в области высоких перенапряжений скорость восстановления γMnO_2 контролируется диффузией ионов водорода из раствора к поверхности электрода. Понижение катодного перенапряжения и pH электролита приводит к постепенному переходу от диффузионного к смешанному и кинетическому контролю скорости процесса восстановления плёнок γMnO_2 . Глубина катодного процесса возрастает при переходе от кинетического к диффузи-

онному контролю реакции.

Выявлено влияние полупроводниковых свойств, изменяющихся с потенциалом осаждения, на кинетику анодного и катодного процессов.

Впервые изучена природа окраски анодно формированных плёнок γMnO_2 . Установлено, что окраска плёнок толщиной меньше $\sim 3000 \text{ \AA}$ обусловлена смешанным процессом интерференции и поглощения света, а для более толстых плёнок окраску полностью определяет поглощение света в оксиде.

В работе выявлена новая область применения γMnO_2 - в хематронике, для многоуровневой визуальной индикации электрических сигналов по изменению цвета инертного индикаторного электрода в ходе анодного осаждения и катодного восстановления на нём окрашенных плёнок γMnO_2 из кислых растворов солей двухвалентного марганца.

І. Л И Т Е Р А Т У Р Н Ы Й О Б З О Р

І.І. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА MnO_2

Особенностью электрохимии диоксида марганца является существование широкого спектра природных и искусственных модификаций MnO_2 , обладающих как сходными, так и отличающимися физико-химическими параметрами и с ними взаимосвязанными электрохимическими свойствами.

В обзорной статье Козавы /2/, наиболее полно отражающей современное состояние в области электрохимии MnO_2 , показано, что электрохимические свойства оксида зависят от целого ряда параметров: кристаллической структуры, химического состава, наличия примесей (другие элементы и вода) и дефектов в структуре MnO_2 , величины и состояния поверхности оксида и его электропроводности, обусловленной полупроводниковыми свойствами MnO_2 .

Данные структурного анализа позволили выделить в зависимости от кристаллической структуры и наличия примесей следующие основные структурные формы MnO_2 : αMnO_2 , βMnO_2 , δMnO_2 , рамсделлит и γMnO_2 /5/.

αMnO_2 - оксид с тетрагональной кристаллической решеткой, имеющей параметры: $a \approx b \approx 9,8 \text{ \AA}$, $c = 2,85 \text{ \AA}$. В структуру оксида могут входить ионы K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ или Pb^{2+} , образуя соединения соответствующие формуле $A_x Mn_8 O_{16}$, где $x < 2$ /6/. αMnO_2 получают из δ и γMnO_2 , прокаливая их с KNO_3 длительное время, а также термически разлагая $KMnO_4$ /5/.

βMnO_2 - оксид с тетрагональной кристаллической решеткой (тип рутила) с параметрами $a = 4,38 \text{ \AA}$, $c = 2,84 \text{ \AA}$ и элементарной ячейкой $Mn_2 O_4$. βMnO_2 получают прокаливанием δ или γMnO_2 или термическим разложением $Mn(NO_3)_2$ /5/.

δMnO_2 - оксид, точные параметры кристаллической решетки которого не установлены. По данным электронной микроскопии δMnO_2 состоит из нерегулярных пластин малого размера /5/. Некоторые авторы /7/ считают, что δMnO_2 имеет слоистую структуру с гексагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = 2,25 \div 2,45 \text{ \AA}$ и $c = 6,9 \div 7,0 \text{ \AA}$. δMnO_2 получают химическим восстановлением соединений семивалентного марганца /5/.

Рамсделлит - MnO_2 с орторомбической кристаллической решеткой и параметрами $a = 4,5 \text{ \AA}$, $b = 9,2 \text{ \AA}$, $c = 2,53 \text{ \AA}$; причем, как правило - образцы имеют низкую степень кристаллизации. Рамсделлит получают, окисляя минерал грутит ($\alpha\text{-MnOOH}$) или окисляя соли Mn(II) хлором при повышенной температуре /5/.

γMnO_2 - промежуточная структурная форма между βMnO_2 и рамсделлитом с орторомбической кристаллической решеткой имеющей параметры $a = 4,4 \text{ \AA}$, $b = 9,3 \text{ \AA}$, $c = 2,83 \text{ \AA}$ /5/; γMnO_2 получают электрохимическим окислением кислых и нейтральных растворов солей Mn(II) /1,2,5,8,9/ или восстановлением KMnO_4 /1,5/.

Исследована структура MnO_2 , полученного путем анодного окисления ионов Mn^{2+} на графите и платинированном титане из кислых растворов при температуре $90 - 95^\circ\text{C}$ /8/. На основе данных, полученных при использовании сканирующего электронного микроскопа и рентгеновской дифракции, установлено, что из сернокислых растворов MnSO_4 осаждается поликристаллический осадок γMnO_2 со случайной ориентацией кристаллической решетки в поликристаллах, в то время, как из растворов хлоридов, нитратов и перхлоратов

Mn(II) с одноименными кислотами получают осадки с волокнистой структурой. Все волокнистые структуры являются γ - модификацией, а оси волокон ориентированы параллельно направлению их роста.

γMnO_2 частично гидратирован и имеет низкую степень кристаллизации /5/. Флейшман и соавторы /9/ обнаружили, что γMnO_2

становится более кристаллическим с уменьшением кислотности среды при осаждении из сернокислых растворов сульфатов $Mn(II)$.

При выдерживании γMnO_2 в растворах электролитов происходит изменение его кристаллической структуры. Авторы /9/ наблюдали рекристаллизацию оксида при выдержке γMnO_2 в сернокислом электролите осаждения, а в работе /2/ установлено, что структура частично восстановленного γMnO_2 при выдержке в $9N KOH$ не стабильна и со временем постепенно меняется.

Кроме рассмотренных основных структурных форм MnO_2 в литературе имеются сведения о нескольких менее известных искусственных и природных модификациях с некоторыми различиями в рентгенограммах.

MnO_2 характеризуется высоко развитой поверхностью, состояние которой оказывает существенное влияние на электрохимические свойства оксида. В работе /10/ подчеркнута роль пористости MnO_2 и концентрационных эффектов в порах на свойства MnO_2 электрода. Во многих исследованиях, несмотря на некоторые количественные различия в физических постоянных, показано, что электролитически полученный γMnO_2 является высоко пористым веществом с большой удельной поверхностью /2, 11-13/. По данным Козавы /2/ удельная поверхность γMnO_2 возрастает при увеличении плотности тока анодного осаждения γMnO_2 и при снижении температуры, что объяснено увеличением скорости образования центров кристаллизации при больших токах и низких температурах. Увеличение плотности тока осаждения вызывает также снижение плотности осажденного оксида и возрастание количества физически адсорбированной воды /2/. Согласно /2/ электролитически полученный γMnO_2 имеет следующие физические постоянные: удельная поверхность 40-50 m^2/g (определено методом БЭТ), средний диаметр пор 40-60 Å , объем пор с диаметром меньшим 150 Å от 0,032 до 0,050 cm^3/g .

количество физически адсорбированной воды 1,5-2,6%, истинная плотность 4,0-4,3 г/см³, видимая плотность 2,2-2,3 г/см³. По данным Преислера /II/ электролитический γ MnO₂, полученный в промышленных условиях, имеет плотность 4,5 г/см³, а плотность тонких слоев γ MnO₂ ~ 3,0 г/см³. В работе /I2/, при изучении свойств анодно синтезированного γ MnO₂ определено - удельная поверхность 30,7-33,2 м²/г (по измерениям адсорбции и десорбции азота), средний диаметр пор 21 Å, количество физически адсорбированной воды 2,47%. Дакри и др. /I3/ методом БЭТ исследовали γ MnO₂, осажденный из кислого раствора MnSO₄ при 90°C и $i = 1$ А/дм². Найденная удельная поверхность 61,3 м²/г, а объем пор составил не более 1,8% объема материала. Средний радиус пор 20 Å, причем 86% объема пор приходится на поры радиусом 16 - 30 Å. По данным Восбурга /I/ удельная поверхность γ MnO₂ составляет 20-60 м²/г. Задикашвили и соавторы /I4/, используя импедансный метод исследования, установили, что поверхность γ MnO₂ в контакте с раствором азотнокислого марганца не меняется в интервале температур от 20 до 40°C, в то время как при повышенных температурах (70-90°C) площадь увеличивается в 1,5-2 раза.

Оксиды марганца, особенно свежеприготовленные, адсорбируют самые различные катионы из раствора, освобождая при этом ионы H⁺. Согласно Восбургу /I/ данное явление следует рассматривать как обменную адсорбцию, а MnO₂, в большинстве случаев гидратированного - как слабую кислоту.

Адсорбционные свойства γ MnO₂ тесно связаны с его ионообменными свойствами, которые зависят от pH и подчиняются закону действующих масс /I5/. По данным Дрочмана /I6/ уменьшение значения χ в γ MnO₂ заметно снижает ионообменные свойства этого оксида по отношению к ионам Zn²⁺.

Канунго и Сант /5/ считают, что адсорбция катионов из рас-

творов на γ и β MnO_2 приблизительно идентична, в то время как Мюллер и соавторы /17/ утверждают, что γ MnO_2 имеет большую степень обмена по сравнению с β MnO_2 . Они установили, что обмен ионов K^+ происходит по всей частице γ MnO_2 и не ограничивается ее внешней поверхностью /17/. В работе /18/ было выявлено, что в среднем в обмене участвует одна функциональная группа OH^- на две молекулы MnO_2 . Это позволило в соответствии с ионнообменными свойствами MnO_2 предложить формулу $(MnO_x)_2 OH^-$, где $x = 1,70 \div 1,75$ /19/.

Ионнообменные свойства MnO_2 обуславливают тот факт, что каждая структурная форма диоксида имеет свою характерную изокислотную точку - значение pH электролита, которое остается неизменным при соприкосновении электролита с MnO_2 /1/. При перемешивании MnO_2 с электролитом, имеющим более высокое или более низкое значение pH, чем изокислотная точка, pH электролита смещается в направлении приближения к данной точке. По данным /6/ изокислотная точка γ MnO_2 находится в области pH 5 - 6, а согласно /12/ при pH 7,35.

В результате исследования адсорбции катионов Na^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} и анионов SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ на γ MnO_2 методом радиоактивных индикаторов /20/ установлено, что низкая скорость процессов адсорбции, десорбции и обмена ионов, большие степени заполнения ими поверхности γ MnO_2 электрода, взаимное влияние катионов и анионов, а также зависимость адсорбции от pH свидетельствуют о хемосорбционной природе адсорбции изученных ионов.

На поверхности MnO_2 адсорбируются ионы Mn^{2+} из растворов, содержащих эти ионы /1,15,21,22/. Между радиоактивными ионами Mn^{2+} и неактивной MnO_2 существует обмен, изменяющийся в широких пределах от очень малого (поверхностного) до полного (за-трагивающего весь объем MnO_2) обмена. Степень обмена зависит

от природы MnO_2 и условий опыта. Для веществ с компактной кристаллической решеткой (α и βMnO_2) обмен радиоактивного Mn^{2+} осуществляется только на поверхности оксида и диффузия вглубь решетки не происходит /1/.

Наличие ионов Cu^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- и металлической меди в растворах солей $Mn(II)$, а также перемешивание раствора барботажем воздуха или азота и изменение pH практически не влияют на ход изотерм адсорбции ионов Mn^{2+} /21/.

Адсорбция ионов Mn^{2+} на поверхности γMnO_2 наблюдается также при восстановлении этого оксида /22/.

Важным показателем, определяющим электрохимические свойства MnO_2 , является его электропроводность, обуславливаемая полупроводниковыми свойствами этого оксида. С полупроводниковой природой MnO_2 связан ряд явлений, наблюдаемых на этом электроде. К ним относятся - влияние концентрации носителей заряда в оксиде на механизм электрохимической реакции, падение напряжения в объеме оксида, сложный механизм переноса заряда в оксиде, возникновение омических сопротивлений в контакте с токоподводом.

В сообщении Москалевица и Калиновского /23/ рассмотрены природа носителей тока, зависимость электропроводности от условий получения βMnO_2 путем термического разложения $Mn(NO_3)_2$ и чистоты исходных веществ, изменение электропроводности в процессе поляризации. По отрицательному знаку термо э.д.с. установлен электронный тип проводимости MnO_2 . Наличие свободных электронов в MnO_2 объясняется в соответствии с зонной теорией строения оксида. Вследствие небольшой ширины запрещенной зоны, равной 0,28 эВ /24/, происходит разрыв парновалентных связей и электроны из валентной зоны попадают в зону проводимости. Электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне обеспечивают собственную электропроводность MnO_2 .

Большая концентрация электронов нежели дырок вызвана отклонением состава оксида от стехиометрии - поскольку формула MnO_2 более конкретно может быть записана как MnO_x , где $x = 1,0-2,0$. Сохранение электронейтральности в решетке MnO_2 обеспечивается различными валентными состояниями ионов марганца (Mn^{3+} , Mn^{4+}). Обмен электронами между ионами различной валентности не требует большой энергии, передача заряда происходит почти беспрепятственно, чем собственно и обуславливается электропроводность MnO_2 . Кроме того, высказано также предположение, что в решетке MnO_2 содержится избыточное количество Mn^{4+} /24/. Электронейтральность кристалла обеспечивается свободными электронами при избыточных ионах, которые создают дополнительный энергетический уровень, расположенный в запрещенной зоне достаточно близко к нижнему краю незаполненной зоны проводимости. При температурах, отличных от абсолютного нуля, электроны с дополнительного уровня переходят в зону проводимости и повышают общую концентрацию носителей тока. Избыточные ионы марганца играют роль донорных примесей, повышающих концентрацию электронов в зоне проводимости и обеспечивающих преобладание электронной проводимости над собственной. Обобщение изложенных представлений позволило предложить схему зонного строения βMnO_2 (рис. I а, б) /23/.

Явно выраженная чувствительность электропроводности к стехиометрии оксида и слабая чувствительность этой величины к добавкам других оксидов служат подтверждением того, что донорной примесью являются ионы марганца, избыточные по отношению к кислороду /23, 25/.

При анодной поляризации увеличивается содержание кислорода в оксиде - состав изменяется от $MnO_{1,80}$ до $MnO_{1,98}$ /26/. Это приводит к компенсации части донорных уровней (рис. I б), что сказывается на общей концентрации электронов в зоне проводимости.

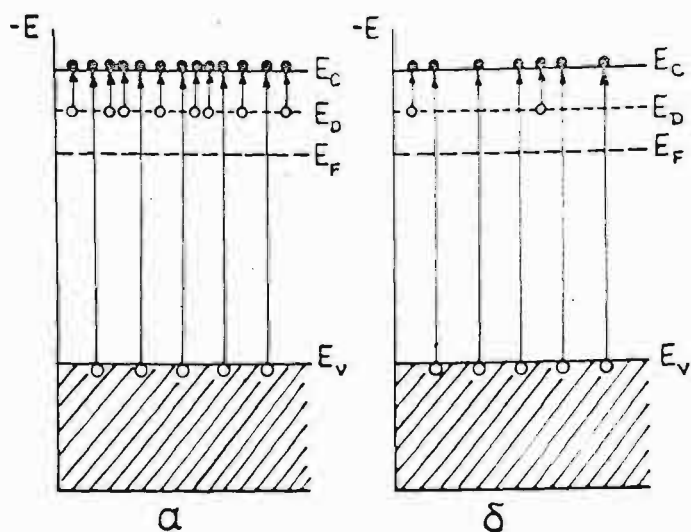


Рис. I. I. Схема зонного строения β MnO_2
 а) нестехиометрического состава
 б) состава, близкого к стехиометрическому.

и приводит к уменьшению электропроводности MnO_2 , т.к. концентрация носителей тока в оксиде снижается от $4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $MnO_{1,80}$ до $0,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $MnO_{1,98}$ /23/.

На основе емкостных измерений установлено /25/, что концентрация электронов в контактном слое MnO_2 на границе с электролитом снижается при увеличении степени окисленности MnO_2 и электродного потенциала, при этом сохраняется электронный тип проводимости. Относительно узкая запрещенная зона (0,28 эВ) и наличие вакансий в валентной зоне (собственная электропроводность) обеспечивает участие обеих энергетических зон MnO_2 в электрохимических реакциях. Падение напряжения в оксиде зависит от его стехиометрического состава и возрастает, приближаясь к составу MnO_2 , вследствие увеличения удельного сопротивления оксида /25/. Максимальная электропроводность MnO_2 при $x = 1,80$ составляет $6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Существенное влияние на электропроводность MnO_2 оказывает пористость. С уменьшением пористости электропроводность значительно возрастает вследствие

образования низкоомных контактов /23/.

Прейслер /II/ исследовал проводимость и термо э.д.с. в режиме постоянного тока в температурном диапазоне от 0 до 700°C. Изучены образцы γMnO_2 , полученные в различных условиях и подвергнутые термообработке в разнообразных режимах, при этом установлено, что уменьшение содержания воды в оксиде ведет к экспоненциальному росту проводимости. Наблюдалась полулогарифмическая зависимость между проводимостью и термо э.д.с., в результате анализа которой сделан вывод об отсутствии вырождения электронов как в γMnO_2 так и в βMnO_2 . Отмечено, что наличие воды искажает атомную структуру MnO_2 , что, в свою очередь, приводит к изменению расстояния между атомами марганца в решетке, а также к изменению электронной зонной структуры /II/.

Электронный тип проводимости γMnO_2 и βMnO_2 был также установлен в целом ряде работ /I,27-3I/ и др.

Многие исследователи определяли удельное сопротивление и удельную электропроводность различных форм MnO_2 . По данным Козавы /2/ удельное сопротивление γMnO_2 70÷100 Ом.см, согласно Восбургу /I/ 37÷77 Ом.см (при давлении $7 \cdot 10^6$ г/см²), Дрочман /3I/ приводит величины 110 Ом.см (при давлении 50 кг/см²) и 85 Ом.см (при давлении 100 кг/см²). Полученные разными исследователями результаты удельной электропроводности MnO_2 колеблются в широких пределах. Иоргенсеном /32/ найдено значение $0,25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, Прейслером /II/ $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для γMnO_2 и $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для βMnO_2 , Атлунгом и Якобсеном /28/ приводится область значений от 0,0026 до 0,14 $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, Эйлером /33/ найдена область значений от 0,005 до 100 $\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а в сообщении /34/ приведена величина $3,10 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

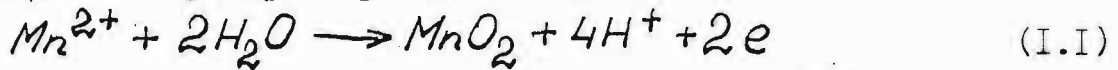
Восекалн и Слайдинь /35-37/ импедансным методом исследовали сопротивление пленки γMnO_2 на платиновой подложке в зависимости

от pH электролита. Установлено, что в щелочной среде ($\text{pH} > 7$) пленка оксида имеет наибольшее сопротивление, отвечающее удельной электропроводности порядка $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Увеличение кислотности в области $\text{pH} < 7$ приводит к резкому уменьшению сопротивления, а при $\text{pH} < 4$ сопротивление оксидной фазы практически не обнаруживается. При исследовании зависимости сопротивления пленки γMnO_2 от ее толщины в щелочной среде (1N KOH) в работе /38/ установлено, что в случае пленок толщиной до 500 Å наблюдается линейная зависимость сопротивления γMnO_2 от толщины и сделан вывод, что сопротивление обусловлено объемной фазой пленки, а в случае более толстых оксидных пленок при электролитическом осаждении образуется пористая структура, что приводит к проводимости по порам, заполненным электролитом, что вызывает кажущуюся независимость сопротивления пленки от ее толщины. Определена удельная электропроводность компактной части пленки γMnO_2 , равная $(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Как видно, каждый из выше рассмотренных физико-химических параметров MnO_2 в какой-то мере влияет на поведение этого электрода в растворах электролитов и их необходимо учитывать при исследовании свойств тонких пленок γMnO_2 .

1.2. ПРОЦЕСС АНОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ MnO_2

Хотя исследования процесса анодного осаждения MnO_2 , протекающего по суммарной реакции (I.I):



начаты еще в 1918 г. Арсдейлом /3/, они продолжают и по сей день. За это время появилось большое число работ по этой теме, однако, несмотря на это, вопрос о механизме процесса пока что остается открытым.

Большинство сообщений, рассматривающих данную проблему, имеют прикладной характер и посвящены изысканию оптимальных условий электролиза (состав и температура электролита, анодные материалы, режим тока) для получения с максимальным выходом по току активного MnO_2 , используемого в химических источниках тока /см. напр. 2,39-53/.

К настоящему времени получены обширные данные по промышленному электросинтезу MnO_2 из растворов солей $Mn(II)$, основанные на использовании его серноокислых /2,39-43 и др./, солянокислых /42-44/, азотнокислых /42,43,45/ и уксуснокислых /42,43,46/ растворов.

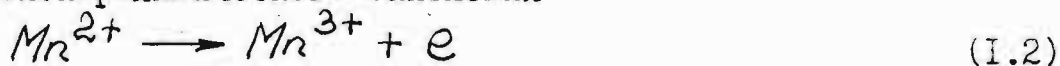
В качестве анодов для производства MnO_2 главным образом используют графит /2,42-45,47/, свинец /2,41,47,48/ и титан /41,45,49-52/. Изучено влияние температуры электролита /2,41/ и примесей элементов группы железа в электролите /53/ на электроосаждение MnO_2 . По данным Агладзе и сотр. /39/ оптимальными условиями промышленного электрохимического синтеза MnO_2 являются: электролит $MnSO_4$ (30-90 г/л) + H_2SO_4 (5-20 г/л), плотность тока 0,8-1,0 А/дм², температура 90-95°C.

К настоящему времени еще не выработана единая точка зрения на механизм процесса электрохимического осаждения μMnO_2 , однако в

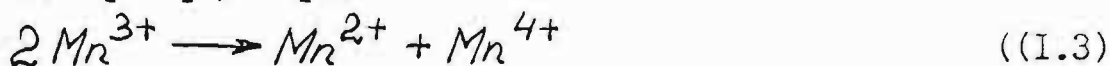
отношении природы первичных продуктов анодного окисления можно выделить две основные концепции, предполагающие образование соответственно трех- или четырехвалентного марганца.

В пользу механизма, предусматривающего первичное образование ионов Mn^{3+} высказывались авторы /54-58/. Рейно и Брене исследовали окисление ионов Mn^{2+} на вибрирующем гладком платиновом электроде из раствора сульфата $Mn(II)$ с добавками H_2SO_4 при температуре $25^{\circ}C$ /54,55/. Данные, полученные как с помощью потенциометрического метода, рентгеноструктурного и химического анализа, так и из поляризационных кривых, позволили установить, что потенциал окисления ионов Mn^{2+} существенно влияет на механизм процесса образования оксида. В случае, когда не превышает потенциал окисления воды и pH электролита меньше 5, осаждается MnO_x , где $x=1,89$, а если pH превышает 5, то степень окисления диоксида несколько снижается при увеличении pH раствора и образуется твердый раствор γMnO_2 и $MnOOH$. В этой области потенциалов весь ток расходуется на окисление ионов Mn^{2+} . Осаждение оксида является следствием трех типов реакций /54/:

А) электрохимического окисления

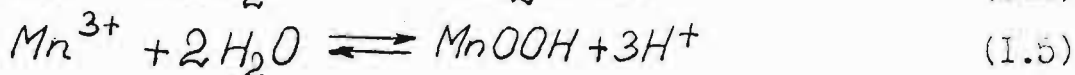
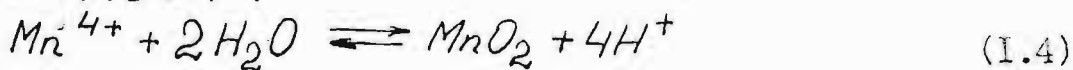


Б) диспропорционирования ионов

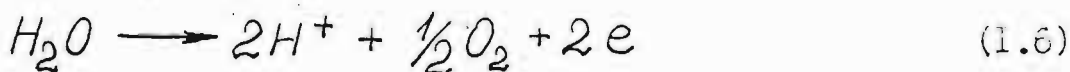


В) гидролиза ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} с образованием MnO_2

и $MnOOH$:



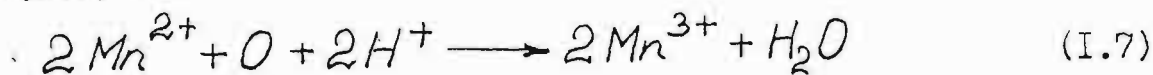
В области потенциалов выделения кислорода в результате окисления воды по реакции (1.6):



снижается выход диоксида по току и кроме того, в далекой кислородной области $> 2,5$ В образуется оксид с более низким

содержанием кислорода.

Предполагается, что в этой области потенциалов, кроме окисления ионов Mn^{2+} по электрохимической реакции (I.2), ионы Mn^{2+} окисляются также выделяющимся атомарным кислородом согласно реакции (I.7) :



Далее протекают реакции (I.3), (I.4), (I.5). Предполагается, что уменьшение степени окисленности диоксида в области потенциалов выделения кислорода обусловлено восстановлением MnO_2 перекисью водорода, которая может образоваться в результате окисления воды при достаточно высоких потенциалах /54/.

Данные, полученные потенциодинамическим методом /55/, позволили установить, что анодное окисление ионов Mn^{2+} в 10^{-3} М растворах $MnSO_4$ при $pH \leq 4,55$, протекает быстро, а при $pH > 4,55$ - медленно. Отличие токов на анодных потенциодинамических поляризационных кривых при развертке потенциала в анодном и катодном направлениях объяснено падением напряжения в оксидном слое /55/.

Первичное электрохимическое окисление ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} по реакции (I.2), которые далее диспропорционируют на ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} по уравнению (I.3) с образованием MnO_2 вследствие гидролиза ионов Mn^{4+} согласно реакции (I.4) установлено также в работах /56-58/. Этот механизм процесса выявлен на основе измерений стационарных потенциалов, гальваностатических исследований и данных спектра поглощения приоксидной зоны в ходе электрохимического окисления ионов Mn^{2+} на платиновом электроде в электролитах $MnSO_4$ (0,15 г/л) с добавкой серной кислоты (3,3 - 16,8 н) при температуре $20^\circ C$ в случае разбавленных кислот /56/. Аналогичные выводы получены в результате исследования процесса окисления ионов Mn^{2+} на платине методом осциллографической полярографии в

растворах $MnSO_4$ с добавками серной кислоты (0,5 и 12 н) как при комнатной температуре, так и $80^\circ C$ /57/.

Потенциодинамическим методом при использовании вращающегося дискового платинового электрода установлено, что при осаждении MnO_2 из 0,05 - 1 М растворов $MnSO_4$ с добавками серной кислоты (0,5-2 М), диспропорционирование ионов Mn^{3+} , образующихся по реакции (I.3), происходит на поверхности электрода в адсорбированном состоянии /58/.

В концентрированных растворах кислот ионы Mn^{4+} образуются не вследствие диспропорционирования ионов Mn^{3+} по реакции (I.3), а в результате электрохимического окисления ионов Mn^{3+} /56/:



По мнению Козавы /2/ наиболее вероятно, что первичной стадией осаждения γ MnO_2 является непосредственное окисление ионов Mn^{2+} до Mn^{4+} согласно реакции (I.I). В подтверждение этого он приводит данные о возможных анодных реакциях при осаждении MnO_2 и их термодинамические потенциалы (см.табл.I).

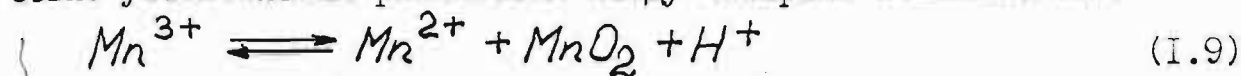
Таблица I.

Электрохимические реакции и их термодинамические потенциалы

Реакция	Потенциал при $25^\circ C$ (относительно н.в.э.сравнения), В
А. $Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e$	1,23
Б. $Mn^{2+} = Mn^{3+} + e$	1,51
В. $Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	1,51
Г. $MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e$	1,695
Д. $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	1,229

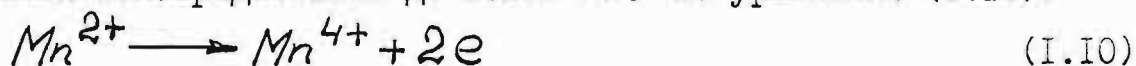
Потенциал осаждения MnO_2 (1,23 В) значительно ниже потенциала окисления ионов Mn^{2+} до ионов Mn^{3+} (1,51 В), а выход по току для MnO_2 составляет 95%, следовательно на аноде в основном протекает реакция (А) /2/.

Увеличение концентрации кислоты при низких температурах, по видимому, приводит к изменению механизма электродного процесса. При этом первоначально образуются ионы MnO_4^- , которые затем вступают в реакцию с ионами Mn^{2+} и образуют ионы Mn^{3+} /2/. Концентрация Mn^{3+} не может превысить определенной величины вследствие установления равновесия между четырьмя компонентами:

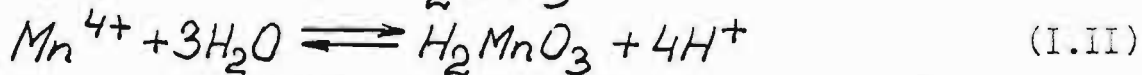


В результате исследования анодного окисления кислого сульфата двухвалентного марганца на платине при температуре $60^\circ C$ в приэлектродной зоне обнаружены ионы MnO_4^- , Mn^{3+} , а также MnO_2 /59/, что также является подтверждением предложенного выше механизма в соответствии с равновесием (I.9).

В работе /3/ предложен механизм, согласно которому ионы Mn^{2+} окисляются непосредственно до ионов Mn^{4+} по уравнению (I.10):



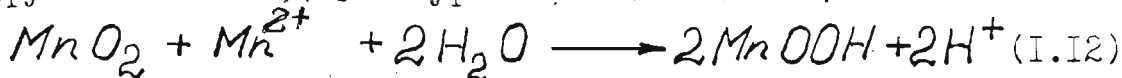
гидролизующихся затем до H_2MnO_3 :



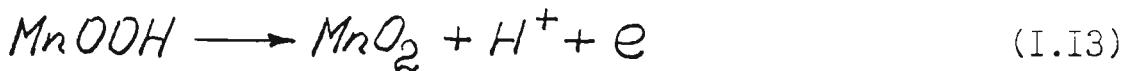
После этого от H_2MnO_3 отщепляется молекула воды и образуется MnO_2 . Все же для такого хода реакции нет однозначных экспериментальных доказательств.

Авторы /60/ снимали потенциодинамические кривые окисления ионов Mn^{2+} ($0,002 \div 0,08$ М $MnSO_4$) на вращающемся дисковом платиновом электроде в сернокислых растворах ($pH=1 \div 3$). Установлено, что на поляризационных кривых имеются два токовых максимума. Природа первого более катодного максимума интерпретирована как осаждение MnO_2 согласно реакции (I.I), который далее на поверхности

реагирует с ионами Mn^{2+} по уравнению (I.12):



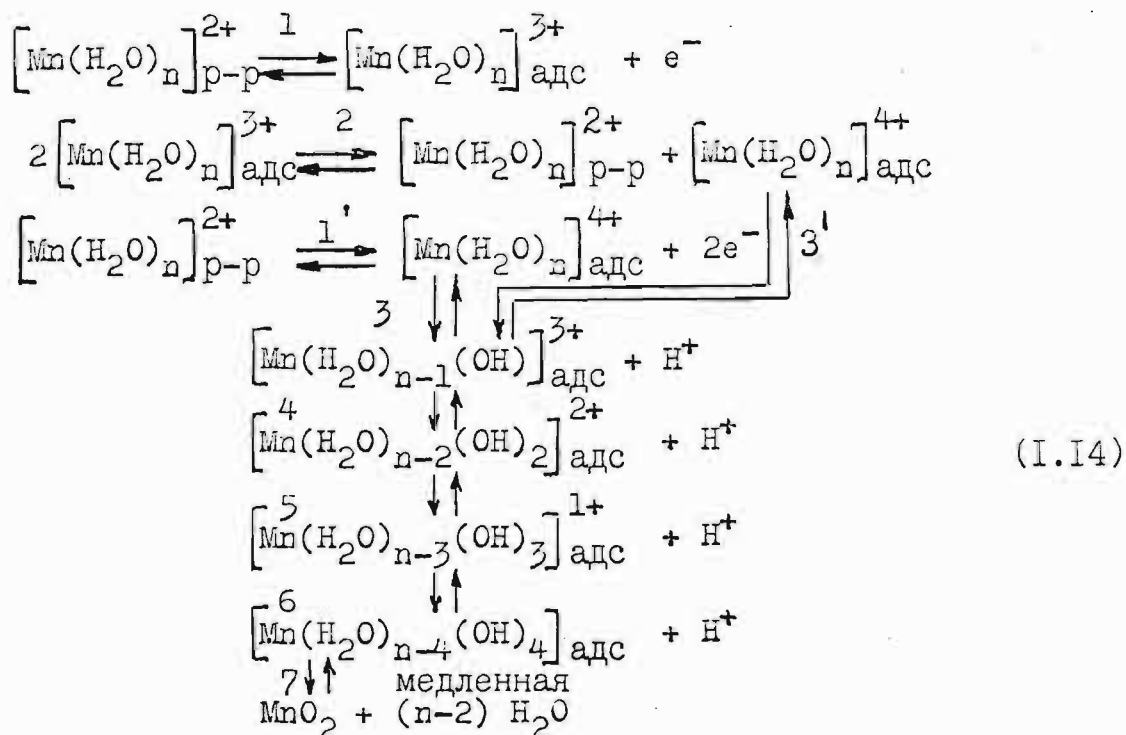
Второй максимум тока обусловлен окислением $MnOOH$ согласно реакции (I.13) /60/:



Сделан вывод, что при $pH < 2$ лимитирующей стадией является реакция (I.12), протекающая на поверхности электрода, а при $pH=3$ - диффузия ионов Mn^{2+} к поверхности /60/.

Ацтиньш, Слайдинь и Багоцкий исследовали анодное образование тонких пленок γMnO_2 на поверхности платины (фактор шероховатости 15-50) потенциодинамическим методом с применением вращающегося дискового электрода с кольцом в растворах 0,02 и 0,1 М $MnSO_4$ на фоне 0,35 Н H_2SO_4 + 0,3 М K_2SO_4 /61/. Рассмотрено несколько возможных кинетических схем, однако ни одна из них полностью не объясняет всей совокупности экспериментальных данных. Сделан вывод, что за одностадийным окислением Mn^{2+} до Mn^{4+} следует медленная реакция гидролиза Mn^{4+} до MnO_2 , а образование ионов Mn^{3+} происходит в результате химической реакции ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} /61/.

При исследовании кинетики электроосаждения γMnO_2 на платине из растворов 0,001 ÷ 0,1 М $MnSO_4$ + 0,0025 ÷ 0,25 М H_2SO_4 + 1 М Na_2SO_4 (K_2SO_4 , Li_2SO_4) детально рассмотрены возможные стадии процесса, учитывая образование в первичной стадии окисления как ионов Mn^{3+} , так и ионов Mn^{4+} , согласно схеме (I.14) /9/ :



Гидратированный ион Mn^{2+} электрохимически окисляется до $\left[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n \right]_{\text{адс}}^{3+}$ и/или до $\left[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n \right]_{\text{адс}}^{4+}$. В результате установившегося электрохимического равновесия образуется адсорбированная частица $\left[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{OH})_n \right]_{\text{адс}}$, дегидратация которой до MnO_2 является лимитирующей стадией процесса /9/. По мнению авторов /9/ процесс осаждения MnO_2 можно представить в виде двух последовательных процессов: образования новых зародышей кристаллов и их рост в трехмерном пространстве. Измерена скорость роста кристаллов γMnO_2 в зависимости от потенциала и состава раствора. Скорость образования центров кристаллизации определялась расчетом их числа с помощью электронного микроскопа. Показано, что константа скорости образования MnO_2 увеличивается с потенциалом, стремясь к предельной величине, и возрастает при повышении pH раствора. Наклон $\zeta - \varphi$ кривых при низких перенапряжениях составляет 30 мВ. В растворах с большой концентрацией кислоты осаждение MnO_2 сопровождается образованием ионов Mn^{4+} на поверхности растущего оксида и их десорбцией с переходом в раствор, что уменьшает выход по току /9/.

Снижение выхода по току MnO_2 при увеличении концентрации серной кислоты показано также в работах /2,62/. Концентрация ионов Mn^{2+} практически не влияет на выход по току γMnO_2 /2,9/.

При изучении электроосаждения MnO_2 из сернокислых растворов на платине при $20^\circ C$ /63/ установлено, что скорость осаждения MnO_2 возрастает с ростом pH при постоянной концентрации ионов Mn^{2+} и уменьшается с ростом концентрации ионов Mn^{2+} при постоянном pH. Основной побочной реакцией при осаждении MnO_2 является выделение кислорода, которое не только снижает выход по току MnO_2 /2,62/, но и вызывает изменение стехиометрического состава оксида /2,26,64/.

Исследована зависимость коэффициента " β " в уравнении Тафеля от pH раствора в случае анодного выделения кислорода на MnO_2 электроде в фосфатных буферных растворах и в растворах $NaOH$ (pH=3÷15)/64/. Установлено, что величину " β ", полученную в кислой области pH, можно рассматривать как характерную при разряде молекул воды, а в сильно щелочной – как характерную при разряде ионов гидроксила.

Измерение потенциала на диффузионной стороне дискообразной перегородки из MnO_2 позволило установить, что при разряде молекул воды происходит образование адсорбированного атомарного кислорода, а в случае разряда ионов OH^- это явление не наблюдается /65/. Диффузия адсорбированного атомарного кислорода вглубь MnO_2 существенно изменяет свойства MnO_2 /64/.

Стадией, определяющей скорость процесса при анодном выделении кислорода на MnO_2 в кислых растворах является разряд молекул воды, а в щелочных – ионов OH^- /66/.

В ходе анодной поляризации MnO_2 в кислых растворах возрастает перенапряжение выделения кислорода и снижается механическая прочность осадка вследствие увеличения количества кислорода в ок-

сиде /26,66/.

Содержание кислорода в оксиде зависит также от температуры осаждения, увеличение которой вызывает возрастание x в формуле MnO_x /2/. Методом химического анализа тонких срезов при осаждении γMnO_2 обнаружен градиент состава по толщине оксида, который на границе оксид - электролит соответствовал $MnO_{1,90}$, а на границе графит - оксид - $MnO_{1,95}$ /32/ и показано, что перенос заряда через оксид определяется полупроводниковыми свойствами MnO_2 .

Импедансным методом установлено /35,36/, что при анодной поляризации γMnO_2 в кислых растворах важную роль играют диффузионные затруднения в исследуемой системе и сделано предположение, что это явление обусловлено диффузией в структуре γMnO_2 . В щелочных растворах /36/ анодная поляризация, а также изменение толщины оксидной пленки существенно влияет на импедансные характеристики. Сделан вывод, что различия в величинах емкости двойного слоя вызваны различной степенью окисленности поверхности (а также всей фазы) γMnO_2 при анодной поляризации.

Изменение состава оксида под влиянием выделяющегося кислорода в ходе анодного процесса, в свою очередь оказывает воздействие на электродный процесс. В параграфе I.I. было показано, что донорная проводимость MnO_2 обусловлена недостаточным количеством кислорода по отношению к его стехиометрии. В процессе анодной поляризации концентрация носителей заряда в оксиде уменьшается, т.к. она обратно пропорциональна содержанию активного кислорода в оксиде /26/. Уменьшение концентрации носителей заряда может привести к тому, что процесс передачи заряда в оксиде или на границе с раствором станет лимитирующим /26/.

Весь изложенный выше материал убедительно показывает, что механизм анодного осаждения MnO_2 имеет сложную природу и что

в настоящее время недостаточно ясны как процессы, протекающие в растворе, так и в твердой фазе оксида.

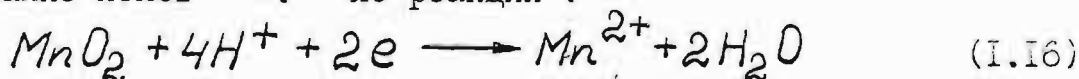
1.3. ПРОЦЕСС КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

В настоящее время нет серьезных разногласий по вопросу о составе продуктов катодного восстановления MnO_2 , однако, в воззрениях на механизм этого процесса – природу и последовательность протекания различных стадий, а также соотношение их скоростей, еще не существует единства. В литературе обсуждаются две основные точки зрения.

Согласно одной, в пользу которой неоднократно высказывались Луковцев /34,67/, Восбург /22,68,69/, Козава /2,70,71/ и др., на первой стадии электрохимического восстановления MnO_2 образуются на поверхности диоксида низшие оксиды типа манганита:



Дрочман /72-76/ и др. сторонники второй гипотезы полагают, что первичной стадией катодного восстановления MnO_2 является образование ионов Mn^{2+} по реакции:

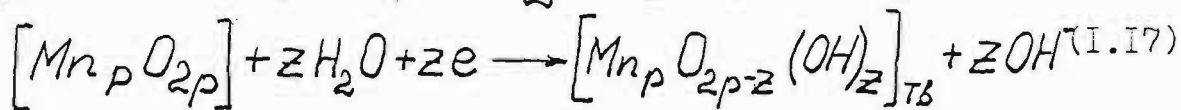


В зависимости от условий (состава раствора, плотности тока, температуры, кристаллической структуры и других физико-химических параметров MnO_2) значительно меняется влияние тех или иных стадий на ход рассматриваемого процесса, в результате чего в ряде случаев трудно отдать предпочтение одной из выше изложенных гипотез.

Механизм катодного восстановления MnO_2 , справедливый независимо от pH и состава раствора, учитывающий процессы происходящие в твердой фазе, сформулирован Луковцевым /34,67/.

Восстановление MnO_2 рассматривается как процесс образования соединений переменного состава за счет внедрения протонов в

кристаллическую решетку MnO_2 по реакции (I.17):



где p - объемная (или поверхностная) концентрация атомов марганца в решетке диоксида, z - объемная (или поверхностная) концентрация протонов или ионов OH^- в решетке диоксида, равная количеству электричества, прошедшему при катодной поляризации, $z < 2p$.

Процесс (I.17) эквивалентен замещению в решетке MnO_2 не- которого количества ионов кислорода на ионы OH^- с соответствующим изменением заряда у ионов марганца с 4^+ до 3^+ или 2^+ . Потенциал электрода в этом случае определяется составом поверхностного слоя диоксида, т.е. по сути дела концентрацией ионов OH^- в этом слое. Следовательно, потенциал электрода зависит не только от состава раствора, но и от количества электричества z , прошедшего с начала катодной поляризации.

Зависимость равновесного потенциала оксидного электрода - φ_p от концентраций (активностей) протонов - z_{H^+} и протонных дефектов - z_{OH^+} в поверхностном слое получена в работе /34/ в виде:

$$\varphi_p = \varphi_0 - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] \quad (I.18)$$

где

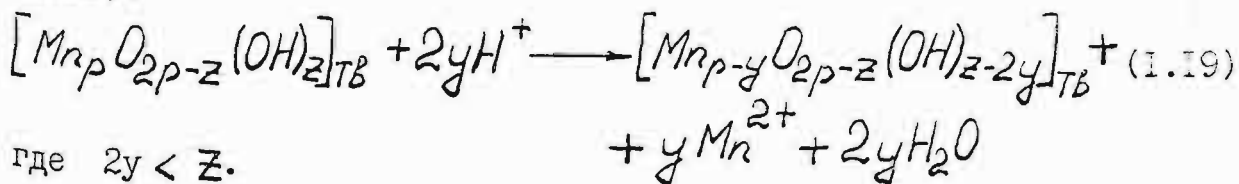
$$\varphi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_k}{K_a} \frac{z_{OH^+} [H_2O]}{z_{H^+}}$$

K_k и K_a - константы скорости катодной и анодной реакций, $[OH^-]$ и $[H_2O]$ - активности в растворе.

Возникший в результате реакции (I.17) градиент концентрации ионов OH^- между поверхностным слоем и объемом MnO_2 вызывает диффузию ионов OH^- в глубину оксида. Процесс диффузии ионов OH^- в решетке диоксида осуществляется путем перехода протона, как наиболее подвижного из ионов, от иона OH^- к соседнему иону O^{2-} , т.е. путем диффузии протонов с соответствующим переходом электронов от одного иона марганца к другому /67/.

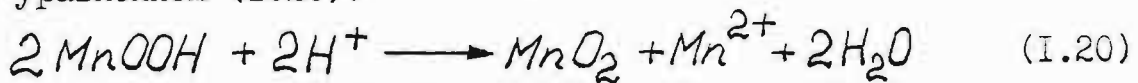
Протоны в твердой фазе MnO_2 обладают малой подвижностью. Значения коэффициента диффузии ионов водорода в MnO_2 , полученные разными авторами, отличаются на несколько порядков: $(3,0-3,5) \cdot 10^{-10}$ cm^2/c /77/; 10^{-11} cm^2/c /78/; $1,2 \cdot 10^{-18}$ cm^2/c /79/. Для поддержания скорости диффузии протонов, определяющей силу катодного тока, необходимо наличие большого избытка протонов (ионов OH^-) в поверхностном слое MnO_2 . Вследствие этого потенциал электрода, зависящий от концентрации протонов (ионов OH^-) в поверхностном слое диоксида, будет ниже значения, соответствующего равномерному распределению протонов (ионов OH^-) по всему объему MnO_2 . Следовательно, возникает своеобразная концентрационная поляризация по протонам в твердой фазе, которая после выключения поляризующего тока исчезает медленнее, чем концентрационная поляризация в электролите. Величина концентрационной поляризации в твердой фазе зависит от подвижности протонов в MnO_2 , от вида функциональной зависимости потенциала от концентрации протонов в твердой фазе, от pH и состава электролита. Зависимость подвижности протонов от кристаллической структуры MnO_2 , наличия дефектов в его решетке, а также от присутствия примесей чужеродных ионов в свою очередь объясняет влияние этих факторов на величину концентрационной поляризации в твердой фазе /67/.

Изменение величины концентрационной поляризации в твердой фазе с изменением pH и состава раствора при катодном восстановлении MnO_2 обусловлено возрастанием значения химических ионнообменных процессов с повышением кислотности электролита (1.19), (1.20) и (1.21):



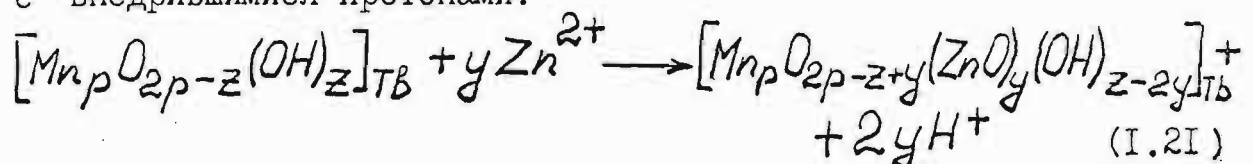
В результате второй стадии восстановления MnO_2 (уравнение 1.19), протекающей параллельно с реакцией в твердой фазе, происходит пе-

переход ионов Mn^{2+} в раствор, что в более наглядном виде представлено уравнением (I.20):



Вследствие процессов (I.19), (I.20) снижается концентрация ионов OH^- в поверхностном слое оксида, что приводит к росту потенциала, т.е. уменьшению величины концентрационной поляризации в твердой фазе.

Изменение состава электролита, например, введение в раствор ионов Zn^{2+} , оказывает влияние на концентрационную поляризацию в MnO_2 , вследствие ионообменной реакции (I.21) введенных ионов с внедрившимися протонами:



В результате этой реакции происходит изменение концентрации ионов OH^- в оксиде.

Соединения переменного состава, образовавшиеся в итоге реакций (I.18) и (I.19), сохраняют кристаллическую структуру исходной MnO_2 при невысокой концентрации протонов "Z", увеличение которой вызывает медленные процессы перестройки (рекристаллизации) решетки с образованием манганита /67/.

Справедливость твердофазного механизма восстановления MnO_2 показана в ряде работ для щелочных /2,70,71,80-85/, нейтральных /22,69,86-89/ и кислых растворов /9,26,80-82,87,90-92/, при этом установлено, что pH раствора практически не влияет на протекание первой стадии восстановления оксида в твердой фазе до ионов Mn^{3+} , но в то же время определяет ход второй стадии восстановления ионов Mn^{3+} до Mn^{2+} .

Близким к представлениям Луковцева /67/ о первичной стадии восстановления являются воззрения Козавы /2/, согласно которым в начале процесса в ионный кристалл MnO_2 вводятся электроны от

токоподвода и протоны из раствора как показано на рис. I.2.

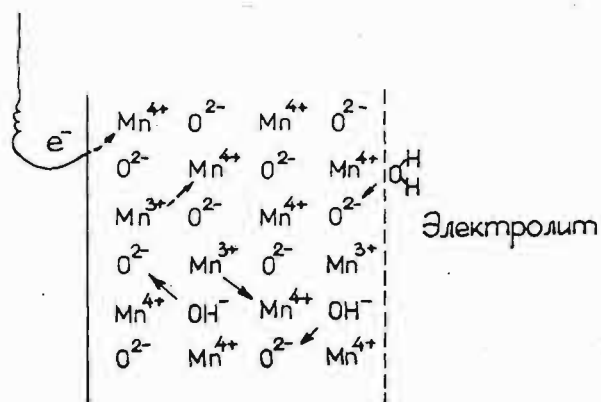
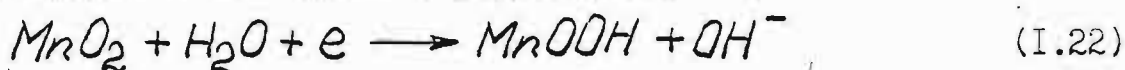


Рис. I.2. Схема расположения ионов в решетке MnO_2 при катодной поляризации.

В кристаллической решетке оксида постепенно увеличивается концентрация ионов Mn^{3+} и OH^- в результате реакции :



протекающей при восстановлении MnO_2 в щелочных растворах, и в результате первой стадии MnO_2 превращается в $MnOOH$. Положения ионов Mn^{3+} в кристаллической решетке оксида незафиксированы, т.к. электроны в ней могут свободно перемещаться. Вследствие передвижения протонов от одного иона O^{2-} к другому, положение групп OH^- также незафиксированы. Учитывая природу процесса, Козава предложил обозначить твердый раствор $MnO_2 - MnOOH$ системой $Mn^{4+} - Mn^{3+} - O^{2-} - OH^-$, что тем самым отражает гомогенность фазы [2]. До проведения восстановления концентрации ионов Mn^{3+} и OH^- в данной системе очень низки. В процессе восстановления количество этих ионов увеличивается, при этом понижаются концентрации ионов Mn^{4+} и O^{2-} . Вторая стадия восстановления MnO_2 от $MnOOH$ до ионов Mn^{2+} , являющаяся гетерогенным процессом, в щелочных растворах по данным Козавы и др. [2,70,71] реализуется поэтапно в три последовательных этапа:

1) переход ионов Mn^{3+} в раствор с поверхности $MnOOH$ в виде

комплексных ионов $[Mn(OH)_4]^-$,

2) электрохимическое восстановление ионов $[Mn(OH)_4]^-$ до $[Mn(OH)_4]^{2-}$ (эквивалентно $Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$),

3) осаждение $Mn(OH)_2$ из насыщенного раствора $[Mn(OH)_4]^{2-}$.

Данный механизм может быть несколько иным в случае экстремально больших токов. Это обусловлено изменением структуры оксида в конце первой стадии восстановления из-за большой концентрации ионов Mn^{3+} на поверхности электрода, что может привести к образованию оксидов различной структуры /2/.

Концентрация KOH практически не оказывает влияния на первую стадию восстановления, вследствие протекания этого процесса в твердой фазе, а вторая стадия осуществляется лишь при больших концентрациях щелочи, т.к. при этом возрастает растворимость ионов Mn^{3+} и Mn^{2+} , что способствует протеканию гетерогенного процесса /2/.

Ацтиньш, Слайдинь и Багоцкий исследовали механизм восстановления тонких слоев γMnO_2 , осажденных на платине, в 9N растворе KOH гальваностатическим, потенциодинамическим и потенциостатическими методами с использованием вращающегося дискового электрода с кольцом /80,81/. Установлено, что электродный потенциал оказывает влияние на механизм процесса. В области потенциалов положительнее $-0,25$ В (относительно окиснортутного электрода сравнения в том же растворе) имеет место восстановление ионов Mn^{4+} в твердой фазе, а при потенциалах отрицательнее $-0,25$ В наряду с восстановлением MnO_2 в твердой фазе наблюдается частичный переход ионов Mn^{3+} и Mn^{2+} в раствор /80/. Никаких пассивационных явлений, зависящих от потенциала, при восстановлении γMnO_2 в растворе I и KOH не наблюдается /81/.

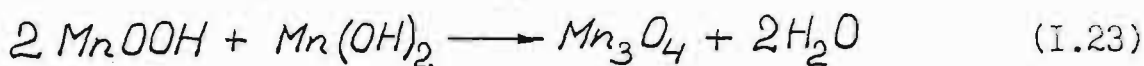
Авторы /82/ изучали механизм восстановления MnO_2 , электроосажденного на графите в 3N растворах KOH , NH_4Cl и H_2SO_4 .

Установлено, что начальным продуктом реакции восстановления для всех исследованных электролитов является $MnOOH$, который далее удаляется с поверхности электрода. Перенапряжение MnO_2 электрода обусловлено медленным удалением $MnOOH$ с поверхности — в кислой среде манганит реагирует с ионами H^+ раствора, образуя ионы Mn^{2+} и MnO_2 по реакции (I.20), в щелочной среде протоны от $MnOOH$ диффундируют вглубь MnO_2 , а в нейтральной — оба процесса протекают одновременно /82/.

Количество воды в кристаллической решетке оксида оказывает влияние на процесс диффузии протонов в твердой фазе — диффузия замедляется в случае снижения этой величины /82,93,94/.

В результате исследования восстановления MnO_2 в растворе 2 н NH_4Cl /89/ предложен механизм, подтвержденный рентгеновским анализом, согласно которому на первой стадии образуется $MnOOH$ по реакции (I.15), часть которого далее диспропорционируется на MnO_2 и ионы Mn^{2+} согласно уравнению (I.20), а другая часть уходит в объем твердой фазы. При дальнейшем восстановлении концентрация ионов Mn^{3+} и OH^- в объеме твердой фазы возрастает, что приводит к разрушению исходной кристаллической решетки и образованию Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и наконец $Mn(OH)_2$.

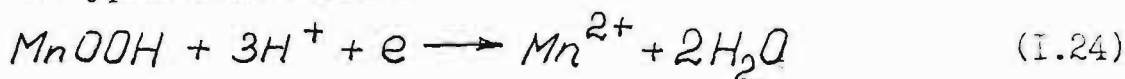
Изучая процесс восстановления тонких слоев $\gamma-MnO_2$, осажденных на платине, в растворе 10^{-3} М $MnSO_4$ (рН=0,2 — 4,55) потенциодинамическим и гальваностатическим методами, Рейно пришел к выводу /90/, что в начале процесса на поверхности $\gamma-MnO_2$ образуется $MnOOH$. После этого происходит восстановление $\gamma-MnO_2$ до $MnOOH$ в объеме оксида. Дальнейшее восстановление $MnOOH$ до ионов Mn^{2+} затормаживается из-за образования на поверхности оксида пассивирующей пленки Mn_3O_4 в результате кислотно-основного взаимодействия по уравнению (I.23):



Mn_3O_4 является хорошим изолятором, через который затруднена диффузия протонов /90/.

Образование Mn_3O_4 также выявлено при восстановлении MnO_2 в растворах KOH /85,95,96/, NH_4Cl , KCl , $MnCl_2$ и $AlCl_3$ /97/.

Методом циклической вольтамперометрии изучался процесс восстановления MnO_2 в сернокислых растворах ионов Mn^{2+} на платиновом вращающемся дисковом электроде при 25°C /91/. Установлено, что при $pH > 2$ первой стадией процесса является восстановление MnO_2 в твердой фазе до $MnOOH$ согласно уравнению (I.15). После этого $MnOOH$ электрохимически восстанавливается до ионов Mn^{2+} по уравнению (I.24):



В электролитах с $pH < 1,2$ наряду с образованием $MnOOH$ в твердой фазе по уравнению (I.15) и дальнейшим восстановлением манганита до ионов Mn^{2+} по уравнению (I.24), происходит непосредственное восстановление MnO_2 до ионов Mn^{2+} согласно реакции (I.16).

Методом осциллографической полярографии исследовалось восстановление MnO_2 , осажденного на титане и платине в сернокислых растворах в присутствии и в отсутствии ионов Mn^{2+} . Показано, что восстановление протекает двухстадийно $Mn^{4+} + e \rightarrow Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$ /98,99/. С помощью измерений оптического поглощения тонких слоев MnO_2 , нанесенных на прозрачный SnO_2 электрод, исследован механизм восстановления в растворах 0,1 н H_2SO_4 + 0,9 н Na_2SO_4 и 1 н $NaOH$ /84/. Установлено, что в щелочной среде процесс осуществляется в твердой фазе по схеме $Mn^{4+} + e \rightarrow Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$, а в кислых растворах MnO_2 восстанавливается путем диспропорционирования ионов Mn^{3+} по схеме $Mn^{4+} + e \rightarrow Mn^{3+}$ и $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$.

При восстановлении MnO_2 электрода в растворе серной кислоты с добавкой и без добавки ионов Fe^{2+} рентгенографическим анализом установлено, что на поверхности MnO_2 образуются оксиды переменного состава $MnO_{1,82}$, $MnO_{1,64}$ и $MnO_{1,53}$ /100/. В присутствии ионов Fe^{2+} возрастает скорость катодной реакции.

По данным /93,101/ в растворах серной кислоты и соляной кислоты ($pH=1\div 5$) с добавками $BaCl_2$, $CoCl_2$, KCl и $MnCl_2$ восстановление MnO_2 также протекает по твердофазному механизму согласно реакции (I.15), при этом обнаружено локальное изменение pH вблизи оксида, обусловленное ионным обменом на поверхности диоксида. В присутствии ионов Mn^{2+} ионный обмен осуществляется согласно уравнению (I.12). В результате исследований ионообменных свойств различных типов MnO_2 показано, что γ и β MnO_2 обладают значительной протонной емкостью /102/.

Восекалнс и Слайдинь методом измерения импеданса изучали свойства тонкого слоя γ MnO_2 , нанесенного на платину, в растворах $1N H_2SO_4$ /35/, $1N NaOH$ /36/ и в буферных растворах в интервале pH от 3 до 12 /37/. Установлено, что MnO_2 электроды в кислой и щелочной средах можно аппроксимировать эквивалентными схемами I и II (рис. I.3), где C_D - емкость двойного электрического слоя, R_1 - активное сопротивление переноса заряда и Z_A - диффузионный импеданс Варбурга. Элемент R_1 , придающий различие схемам I и II, возрастает с понижением pH среды, что приводит к постепенному переходу схемы II (щелочные растворы) к схеме I (кислые растворы). Данный факт рассматривается как подтверждение предположения о взаимосвязи R_1 с катодным процессом твердофазного восстановления MnO_2 до $MnOOH$ по реакции (I.15). $R_{эл}$ сопротивление электролита.

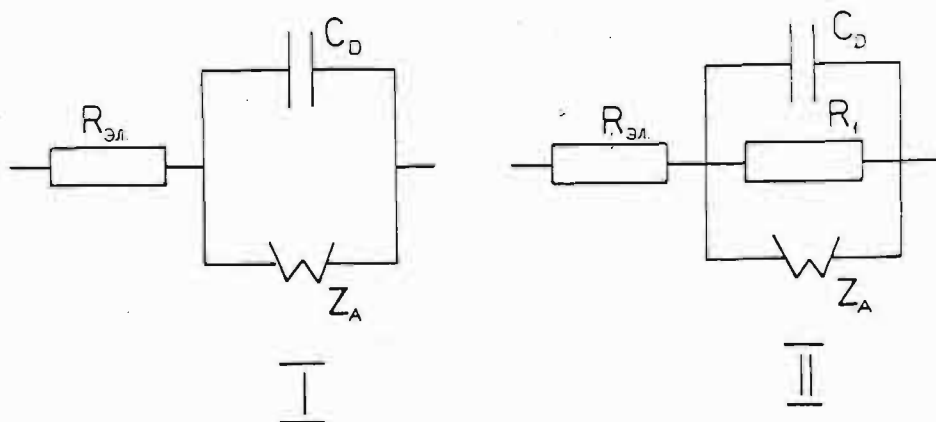
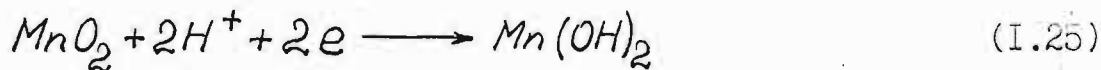


Рис. I.3. Эквивалентные схемы γ MnO_2 электрода.

В ряде работ установлено, что восстановление ионов Mn^{4+} до Mn^{3+} в твердой фазе сопровождается расширением кристаллической решетки /22,68,83,97,103/, кроме того уменьшается электропроводность оксида /83/. Авторы /68/ указывают, что при восстановлении MnO_2 в твердой фазе могут образоваться центры кристаллизации.

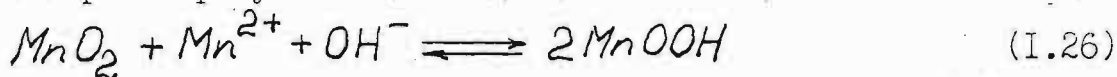
Возвращаясь к рассмотрению второй гипотезы о механизме восстановления MnO_2 непосредственно до ионов Mn^{2+} по уравнению (I.16), необходимо отметить исследования Дрочмана /72-76/. В результате изучения восстановления MnO_2 , осажденного на платине, в растворах $NH_4Cl + NH_4OH$ /72/ сделан вывод, что в электролитах, обеспечивающих растворимость ионов Mn^{2+} , процесс происходит по уравнению (I.16), а в электролитах, в которых ионы Mn^{2+} не растворимы, согласно реакции (I.25):



Плохая воспроизводимость потенциала рассматриваемого электрода объяснена адсорбцией ионов Mn^{2+} .

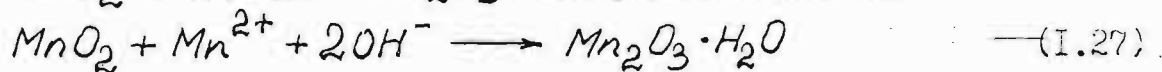
В растворах с pH от 2,5 до 6,5 MnO_2 также восстанавливается непосредственно до ионов Mn^{2+} /73/. В кислой среде кислород не влияет на потенциал электрода, но оказывает значительное влияние в нейтральной среде /73/.

После первичного процесса восстановления MnO_2 до ионов Mn^{2+} протекает вторичная химическая реакция (I.26), в результате которой образуется $MnOOH$ /74/:



Гальваностатические исследования разных модификаций MnO_2 показали, что несовпадение их поляризуемости обусловлено различной скоростью диффузии ионов Mn^{2+} , образовавшихся при непосредственном восстановлении MnO_2 , из кристаллической решетки в электролит /74/.

При восстановлении MnO_2 в большом избытке хорошо перемешиваемого раствора NH_4Cl (pH=8,52) /75/ ионы Mn^{2+} , образующиеся в катодном процессе, в значительной степени связываются с решеткой MnO_2 , образуя Mn_2O_3 по реакции (I.27):



На дебаеграмме продуктов реакции обнаружен также Mn_3O_4 и остаточный MnO_2 .

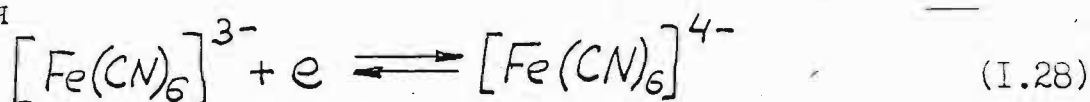
Высказано предположение, что в кислых растворах (pH < 3) MnO_2 восстанавливается непосредственно до ионов Mn^{2+} по уравнению (I.16), а при pH > 6 реализуется твердофазный процесс по реакции (I.15) /89/. При восстановлении толстых прессованных электродов в электролитах с pH < 6, в результате подщелачивания электролита, непосредственное восстановление до ионов Mn^{2+} (I.16) быстро затормаживается и идет по твердофазному механизму /89/. Необходимо учитывать изменения pH в порах, поскольку у MnO_2 имеет значительное количество больших пор величиной 100-200 Å /2,89/.

Суммируя все сказанное, можно отметить, что, при восстановлении у MnO_2 в щелочных электролитах, на первой стадии процесса, по видимому, образуется $MnOOH$ и процесс осуществляется по твердофазному механизму. Вопрос о механизме восстановления у MnO_2 в кислых электролитах остается открытым.

1.4. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$

Как в случае оксидных электродов вообще, так и MnO_2 в частности, существенное влияние на протекание электрохимических реакций оказывают полупроводниковые свойства оксида. Влияние полупроводниковых свойств на механизм реакций, протекающих на оксидных электродах преимущественно оценивается на основе поведения этих электродов в окислительно-восстановительных системах, при этом главным образом используют окислительно-восстановительную систему $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. Применение данной редокссистемы обусловлено несколькими факторами. Эта система является одной из наиболее изученных в электрохимическом отношении.

Реакция



обратима, одноэквивалентна и представляет собой элементарный редокспроцесс, т.к. не включает в себя какие-либо сопряженные химические реакции. Ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ стабильны в относительно широкой области pH, и соответствующий стандартный редокспотенциал приблизительно постоянен от pH=4 до pH=12 /104/.

Исследования анодных и катодных процессов на металлах платиновой группы в данной окислительно-восстановительной системе показали, что при достаточно больших перенапряжениях процесс контролируется диффузией ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ из раствора к поверхности электрода /105-III/. В таблице 1.2. представлены величины коэффициентов диффузии ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, приведенные в различных сообщениях.

Изучение поведения платинового электрода импедансным методом в данной редокссистеме позволило установить, что вблизи равновесного потенциала лимитирующей является стадия адсорбции-десорбции /112/.

Таблица I.2.

Коэффициенты диффузии ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$

№	Состав электролита	$D \cdot 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		Ссылка
		$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	
1	0,2 М $K_4[Fe(CN)_6]$ + +0,2 М $K_3[Fe(CN)_6]$	6,0 \pm 0,02	7,3 \pm 0,1	I05
2	0,2 М $K_4[Fe(CN)_6]$ + +0,002 М $K_3[Fe(CN)_6]$	7,8 \pm 0,3		I05
3	0,002 М $K_4[Fe(CN)_6]$ + +0,2 М $K_3[Fe(CN)_6]$	5,8	8,1	I05
4	1 М NaOH + 0,01 М $K_3[Fe(CN)_6]$ + +0,01 М $K_4[Fe(CN)_6]$	5,13	6,00	I06
5	1 М KCl	6,32	7,62	I06
6	0,2 М $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0,002 М $K_3[Fe(CN)_6]$		7,6	I07
7	0,5 М K_2SO_4 + 0,01 М $K_3[Fe(CN)_6]$ + +0,01 М $K_4[Fe(CN)_6]$	4,9	7,2	I08

Влияние природы металла и состояния его поверхности, а также температуры на предельный ток диффузии рассмотрено в работах Поварова, Трухана и Луковцева /I05, I07, I09, I10/. Полученные аномальные зависимости предельного тока от скорости вращения дискового электрода объясняются неоднородностью поверхности.

Реакция имеет первый порядок как относительно ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$, так и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ /I08, III/.

Оксидные электроды, имеющие полупроводниковую природу, характеризуются по сравнению с металлическими низкой концентрацией носителей тока. Вследствие этого электрическое поле проникает глубоко в объем оксида и вблизи его поверхности возникает область пространственного заряда. Кроме того, концентрация свободных носителей тока в поверхностном слое электрода во многом

определяет скорость электрохимических реакций. Скорость электродных процессов в редокс-системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на оксидных электродах в большинстве случаев ниже, чем на металлических.

Значительное торможение реакции анодного окисления ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ наблюдается на TiO_2 /113-118/, а на окисленной поверхности никеля установлено торможение катодного процесса /114, 116-119/. Особенности кинетики электродных реакций на TiO_2 и NiO связаны с локализацией потенциала в оксидном слое /113-115, 117/. Аналогичный вывод получен при исследовании оксидных слоев на Al , Fe и Zn в данной редокс-системе /120/.

На основе поляризационных измерений, выполненных в системе платина - синтетический оксид железа - редокс-система $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, сделан вывод, что оксидный слой существенно влияет на скорость электродной реакции, которая, по мнению авторов, протекает за счет инжекции заряда из электролита /121/.

В результате исследования кинетики электрохимических реакций в растворах ферроферрицианидов на поликристаллических оксидах $\text{Cu Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Ni Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Al Mn}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ установлено торможение катодной реакции /108, 122/. Это явление объяснено влиянием протонирования поверхности электродов на кинетику переноса заряда через приповерхностный слой оксида /122/. Анодные токи на $\text{Cu Mn}_2\text{O}_4$ и $\text{Ni Mn}_2\text{O}_4$ контролируются диффузией ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ к поверхности электродов, а на $\text{Al Mn}_2\text{O}_4$ скоростью адсорбции этих ионов /122/.

Увеличение толщины оксидного слоя сопровождается снижением скорости электродных реакций, как это было показано для пассивного железа, никеля и хрома /123/ и окисленных электродов из карбида титана /124/.

Согласно теоретической модели Гершера /125/, в ходе элек-

электрохимических реакций на полупроводниковых электродах перенос заряда осуществляется за счёт прямого электронного перехода между эквивалентными уровнями электрода и электролита.

В случае окислительно-восстановительной системы $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ её относительно высокий стандартный потенциал (0,48 В) [119] преимущественно обеспечивает обмен электронов с валентной зоной полупроводника (дырочный механизм) [122, 126-128].

Сопоставление скоростей электрохимических процессов в окислительно-восстановительной системе $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ на платиновом электроде и на $\gamma-MnO_2$ электроде, осажденном тонким слоем на платине, дает возможность оценить вклад твердой фазы оксида в изменение скорости электрохимических реакций.

1.5. ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ГРАНИЦ РАЗДЕЛА СРЕД

1.5.1. РАЗВИТИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

В ряде случаев для понимания механизма электрохимических процессов чрезвычайно важно получить информацию о тонких слоях на поверхности электродов. Особенно остро этот вопрос встает при исследовании оксидных электродов. Тонкие оксидные слои обычно изучают методами, основанными на тонкопленочной кулонометрии, химическом десорбировании и химическом анализе, дифракции рентгеновских лучей, а в последнее время для исследования поверхностей, адсорбционных и фазовых пленок все более широкое применение находит эллипсометрический метод. Существенное преимущество последнего заключается в том, что он является методом "in situ" и может быть использован параллельно с другими, например, электрохимическими методами.

Теоретические основы эллипсометрии были разработаны в конце прошлого столетия Друде [129-131]. Экспериментальную проверку

метода первыми произвели Тронстед и Феахем в 1934. /132/. В СССР эллипсометрия впервые была применена в конце 30-х годов Крыловой для измерения толщины слоев термически образованных оксидов на различных металлах /133/.

Термин "эллипсометрия" был введен в 1944 г. Ротеном /134/, поскольку метод основывается на использовании эллиптической поляризации света. Со времени возникновения эллипсометрия постоянно развивается и совершенствуется как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Исторический обзор метода дается авторами /134,135/. Широкое распространение эллипсометрии в физико-химических исследованиях наблюдается с 60-х годов, когда стали доступными ЭВМ и появились электронные преобразователи света, в частности ФЭУ. С этого времени было проведено четыре международных симпозиума /134-137/ и две Всесоюзные конференции (в 1977 /136/ и 1981 /139/ годах), посвященные развитию теории метода и различным аспектам его применения.

Теория эллипсометрии подробно рассмотрена в целом ряде монографий и обзоров /140-144 и др./. Метод основывается на взаимосвязи оптических свойств поверхности исследуемого образца и параметров поляризованного света Δ и Ψ , отраженного от этой поверхности. Состояние поляризации света характеризуется фазовыми и амплитудными соотношениями между двумя компонентами электрического вектора световой волны - лежащих в плоскости падения (E_p) и перпендикулярную к ней (E_s). После отражения E_p и E_s сдвигаются по фазе и изменяются по амплитуде.

Сдвиг по фазе описывается относительной разностью фаз Δ между p и s компонентами равной:

$$\Delta = (\delta_p' - \delta_p) - (\delta_s' - \delta_s) \quad (1.29)$$

где δ_p и δ_s - фазовые постоянные p и s компонентов падающего света, а δ_p' и δ_s' то же для отраженного света. Отно-

сительное изменение амплитуд характеризуется углом ψ :

$$\psi = \operatorname{arctg} \frac{A_p'}{A_s'} \cdot \frac{A_s}{A_p} \quad (I.30)$$

где A_p и A_s - величины амплитуд p и s компонентов в падающем свете, а A_p' и A_s' - то же в отраженном свете.

Связь между экспериментально измеренными параметрами Δ и ψ и оптическими характеристиками отражающей границы (а также толщинами поверхностных слоев) устанавливает фундаментальное уравнение эллипсометрии отраженного света (I.31):

$$\operatorname{tg} \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (I.31)$$

где R_p и R_s - обобщенные коэффициенты отражения Френеля p и s компонент, соответственно. Для каждой, отдельно взятой системы уравнение (I.31) приобретает конкретный вид при подстановке в данное уравнение соответствующих R_p и R_s .

При падении световой волны на поверхность, покрытую пленкой, наблюдается интерференция лучей, отраженных границами раздела "окружающая среда - пленка" и "пленка - подложка" (см. рис. I.4.), при этом в процессе участвуют три среды с комплексными показателями преломления N_0 , N_1 и N_2 - характеризующими соответственно окружающую среду, пленку и подложку. Комплексный показатель преломления N в общем случае определяется уравнением (I.32) :

$$N = n - iK \quad (I.32)$$

где n - показатель преломления света, K - показатель экстинкции света, i - мнимая единица.

В этом случае подставляя соответствующие выражения для R_p и R_s в фундаментальное уравнение эллипсометрии (I.31) получаем :

$$\operatorname{tg} \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{i\Delta}}{1 + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{i\Delta}} \cdot \frac{1 + r_s^{01} \cdot r_s^{12} \cdot e^{i\Delta}}{r_s^{01} + r_s^{12} \cdot e^{i\Delta}} \quad (I.33)$$

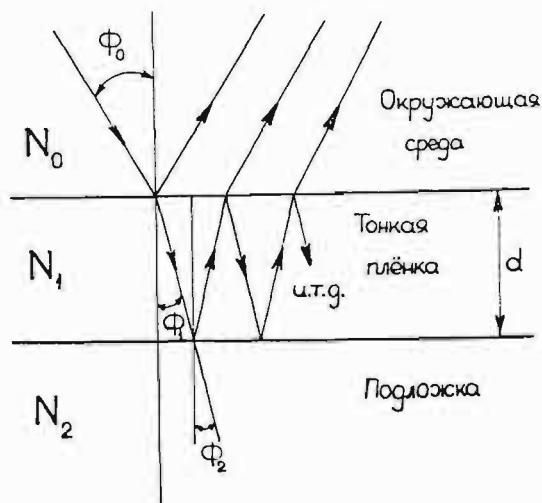


Рис. I.4. Углы падения (ϕ_0) и преломления (ϕ_1) света, и комплексные показатели преломления для покрытой пленкой поверхности в окружающей среде.

где r_p^{01} , r_s^{01} - коэффициенты Френеля p и s компонент на границе окружающая среда - пленка; r_p^{12} , r_s^{12} - то же на границе пленка - подложка:

$$D = -4\pi (n_1 - iK_1) \cos \phi_1 \cdot d \cdot \lambda^{-1} \quad (\text{I.34})$$

n_1 - показатель преломления пленки; K_1 - показатель экстинкции пленки; ϕ_1 - угол преломления в пленке; d - толщина пленки; λ - длина световой волны.

Коэффициенты Френеля на границе окружающая среда - пленка (при условии, что показатель экстинкции окружающей среды $K_0 = 0$) записываются следующим образом:

$$r_p^{01} = \frac{(n_1 - iK_1) \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{(n_1 - iK_1) \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (\text{I.35})$$

$$r_s^{01} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - (n_1 - iK_1) \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + (n_1 - iK_1) \cos \phi_1} \quad (\text{I.36})$$

где n_0 - показатель преломления окружающей среды, ϕ_0 - угол падения.

Соответствующие выражения имеют место и на границе пленка - подложка:

$$r_p^{12} = \frac{(n_2 - iK_2) \cos \phi_1 - (n_1 - iK_1) \cos \phi_2}{(n_2 - iK_2) \cos \phi_1 + (n_1 - iK_1) \cos \phi_2} \quad (I.37)$$

$$r_s^{12} = \frac{(n_1 - iK_1) \cos \phi_1 - (n_2 - iK_2) \cos \phi_2}{(n_1 - iK_1) \cos \phi_1 - (n_2 - iK_2) \cos \phi_2} \quad (I.38)$$

где n_2 - показатель преломления подложки, K_2 - показатель экстинкции света подложки, ϕ_2 - угол преломления в подложке.

После разделения на действительную и мнимую части уравнение (I.33) преобразуется в систему двух уравнений. В случае чистой поверхности ($\alpha = 0$) измерения Δ и ψ позволяют однозначно вычислить по уравнению (I.33) действительную и мнимую части комплексного показателя подложки (металла) $N_2 = n_2 - iK_2$, решая систему уравнений (I.39)

$$n_2^2 - K_2^2 = n_0^2 \sin^2 \phi_0 \left[1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \phi_0 (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \cdot \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (I.39)$$

$$2n \cdot K = \frac{\sin^2 \phi_0 \cdot \operatorname{tg}^2 \phi_0 \cdot \sin 4\psi \cdot \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cdot \cos \Delta)^2} \cdot n_0^2$$

Если пленка не поглощает ($K_1 = 0$), то после разделения действительной и мнимой частей уравнения (I.33), при известном N_2 можно рассчитать показатель преломления n_1 и толщину пленки α .

В случае светопоглощающей пленки ($K_1 \neq 0$) в уравнении (I.33) три неизвестных (n_1 , K_1 и α), измеряемых же величин две (Δ и ψ) и однозначное решение становится невозможным. Имеется несколько путей преодоления этой неопределенности.

Если толщина пленки достаточно велика ($d > 100 \text{ \AA}$), все неизвестные параметры можно определить путем составления номограмм - теоретических зависимостей $\Delta - \psi$, вычисленных по общему эллипсометрическому уравнению с помощью ЭВМ при различных n_1 , K_1 и d пленки. Путем подбора находят теоретическую зависимость $\Delta - \psi$, наиболее близкую по форме к экспериментальной $\Delta - \psi$ кривой. Чем больший интервал охватывает зависимость $\Delta - \psi$, тем она своеобразнее по форме и тем однозначнее результат. $\Delta - \psi$ кривые, отражающие рост тонких пленок ($d < 100 \text{ \AA}$) имеют чуть заметную кривизну, а при $d < 50 \text{ \AA}$ переходят в линейные участки. Длина линейного участка пропорциональна толщине, а наклон определяется значениями показателя преломления и показателя экстинкции пленки. Отсюда вытекает критерий линейности /145/, который дает возможность на основе серии эллипсометрических измерений определить, образуется ли пленка с постоянными n_1 и K_1 или в процессе роста эти параметры изменяются. Если в интервале от 0 до 50 \AA зависимость $\Delta - \psi$ имеет линейный характер, то происходит увеличение толщины пленки при неизменных показателе преломления и показателе экстинкции слоя. Нелинейность же зависимости $\Delta - \psi$ означает, что изменяется не только толщина пленки /145/.

Иногда пользуются другим способом - параметры Δ и ψ измеряют при различных углах падения луча (ϕ_0), при разных длинах волн (λ), изменяя окружающую среду (n_0), подложку (n_2), и, тем самым, как бы вводят дополнительное уравнение. Однако, как показали расчеты, этот способ применим лишь в некоторых частных случаях /146/.

Неоднозначность решения уравнения (1.33) также можно исключить в случае определения одного из параметров пленки независимым методом.

Важным шагом вперед явился предложенный Вун-ки Пайком и Бокрисом /147/ способ определения n_1 , K_1 и d только по данным оптических измерений. В дополнение к определению Δ и ψ при росте пленки фиксируется также изменение отражательной способности образца, что позволяет получить систему трех уравнений с тремя неизвестными, имеющую одно решение. Если на поверхности имеются две пленки с различными комплексными показателями преломления N_1 и N_1' , то обобщенные коэффициенты в основном уравнении эллипсометрии (I.33) имеют вид :

$$R_p = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{iD_1} + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot r_p^{23} \cdot e^{iD_2} + r_p^{23} \cdot e^{i(D_1+D_2)}}{1 + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{iD_1} + r_p^{12} \cdot r_p^{23} \cdot e^{iD_2} + r_p^{01} \cdot r_p^{23} \cdot e^{i(D_1+D_2)}} \quad (I.40)$$

где r_p^{01} - коэффициент Френеля на границе окружающая среда - пленка I ; r_p^{12} - то же на границе пленка I - пленка 2 ; r_p^{23} - то же на границе пленка 2 - подложка :

$$D_1 = -4\sqrt{\pi} N_1 \cos \phi_1 \cdot d_1 \cdot \lambda^{-1} \quad (I.41^a)$$

$$D_2 = -4\sqrt{\pi} N_1' \cos \phi_2 \cdot d_2 \cdot \lambda^{-1} \quad (I.41^b)$$

d_1 - толщина пленки I ; d_2 - толщина пленки 2 ; ϕ_1 и ϕ_2 - углы преломления в пленках. Аналогичное соотношение имеет место и для R_S . Если толщина одной из пленок равна 0, то уравнение (I.40) превращается в уравнение (I.33).

Решение уравнений (I.33) и (I.40) с достаточной скоростью можно осуществить на ЭВМ. Методы и программы расчета эллипсометрических данных подробно изложены в работах Касаткина /148-153/.

Таким образом эллипсометрический метод дает возможность исследовать оптические свойства - показатель преломления и показатель экстинкции, характеризующие состав и структуру пленки, а также определить ее толщину параллельно с применением других методов исследования. Особое значение это имеет для электрохимии

MnO_2 - оксида переменного состава, т.к. позволяет одновременно с электрохимическими исследованиями анодного и катодного процессов изучать свойства и толщину оксида " *in situ* ", непосредственно в ходе электрохимических реакций.

1.5.2. ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В последнее время эллипсометрический метод нашел широкое применение в электрохимии оксидных электродов, т.к. дает возможность определить толщину оксидного слоя, изучить кинетику образования и растворения оксидной пленки, а также получить данные о свойствах, характеризующих состав и структуру оксида - показателе преломления и показателе экстинкции света.

Определение толщины оксидного слоя проведено в большинстве работ, посвященных эллипсометрическому изучению оксидных электродов. Исследуемая величина в зависимости от условий поляризации и состава электролита изменяется в широких пределах - от нескольких ангстрем в случае слоев на платине /154-159/ и золоте /160-162/ до десятков и сотен ангстрем при образовании фазовых оксидов на серебре /163,164/, кобальте /164/, цинке, ниобии, ванадии /165/, титане /165-167/, хrome /168/, железе /169-174/, никеле /163,164,175-178/, тантале /165,179-180/, молибдене /182, 181/, вольфраме /165,183/, свинце /184,185/, кремнии /186/ и др.

Кинетика образования оксида изучена по зависимости толщины пленки d от времени t . Так, например, линейный характер зависимости $d - \lg t$ при образовании оксида на титане свидетельствует о том, что кинетика процесса подчиняется логарифмическому закону /167/. Кроме того кинетика роста оксида при помощи этого метода исследовалась на железе /169-171/, никеле /175, 176/, тантале /179/, молибдене /181,182/, вольфраме /183/ и др.

Одним из наиболее важных аспектов применения эллипсометрии

при исследовании оксидных электродов является определение свойств образующихся пленок в ходе электрохимических процессов. Среди многочисленных примеров можно отметить исследования оксидной пленки на никеле в щелочных растворах при выделении кислорода /176/. С помощью эллипсометрии показано, что предварительное анодирование при потенциале 1,5 В в течение 4 часов приводит к образованию оксидной пленки толщиной 190 \AA с оптическими константами $n = 1,42$ и $K = 0,15$ типичными для полупроводника. Поляризация при потенциалах, превышающих 1,8 В, увеличивает толщину до 690 \AA и снижает K до $\sim 0,06$, т.е. уменьшает проводимость пленки /176/, поскольку величина K связана с высокочастотной проводимостью σ соотношением (I.42):

$$\sigma = k \cdot n \cdot \Omega \quad (\text{I.42})$$

где n - показатель преломления оксида, Ω - частота (/187/с.436).

Следует обратить внимание и на то, что катодная поляризация некоторых оксидов, например на титане /166/, молибдене /182/, ванадии /188/ и др. приводит к изменению не только толщины, но и оптических свойств этих оксидов. Так при анодном окислении молибдена в боратно-ацетатном растворе образуется однородная прозрачная оксидная пленка, показатель преломления которой не зависит от ее толщины ($n = 2,148$), а катодная поляризация превращает эту пленку в трудно растворимую форму с $n = 1,969$ и $K = 0,471$ /182/.

В связи с тем, что в настоящей работе изучаются свойства тонких слоев MnO_2 , осажденных на платине, особый интерес представляют данные о платиновом электроде, подробно исследованном Винниковым и Шепелиным /155-158/. Они показали, что в кислых растворах прочная хемосорбция кислорода и связанные с ней изменения Δ и ψ начинаются от потенциала 0,8 В. К потенциалу

1,4 - 1,5 В поверхность платины покрывается монослоем хемосорбированного кислорода толщиной $5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ с $n = 3,4 \pm 0,2$ и $K = 1,03 \pm 0,06$. Концентрация кислоты в пределах 1 - 10 н. не оказывает влияния на свойства хемосорбированного слоя. С увеличением потенциала этот слой превращается в оксид другой природы с большим содержанием кислорода по сравнению с хемосорбированным слоем - так называемый α -оксид, максимальная толщина которого составляет $13 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Оптические константы слоя: $n = 2,8 \pm 0,4$; $K = 0,75 \pm 0,05$. В области потенциалов от 2,1 до 2,4 В под α -оксидом формируется фазовый оксид со стехиометрией близкой к PtO , имеющей небольшой показатель экстинкции ($K = 0,0 \div 0,1$).

Относительно эллипсометрического исследования MnO_2 электрода в литературе нет данных. Единственная работа, в которой приводятся результаты исследований оптических свойств природных и синтезированных модификаций MnO_2 (см. табл. I.3.), проведена на микроэллипсометре в шлифах, изготовленных из порошков MnO_2 /189/. Установлено, что по значению K можно судить о большей электропроводности αMnO_2 по сравнению с δMnO_2 и показано, что при снижении степени кристалличности MnO_2 происходит уменьшение n оксида /189/.

Таблица I.3.

Оптические показатели различных модификаций MnO_2 при $\lambda = 579 \text{ нМ}$ /189/

Образец	n	K
βMnO_2	$3,22 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,03$
αMnO_2	$1,39 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,03$
γMnO_2	$2,68 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,03$
δMnO_2	$1,76 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,03$

Обобщая материал по литературному обзору можно сказать, что существенное влияние при протекании электродных реакций на MnO_2 оказывают как процессы на границе оксид-раствор, так и процессы в твердой фазе оксида.

В процессе осаждения γMnO_2 , в зависимости от условий, возможно образование оксида с различным составом и структурой, которые могут меняться также в процессе его восстановления. С другой стороны эти параметры определяют полупроводниковые свойства и, следовательно, скорость переноса заряда через слой MnO_2 . Таким образом, для установления механизма электрохимических процессов на MnO_2 электроде, существенно изучить свойства твердой фазы оксида непосредственно в ходе электродных реакций. Новые данные по этому вопросу могут дать исследования оптических свойств γMnO_2 , также зависящих от состава и структуры оксида.

Кроме того, недостаточно исследован механизм процессов осаждения и полного восстановления тонких, окрашенных слоев γMnO_2 за короткие интервалы времени и не изучена природа окраски слоев оксида, однако этот вопрос представляет самостоятельный интерес для электрохимических преобразователей.

Целью настоящей работы являлось изучение оптических свойств γMnO_2 непосредственно в ходе электродных реакций и получение новых данных о механизме анодного и катодного процессов на этом оксиде, что впервые в практике электрохимии MnO_2 осуществлялось комплексными эллипсометрическими и электрохимическими методами. Данные, полученные эллипсометрическим методом сопоставлены с результатами, полученными методом ВДЭ и путем измерения pH в приэлектродном слое. Кроме того, проведены исследования природы окраски и разработаны рекомендации по оптимальным условиям реализации анодных и катодных процессов на γMnO_2 электроде в электрохимических преобразователях информации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. МЕТОДИКА РАБОТЫ

Для изучения процессов электрохимического осаждения тонких слоёв γ MnO_2 и их восстановления на платине в растворах сульфата $Mn(II)$ был применен комплекс методов: электрохимические (потенциостатический, гальваностатический, потенциодинамический) с использованием вращающегося дискового электрода, эллипсометрический (непосредственно в ходе электродных процессов), метод измерения pH приэлектродного слоя, химический анализ стехиометрического состава оксида. Природу окраски тонких плёнок γ MnO_2 изучали путем исследования отражательной способности и светопоглощения оксида.

Для приготовления растворов применяли сульфат марганца марки ч.д.а., серную кислоту марки ос.ч. 12-4, $K_3[Fe(CN)_6]$ марки ч.д.а., $K_4[Fe(CN)_6]$ марки ч.д.а., KOH марки ч.д.а., KCl марки ос.ч., K_2SO_4 марки ч.д.а. и бидистиллированную воду.

Измерения проводили в растворах, деаэрированных аргоном, при температуре $20 \pm 0,1^\circ C$, что обеспечивали ультратермостатом УТ-15.

Свойства MnO_2 изучали на платиновых рабочих электродах, которые в начале опытов до помещения в электрохимическую ячейку, обрабатывали свежеприготовленной горячей смесью растворов 30% H_2O_2 + конц. H_2SO_4 (1 : 4) и промывали большим количеством бидистиллята.

В качестве электродов сравнения использовали хлорсеребряный и каломельный электроды. Все потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода сравнения.

Каждый эксперимент повторяли не менее шести раз. Результаты измерений обрабатывали с помощью коэффициентов Стьюдента /190/ при доверительной вероятности измерений 95%.

2.1.1. МЕТОДИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ

Поляризацию рабочего электрода во всех методах осуществляли с помощью установки, блок-схема которой показана на рис.2.1.1.

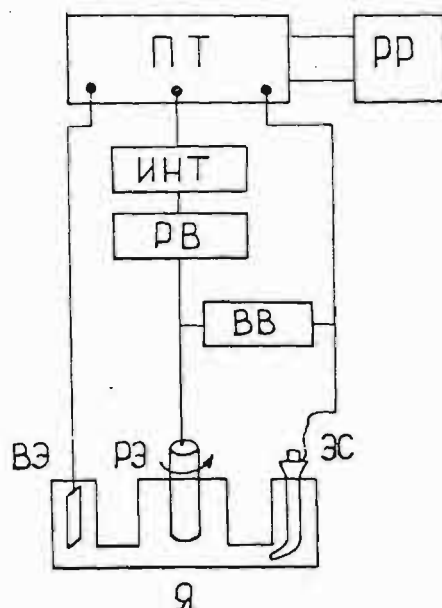


Рис.2.1.1. Блок-схема установки для электрохимических измерений

Потенциостатический, потенциодинамический и гальваностатический режимы на электрохимическую ячейку (Я) с рабочим (РЭ), вспомогательным (ВЭ) электродами и электродом сравнения (ЭС) задавали потенциостатом (ПТ) (марки П-5827М и П-5848). Ток и потенциал регистрировали на регистраторе (РР) - двухкоординатном самопишущем потенциометре ПДС-4 или на однокоординатном приборе КСП-4. Точные значения потенциалов определяли с помощью высокоомного цифрового вольтметра (ВВ) (марки В7-16), а ток контролировали микроамперметром М-254. Для проведения кулонометрических измерений в цепь рабочего электрода включали нами созданный электронный цифровой интегратор - кулонометр (ИНТ) /|91|. Данный прибор позволяет интегрировать токи до 1 А с точностью до 1% и порогом чувствительности 0,3 мкА и может быть использован в комплекте с серийными потенциостатами в потенциальном режиме, при этом общая точка интегратора подключается к выводу рабочего электрода потенциостата. Работу в импульс-

ном режиме обеспечивал также нами созданный прибор - электронное реле времени (РВ)/192/, включенное в цепь рабочего электрода. Реле дает возможность поляризовать рабочий электрод прямоугольными потенциостатическими и гальваностатическими импульсами различной длительности от $7,5 \cdot 10^{-3}$ до 100 с. Величина потенциала или тока поляризации задавалась потенциостатом.

2.1.2. ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Свойства тонких слоев γMnO_2 исследовали на вращающемся дисковом платиновом электроде, впрессованном во фторопласт - 4 (рис.2.1.2.), видимая поверхность которого составляла $6,4 \text{ мм}^2$. Скорость вращения варьировали от 0 до 5000 об/мин, а ее контроль осуществляли тахометром СК-75I (погрешность не превышала 1%).

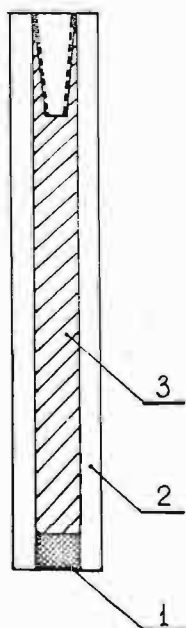


Рис.2.1.2.Схема вращающегося дискового платинового электрода:

- 1 - платиновый диск,
- 2 - кожух из фторопласта - 4,
- 3 - металлический стержень.

Исследования проводили в стеклянной термостатируемой ячейке (рис.2.1.3.).

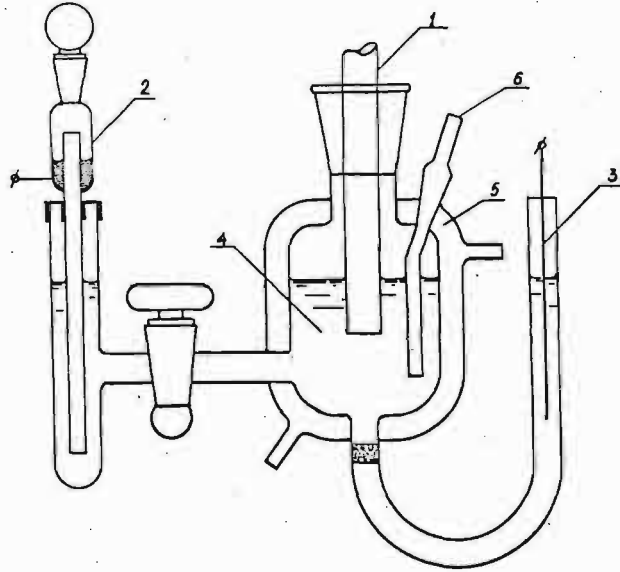


Рис.2.1.3. Конструкция электрохимической ячейки

- 1 - вращающийся дисковый электрод,
- 2 - электрод сравнения,
- 3 - платиновый вспомогательный электрод,
- 4 - электролит,
- 5 - кожух для термостатирования,
- 6 - трубка для подвода газа.

Общий вид установки показан на рис.2.1.4.

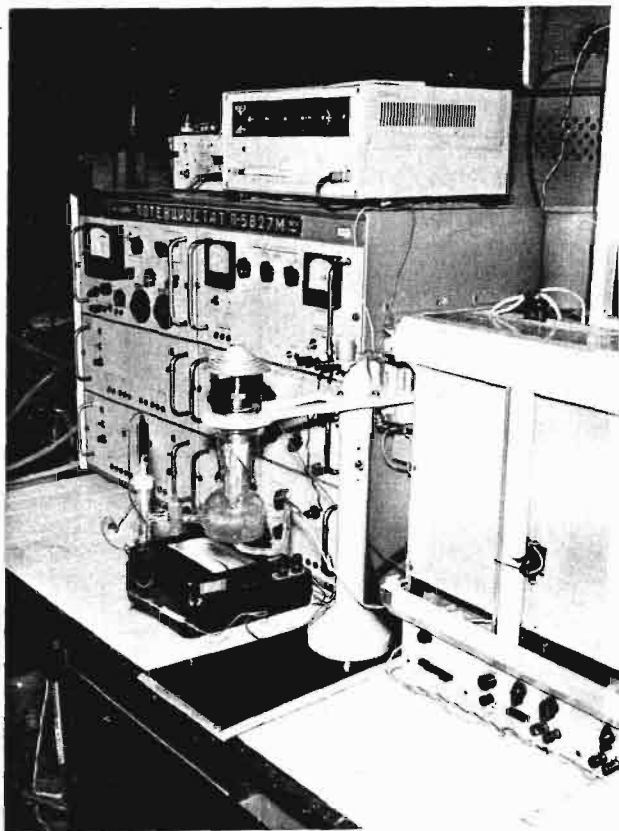


Рис.2.1.4. Общий вид установки для электрохимических исследований методом вращающегося дискового электрода.

Поляризацию вращающегося дискового электрода осуществляли согласно схеме на рис.2.1.1.

2.1.3. МЕТОДИКА КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Были проведены одновременные электрохимические и эллипсометрические исследования процессов осаждения $\gamma\text{-MnO}_2$ и его восстановления на платиновом электроде при длине световой волны 580 нм. Для этих целей использовали эллипсометр, изготовленный на основе гониометра ГС-5. Общий вид установки показан на рис.2.1.5., а схематическое расположение основных узлов эллипсометра дано на рис.2.1.6.

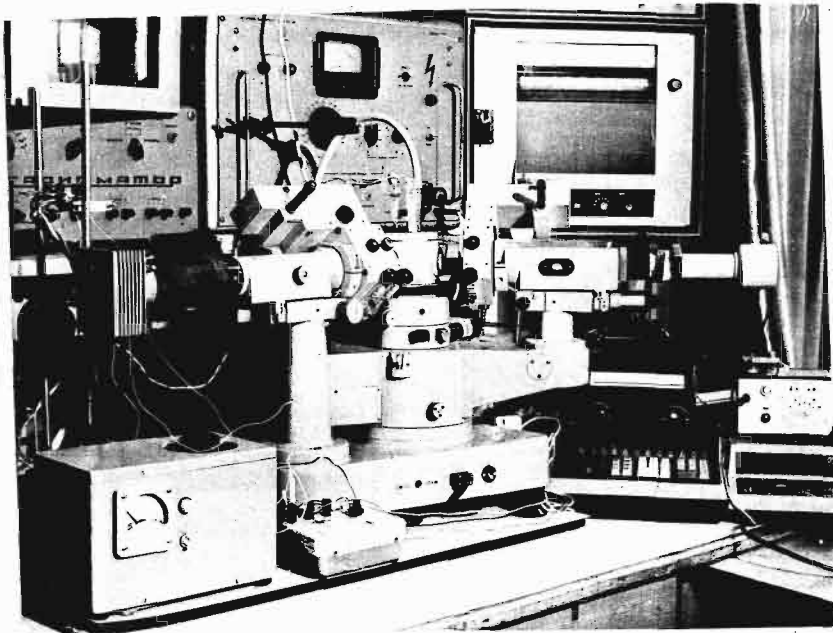


Рис.2.1.5. Общий вид установки для комплексных эллипсометрических и электрохимических исследований.

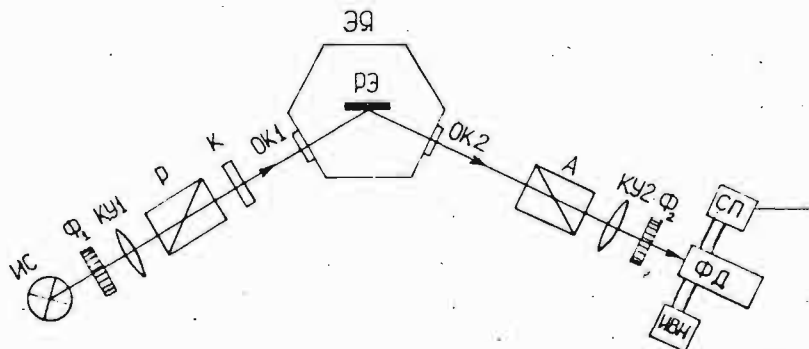


Рис.2.1.6. Схема расположения основных узлов эллипсометра.

От источника света ИС (кварцевая иодовая лампа накаливания КИМ-75) свет, пройдя через светофильтр Φ_1 , пропускающий в интервале длин волн от 550 до 610 нм, коллимирующее устройство КУ1, поляризатор Р (призма Франка-Риттера), компенсатор К (четверть-волновая фазовая пластинка), и окно ОК1 электрохимической ячейки ЭЯ, под углом 60° падал на рабочий электрод РЕ, закрепленный в ячейке ЭЯ. После отражения от исследуемой поверхности луч света проходил через окно ОК2, анализатор А (призма Франка-Риттера), коллимирующее устройство КУ2 и интерференционный светофильтр Φ_2 , пропускающий волну длиной 580 нм. Регистрацию интенсивности прошедшего света проводили с помощью фотоумножителя ФД типа ФЭУ-31 на самопишущем потенциометре СП марки EZ-7. Напряжение 2000 В подавали на фотоумножитель ФД от высоковольтного стабилизатора ИВН марки Б5-24. Точность определения азимутов поляризатора и анализатора составляла $\pm 0,01^\circ$.

В опытах применяли термостатируемую ячейку из фторопласта-4, (рис.2.1.7.), в которой под углом 120° были установлены окна из оптического стекла ОК. Рабочий электрод РЕ - платиновую пластинку размером 20x20x2 мм с одной стороны шлифовали для получения оптической плоскости и затем механически полировали алмазной пастой до зеркального блеска. Вторая сторона электрода была изолирована фторопластовым слоем. РЕ закрепляли специальным держателем в верхней части ячейки - в крышке КР, установленной с помощью резьбы на корпусе ячейки. В крышке КР закрепляли также вспомогательный электрод ВЭ (платиновую пластинку размером 10x35 мм), который стеклянным фильтром был отделен от зоны рабочего электрода, электрод сравнения ЭС, трубки 1 и 2 для подачи и отвода аргона. На дне ячейки была установлена стеклянная трубка для термостатирования.

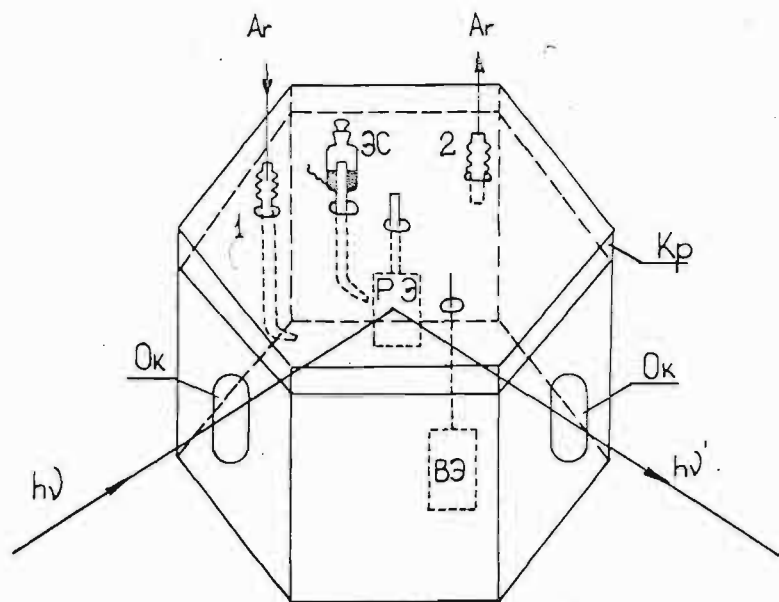


Рис.2.1.7. Схема ячейки для электрохимических и эллипсометрических измерений из фторопласта-4.

Подключение ячейки в поляризационную и измерительную цепь осуществляли согласно схеме, приведенной на рис.2.1.1.

Подготовленную ячейку с электролитом устанавливали на вращающемся столике эллисометра. С помощью столика, меняя ориентировку поверхности рабочего электрода в горизонтальной и вертикальной плоскостях, добивались положения, когда отраженный луч полностью падал на анализатор. Положения ячейки и рабочего электрода в разных опытах несколько отличались из-за того, что луч каждый раз отражался от другого места поверхности электрода, поэтому перед каждым опытом было необходимо установить нулевые азимуты — положения лимбов анализатора, поляризатора и компенсатора, при которых прошедший свет поляризован в горизонтальной плоскости.

Для этого поляризатор устанавливали приблизительно так, чтобы луч света, прошедший сквозь него, был поляризован в плоскости падения, быстрая ось четвертьволновой пластинки ориентировали та-

ким же образом, а анализатор устанавливали на гашение. Попеременным вращением всех трех лимбов достигался минимум интенсивности прошедшего света. Эти положения лимбов соответствовали нулевым азимутам поляризатора и компенсатора (A_0^P , A_0^K) и $A_0^A + 90^\circ$ анализатора.

После определения нулевых азимутов быструю ось компенсатора устанавливали в положение $+45^\circ$ к плоскости падения светового луча и производили эллипсометрические измерения по методике, согласно которой фиксируется положение компенсатора, а отсчеты производятся вращением анализатора и поляризатора. Используя эти отсчеты рассчитывали Δ и Ψ .

Компенсатор соответствовал длине волны 580 нм и давал минимум искажений в определении Δ и Ψ . В этом случае выражения для расчета Δ и Ψ упрощаются, т.к. не приходится вводить поправку на неидеальность компенсатора /143/ и имеют вид (2.1.1.)

$$\begin{aligned}\Delta &= 90^\circ - 2P \\ \Psi &= -A\end{aligned}\quad (2.1.1.)$$

где P и A углы, соответствующие гашению поляризатора и анализатора, которые отсчитаны против часовой стрелки от плоскости падения, если смотреть навстречу отраженному лучу.

Юстировка эллипсометра, определение нулевых азимутов и сдвига фаз подробно изложены в работах /140-144/.

Известно, что кривая зависимости интенсивности света I при сдвиге азимутов поляризатора P и анализатора A от положения гашения зависит от величины этого сдвига /143/:

$$I \sim \sin^2(A - A_0) + \sin 2A_0 \cdot \sin 2A \cdot \sin^2(P - P_0) \quad (2.1.2.)$$

Если анализатор установлен в положении гашения, то интенсивность пропущенного света зависит только от величины сдвига поляризатора:

$$I \sim \sin^2(P - P_0) \quad (2.1.3.)$$

Зависимость интенсивности света от сдвига поляризатора по величине близка к параболе – при одинаковых сдвигах в обе стороны от минимума интенсивность света возрастает на идентичные величины. В случае установки поляризатора в положение гашения аналогичная зависимость интенсивности света наблюдается при сдвиге анализатора.

Учитывая вышеизложенное, снятие потенциостатических эллипсограмм проводили следующим образом:

1) После того, как при заданных электрохимических условиях был нанесен или восстановлен слой γMnO_2 , поворачивались лимбы поляризатора и анализатора, достигалось положение минимального фототока, следовательно минимальной интенсивности пропущенного света.

2) Не изменяя положение лимба анализатора, лимб поляризатора поворачивался на $3 - 5^\circ$, при этом фототок возрастал и отсчитывался азимут на лимбе.

3) Лимб поляризатора поворачивался в противоположную сторону до получения такого же фототока и отсчитывался новый азимут поляризатора. Положение анализатора оставалось неизменным.

Минимум интенсивности света находился как средняя величина между обоими азимутами поляризатора.

Аналогично определялось точное значение минимума анализатора, при установке поляризатора на ранее определенное положение минимума интенсивности.

Из экспериментально определенных P_0 и A_0 , соответствующих положению гашения света, по уравнениям (2.1.1.) рассчитывали эллипсометрические параметры Δ и ψ , которые определялись как для чистой поверхности платины, так и для поверхности, покрытой слоями γMnO_2 в процессах электрохимического осаждения и восстановления оксида.

2.1.4. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH В ПРИЭЛЕКТРОДНОМ СЛОЕ

Измерения pH в приэлектродном слое проводили по методике, предложенной Гершовым и Пуриным /193-195/.

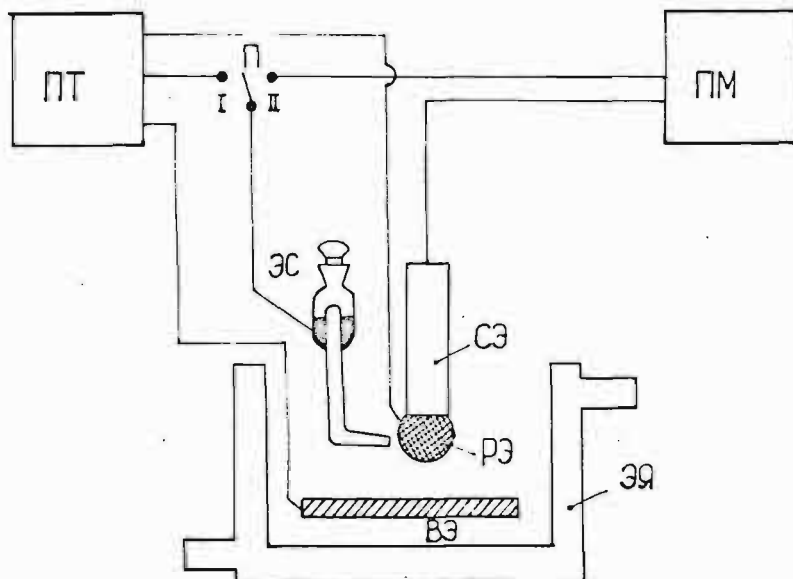


Рис.2.1.8. Блок-схема установки для измерения pH приэлектродного слоя.

На рис.2.1.8. показана блок-схема установки. γMnO_2 осаждали и восстанавливали на рабочем электроде (РЭ) – тонкой платиновой сетке площадью $11,1 \text{ см}^2$, плотно натянутой на поверхности стеклянного электрода (СЭ), размещенного в термостатируемой ячейке ЭИ. Вспомогательный электрод (ВЭ) был отделен от зоны рабочего электрода стеклянным фильтром, а электрод сравнения (ЭС) через капилляр Луггина был подведен к рабочему электроду. Поляризацию рабочего электрода осуществляли потенциостатом (ПТ) марки П-5827.1 при отключенной цепи измерения pH (переключатель II находился в положении I), а измерения pH приэлектродного слоя проводили pH-метром (ПМ) марки ЛПУ-01 после отключения цепи поляризации электрода (переключатель II находился в положении II).

2.1.5. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ ОКРАСКИ ТОНКИХ СЛОЕВ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Природу окраски изучали по измерениям отражательной способности и светопоглощения тонких пленок диоксида марганца.

Блоксхема установки для исследования тонких слоев диоксида марганца в отраженном свете дана на рис.2.1.9.

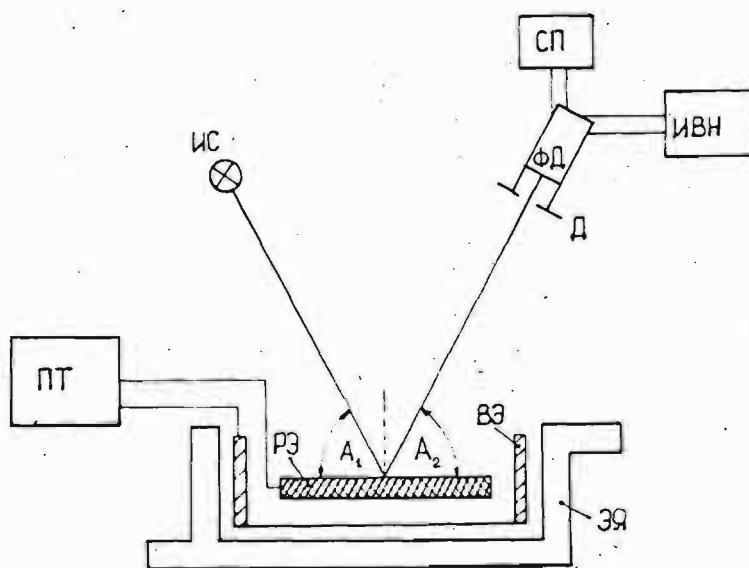


Рис.2.1.9. Блоксхема установки для исследования пленки γMnO_2 в отраженном свете.

От источника света (ИС) – осветителя ОИ-9М, коллимирующий луч света падал на стационарный рабочий электрод (РЭ), расположенный в термостатированной ячейке (ЭЯ). В качестве рабочего электрода применяли горизонтально расположенную гладкую платиновую пластинку видимой поверхностью 3 см^2 , на которую при помощи потенциостата (ПТ) марки П-5827М осаждали γMnO_2 . Цилиндрический палладиевый вспомогательный электрод (ВЭ) обеспечивал равномерность электрического поля на рабочем электроде (РЭ). После отражения от поверхности рабочего электрода (РЭ) свет, пройдя через

диафрагму (Д) падал на фотомножитель (ФД) типа ФДУ-51. Напряжение на фотомножитель подавалось от высоковольтного стабилизатора (ИВН) марки БЗ-24, а электрические импульсы преобразованного светового сигнала регистрировались на самопишущем потенциометре (СП) марки КСП-4.

Изменения интенсивности отраженного света с ростом оксида при анодном осаждении γMnO_2 исследовали при фиксированных углах падения светового луча (A_1) и наклона оси фотодетектора (A_2).

Для измерений светопоглощения γMnO_2 электрохимически осаждали на стекло с токопроводящим слоем из SnO_2 .

Спектр γMnO_2 регистрировали на спектрофотометре SP-1800 "PYE Unicam".

2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.2.1. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО СИНТЕЗА

И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЛЁНОК γ MnO_2

2.2.1.1. ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО

ОСАЖДЕНИЯ ПЛЁНОК γ MnO_2 И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ

В кислых электролитах, содержащих ионы Mn^{2+} , процессы анодного синтеза плёнок γ MnO_2 и их последующего электро - восстановления протекают по суммарным реакциям (1.1) и (1.16). Одним из методов, который был использован для изучения кинетики этих процессов в настоящей работе /196-198/, являлся метод циклической хроновольтамперометрии.

Рассмотрим типичный ход циклических потенциодинамических поляризационных кривых на примере осаждения - восстановления плёнок γ MnO_2 на вращающемся платиновом дисковом электроде (коэффициент шероховатости 5) в растворе 0,1 M $MnSO_4$ (pH=2). В этом электролите осаждение оксида начинается при потенциале 1,22 В, с увеличением потенциала скорость процесса резко возрастает и достигает максимума, после чего наблюдается спад тока, который, по мнению авторов /60/, связан с замедлением поверхностных реакций на электроде. За спадом следует новое возрастание анодного тока (кривые 1-3, рис.2.2.1), обусловленное выделением кислорода из фонового электролита (кр.4, рис.2.2.1), которое начинается при потенциалах 1,35 В. Выделяющийся кислород снижает выход γ MnO_2 по току и, кроме того, может частично блокировать поверхность электрода, способствуя тем самым спаду тока на потенциодинамической поляризационной кривой осаждения γ MnO_2 . После переключения направления линейной развёртки потенциала в катодную сторону, токи при тех же

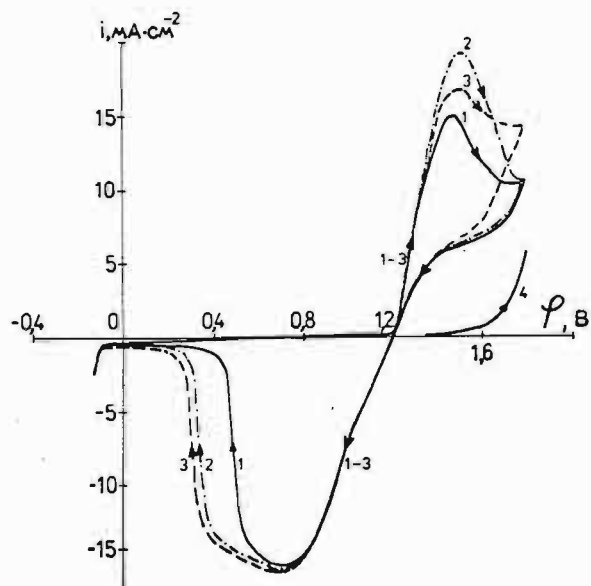


Рис.2.2.1. Циклические потенциодинамические $i - \varphi$ кривые осаждения-восстановления γMnO_2 на Pt в растворе $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) для первого (1), второго (2), четвертого и последующих (3) циклов. Фоновая $i - \varphi$ кривая в электролите $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (4). Скорость линейной развёртки потенциала $v = 20 \text{ мВ/с}$. Скорость вращения электрода $\omega = 810 \text{ об/мин}$.

величинах потенциала в анодной области ниже, что согласно работе /55/ обусловлено падением напряжения в слое оксида. При потенциалах отрицательнее $1,22 \text{ В}$ наблюдается максимум восстановления осажденного γMnO_2 (кривые 1-3, рис.2.2.1.), а при потенциалах отрицательнее $-0,1 \text{ В}$ - выделение водорода.

Токи в первом цикле меньше токов последующих циклов как в анодной, так и катодной областях (рис.2.2.1.). Возрастание анодных токов во втором цикле, по-видимому, обусловлено отличиями в начальных условиях образования слоя оксида. Если в ходе

первого цикла γMnO_2 осаждается на чистой поверхности платины, то во втором и последующих циклах образование γMnO_2 протекает на поверхности электрода, покрытой частью невосстановленного оксида, визуально наблюдаемого в виде желтого осадка. В исследованиях, проведенных в нашей лаборатории было показано, что тонкие слои MnO_2 ускоряют анодную реакцию осаждения диоксида /199/. По-видимому это ускоряющее действие проявляется и в данном случае при снятии последующих циклов. Кроме того, некоторый рост анодных токов на повторных циклах может явиться также следствием повышения коэффициента шероховатости поверхности.

Подъем анодных токов на повторных циклах, в свою очередь, приводит к росту катодных токов при обратном ходе потенциодинамической кривой, что связано с увеличением массы осаждаемого γMnO_2 (рис.2.2.2.). Возрастание количества восстанавливаемого оксида приводит также к сдвигу катодного максимума в область более отрицательных потенциалов. Необходимо отметить, что величина максимального анодного потенциала оказывает влияние на ход последующих циклических потенциодинамических кривых - так понижение этого потенциала до 1,4 В приводит к полному восстановлению оксида в катодной области, в результате чего поляризационные кривые первого и последующих циклов полностью совпадают (кривая I, рис.2.2.2.).

Влияние скорости вращения электрода и на ход потенциодинамических кривых в анодной области незначительно (рис.2.2.3.).

Увеличение концентрации ионов Mn^{2+} также не оказывает влияния на ход циклических потенциодинамических кривых осаждения-восстановления γMnO_2 . Следовательно, концентрационная поляризация в растворе отсутствует при протекании анодного процесса.

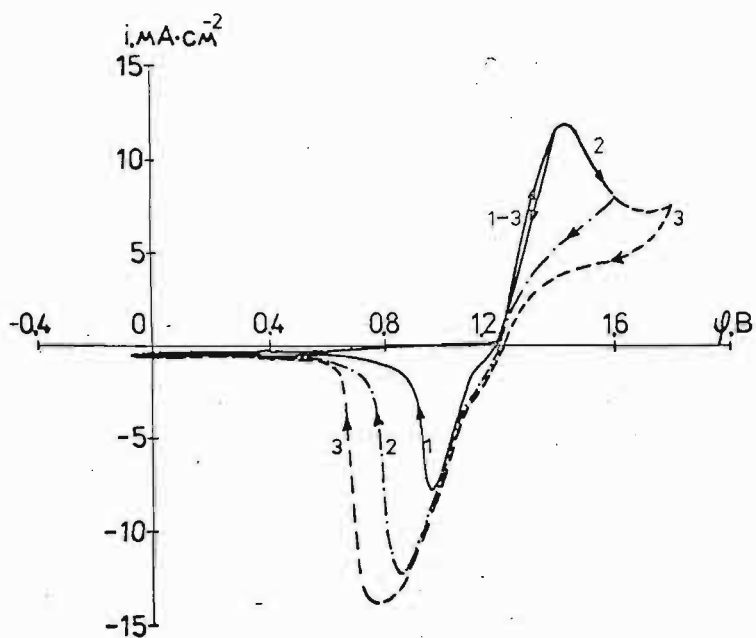


Рис.2.2.2. Циклические потенциодинамические $i - \varphi$ кривые осаждения-восстановления γMnO_2 на Pt в растворе $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) для максимальных анодных потенциалов $1,4 \text{ В}$ первый и последующие циклы (1), $1,6 \text{ В}$ первый цикл (2), $1,8 \text{ В}$ первый цикл (3). $\nu = 10 \text{ мВ/с}$, $\omega = 810 \text{ об/мин}$.

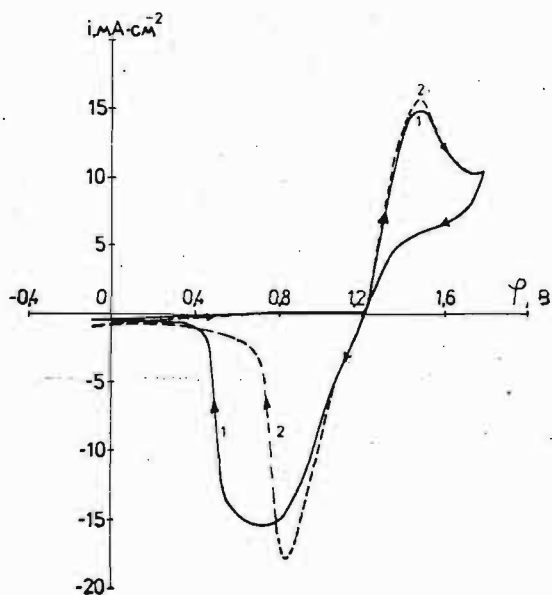


Рис.2.2.3. Циклические потенциодинамические $i - \varphi$ кривые (первые циклы) осаждения-восстановления γMnO_2 на Pt в $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) при ω 810 (1) и 2900 (2) об/мин. $\nu = 20 \text{ мВ/с}$.

В катодной области влияние скорости вращения электрода ω проявляется при потенциалах отрицательнее $\sim 1,0$ В - увеличение ω приводит к возрастанию тока и изменению формы максимума восстановления (рис.2.2.3.), т.е. концентрационная поляризация в растворе оказывает влияние на скорость процесса восстановления γMnO_2 . Необходимо отметить, что при увеличении скорости вращения электрода значительно понижается степень восстановления анодных продуктов - увеличение ω от 810 до 2900 об/мин приводит к понижению Q_B/Q_{oc} от 85 до 60% (Q_{oc} - количество электричества, израсходованное в анодном процессе образования оксида, а Q_B - то же для катодного процесса).

На ход циклических потенциодинамических кривых осаждения-восстановления γMnO_2 значительное влияние оказывает кислотность электролита (рис.2.2.4.).

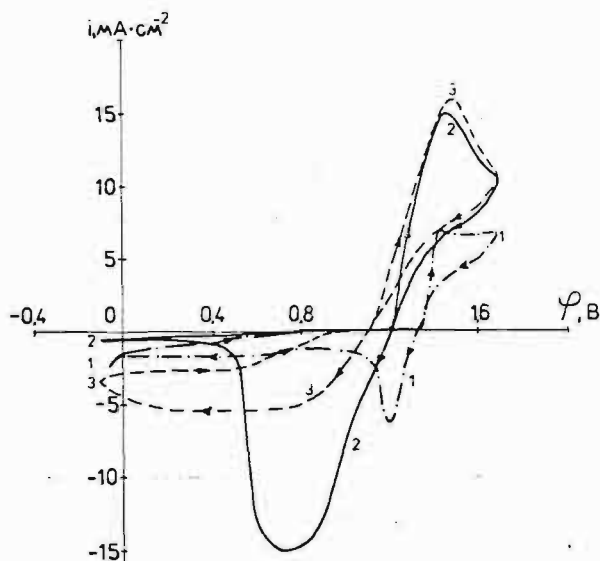


Рис.2 2.4. Циклические потенциодинамические $i - \varphi$ кривые (первые циклы) осаждения-восстановления γMnO_2 на Pt в 0,1 М MnSO_4 с добавками H_2SO_4 : pH=1 (1); 2 (2) и 3 (3). $\omega = 810$ об/мин, $\nu = 20$ мВ/с.

Увеличение кислотности приводит к сдвигу потенциалов начала образования γMnO_2 в анодную область (~ 120 мВ на единицу pH), что согласуется с данными /10/ о зависимости потенциала MnO_2 -электрода от pH раствора при фиксированной концентрации ионов Mn^{2+} . Скорость осаждения γMnO_2 увеличивается с ростом pH, что наблюдалось и в работе /63/, однако вывод авторов /63/ о понижении скорости этого процесса с повышением концентрации ионов Mn^{2+} при постоянном значении pH нами не подтверждён.

Скорость катодного восстановления плёнок γMnO_2 не зависит от концентрации ионов Mn^{2+} , но в значительной степени определяется кислотностью раствора (рис.2.2.4.).

Увеличение скорости линейной развёртки потенциала (ν) вызывает возрастание плотности тока и сдвиг потенциала как анодного, так и катодного максимумов на потенциодинамических кривых (рис.2.2.5.).

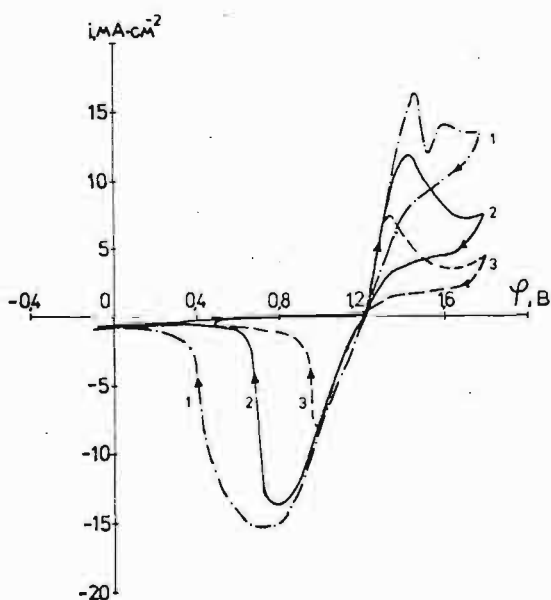


Рис.2.2.5. Циклические потенциодинамические $i - \varphi$ кривые (первые циклы) осаждения-восстановления γMnO_2 на Pt в 0,1 М MnSO_4 + 0,017 М H_2SO_4 (pH=2) при скорости развёртки потенциала 50 (1), 10 (2), 4 (3) мВ/с. $\omega = 810$ об/мин.

Необходимо отметить, что при $\nu \gg 50$ мВ/с изменяется ход анодных потенциодинамических кривых (кривая I, рис.2.2.5.) появляется второй анодный максимум при более высоких анодных потенциалах. Дальнейшее увеличение ν приводит к новым изменениям хода хроновольтамперометрических зависимостей в анодной области (рис.2.2.6.).

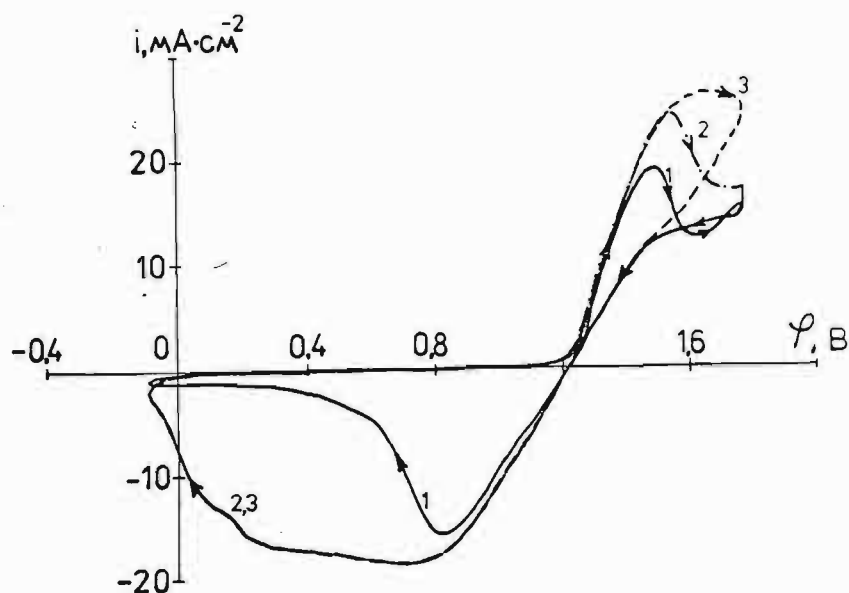


Рис.2.2.6. Циклические потенциодинамические $i - \varphi$ кривые осаждения-восстановления γMnO_2 на Pt в 0,1 М MnSO_4 + 0,017 М H_2SO_4 (рН=2) для первого (1), второго (2), третьего и последующих (3) циклов. $\nu = 200$ мВ/с, $\omega = 810$ об/мин.

При $\nu = 200$ мВ/с вместо второго максимума на анодной кривой наблюдается ускорение процесса осаждения после переключения направления развёртки потенциала, что характерно для каталитических процессов (кривая I рис.2.2.6.).

В результате графического интегрирования потенциодинамических кривых были найдены количества электричества, израсходован-

ные на осаждение γMnO_2 с начала процесса до потенциала первого анодного максимума Q_{oc}^{max} . В интервале ν от 1 до ~ 20 мВ/с Q_{oc}^{max} не зависит от скорости линейной развёртки потенциала и составляет в среднем $\sim 0,160$ Кл/см², а при $\nu > 20$ мВ/с наблюдается постоянное уменьшение Q_{oc}^{max} с ростом ν (см. табл. 2.1.).

Таблица 2.1.

Зависимость количества электричества Q_{oc}^{max} от скорости линейной развёртки потенциала ν

ν , мВ/с	1	2	5	10	20	50	200
Q_{oc}^{max} , Кл/см ² $\pm 0,002$	0,162	0,164	0,161	0,158	0,150	0,045	0,015

Таким образом, толщина слоя γMnO_2 в области первого анодного максимума при $\nu = 200$ мВ/с на порядок меньше, чем при $\nu = 1 \div 20$ мВ/с. Особенности морфологии анодных потенциодинамических кривых при больших скоростях линейной развёртки потенциала, по-видимому, обусловлены ускоряющим действием этих тонких слоёв γMnO_2 . Косвенным подтверждением этого является ход поляризационных кривых во втором и последующих циклах, в случае которых ускоряющее действие не наблюдается (рис. 2.2.6.). Причина этого кроется в том, что после первого цикла восстановлена лишь часть слоя γMnO_2 , за счёт чего толщина плёнки во втором и последующих циклах больше чем в первом, а с ростом толщины слоя ускоряющее действие убывает [199/].

Увеличение скорости линейной развёртки потенциала приводит также к изменению хода потенциодинамической кривой в катодной

области, форма которой указывает на возможное перекрывание пиков нескольких процессов (кривые 2,3 рис.2.2.6.).

На рис.2.2.7. показана зависимость плотности тока i_M первого анодного максимума от скорости линейной развёртки потенциала v в координатах $i_M - v^{0,5}$ в диапазоне v от 1 до 100 мВ/с.

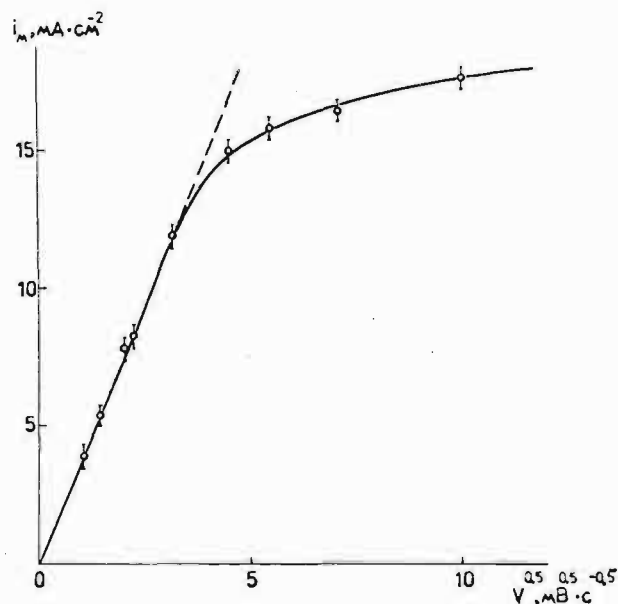


Рис.2.2.7. Зависимость $i_M - v^{0,5}$ при осаждении γ MnO_2 из раствора 0,1 М $MnSO_4$ + 0,017 М H_2SO_4 (pH=2).

Зависимость $i_M - v^{0,5}$ в интервале небольших v (от 1 до 15 мВ/с), при которых толщина слоя в области максимума анодного тока практически совпадает т.к. в этой области v $Q_{oc}^{max} \approx 0,16$ Кл/см² (см.табл.2.1.), имеет линейный характер и экстраполируется в начало координат, а при увеличении v отклоняется от линейной и одновременно снижается Q_{oc}^{max} .

Линейная корреляция между i_M и $v^{0,5}$ характерна для процессов, контролируемых скоростью диффузии реагента. Согласно /200, с. 133/ плотность тока максимума i_M , контролируемого

скоростью массопереноса в растворе при образовании нерастворимого продукта, выражается уравнением (2.2.1):

$$i_M = \frac{1,082 \cdot n^{3/2} \cdot F^{3/2}}{\pi^{1/2} \cdot R^{1/2} \cdot T^{1/2}} \cdot D^{1/2} \cdot C_0 \cdot \nu^{1/2} \quad (2.2.1)$$

где C_0 - концентрация реагента в объёме,

D - коэффициент диффузии реагента.

Остальные обозначения обычные.

Отсутствие концентрационной поляризации в растворе в процессе осаждения γMnO_2 наводит на мысль, что в области небольших ν процесс протекает под диффузионным контролем в слое оксида, при этом характерно, что толщина слоя в анодном максимуме, плотность тока которого определяется скоростью диффузии через слой оксида, не зависит от скорости линейной развёртки потенциала.

Необходимо отметить, что линейный характер зависимости $i_M - \nu^{0,5}$, обусловленный диффузионным контролем в твёрдой фазе оксида, был также выявлен и для других оксидов при циклировании: βMnO_2 в растворах H_2SO_4 /201/ и при поляризации плёнок WO_3 в области ν до 50 мВ/с /202/.

Влияние скорости диффузии в слое γMnO_2 на процесс осаждения оксида детально рассматривается в следующем параграфе.

2.2.1.2. ПРИМЕНЕНИЕ ХРОНСАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ АНОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЁНОК γMnO_2

Для выявления кинетики процесса анодного осаждения γMnO_2 нами был использован также метод потенциостатической хроноамперометрии /196-198,203/. На рис.2.2.8. и 2.2.9. показано изменение тока осаждения γMnO_2 после включения соответствующего потенциала в течение 2 мин (рис.2.2.8.) и 10 сек

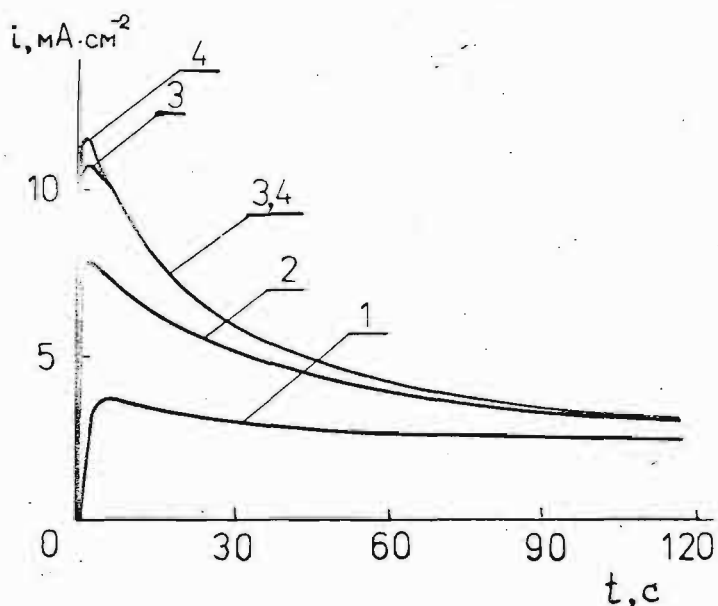


Рис.2.2.8. Потенциостатические $i - t$ кривые осаждения γMnO_2 на Pt из $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) при потенциалах $1,25 \text{ В}$ (1); $1,30 \text{ В}$ (2); $1,35 \text{ В}$ (3) и $1,55 \text{ В}$ (4). $\omega = 810 \text{ об/мин.}$

(рис.2.2.9.).

В области потенциалов $1,22 - 1,35 \text{ В}$ (см.рис.2.2.1.) происходит только процесс осаждения γMnO_2 и $i - t$ кривые (рис.2.2.8. и рис.2.2.9.) имеют характерный ход - в начальные моменты токи возрастают и, пройдя максимум, постепенно убывают. Величина токов увеличивается с повышением потенциала осаждения γMnO_2 . В области потенциалов $1,35 - 1,70 \text{ В}$ наблюдаются изменения хода начального участка $i - t$ кривой (кривая 3, рис.2.2.9.), а именно, при $t \approx 0,2 \text{ сек}$ наблюдается максимум тока, величина которого увеличивается с повышением потенциала. Этот максимум, вероятно, обусловлен посадкой кислорода на платине, так как в данном растворе при потенциалах аноднее $1,35 \text{ В}$ происходит выделение кислорода (рис.2.2.1., кривая 4) и количество электричества, соответствующее максимуму, обеспечивает покрытие электрода монослоем кислорода. Далее

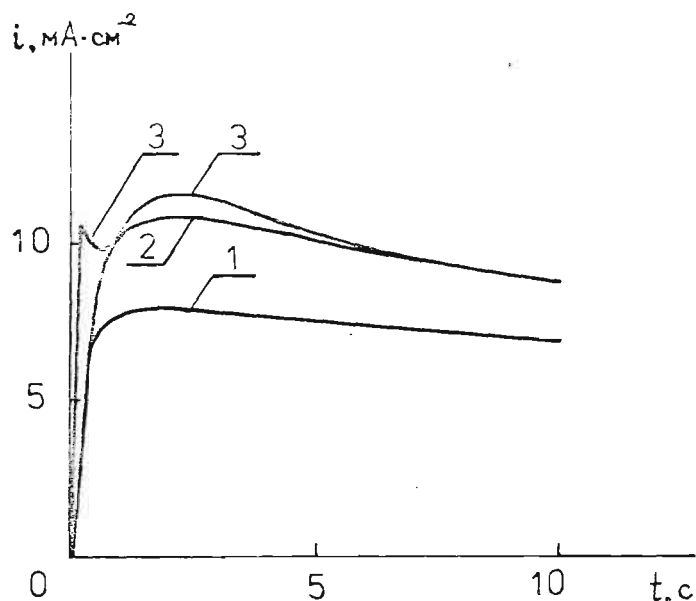


Рис.2.2.9. Начальный участок потенциостатических $i - t$ кривых осаждения γMnO_2 из $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) при потенциалах $1,30 \text{ В}$ (1); $1,35 \text{ В}$ (2) и $1,55 \text{ В}$ (3). $\omega = 810 \text{ об/мин}$.

процесс в области потенциалов $1,35 - 1,70 \text{ В}$ осуществляется на окисленной поверхности платины. Причиной понижения тока (рис. 2.2.9. кривая 3) при $t \approx 1 \text{ сек}$ может являться медленность образования центров кристаллизации γMnO_2 на поверхности электрода. Дальнейший ход кривой в этой области потенциалов обусловлен осаждением γMnO_2 и одновременным выделением кислорода.

Зависимость скорости процесса потенциостатического осаждения γMnO_2 от скорости вращения электрода исследовалась до $\omega = 5000 \text{ об/мин}$. В результате было выявлено незначительное влияние ω на величины токов $i - t$ кривых лишь в первые 10 секунд в области потенциалов выделения кислорода (положительнее $1,35 \text{ В}$), а в других случаях вращение электрода вообще

не влияет на ход $i - t$ кривых, т.е. концентрационная поляризация в растворе отсутствует. Доказательством этого также является отсутствие влияния концентрации ионов Mn^{2+} на ход $i - t$ кривых при её изменении в пределах от 0,1 до 0,5 моль/л и то, что pH приэлектродного слоя в процессе осаждения γMnO_2 имеет такую же величину как в объёме раствора (pH=2). Таким образом, хроноамперометрические данные подтверждают результаты, полученные хроновольтамперометрическим методом об отсутствии концентрационной поляризации в электролите в процессе анодного синтеза плёнок γMnO_2 .

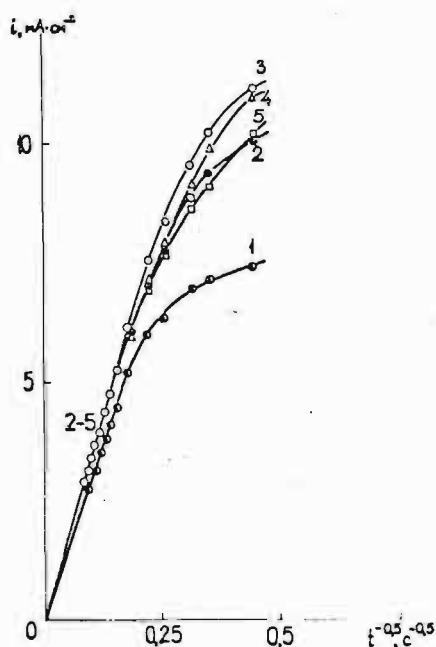


Рис.2.2.10. Потенциостатические $i - t^{-0,5}$ зависимости осаждения γMnO_2 при потенциалах 1,30 В (1); 1,35 В (2); 1,40 В (3); 1,45 В (4) и 1,70 В (5).

На рис.2.2.10. приведены значения тока относительно $t^{-0,5}$ при разных потенциалах осаждения оксида. Из этого рисунка вытекает, что $i - t$ кривые, начиная с $t \approx 20$ сек ложатся на прямые линии, экстраполирующиеся в нуль координат. Из рис.2.2.10. также видно, что величина анодного потенциала

осаждения γMnO_2 практически не влияет на наклон $i - t^{-0,5}$ кривых. При временах осаждения γMnO_2 , меньших ~ 20 сек, $i - t^{-0,5}$ зависимости отклоняются от линейных (см. рис. 2.2.I0.). В этих условиях прямые получаются в координатах $i - t^{0,5}$ (рис.2.2.II.).

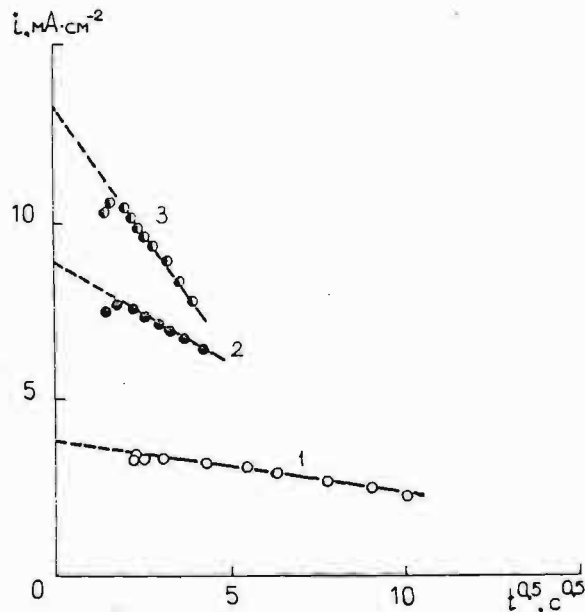


Рис.2.2.II. Потенциостатические $i - t^{0,5}$ зависимости осаждения γMnO_2 при потенциалах 1,25 В (1); 1,30 В (2) и 1,35 - 1,70 В (3).

Используя метод потенциостатической хроноамперометрии, в работе Оше А.И. /204/ приведены выражения для процессов в твёрдой фазе, а именно, если процесс контролируется диффузией, то

$$i(t) \approx \frac{I_a}{Q \cdot \sqrt{t^{0,5}}} \quad (2.2.2)$$

В случае смешанной кинетики :

$$i(t) \approx I_a \left(1 - \frac{2Qt^{0,5}}{\sqrt{t^{0,5}}} \right) \quad (2.2.3)$$

В уравнениях (2.2.2.) и (2.2.3.) Q выражается соотношением (2.2.4.):

$$Q = K_S \cdot D^{-0.5} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad (2.2.4.)$$

где D - коэффициент диффузии, t - время, отсчитываемое от момента включения потенциала, I_a - ток, в отсутствие концентрацииной поляризации, K_S - константа электрохимической реакции при стандартном потенциале. Остальные обозначения обычные.

Согласно уравнению (2.2.2.) прямые на рис.2.2.I0 показывают, что процесс протекает с диффузионным контролем. Так как в нашем случае концентрационная поляризация в растворе отсутствует, как это было показано выше, то, очевидно, данная концентрационная поляризация связана с не перемешиваемой твёрдой фазой, т.е. с образующимся слоем диоксида марганца.

Как уже было показано (см.рис.2.2.II), в начальном периоде осаждения γMnO_2 прямые получаются в координатах $i - t^{0.5}$, что, согласно уравнению (2.2.2.), указывает на смешанный контроль процесса.

Время перехода от смешанного контроля в твёрдой фазе оксида к диффузионному зависит от потенциала осаждения плёнки. При повышении потенциала от 1,22 до 1,35 В увеличивается скорость осаждения γMnO_2 и уменьшается время перехода до ~ 20 сек, соответствующей толщине осаждённого оксида около 4000 Å. Толщина слоя рассчитана по кулонометрическим данным с учётом, что плотность плёнки $\rho = 1,65 \text{ г.см}^{-3}$ (см.стр. 99). (Использование в литературе [2,II] приведённой плотности электролитического γMnO_2 $\rho = 4 \div 4,5 \text{ г.см}^{-3}$ приводит к толщине слоя $\sim 1500 \text{ Å}$).

Далее все в работе приведённые кулонометрически определённые толщины плёнок γMnO_2 рассчитаны для плотности оксида $1,65 \text{ г/см}^3$. Характерно, что толщина слоя γMnO_2 , соответствующая переходу к диффузионному контролю в твёрдой фазе оксида ($\sim 4000 \text{ \AA}$), определённая хроноамперометрическим методом идентична толщине слоя γMnO_2 , при которой наблюдается максимум токов на хроновольтамперометрических кривых осаждения диоксида в области небольших v , где также выявлен диффузионный контроль процесса в твёрдой фазе ($\sim 0,16 \text{ Кл/см}^2$ соответствует толщине плёнки $\sim 4000 \text{ \AA}$).

Толщина плёнки γMnO_2 оказывает влияние также и на ход хроноамперометрических $i - t$ кривых в фоновом электролите $0,1 \text{ М } \text{K}_2\text{SO}_4 + 0,017 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) - её увеличение приводит к возрастанию плотности фонового тока на оксиде (рис. 2.2.12.). Плотности тока на хроноамперограммах для платинового электрода в фоновом электролите (рис. 2.2.13.) пренебрежимо малы (ниже на $1,5 - 2$ порядка) по сравнению с соответствующими плотностями тока на $i - t$ кривых для плёнок γMnO_2 , как в фоновом электролите (рис. 2.2.12.), так и при осаждении плёнок γMnO_2 из раствора $0,1 \text{ М } \text{MnSO}_4$ с $\text{pH}=2$ (рис. 2.2.8.).

Скорость вращения электрода не влияет на ход $i - t$ зависимостей в фоновом электролите (измерено до скорости вращения диска равной 5000 об/мин), выпрямляющихся в координатах $i - t^{-0,5}$ (рис. 2.2.14.). Протяженность линейной области на $i - t^{-0,5}$ зависимостях, экстраполирующихся в начало координат, определяется толщиной слоя (временем осаждения), увеличение которой приводит к удлинению линейной области, характерной для начального участка хронопотенциограмм. Таким образом, скорость переноса заряда через плёнку γMnO_2 при протекании анодного процесса в фоновом электролите также лимити-

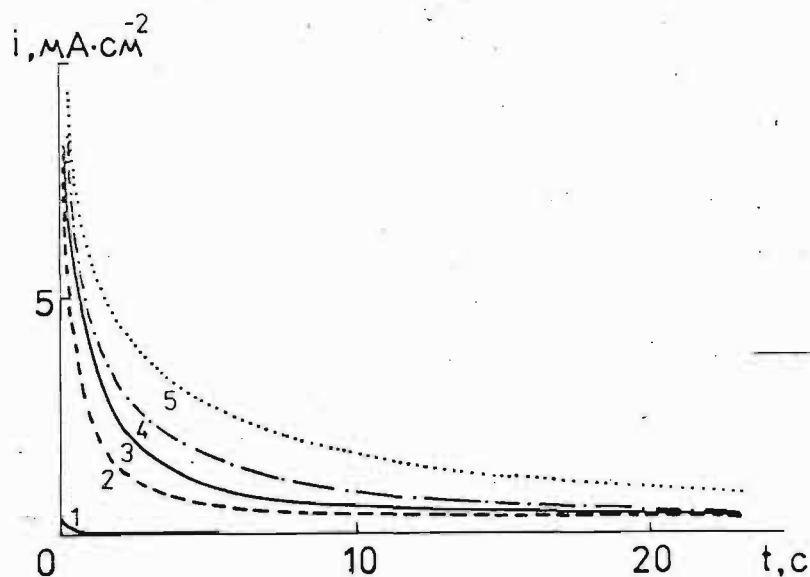


Рис.2.2.12. Хроноамперограммы платинового (1) и γMnO_2 электродов (2-5) в растворе $0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) при потенциале $1,35 \text{ В}$.
 Время формирования плёнок γMnO_2 в растворе $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) при потенциале $1,35 \text{ В}$ $0,5$ (2), 1 (3), 2 (4) и 4 (5) минут. $\omega = 810 \text{ об/мин}$.

руется диффузией в слое оксида.

В результате графического интегрирования хроноамперометрических $i - t$ кривых (рис.2.2.12.) в области диффузионного контроля (до отклонения $i - t^{-0,5}$ зависимостей от прямых) было получено количество электричества Q_f , израсходованное на анодный процесс в фоновом электролите, которое характеризует общий заряд, переносимый диффундирующими частицами. Величина Q_f прямо пропорциональна количеству электричества Q_{ac} , затраченного на образование слоя γMnO_2 , т.е. толщине плёнки (рис.2.2.15.).

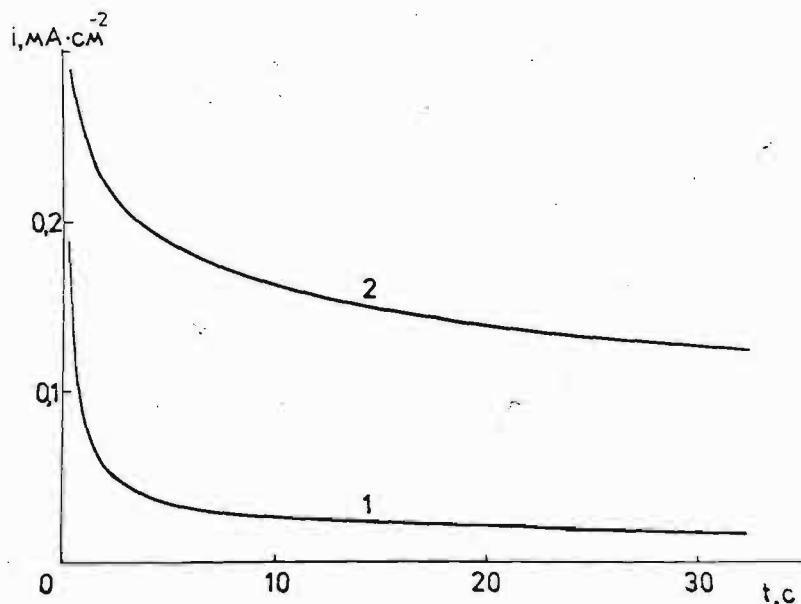


Рис.2.2.13. Хроноамперограммы платинового электрода в растворе $0,1 \text{ M } K_2SO_4 + 0,017 \text{ M } H_2SO_4$ ($pH=2$) при потенциалах $1,35$ (1) и $1,60 \text{ В}$ (2).
 $\omega = 810 \text{ об/мин.}$

Следовательно, общее количество диффундирующих частиц при протекании анодного процесса в фоновом электролите также прямо пропорционально толщине плёнки.

Необходимо отметить, что концентрационная поляризация в оксиде выравняется медленно, что характерно концентрационной поляризации по протонам в твёрдой фазе [67]. На это указывает ход повторных хроноамперограмм для $\gamma \text{ MnO}_2$ электрода в фоновом электролите, снятых немедленно после стабилизации тока $i - t$ зависимостей на рис.2.2.12. и спустя некоторое время выдержки. Токи для немедленно снятых повторных $i - t$ кривых на порядок ниже, чем при первоначальном потенциостатировании, отображённом на рис.2.2.12., при этом приближение величины токов к исходному уровню осуществляется лишь после нескольких де-

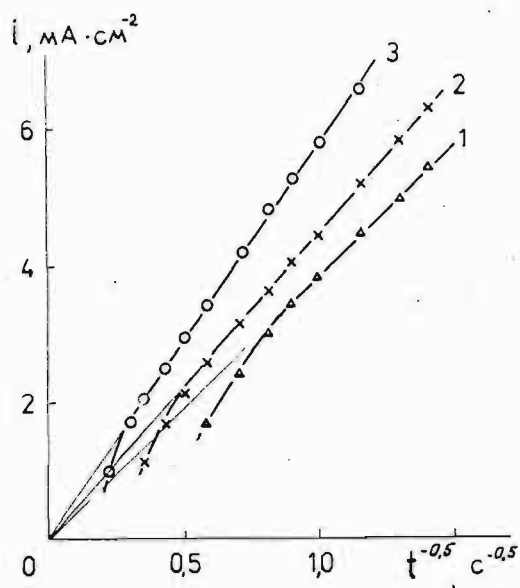


Рис.2.2.14. Потенциостатические $i - t^{-0,5}$ зависимости ($\varphi = 1,35$ В) в фоновом электролите $0,1$ М K_2SO_4 + $0,017$ М H_2SO_4 (рН=2) для γMnO_2 , осаждённого при потенциале $1,35$ В в течение 1 (1), 2 (2) и 4 (3) минут. $\omega = 810$ об/мин.

сятков минут (зависит от толщины слоя) выдержки в фоновом электролите. За этот период времени, по-видимому, устанавливается равновесие между протонами в растворе электролита и в оксиде. В ходе анодного процесса осаждения γMnO_2 по суммарному уравнению (I.I.) выделяются также протоны, часть которых встраивается в кристаллическую решетку γMnO_2 с образованием $MnOOH$. Общее количество $MnOOH$ (протонов) прямо пропорционально массе (толщине) осаждённого оксида, что подтверждается рисунком 2.2.15.

При протекании анодного процесса на γMnO_2 электроде в фоновом электролите, по-видимому, происходит окисление $MnOOH$ до MnO_2 по реакции (I.I3.), в результате которой протоны

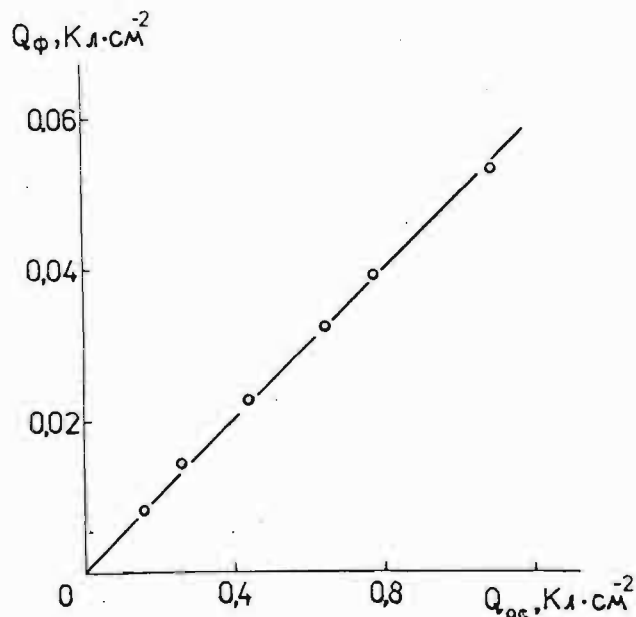


Рис.2.2.15. Зависимость Q_f от Q_{oc} в электролите $0,1 \text{ M } K_2SO_4 + 0,017 \text{ M } H_2SO_4$ ($pH=2$) при потенциале $1,35 \text{ В}$. Потенциал формирования плёнки из раствора $0,1 \text{ M } MnSO_4 + 0,017 \text{ M } H_2SO_4$ ($pH=2$) $1,35 \text{ В}$.

из объёма оксида диффундируют на границу раздела фаз оксид - электролит и далее переходят в раствор. Таким образом, скорость анодного процесса в фоновом электролите, очевидно, лимитирует скорость диффузии протонов в оксиде.

Согласно [202], как это было показано на примере WO_3 , коэффициент диффузии протонов $D_{H^+}^{окс}$ в слое оксида можно определить по зависимости времени отклонения $\zeta - t^{-0,5}$ кривых (рис.2.2.14.) от линейных (ζ) (при условии, что влияние миграции незначительно) по уравнению (2.2.5.):

$$\zeta = \frac{0,3 \cdot d^2}{D_{H^+}^{окс}} \quad (2.2.5.)$$

В таблице 2.2. приведены значения коэффициента диффузии протонов в оксидном слое $D_{H^+}^{окс}$, рассчитанные по уравнению (2.2.5.), при разных толщинах плёнки γMnO_2 . (Толщина d рассчитана по кулонометрическим данным с использованием количества электричества $Q_{ос}$, израсходованного на образование слоя γMnO_2 .)

Таблица 2.2.
Коэффициент диффузии протонов в оксиде $D_{H^+}^{окс}$ для плёнок γMnO_2 различной толщины, осаждённых при потенциале 1,35 В

Длительность осаждения, мин	$Q_{ос},$ Кл/см ²	$d \cdot 10^4,$ см	$\tau,$ с	$(D_{H^+}^{окс} \pm 0,20) \cdot 10^9,$ см ² /с
1	0,430	1,12	1,5	2,49
2	0,642	1,67	3,5	2,39
4	1,078	2,80	10	2,36

Механизм анодной реакции в кислых электролитах, содержащих ионы Mn^{2+} , более сложен, чем в фоновом электролите (без ионов Mn^{2+}). В области потенциалов до выделения кислорода в электролитах, содержащих ионы Mn^{2+} , по-видимому, одновременно протекают два процесса - рост плёнки γMnO_2 на границе электролит - оксид по реакции (I.1) и процесс анодного окисления $MnOOH$, находящегося в кристаллической решетке γMnO_2 , по уравнению (I.13.). (Наличие оксидов с более низкой валентностью в решетке γMnO_2 нами выявлено химическим анализом - см. с. 104.)

Скорость суммарного анодного процесса осаждения плёнок

γMnO_2 , толщина которых превышает $\sim 4000 \text{ \AA}$, по-видимому, лимитирует скорость диффузии протонов в оксиде.

Расчёт $D_{\text{H}^+}^{\text{окс}}$ в процессе осаждения весьма затруднителен вследствие непрерывного изменения граничных условий диффузии с увеличением толщины слоя. Нами был произведён расчёт $D_{\text{H}^+}^{\text{окс}}$ из хроновольтамперометрических данных по уравнению (2.2.1.) с учётом соответствующих размерностей величин - i'_M (А/см²); C'_0 (моль/л); ν (В/с) /200/. При пересчёте был использован наклон линейного участка $i' - \nu^{0,5}$ зависимости (рис.2.2.7.), для которого характерно постоянство толщины слоя (количества электричества $Q_{\text{окс}}^{\text{мах}}$), соответствующего максимуму (см. табл.2.1.), и, следовательно, постоянство граничных условий массопереноса. В результате было получено значение $D_{\text{H}^+}^{\text{окс}} = (3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Необходимо отметить, что нами полученная (хроноамперометрическим и хроновольтамперометрическим методами) область значений коэффициента диффузии протонов в плёнках γMnO_2 (от $\sim 10^{-9}$ до $\sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$) хорошо согласуются с величиной $D_{\text{H}^+}^{\text{окс}} = (3,0 \pm 3,5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, полученной в нашей лаборатории /77/ для гальваностатически осаждённых плёнок γMnO_2 , а также с данными японских авторов для $\beta \text{MnO}_2 = 10^{-8} \div 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ /201/.

Необходимо отметить, что $D_{\text{H}^+}^{\text{окс}}$ для плёнок γMnO_2 следует рассматривать как некоторую "эффективную" величину, т.к. процесс диффузии через плёнку γMnO_2 из-за значительной пористости слоя (см. с. 98) осуществляется как по твёрдой фазе γMnO_2 так и по порам, заполненным электролитом.

Экстраполируя прямые, изображенные на рис.2.2.11, на $t = 0$ получаем, согласно уравнению (2.2.3.), кинетические токи, не искаженные концентрационной поляризацией. На рис.2.2.16. дана

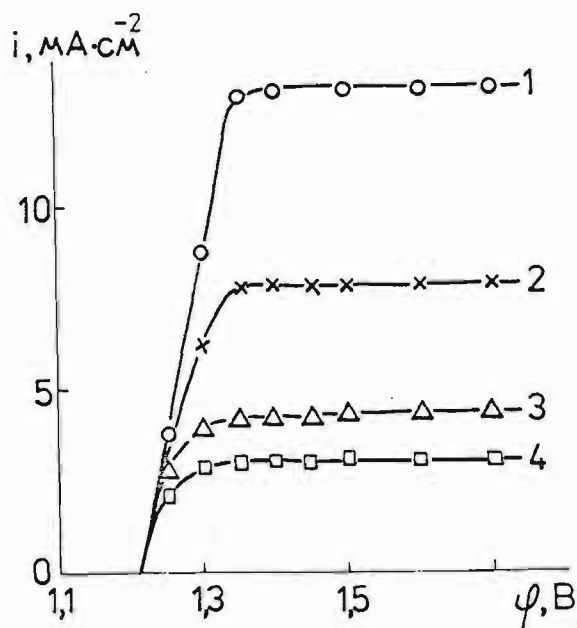


Рис.2.2.16. Зависимость кинетического тока осаждения γMnO_2 от потенциала (I) и стационарные поляризационные кривые осаждения γMnO_2 для временных интервалов 15 с (2), 1 (3) и 2 мин (4).

зависимость кинетических токов от потенциала осаждения оксида (кривая I) и потенциостатические кривые осаждения диоксида марганца, полученные для разных временных интервалов осаждения. Из полученных данных видно, что, при повышении потенциала от 1,22 до 1,35 В, быстро увеличиваются стационарные токи осаждения γMnO_2 и происходит быстрое возрастание кинетического тока процесса. В области потенциалов 1,35 ÷ 1,70 В величина кинетического тока и также стационарные токи осаждения γMnO_2 (кривые 2 - 4) не зависят от величины потенциала. Постоянство скорости осаждения γMnO_2 при изменении потенциала было отмечено также в работе /9/. Стационарные токи меньше кинетических, кроме того эти токи снижаются при увеличении времени осаждения γMnO_2 (рис.2.2.16.). Понижение стационарных токов с увеличением толщины слоя γMnO_2 (временем осаждения), очевидно,

обусловлено возрастающим влиянием концентрационной поляризации в плёнке γMnO_2 на скорость реакции. Таким образом, установлено, что скорость процесса анодного осаждения плёнок γMnO_2 в значительной степени определяется скоростью диффузии протонов в слое оксида.

2.2.1.3. ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ γMnO_2

2.2.1.3.1. КАЧЕСТВЕННЫЕ ДАННЫЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

В результате нами проведённых эллипсометрических исследований свойств анодно формируемых плёнок γMnO_2 /203, 205-207/, было показано, что в ходе анодного синтеза диоксида на платине происходит изменение эллипсометрических параметров Δ и Ψ поверхности электрода. На рис.2.2.17. приведены зависимости Δ и Ψ от потенциала, зафиксированные через 15 секунд с момента его наложения. При потенциалах положительнее 1,22 В, соответствующего началу осаждения γMnO_2 в данном электролите, происходит уменьшение величины параметра Δ и возрастание Ψ относительно начальных значений параметров поверхности электрода. Эти изменения Δ и Ψ характеризуют процесс анодного формирования слоя γMnO_2 на платине.

Величина отклонения Δ и Ψ в условиях потенциостатической поляризации зависит от количества электричества Q_{oc} , которое израсходовано на анодное осаждение плёнки γMnO_2 , характеризующего толщину оксида (рис.2.2.18.). $\Delta - Q_{oc}$ и $\Psi - Q_{oc}$ зависимости имеют сложный ход, на который оказывает влияние потенциал осаждения (кривые а и б, рис. 2.2.18.). В начале роста оксида (до $Q_{oc} \approx 10 \text{ мКл/см}^2$) пара-

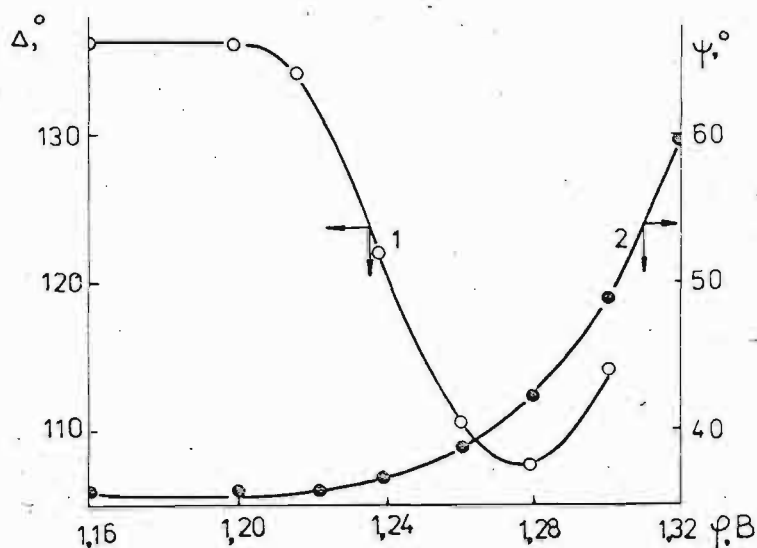


Рис.2.2.17. Зависимости эллипсометрических параметров Δ (1) и ψ (2) от потенциала, зафиксированные через 15 секунд с момента его наложения в ходе осаждения γMnO_2 на платине в растворе $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH=2).

метр Δ уменьшается с возрастанием Q_{oc} . Такое изменение параметра Δ свойственно для образования светопоглощающих плёнок с показателем преломления света, превышающим показатель преломления окружающей среды (электролита) [142, с.265], следовательно, оптические константы γMnO_2 находятся в области значений $n_{\text{MnO}_2} > n_{\text{электролита}}$ и $K_{\text{MnO}_2} > 0$.

Рассмотрим процесс нанесения некоторой плёнки на подложку. Чистая поверхность характеризуется эллипсометрическими параметрами Δ_0 и ψ_0 , зависящими от показателя преломления n_2 и показателя экстинкции K_2 подложки. Образование плёнки вызывает изменения Δ и ψ и каждому данному состоянию этого слоя отвечает пара значений Δ и ψ .

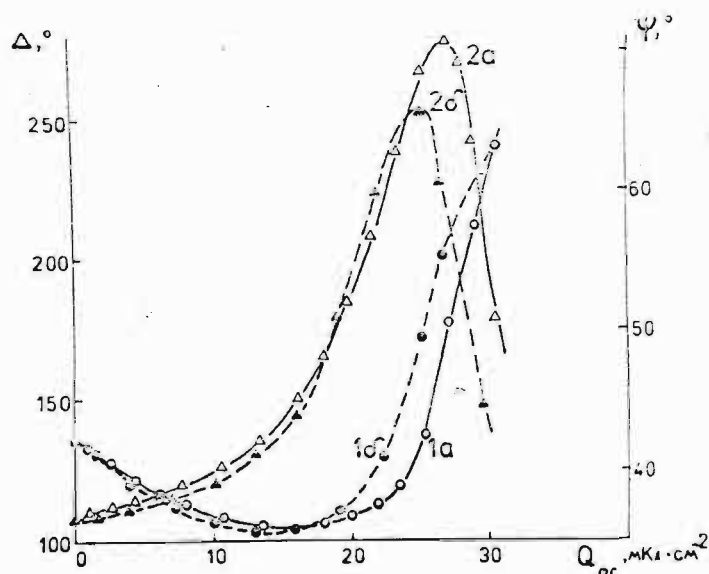


Рис.2.2.18. Зависимости Δ (1а,б) и ψ (2а,б) от количества электричества $Q_{ос}$, израсходованного на осаждение γMnO_2 , при потенциалах 1,30 В (а) и 1,40 В (б).

Если совокупность этих пар значений нанести на график в координатах $\Delta - \psi$, то мы получим некоторую линию, описывающую процесс плёнообразования. Начало линии лежит в точке с координатами Δ_0 и ψ_0 . Так как могут изменяться все три параметра плёнки n_1 , K_1 и d , вид зависимости $\Delta - \psi$ определяется характером этих изменений, в общем случае это будет некоторая кривая линия. Ход $\Delta - \psi$ зависимости характеризует природу плёнки (оптические константы - показатель преломления и показатель экстинкции света), а протяжённость этой зависимости - толщину слоя [158]. $\Delta - \psi$ зависимости анодного осаждения γMnO_2 имеют характерную криволинейную форму (рис.2.2.19.). Ход $\Delta - \psi$ кривых процесса формирования плёнки γMnO_2 зависит от потенциала осаждения - увеличение этого потенциала вызывает сдвиг $\Delta - \psi$

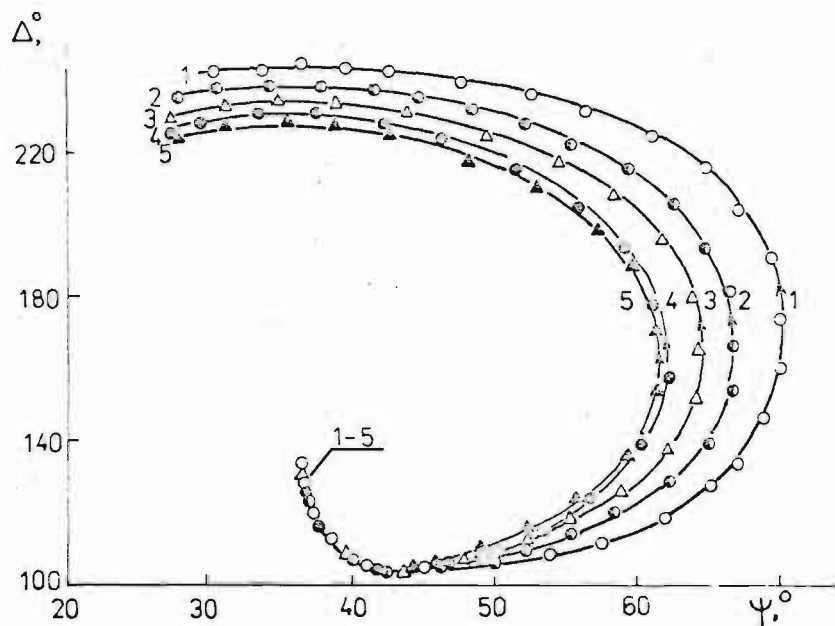


Рис.2.2.19. $\Delta - \psi$ зависимости осаждения γMnO_2 из раствора $0,1 \text{ M MnSO}_4 + 0,017 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$) при потенциалах, В : 1 - 1,30 ; 2 - 1,35 ; 3 - 1,40 ; 4 - 1,45 ; 5 - 1,50В. Длительность потенциостатических импульсов $\delta\mathcal{E}$ 1 секунда.

кривых в сторону меньших величин параметра ψ (рис.2.2.19.). Аналогичное изменение хода $\Delta - \psi$ зависимостей наблюдается в случае повышения плотности тока осаждения оксида.

Длительность временного интервала последовательного наложения потенциала $\delta\mathcal{E}$ также оказывает влияние на траектории $\Delta - \psi$ зависимостей (рис.2.2.20.). Уменьшение $\delta\mathcal{E}$ во всей исследованной области потенциалов осаждения γMnO_2 от 1,22 В до 1,50 В приводит к постепенному изменению хода этих зависимостей в сторону увеличения максимальных величин параметра ψ на $\Delta - \psi$ кривых.

Таким образом, эллипсометрически фиксировано образование плёнок γMnO_2 . Из качественных данных эллипсометрии вытекает, что величина потенциала, тока и длительности на-

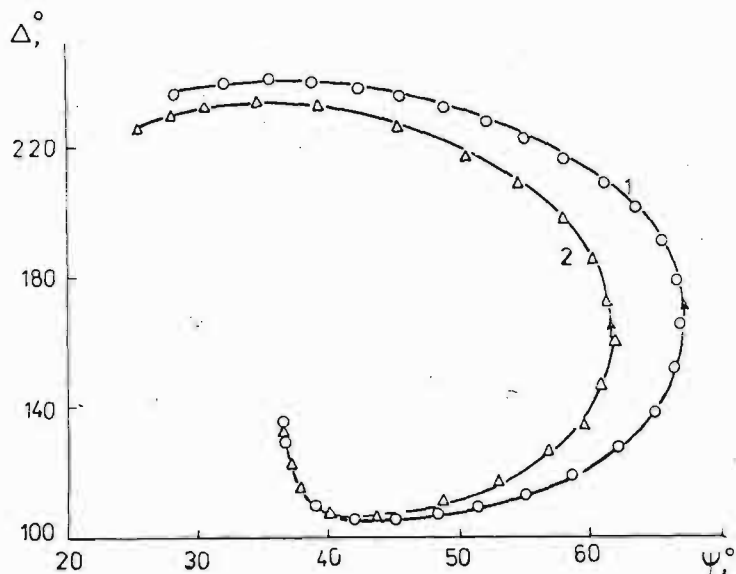


Рис.2.2.20. $\Delta - \psi$ зависимости осаждения γMnO_2 при потенциале 1,35 В, импульсами длительностью 1 с (1) и 3 с (2).

ложения поляризации (скорость формирования оксида) оказывает влияние на ход $\Delta - \psi$ зависимостей осаждения γMnO_2 , т.е. природу образующихся слоёв γMnO_2 .

2.2.1.3.2. ОЦЕНКА ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ТОЛЩИНЫ АНОДНО ФОРМИРОВАННЫХ ПЛЁНОК γMnO_2

Оценка оптических констант n_1 и K_1 и эффективной эллипсометрической толщины (толщины усредненного слоя) d анодно формируемых плёнок γMnO_2 проводилась по результатам решения прямой и обратной задач эллипсометрии.

γMnO_2 осаждали на гладкий платиновый электрод из раствора 0,1 М MnSO_4 + 0,017 М H_2SO_4 (рН=2) в области потенциалов от 1,22 до 1,50 В (н.в.э.). По данным /155-158/ в

этой же области платина покрывается монослоем хемосорбированного кислорода толщиной 5 \AA , следовательно, на поверхности электрода получали двухслойную систему, в которой изучаемые толщины $\gamma \text{ MnO}_2$ на I - 2 порядка превышали толщину монослойного оксида платины. Согласно (/143/, с.178) при таком соотношении толщин плёнок в двухслойной системе, монослоем можно пренебречь, т.к. это не влияет на точность результатов. Таким образом, расчёты производили для однослойной модели: платиновая подложка - плёнка $\gamma \text{ MnO}_2$ - электролит.

Вследствие трансцендентальности фундаментального уравнения эллипсометрии (I.33.) оптические константы n_1 , K_1 и толщину d светопоглощающего слоя $\gamma \text{ MnO}_2$ нельзя непосредственно вычислить по двум экспериментальным параметрам Δ и Ψ . В ходе анодного осаждения $\gamma \text{ MnO}_2$ имеется возможность эллипсометрически проследить рост плёнки до относительно больших толщин ($d \gg 100 \text{ \AA}$) и получить протяженные $\Delta - \Psi$ зависимости с характерными траекториями (рис. 2.2.19.). Наиболее распространённым способом определения n_1 , K_1 и d таких слоёв является построение номограмм - теоретических $\Delta - \Psi$ зависимостей, по результатам решения прямой задачи эллипсометрии, вычисленных для всего возможного в решаемой задаче диапазона значений оптических констант и толщины слоя. Сопоставление опытных $\Delta - \Psi$ зависимостей с теоретическими номограммами позволяет визуально найти область искомых значений n_1 , K_1 , d плёнки.

Для определения параметров плёнки $\gamma \text{ MnO}_2$ нами использовались как теоретически рассчитанные номограммы зависимостей $\Delta - \Psi$, так и поисковые программы для решения обратной задачи эллипсометрии. Расчёт параметров $\gamma \text{ MnO}_2$ проводили на

ЭВМ ЕС 1020 и ЕС 1033 с помощью программ, разработанных Э.В.Касаткиным /146-153/.

Исходные данные, введенные в программы вычислений: показатель преломления электролита $n_0 = 1,336$, оптические константы платиновой подложки $n_2 = 1,97$, $K_2 = 4,07$ (расчеты по формулам (1.39) на ЭВМ 15 ВСМ-5 из параметров эллиптической поляризации $\Delta_0 = 135,74^\circ$ и $\psi_0 = 36,24^\circ$, измеренных на восстановленном электроде, свободном от оксидов, угол падения света $\phi_0 = 60^\circ$, длина волны $\lambda = 5800 \text{ \AA}$).

В ходе решения прямой задачи параметры Δ и ψ вычислялись и печатались в виде таблицы при прочих неизменных величинах в зависимости от толщины плёнки, которая задавалась в пределах от 0 до 1500 \AA , через каждые 20 \AA . Этот расчёт Δ и ψ производился при изменении показателя преломления плёнки n_1 от 1,0 до 5,0 с интервалом 0,1 и при варьировании показателя экстинкции плёнки K_1 от 0 до 2,0 через каждые 0,01. Полученная совокупность параметров Δ и ψ в зависимости от поочередно изменяющихся аргументов n_1 , K_1 и d обрабатывалась графически в виде номограмм.

Некоторые расчётные номограммы, дающие представление о влиянии свойств плёнки на эллиптическую поляризацию отражённого света, показаны на рис.2.2.21: и 2.2.22. Трёх и четырёхзначными цифрами на всех номограммах обозначены толщины плёнки (в \AA) в соответствующих точках кривых $\Delta - \psi$. Из номограмм следует, что все три аргумента заметно влияют на значения Δ и ψ .

На рис.2.2.23. приведена экспериментальная $\Delta - \psi$ зависимость (кривая I) осаждения $\gamma \text{ MnO}_2$ (потенциал осаждения 1,5 В, длительность потенциостатических импульсов $\delta \tau = 1 \text{ с}$)

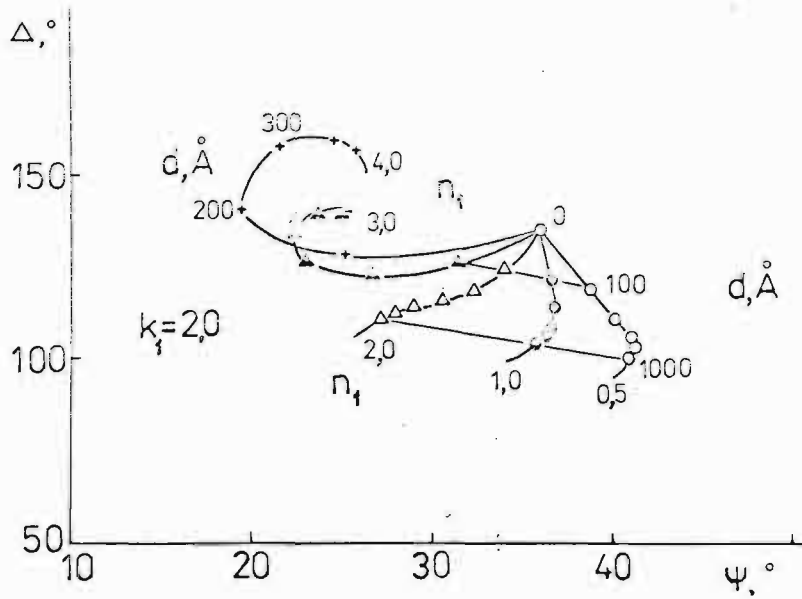


Рис.2.2.21. Расчётные $\Delta - \psi$ номограммы для плёнки с $K_1 = 2,0$ при различных n_1 и d .

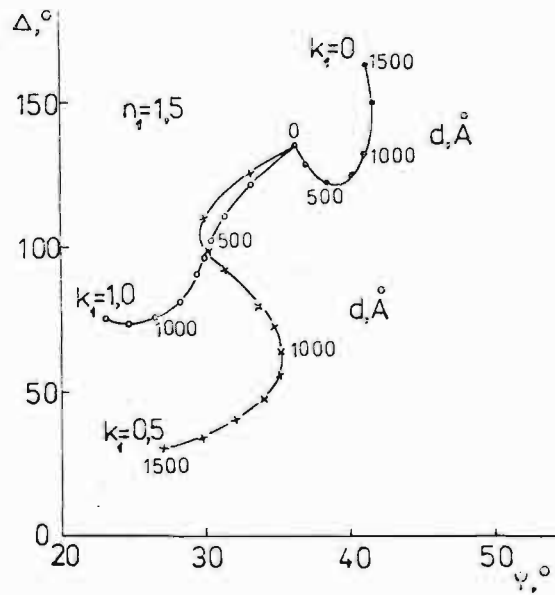


Рис.2.2.22. Расчётные $\Delta - \psi$ номограммы для плёнки с $n_1 = 1,5$ при различных K_1 и d .

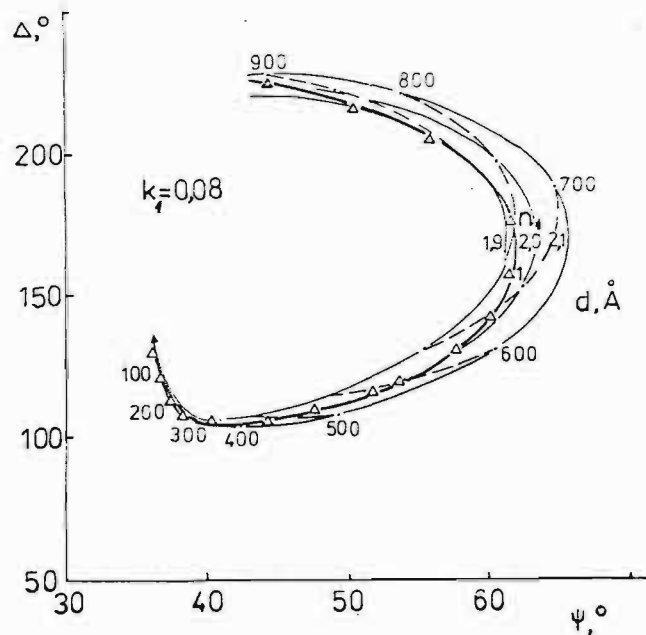


Рис.2.2.23. Расчётные номограммы $\Delta - \psi$ при $K_1 = 0,08$; $n_1 = 1,9$; $2,0$ и $2,1$; d от 0 до 1000 \AA и экспериментальная $\Delta - \psi$ зависимость осаждения γMnO_2 потенциостатическими ($\varphi = 1,5 \text{ В}$) импульсами длительностью $\delta\tau = 1 \text{ с}$ (1).

на фоне одной из номограмм для разных n_1 : $1,9$; $2,0$; $2,1$ ($K_1 = 0,08$).

Как видно, опытная зависимость, по крайней мере на ранней стадии плёнообразования (\sim до 700 \AA), укладывается на среднюю теоретическую кривую. На этом основании можно сказать, что $n_1 = 2,0$, а в области больших толщин $n_1 = 2,0 \pm 0,1$. Режим формирования γMnO_2 (потенциал осаждения и $\delta\tau$) практически не оказывает влияние на показатель преломления n_1 оксида, среднее значение которого равно $n_1 = 2,0 \pm 0,1$.

На рис.2.2.24. представлены теоретические кривые $\Delta - \psi$ для случая, когда $n_1 = 2,0$, и здесь же нанесены опытные зависимости (сплошные кривые), полученные для разных режимов

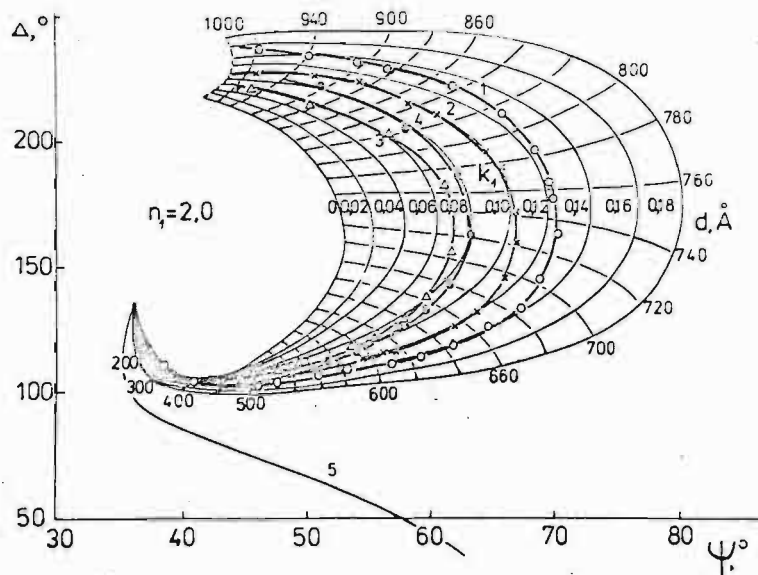


Рис.2.2.24. Расчётные номограммы $\Delta - \psi$ при $n_1 = 2,0$; K_1 от 0 до 0,18; d от 0 до 1000 Å и экспериментальные $\Delta - \psi$ зависимости потенциостатического осаждения γMnO_2 при длительности временного интервала наложения потенциала $\delta\mathcal{E} = 1$ с и потенциалах - 1,3 В (1); 1,35 В (2); 1,5 В (3), при $\delta\mathcal{E} = 3$ с и потенциале 1,35 В (4). Расчётная $\Delta - \psi$ зависимость при $n_1 = 2,7$ и $K_1 = 0,3$ (5).

Формирования оксида: при разных потенциалах анода (кривые 1 - 3) и при разных длительностях потенциостатических импульсов $\delta\mathcal{E}$ (кривые 1, 4). Изменение положения кривых на рис. 2.2.24. свидетельствует о влиянии режима осаждения γMnO_2 на показатель экстинкции плёнки K_1 . Этот параметр, характеризующий электропроводность вещества (/187/, с.436), весьма чувствителен к электронной структуре полупроводниковых материалов.

В таблице 2.3. показано изменение K_1 с увеличением потенциала осаждения φ - в интервале φ от 1,3 до 1,5 В K_1 уменьшается почти вдвое. Аналогичное влияние на K_1 оказывает увеличение длительности потенциостатических импульсов $\delta\tau$ (таблица 2.4.).

Таблица 2.3.

Влияние потенциала осаждения φ на K_1 ; $\delta\tau = 1$ с.

φ , В	1,30	1,35	1,40	1,50
$K_1 \pm 0,02$	0,15	0,12	0,10	0,08

Таблица 2.4.

Влияние длительности потенциостатических импульсов $\delta\tau$ на K_1 и пористость P слоя $\gamma\text{-MnO}_2$; $\varphi = 1,40$ В.

$\delta\tau$, с	$K_1 \pm 0,02$	$P \pm 1, \%$
0,25	0,14	64
0,5	0,12	65
1,0	0,10	66
3,0	0,08	67

Снижение K_1 в обоих случаях может отражать снижение электропроводности плёнки. Одна из очевидных причин - возрастание пористости осадка. Расчеты пористости (P) проводили, сопоставляя толщины оксида, измеренные кулонометрически ($d_{\text{кул}}$) (по количеству затраченного электричества) и эллипсометрическим методом (d), по формуле (2.2.6.):

$$P = \frac{(d - d_{\text{кул}})}{d} \cdot 100\% \quad (2.2.6.)$$

При определении $d_{\text{кул}}$ использовали теоретическую величину плотности γMnO_2 ($4,99 \text{ г/см}^3$). Ранее этим методом была найдена пористость оксидов пассивирующегося свинца в серной кислоте /184/.

Установлено, что пористость осадка γMnO_2 несколько растет с увеличением $\delta \mathcal{E}$ (см. табл. 2.4.) и при $\delta \mathcal{E} > 3$ с перестает изменяться. Таким образом, снижение K_1 в данных опытах, по крайней мере частично, обусловлено ростом пористости. Это согласуется с выводами работ /23,25/ о том, что с возрастанием пористости снижается электропроводность βMnO_2 .

Пористость слоев оксида, осажденных при $\delta \mathcal{E} > 3$ с, в области потенциалов 1,22 – 1,50 В составляет $67 \pm 1\%$, а расчет плотности γMnO_2 приводит к величине $1,65 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$.

Пористость осадка не зависит от величины анодного потенциала. Влияние потенциала осаждения на K_1 и, следовательно, электропроводность γMnO_2 по-видимому обусловлено влиянием этого потенциала на стехиометрический состав оксида, т.к. повышение потенциала осаждения приводит к увеличению содержания кислорода в решетке оксида, что нами было установлено химическим анализом (см. с.104). Как показано в работах /23,25/, увеличение окисленности βMnO_2 снижает его электропроводность.

О понижении электропроводности γMnO_2 при увеличении потенциала осаждения пленки, свидетельствует также возрастание торможения скорости анодной реакции в окислительно – восстановительной системе ферро – феррицианиды калия с ростом потенциала формирования оксида (см. с.106). Нами определенная пористость пленок γMnO_2 близка к нижнему пределу пористости βMnO_2 (65–90%), полученного в результате термического разложения $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ /25/. Значение плотности γMnO_2 , осажденного при 20°C ($1,65 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$), несколько ниже величины, приведенной в работе Козавы /2/, для γMnO_2 , осажденного при 95°C . Это, повиди-

тому, обусловлено отличающимися условиями осаждения оксида (температура, состав электролита и др.), т.к. при понижении температуры электролиза возрастает пористость и уменьшается плотность MnO_2 /21/.

Удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей $\Delta - \psi$ наблюдается в области средних толщин ($400 - 700 \text{ \AA}$). Причиной отклонения экспериментальных $\Delta - \psi$ кривых от теоретических при больших толщинах, вероятно, является развитие поверхности диоксида. В результате исследования зависимости коэффициента шероховатости γ_{MnO_2} , осажденного на платине, от толщины слоя, проведенного в нашей лаборатории /208/, с помощью кулонометрических измерений была установлена предельная толщина осадка, до которой пленка растет без увеличения коэффициента шероховатости. Для расчета, однако, была взята завышенная плотность оксида ($4,5 \text{ г/см}^3$). Если использовать величину плотности, найденную в данной работе ($1,65 \text{ г/см}^3$), то "предельная" толщина составляет $680 - 730 \text{ \AA}$, что соответствует толщине оксида, при которой экспериментальные $\Delta - \psi$ зависимости начинают отклоняться от теоретических (рис.2.2.23., 2.2.24.). Появление на поверхности неоднородностей, характерный размер которых значительно меньше длины волны света, искажает измеряемые Δ и ψ (/143/ с.38-42).

После определения области значений n_1 , K_1 и α с помощью номограмм, в интервале толщин с относительно небольшим изменением фактора шероховатости поверхности - от 0 до $\sim 700 \text{ \AA}$, проводилось уточнение параметров оксида путем решения обратной задачи эллипсометрии - производилось отыскание оптических параметров плёнки γ_{MnO_2} по опытным данным Δ и ψ . Для решения обратной задачи использовалась программа, состоящая из двух подпрограмм /150/ - программы, которая аналогична примененной для

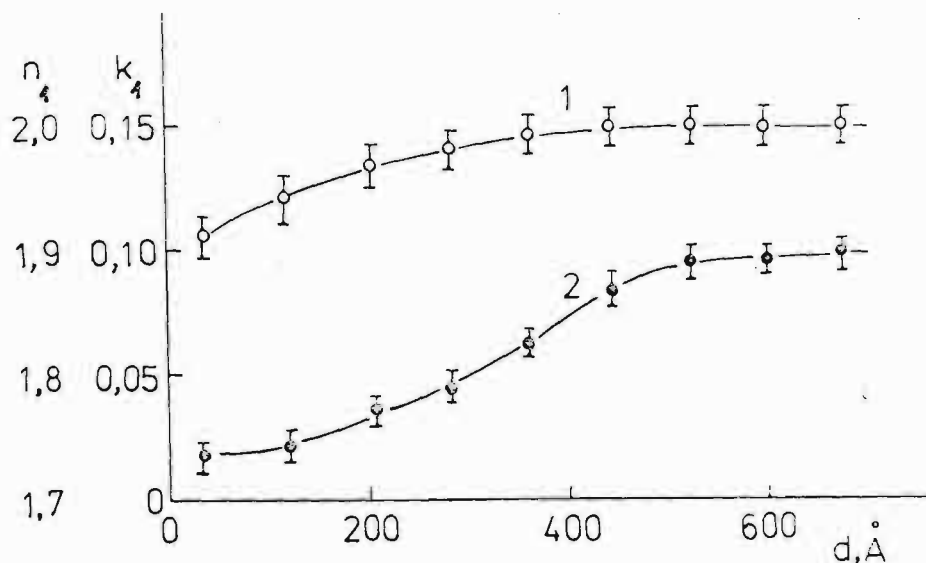


Рис. 2.2.25. Зависимость n_1 (1) и K_1 (2) от толщины слоя γMnO_2 , осажденного при потенциале 1,4 В и $\delta\zeta = 1$ с.

решения прямой задачи эллипсометрии и подпрограммы минимизации. С помощью подпрограммы минимизации осуществляли нахождение таких толщин и оптических параметров плёнки, которые отвечают минимуму среднеквадратичной погрешности между расчетными и опытными значениями параметров Δ и ψ серии эллипсометрических экспериментов. Результаты приведены на рис.2.2.25. Как видно, с ростом толщины осадка оба параметра возрастают.

В начале процесса осаждения γMnO_2 на поверхности платины образуются зародыши кристаллов оксида, которые далее растут в трехмерном пространстве /9,209/. Повидимому, изменения оптических констант γMnO_2 до толщины 400 – 500 Å связаны с островковой структурой оксида и слой становится сплошным и равномерным лишь по достижении 400 – 500 Å. С этой области n_1 и K_1 перестают изменяться (см.рис.2.2.25.). Аналогичное возрастание n_1 и K_1 оксида до толщины 500 Å, обусловленное островковой структурой пленки, наблюдалось и в ходе гальваностатического

осаждения PbO_2 на платине /210/.

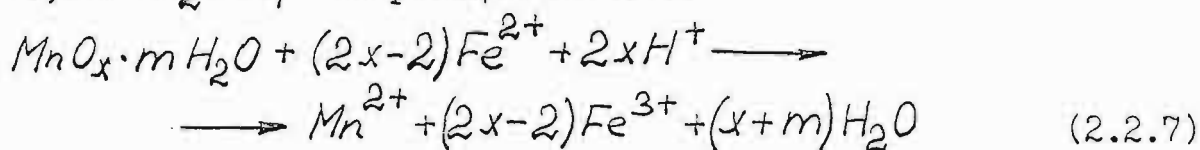
Необходимо также отметить, что $\Delta - \psi$ зависимость, рассчитанная для оптических констант γMnO_2 $n_1 = 2,7$ и $K_1 = 0,3$, приведенных в сообщении /189/, значительно отличается от нами экспериментально полученных $\Delta - \psi$ зависимостей (кривая 5 рис. 2.2.24.). Эти расхождения в величинах оптических констант по видимому в основном обусловлены отличиями в состоянии исследованного γMnO_2 . Если нами проведены измерения оптических параметров неразрушенных плёнок непосредственно в ходе анодного процесса в растворе электролита, то результаты работы /189/ получены при исследовании шлифов, изготовленных из прессованных порошков γMnO_2 , которые после анодного синтеза были подвергнуты целому ряду внешних воздействий. Кроме того, отличия в оптических параметрах обусловлены также и изменениями условий проведения синтеза γMnO_2 (температура, состав электролита, электродная поляризация).

Таким образом, впервые определены оптические константы тонких электрохимически осажденных слоев γMnO_2 непосредственно в ходе электросинтеза. Показана зависимость показателя экстинкции и, следовательно, электропроводности γMnO_2 от величины потенциала осаждения и длительности потенциостатических импульсов, установлена пористая структура осадков и отмечено влияние пористости, стехиометрии диоксида и шероховатости поверхности на эллипсометрически измеряемые оптические константы.

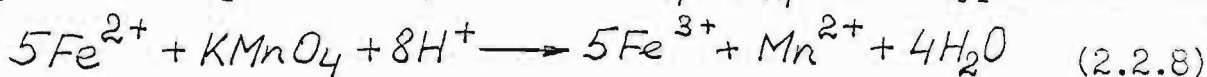
2.2.1.4. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ВЫХОД ПО ТОКУ

АНОДНО ОСАЖДЕННОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Нами были проведены исследования влияния потенциала осаждения на стехиометрический состав (величину x в формуле MnO_x) анодно формируемых плёнок диоксида. Для этой цели был использован метод химического анализа, разработанный Феттером и Егером [211], согласно которому сперва производят восстановительное растворение диоксида в определенном количестве раствора 0,01 н $FeSO_4$ + 0,8 н H_2SO_4 по реакции (2.2.7):

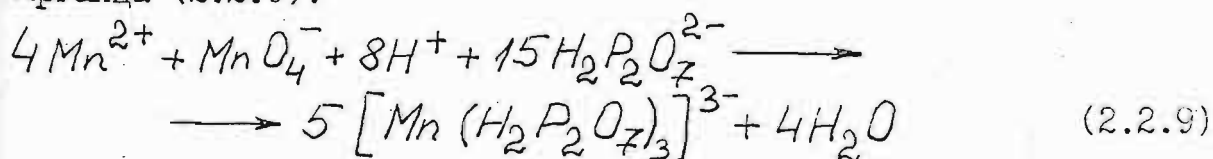


Далее находят избыток непрореагировавших ионов Fe^{2+} потенциометрическим титрованием 0,01 н $KMnO_4$ (V_1 мл) по уравнению (2.2.8)



По реакции (2.2.8) выявляют также и исходное количество ионов Fe^{2+} до растворения оксида (соответствует V_0 мл $KMnO_4$).

Общее содержание ионов Mn^{2+} , полученных по реакциям (2.2.7) и (2.2.8), определяют потенциометрическим титрованием 0,01 н $KMnO_4$ (V_2 мл) в растворе пирофосфата натрия (рН 6 - 7), в результате чего образуется комплексное соединение трехвалентного марганца (2.2.9):

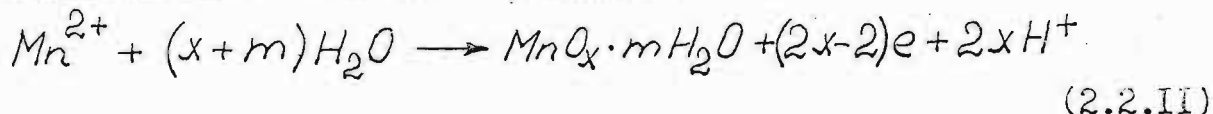


Учитывая, как это вытекает из уравнения (2.2.7), что для восстановления 1 моля MnO_x израсходуются $2(x-1)$ молей ионов Fe^{2+} и то, что $KMnO_4$, имеющий концентрацию A (0,01 н) по отношению к реакции (2.2.8), является $A \cdot (4/5)$ нормальным (0,008 н) по отношению к (2.2.9), получают выражение

(2.2.10) для расчёта x :

$$\chi = 1 + \frac{5(V_0 - V_1)}{2(4V_2 - V_1)} \quad (2.2.10)$$

Для определения выхода диоксида по току η необходимо учесть, что в ходе анодного осаждения одного моля $MnO_x \cdot mH_2O$ израсходуются $2(x-1)F$ кулонов электричества (2.2.11) :



Выход по току η выражается уравнением (2.2.12) :

$$\eta = \frac{B \cdot F}{Q_{oc}} \cdot 100\% \quad (2.2.12)$$

где B - количество ионов Fe^{2+} (г-экв.), участвующих в реакции (2.2.7), F - число Фарадея, Q_{oc} - количество электричества (Кл), израсходованное на анодное осаждение γMnO_2 .

При осаждении плёнки γMnO_2 из раствора 0,1 М $MnSO_4$ с pH=2 в области низких перенапряжений (до выделения кислорода) выход по току близок к 100%; увеличение потенциала осаждения приводит к постепенному понижению η (см. табл. 2.5.). Выход диоксида по току учитывался при кулонометрическом определении толщины плёнок диоксида марганца.

Таблица 2.5.

Влияние потенциала осаждения φ на выход по току η и величину x в формуле MnO_x для оксида, осажденного из 0,1 М $MnSO_4$ с pH=2

φ , В	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70
$\eta \pm 2\%$	98	97	90	76	58
$x \pm 0,02$	1,79	1,82	1,84	1,86	1,87

В результате исследования стехиометрии диоксида были выявлены отклонения состава от стехиометрического (см. табл.2.5.). Содержание кислорода в оксиде зависит от потенциала формирования плёнок - увеличение анодного потенциала приводит к возрастанию x в формуле MnO_x и изменению состава от $MnO_{1,79}$ для плёнок, осажденных при 1,30 В до $MnO_{1,87}$, полученных при 1,70 В. В структуру плёнок оксида, по-видимому, внедрены протоны, т.к. такое внедрение характерно для нестехиометрического γMnO_2 /211/.

Повышение содержания кислорода в MnO_2 , полупроводнике n типа, согласно /23,25/ приводит к компенсации части донорных уровней, при этом понижается концентрация электронов в зоне проводимости и уменьшается электропроводность MnO_2 . Следовательно, увеличение анодного потенциала формирования плёнок γMnO_2 приводит к образованию слоев с более низкой электропроводностью.

Таким образом, исследования стехиометрии диоксида подтверждают вывод о понижении электропроводности плёнок γMnO_2 с ростом анодного потенциала формирования оксида, полученный эллипсометрическим методом по изменению показателя экстинкции плёнки.

Необходимо отметить, что существует некоторая аналогия в свойствах тонких плёнок γMnO_2 и PbO_2 - так содержание кислорода в решетке PbO_2 так же как и в случае γMnO_2 возрастает с увеличением анодного потенциала формирования оксида /212/, кроме того для обеих плёнок характерно изменение оптических констант с ростом толщины слоя до $\sim 500 \text{ \AA}$ (см.с.101).

2.2.1.5. СКОРОСТЬ АНОДНОГО ПРОЦЕССА НА ПЛЁНОЧНЫХ γMnO_2 ЭЛЕКТРОДАХ В РЕДОКС-СИСТЕМЕ ФЕРРО-ФЕРРИЦИАНИДЫ КАЛИЯ

Для оценки влияния полупроводниковых свойств плёнок γMnO_2 на скорость анодных процессов, были проведены исследования поведения плёночных γMnO_2 электродов, анодно осажденных на платиновом вращающемся дисковом электроде из 0,1 М MnSO_4 с pH=2, в редокссистеме $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Для измерений использовали электролит 0,02 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,02 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,5 М KCl с pH=10. В результате подщелачивания раствора концентрированным KOH до pH=10 было исключено самовосстановление оксида, т.к. стационарный потенциал γMnO_2 электродов в этом электролите ($\sim 0,47$ В) был сдвинут в положительную сторону на 20 - 30 мВ по сравнению со стационарным потенциалом этих электродов в 0,5 М KCl с pH=10.

Поляризационные измерения скорости анодного процесса окисления ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ по реакции (1.28) осуществляли в потенциостатическом режиме, при этом значения плотности тока регистрировали через 90 с после включения поляризации (постоянное значение тока устанавливалось через 40 - 45 с).

На рис.2.2.26. представлены анодные потенциостатические $i - \varphi$ кривые в редокссистеме на платиновом электроде (кривая 1) и на платиновом электроде, покрытом плёнками γMnO_2 , осажденными при различных потенциалах в течение 2 минут (кривые 2-5) и в течение 1 минуты при 1,30 В (кривая 6). В величины плотностей тока была внесена поправка на фоновый ток. Наблюдались характерные предельные плотности анодного тока, при этом предельные токи для γMnO_2 электродов значительно меньше, чем таковые на платиновом электроде в тех же самых гидродинамических условиях.

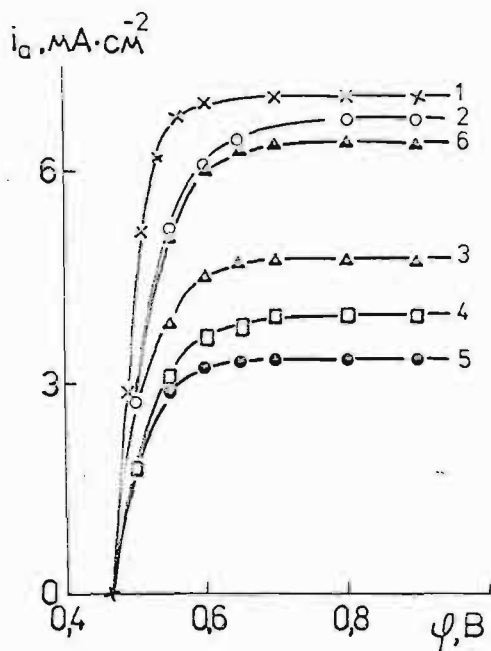


Рис.2.2.26. Потенциостатические поляризационные кривые в растворе $0,02 \text{ M } K_3[Fe(CN)_6] + 0,02 \text{ M } K_4[Fe(CN)_6] + 0,5 \text{ M } KCl$ ($pH=2$) для платинового электрода (1) и $\gamma\text{-MnO}_2$ электродов, осажденных из $0,1 \text{ M } MnSO_4$ ($pH=2$) в течение 120 с при потенциалах 1,25 В (2); 1,30 В (3); 1,35 В (4); 1,45 В (5) и в течение 60 с при 1,30 В (6). $\omega = 790$ об/мин.

Необходимо отметить, что плотность предельных токов анодного процесса (i_a) возрастает с увеличением скорости вращения электрода как на платиновом, так и (в меньшей степени) на $\gamma\text{-MnO}_2$ электродах. На рис.2.2.27. приведены зависимости i_a в редокс-системе от ω в координатах $i_a - \omega^{0,5}$. Наблюдаются значительные отличия характера $i_a - \omega^{0,5}$ зависимостей для платинового и $\gamma\text{-MnO}_2$ электродов. Таким образом наличие плёнки $\gamma\text{-MnO}_2$ на поверхности платинового электрода, также как и наличие синтетического оксида железа /I2I/, существенно влияет на кинетику реакции анодного окисления ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

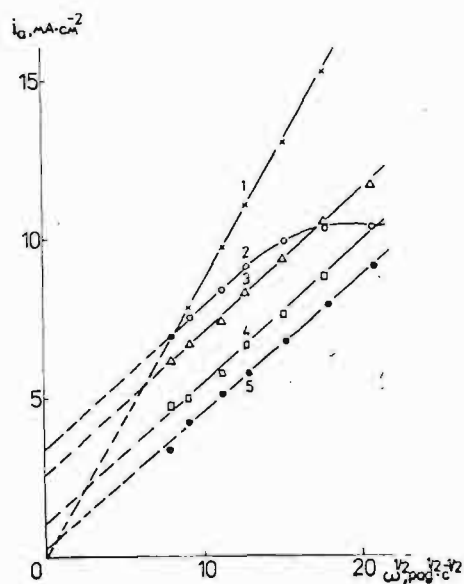


Рис.2.2.27. $i_a - \omega^{0,5}$ зависимости в растворе $0,02 \text{ M } K_3[Fe(CN)_6] + 0,02 \text{ M } K_4[Fe(CN)_6] + 0,5 \text{ M } KCl$ ($pH=2$) для платинового (1) и γMnO_2 электродов, осажденных при потенциале 1,30 В в течение 15 (2) ; 60 (3) ; 120 с (4) и в течение 120 с при потенциале 1,45 В (5).

Для платинового электрода зависимость анодных предельных токов от ω в координатах $i_a - \omega^{0,5}$ линейная, экстраполируется в начало координат (кривая 1 рис.2.2.27.); кроме того, зависимость $i_a^{-1} - \omega^{-0,5}$ на платине также является прямой, проходящей через начало координат, что, согласно (/213/, с.82), свидетельствует о первом порядке реакции. Аналогичные $i_K - \omega^{0,5}$ и $i_K^{-1} - \omega^{-0,5}$ зависимости были нами выявлены и для катодного процесса восстановления ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ на платине. Следовательно, процессы анодного окисления ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и катодного восстановления $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в области предельных токов на платиновом электроде протекают с диффузионным контролем в растворе электролита, кроме того реакция имеет первый порядок как относительно ионов

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ так и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, что полностью согласуется с литературными данными /105-III/.

Коэффициенты диффузии ионов $D[Fe(CN)_6]^{4-} = (0,61 \pm 0,01) \cdot 10^5$ см²/с и $D[Fe(CN)_6]^{3-} = (0,69 \pm 0,01) \cdot 10^5$ см²/с, рассчитанные по уравнению (2.2.13) :

$$i_d = 0,62 \cdot z F \cdot C_0 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (2.2.13)$$

где i_d - предельный диффузионный ток (А/см²),
 C_0 - объёмная концентрация разряжающегося иона (моль/см³),
 ν - кинематическая вязкость жидкости (см²/с),
 D - коэффициент диффузии иона (см²/с),
 ω - угловая скорость вращения электрода (рад/с),
 z - число электронов, переносимых в ходе электрохимической реакции,
 F - число Фарадея (/213/, с.41),

близки к значениям, которые приводятся авторами /105-108/.

Зависимости $i_d - \omega^{0,5}$ на γMnO_2 электроде отличаются от таковых на платине (рис.2.2.27.). В случае относительно толстых слоев (более $\sim 3000 \text{ \AA}$) данные зависимости линейны (кривые 3-5 рис.2.2.27.), однако их наклон меньше наклона для платинового электрода, кроме того, при экстраполяции на $\omega = 0$

$i_d - \omega^{0,5}$ зависимости не проходят через начало координат.

Увеличение потенциала и длительности времени формирования плёнок γMnO_2 приводит к уменьшению предельных токов на постоянную величину, не зависящую от скорости вращения электрода.

Характерно, что для плёнок γMnO_2 с относительно небольшой толщиной (до $\sim 3000 \text{ \AA}$) в области высоких скоростей вращения электрода $i - \omega^{0,5}$ зависимости отклоняются от линейных (кривая 2 рис.2.2.27.). Из характера $i_d - \omega^{0,5}$ кривых вытекает, что анодные токи на оксиде в редокссистеме не обусловлены

лишь диффузией ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ из раствора.

На плёночных γMnO_2 электродах наблюдается значительное торможение анодного процесса (окисления ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$), что характерно для полупроводников n типа /125/. Торможение скорости анодного процесса на γMnO_2 электродах возрастает с увеличением толщины слоя при постоянном потенциале формирования (кривые 3,6 рис.2.2.26. и 2-4 рис.2.2.27.) и с ростом содержания кислорода в оксиде (ростом x в формуле MnO_x и понижении электропроводности оксида - см. с. 104) при постоянной толщине слоя (кривые 4,5 рис.2.2.26.), т.к. кулонометрически измеренные толщины плёнок, осажденных как при 1,35, так и 1,45 В в течение 2 минут составляют $1,67 \cdot 10^4 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Следовательно, торможение скорости процесса возрастает с увеличением сопротивления слоя оксида.

Таким образом анодное окисление ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ на γMnO_2 электродах в области предельных токов протекает под смешанным контролем - скорость процесса частично определяется диффузией ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в растворе, частично переносом заряда через слой оксида.

Необходимо отметить, что на ход анодных поляризационных кривых окисления ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ на γMnO_2 электродах оказывает влияние также и неоднородность поверхности оксида, фактор шероховатости которой, согласно /208/, зависит от толщины плёнки. Так, при больших ω (3000 - 5000 об/мин) на γMnO_2 электродах наблюдается некоторое возрастание предельного тока с ростом поляризации электрода, что согласно /109/ указывает на неоднородность поверхности электрода. Влияние неоднородности поверхности по-видимому проявляется также и на характере $i_a - \omega^{0,5}$ зависимостей для плёнок с относительно небольшой толщиной (кривая 2 рис.2.2.27.). Можно предположить, что в случае этих плё-

нок размер активных участков и расстояние между ними малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя, в результате чего, согласно /214/, возникают дополнительные диффузионные затруднения, не зависящие от интенсивности перемешивания раствора.

Таким образом, на плёночных γMnO_2 электродах выявлено значительное торможение скорости анодного процесса окисления ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, возрастающее с увеличением толщины и понижением электропроводности слоя γMnO_2 , что обусловлено полупроводниковыми свойствами оксида.

2.2.1.6. ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ И ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЛЁНОК γMnO_2

Механизм и кинетика катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых электролитах нами были изучены электрохимическими и эллипсометрическими методами /198,205/.

Хроноамперометрические и хронопотенциометрические исследования катодного процесса проводились на вращающемся дисковом электроде в растворах MnSO_4 с различным содержанием H_2SO_4 (в области pH от 1 до 3). Изучаемые плёнки γMnO_2 потенциостатически осаждались на платиновый дисковый электрод ($\omega = 810$ об/мин) из 0,1 М MnSO_4 с pH = 2. Плотность фонового тока на платиновом электроде во всех исследованных электролитах при соответствующих потенциалах на 1,5 - 2 порядка ниже токов восстановления γMnO_2 , как это показано на примере электролита 0,1 М MnSO_4 с pH = 2 (см. рис. 2.2.28., 2.2.29. и 2.2.30.), следовательно, поправки на фоновые токи были незначительны.

Начнём с рассмотрения особенностей процесса восстановления плёнок γMnO_2 , сформированных при одних и тех же условиях поляризации (потенциал 1,3 В, время осаждения 1 мин).

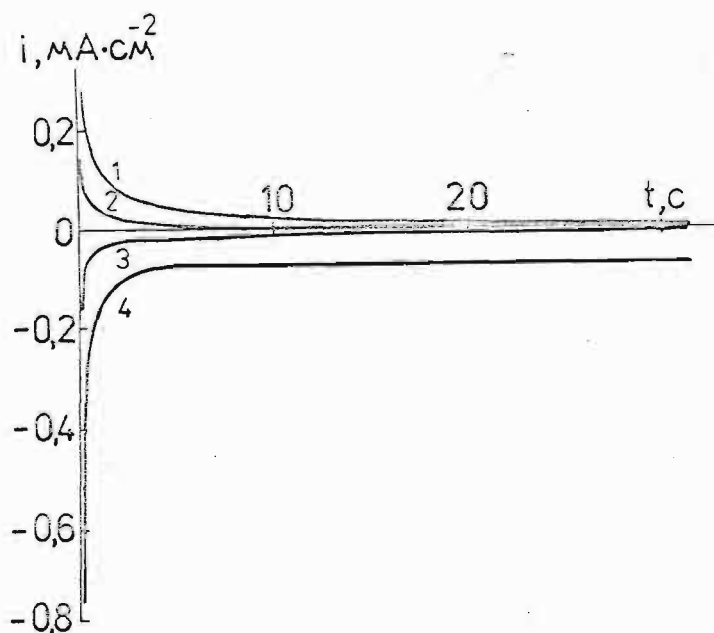


Рис.2.2.29. Потенциостатические $i - t$ кривые фоновотока на платине в $0,1 \text{ M MnSO}_4$ ($\text{pH}=2$) для потенциалов $1,1$ (1); $0,9$ (2); $0,5$ (3) и $0,1 \text{ В}$ (4). $\omega = 810$ об/мин.

На рис.2.2.29. и 2.2.30. (кривая 1) представлены хроноамперограммы в растворе $0,1 \text{ M MnSO}_4$ с $\text{pH} = 2$ для различных потенциалов восстановления γMnO_2 , величина которых оказывает значительное влияние на ход потенциостатических $i_K - t$ зависимостей. Для морфологии хроноамперограмм восстановления плёнок γMnO_2 характерно мгновенное возрастание плотности тока при включении поляризации, после которого следует быстрый спад скорости процесса, затем участок ("площадка") предельных токов, а далее — полное торможение скорости катодной реакции. Сдвиг потенциала восстановления в катодную область (увеличение перенапряжения) приводит к возрастанию плотности тока на $i_K - t$ зависимостях и увеличению количества электричества, затраченного на восстановление γMnO_2 (Q_B). Предельные токи на катодных $i_K - t$ кривых для плёнок γMnO_2 , сформированных в

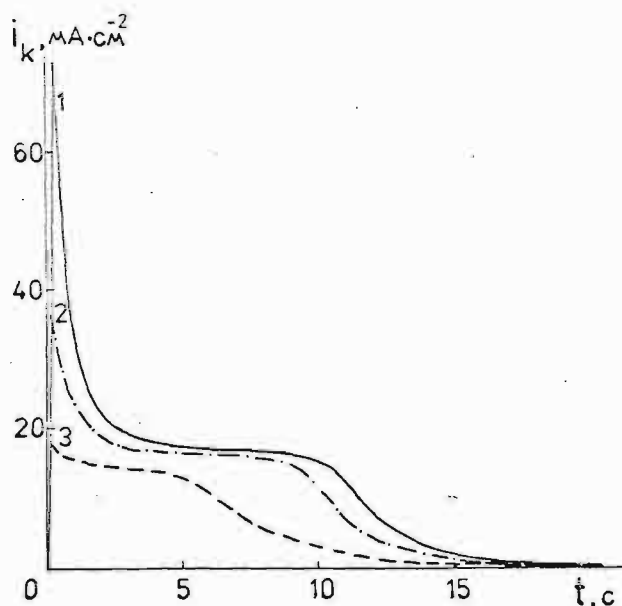


Рис.2.2.29. Потенциостатические $i - t$ кривые восстановления γMnO_2 в 0,1 М MnSO_4 (рН=2) при потенциалах 0,1-0,5 (1), 0,7 (2) и 0,9 В (3). $\omega = 810$ об/мин. Оксид осажден при потенциале 1,3 В в течение 1 мин.

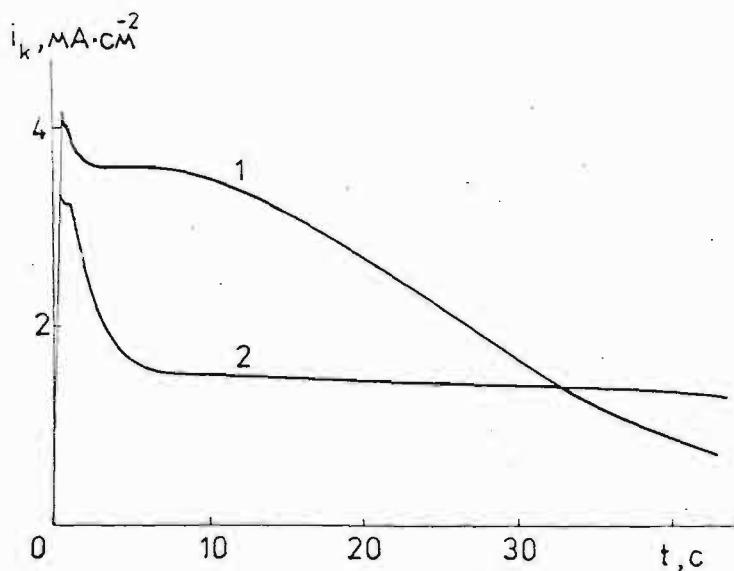


Рис.2.2.30. Потенциостатические $i - t$ кривые восстановления γMnO_2 в 0,1 М MnSO_4 (рН=2) при потенциале 1,1 В. $\omega = 810$ об/мин. Оксид осажден в течение 1 мин при потенциалах 1,3 (1) и 1,5 В (2).

течение 1 минуты при 1,3 В, в области низких перенапряжений (до $\sim 0,6$ В) возрастают с понижением потенциала, а при более высоких перенапряжениях стабилизируются (рис.2.2.31. кривая 1).

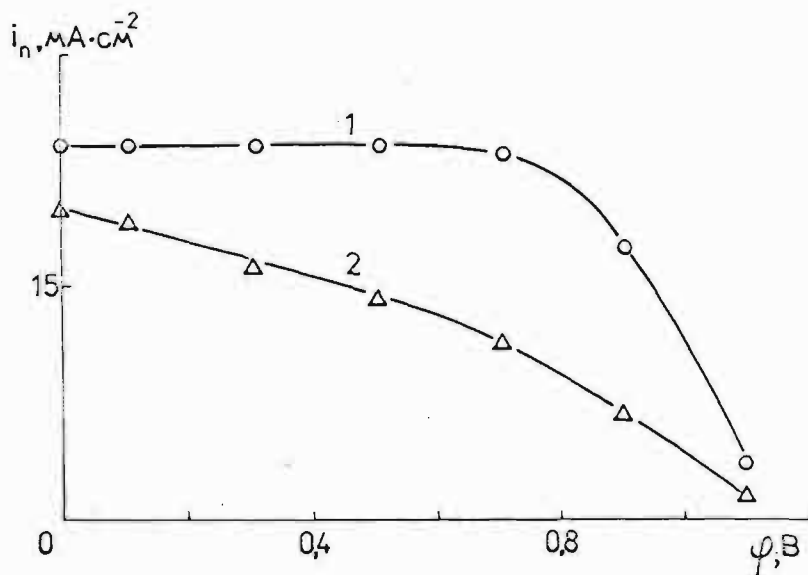


Рис.2.2.31. Зависимость предельных токов восстановления на потенциостатических $i - t$ кривых от потенциала в 0,1 М $MnSO_4$ с рН = 2 при $\omega = 1540$ Об/мин. Оксид осажден в течение 1 мин при 1,3 (1) и 1,5 В (2).

Морфология хроноамперограмм восстановления плёнок γMnO_2 в значительной степени зависит также от скорости вращения электрода, при этом характерно, что влияние ω возрастает с понижением катодного потенциала. Увеличение скорости вращения электрода приводит к повышению плотности тока на $i - t$ зависимостях и сужению области предельных токов (см.рис.2.2.32.), при этом ω не влияет на величину суммарного Q_B . Зависимость предельных токов i_n от $\omega^{0,5}$ в области потенциалов 0,0 ÷ 0,5 В линейна и проходит через начало координат (рис. 2.2.33. кривая 1), что свидетельствует о протекании процесса с

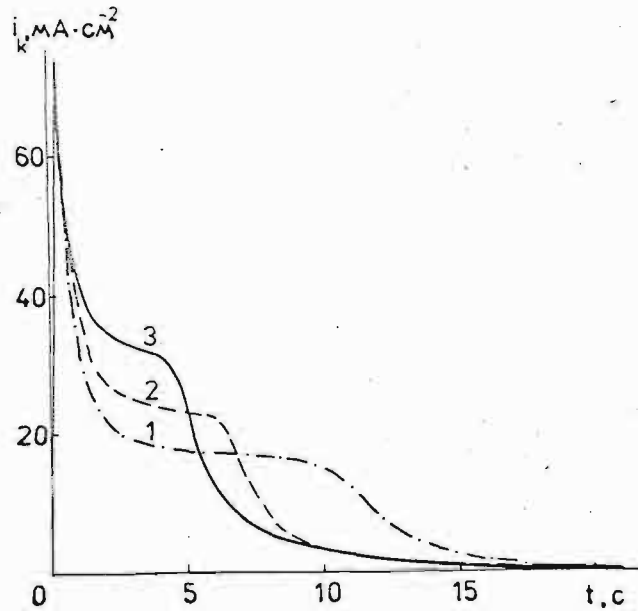


Рис.2.2.32. Потенциостатические $i - t$ кривые восстановления γMnO_2 в 0,1 М MnSO_4 с $\text{pH} = 2$ при потенциалах 0,0 - 0,5 В для скоростей вращения электрода 810 (1) , 1540 (2) и 2770 (3) об/мин. Оксид осажден в течение 1 мин при потенциале 1,3 В.

диффузионным контролем в растворе. Увеличение потенциала восстановления приводит к снижению наклона $i_p - \omega^{0,5}$ зависимостей, кроме того, эти зависимости не экстраполируются в начало координат (рис.2.2.33. кривые 2,3). Таким образом, при повышении пере- напряжения катодного процесса в электролите 0,1 М MnSO_4 с $\text{pH} = 2$ происходит постепенный переход от кинетического к смешанному, а далее к диффузионному контролю скорости реакции.

Концентрация ионов Mn^{2+} не оказывает влияния на морфологию хроноамперограмм восстановления γMnO_2 , следовательно, концентрационная поляризация в растворе не связана с ионами Mn^{2+} которые образуются в ходе катодной реакции. Из уравнений (I.15.) и (I.16.) вытекает, что для восстановления γMnO_2 необходимы ионы H^+ .

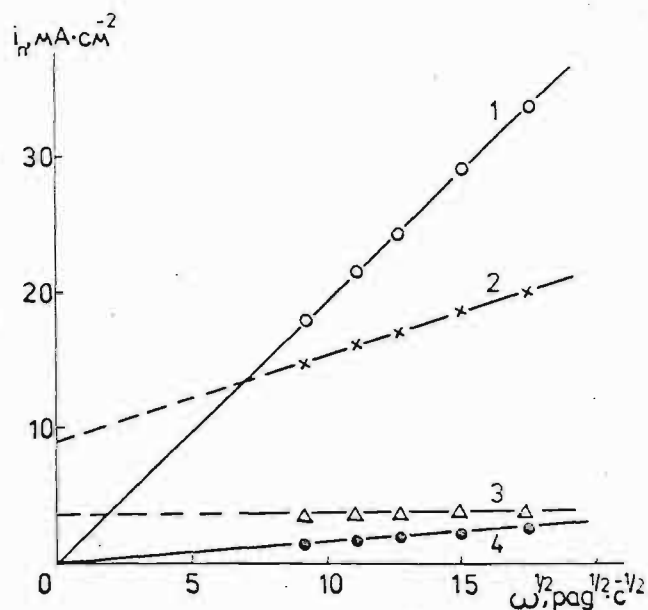


Рис.2.2.33. Зависимости предельных токов восстановления i_p на хроноамперограммах от $\omega^{0,5}$ в электролите 0,1 М $MnSO_4$ с pH = 2 при потенциалах 0,0 ÷ 0,5 В (1); 0,9 В (2); 1,1 В (3) и в электролите 0,1 М $MnSO_4$ с pH = 3 при потенциалах 0,0 ÷ 0,5 В (4). Оксид осажден в течение 1 мин при потенциале 1,3 В.

Характерно, что в ходе катодного процесса в 0,1 М $MnSO_4$ с pH=2 pH электролита в приэлектродном слое значительно возрастает (см.рис.2.2.34.), что, по-видимому, обусловлено медленностью диффузии ионов H^+ из раствора к поверхности электрода при восстановлении плёнки γMnO_2 . Это подтверждает также зависимость морфологии хроноамперограмм от pH электролита - увеличение кислотности при всех перенапряжениях приводит к значительному ускорению катодного процесса. Так, при понижении pH электролита от 3 до 1, плотности тока и протяженность участков предельных токов на хроноамперограммах восстановления плёнок

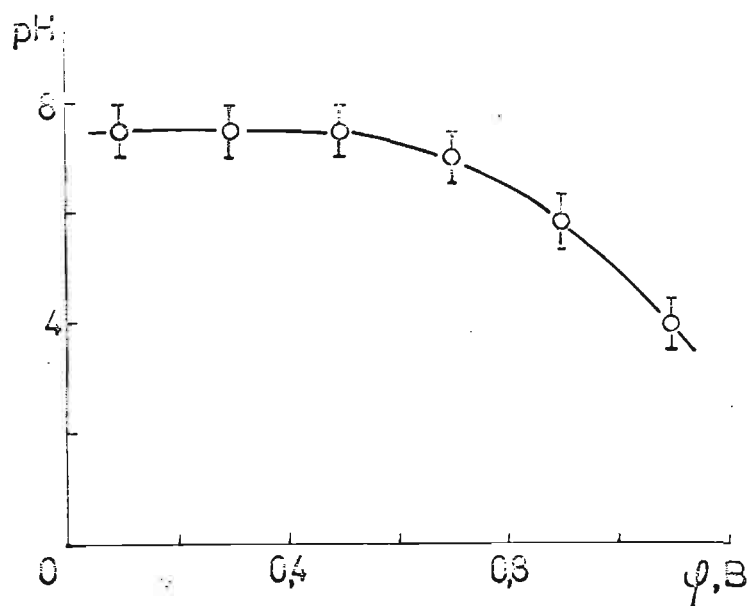


Рис.2.2.34. Зависимость pH в приэлектродном слое от потенциала при потенциостатическом восстановлении плёнки γ MnO_2 в течение 30 с в 0,1 М $MnSO_4$ с pH = 2. Оксид осажден при потенциале 1,3 В в течение 1 мин.

γ MnO_2 , сформированных в одних и тех же условиях поляризации, изменяются примерно на два порядка (см.рис.2.2.35. и 2.2.36. кривая 1). Характерно, что в электролите с pH = 1 при всех перенапряжениях перемешивание не влияет на скорость катодного процесса, т.е. концентрационная поляризация в растворе отсутствует, а в электролите с pH = 3, так же как это было показано для раствора с pH = 2, в области больших перенапряжений скорость восстановления плёнки γ MnO_2 контролируется диффузией протонов к поверхности электрода из объема электролита (см.рис.2.2.33. кривая 4).

По наклону $\zeta_{\pi} - \omega^{0,5}$ зависимостей (рис.2.2.33.) с использованием уравнения (2.2.13) проведен расчёт коэффициента диффузии $D_{H^+}^p$ ионов H^+ в электролитах с pH = 2 и 3. Установлено

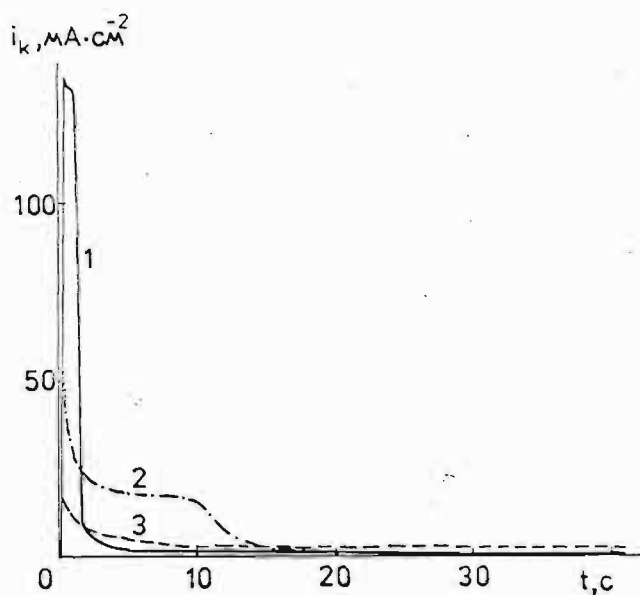


Рис.2.2.35. Потенциостатические $i - t$ кривые восстановления $\gamma\text{-MnO}_2$ при потенциале 0,1 В в растворах 0,1 М MnSO_4 с рН 1 (1); 2 (2); 3 (3). $\omega = 810$ об/мин. Оксид осажден при потенциале 1,3В в течение 1 мин.

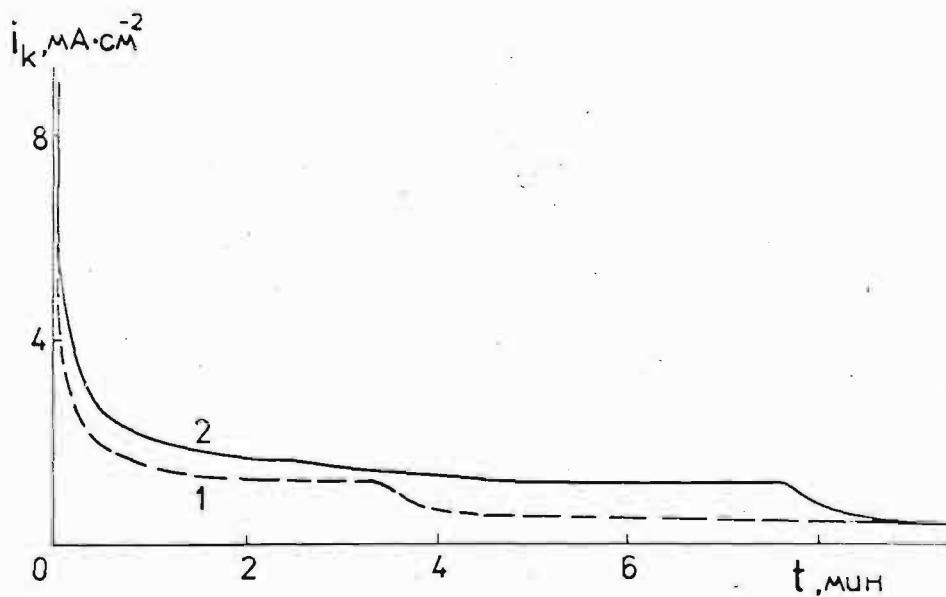


Рис.2.2.36. Потенциостатические $i - t$ кривые восстановления $\gamma\text{-MnO}_2$ в 0,1 М MnSO_4 с рН = 3 при потенциале 0,3 В. $\omega = 810$ об/мин. Оксид осажден при потенциале 1,3 В в течение 1 мин (1) и 3 мин (2).

что значение $D_{H^+}^P$ в обоих электролитах очень близки: $D_{H^+}^P = (2,70 \pm 0,15) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в растворе с $\text{pH} = 2$ и $(2,80 \pm 0,15) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в электролите с $\text{pH} = 3$. В литературе не имеется данных относительно $D_{H^+}^P$ в растворах MnSO_4 , однако известно (/213/ с. 51), что в I н KCl в качестве фонового электролита $D_{H^+}^P = (7,3 - 7,5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Как видно, нами полученные значения $D_{H^+}^P$ ниже, что по-видимому, обусловлено в работе (/213/ с. 51) отмеченным явлением аномально низких $D_{H^+}^P$ в сульфатных растворах.

Таким образом кинетика катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых средах в значительной степени зависит от кислотности электролита и величины катодного перенапряжения. В растворах с небольшим содержанием кислоты ($\text{pH} = 2 - 3$) в области высоких перенапряжений скорость процесса восстановления оксида контролирует диффузия ионов H^+ из объема раствора к поверхности электрода. Понижение катодного перенапряжения и pH электролита приводит к постепенному переходу от диффузионного к смешанному и кинетическому контролю скорости процесса восстановления плёнок γMnO_2 . Соотношение количеств электричества Q_B/Q_{oc} затраченных на процессы осаждения Q_{oc} (с учётом выхода γMnO_2 по току) и восстановления диоксида Q_B , характеризует глубину катодного процесса. На рис. 2.2.37. представлены зависимости Q_B/Q_{oc} от потенциала восстановления плёнок γMnO_2 в электролитах с различной кислотностью. Видно, что глубина восстановления диоксида в кислых средах, также как и кинетика процесса, зависит от степени кислотности и величины катодного перенапряжения. В растворах с невысокой кислотностью ($\text{pH} = 2 - 3$) в области потенциалов от 0 до 0,5 В, при которых процесс восстановления протекает под диффузионным контролем в растворе, соотношение

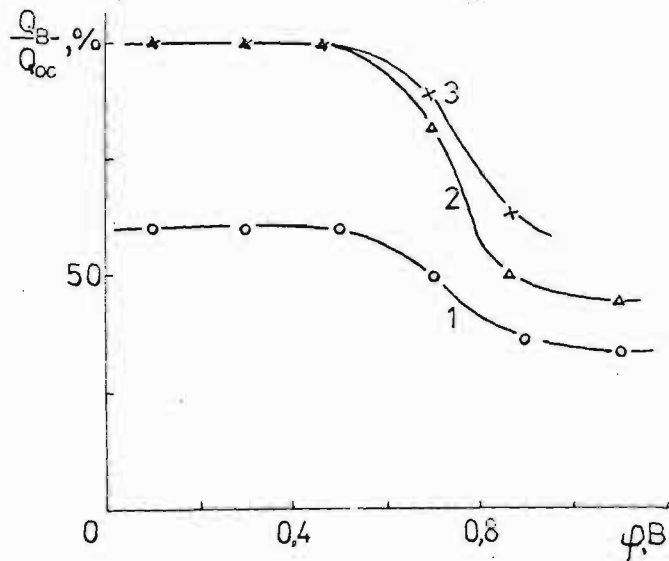


Рис.2.2.37. Зависимость отношения Q_B/Q_{OC} от потенциала восстановления плёнки γMnO_2 в электролитах $0,1\text{ M MnSO}_4$ с $\text{pH} = 1$ (1), $\text{pH} = 2$ (2) и $\text{pH} = 3$ (3). Оксид осажден в течение 1 мин при $1,3\text{ В}$.

$Q_B/Q_{OC} \approx 100\%$, т.е. плёнки γMnO_2 восстанавливаются полностью. Снижение перенапряжения (область потенциалов $\sim 0,8 - 1,1\text{ В}$) приводит к уменьшению величины Q_B/Q_{OC} до $\sim 50\%$ для раствора с $\text{pH} = 2$ и до $\sim 60\%$ - с $\text{pH} = 3$. В электролите с $\text{pH} = 1$ даже при высоких перенапряжениях отношение Q_B/Q_{OC} составляет только $\sim 60\%$, а в области потенциалов $0,8 - 1,1\text{ В}$ всего $\sim 35 - 40\%$. Следовательно, глубина восстановления плёнок γMnO_2 понижается при переходе от диффузионного к кинетическому контролю скорости катодного процесса.

Величина кислотности среды оказывает влияние также и на морфологию гальваностатических хронопотенциограмм (рис.2.2.36.). В начале процесса восстановления на $\varphi - Q_B$ кривых с ростом Q_B наблюдается некоторое понижение потенциала, которое более

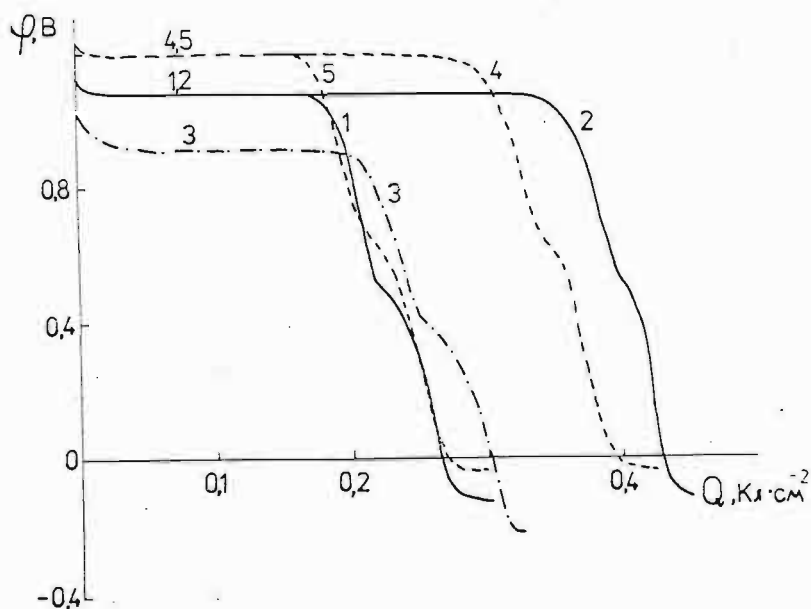


Рис. 2.2.38. Гальваностатические $\varphi - Q_B$ кривые восстановления γMnO_2 при плотности тока 1 mA/cm^2 в растворах: $0,1 \text{ M MnSO}_4$ с $\text{pH}=2$ для оксида, осажденного при $1,3 \text{ В}$ в течение 1 мин (1) ($Q_{oc} = 0,344 \text{ Кл/см}^2$) и 3 минут (2) ($Q_{oc} = 0,790 \text{ Кл/см}^2$); $0,1 \text{ M MnSO}_4$ с $\text{pH}=3$ для оксида, осажденного при $1,3 \text{ В}$ в течение 1 мин (3); $0,1 \text{ M MnSO}_4$ с $\text{pH}=1$ для оксида, осажденного в течение 3 мин при потенциалах $1,3 \text{ В}$ (4) и $1,5 \text{ В}$ (5) ($Q_{oc} = 0,879 \text{ Кл/см}^2$).

выражено для электролита с меньшей кислотностью ($\text{pH} = 3$). В ходе дальнейшего восстановления оксида на $\varphi - Q_B$ зависимостях следует участок с постоянным, от Q_B не зависящим потенциалом (плато). Протяженность этого плато при восстановлении γMnO_2 , сформированного в одних и тех же условиях, зависит от pH электролита — увеличение кислотности приводит к некоторому укорочению участка с постоянным потенциалом восстановления (рис. 2.2.38. кривые 1, 3 и 2, 4). Характерно, что соотношение Q_B/Q_{oc}

в конце плато составляет 37% для раствора с $\text{pH} = 1$, $\sim 50\%$ для раствора с $\text{pH} = 2$ и $\sim 60\%$ для электролита с $\text{pH} = 3$, т.е. глубина восстановления плёнки γMnO_2 в конце участка постоянных потенциалов во всех электролитах такая же, как глубина катодного процесса, выявленная при потенциостатическом восстановлении в области низких перенапряжений (см. рис. 2.2.37.). После плато на $\varphi - Q_B$ кривых наблюдается резкое понижение катодного потенциала, затем небольшая ступень в области 0,4 - 0,7 В и новый спад потенциала до величины, которая соответствует выделению водорода при данном pH электролита. Необходимо отметить, что в ходе гальваностатического восстановления плёнки γMnO_2 в области pH от 1 до 3 выделение водорода начинается до того, как оксид восстановлен полностью, при этом глубина восстановления (Q_B/Q_{oc}), соответствующая началу газовыделения, возрастает с понижением кислотности электролита - от $\sim 50 - 60\%$ для раствора с $\text{pH} = 1$ до $\sim 80 - 90\%$ при $\text{pH} = 3$.

В случаях частичного восстановления γMnO_2 ($Q_B/Q_{oc} < 100\%$) на поверхности платинового электрода визуально наблюдается остаточный слой оксида.

В работе Козавы [2] было показано, что по характеру изменения потенциала MnO_2 электрода от Q_B в ходе гальваностатического восстановления оксида можно разделить гомогеннофазные и гетерогеннофазные механизмы катодного процесса. При протекании реакции по гомогеннофазному механизму, в ходе восстановления в результате внедрения электронов и протонов в объём оксида, меняется состав оксида и, кроме того, с увеличением глубины катодного процесса, постепенно понижается потенциал электрода. По этому механизму восстанавливается MnO_2 до MnOOH в щелочных растворах. В ходе гетерогеннофазного восстановления оксида, когда в катодной реакции образуются две или более отдельных твер-

две фазы, электродный потенциал не меняется при увеличении глубины катодного процесса. Следовательно, плато на $\varphi - Q_D$ кривых восстановления γMnO_2 (рис. 2.2.38.) указывают на гетерогенно-фазный механизм процесса, который подробно рассматривается в главе 2.2.1.8.

Морфология хроноамперограмм и хронопотенциограмм зависит также от условий формирования восстанавливаемых плёнок γMnO_2 — от величины анодного потенциала и длительности процесса осаждения оксида. Характерно, что эти факторы, определяющие толщину и электропроводность слоя (зависимость электропроводности от величины анодного потенциала осаждения плёнки γMnO_2 показана в главах 2.2.1.3. и 2.2.1.4.), оказывают влияние на скорость восстановления оксида в тех областях pH среды и катодных перенапряжений, где процесс протекает под кинетическим или смешанным контролем, а в области диффузионного контроля влияние этих факторов отсутствует. Увеличение толщины плёнок γMnO_2 , которые сформированы при определенном анодном потенциале, приводит к значительному торможению скорости восстановления оксида в области кинетического контроля катодного процесса, как это показано для электролита с pH=1 (см. рис. 2.2.39. кривые 1 — 3).

В ходе восстановления этих же плёнок, сформированных при потенциале 1,3 В в течение 1 и 3 минут, в растворе 0,1 M MnSO_4 с пониженной кислотностью (pH=3) в области высоких перенапряжений, повышение толщины оксида приводит к увеличению протяженности участка предельных токов на $i' - t$ зависимостях, а величины плотностей предельных токов не меняются (см. рис. 2.2.36.). Предельные токи на $i' - t$ кривых для оксида, сформированного в течение 3 минут так же, как и для плёнки, осажденной в течение 1 минуты, линейно возрастают с $\omega^{0,5}$, а зависимости $i'_p - \omega^{0,5}$ экстраполируются в начало координат, что указывает на диффузи-

онный контроль скорости процесса восстановления для обеих плёнок, т.е. толщина слоя не оказывает влияния на скорость катодного восстановления γMnO_2 при протекании процесса под диффузионным контролем.

Эффект торможения скорости катодной реакции с увеличением толщины плёнки γMnO_2 постепенно возрастает при переходе от диффузионного к смешанному и, далее, к кинетическому контролю (в результате понижения значения pH электролита и величины катодного перенапряжения).

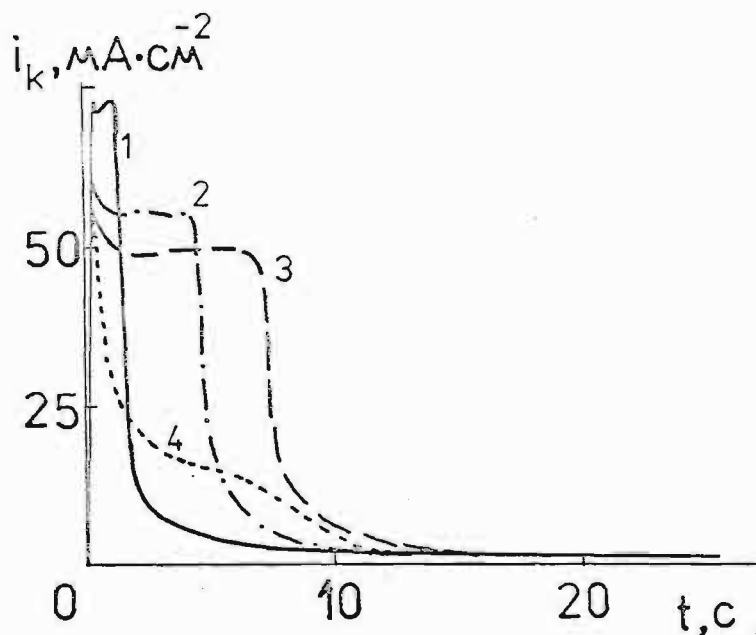


Рис.2.2.39. Потенциостатические $i - t$ кривые восстановления γMnO_2 в 0,1 М MnSO_4 с pH=1 при потенциале 0,9 В. Оксид осажден при потенциале 1,3 В в течение 1 мин (1) ($Q_{oc}=0,344 \text{ Кл/см}^2$) 3 мин (2) ($Q_{oc}=0,790 \text{ Кл/см}^2$) и 5 мин (3) ($Q_{oc}=1,137 \text{ Кл/см}^2$) и при потенциале 1,5 В в течение 3 мин (4) ($Q_{oc}=0,879 \text{ Кл/см}^2$).

Влияние толщины слоя γMnO_2 на морфологию $i'_k - t$ кривых, по-видимому, обусловлено изменением распределения скачка потенциала на границе раздела полупроводниковая плёнка γMnO_2 / электролит - увеличение толщины приводит к возрастанию скачка потенциала, локализованного в слое пространственного заряда плёнки γMnO_2 .

Сдвиг потенциала формирования γMnO_2 в анодную область вызывает дополнительное торможение последующего катодного восстановления плёнок (рис.2.2.30 и 2.2.39.) . Так скорость восстановления оксида, осажденного при 1,5 В в течение 3 мин ($Q_{oc} = 0,879 \text{ Кл/см}^2$), значительно меньше скорости восстановления оксида с большей толщиной ($Q_{oc} = 1,137 \text{ Кл/см}^2$), но сформированного при более низком потенциале - в течение 5 мин при 1,3 В (кривые 3,4 рис.2.2.39.). Характерно, что увеличение потенциала формирования оксида приводит также к смещению перехода контроля скорости процесса восстановления γMnO_2 от смешанного к диффузионному в область более высоких катодных перенапряжений и pH электролита. Так при восстановлении γMnO_2 в растворе с pH=2 потенциал перехода к диффузионному контролю понижается от 0,5 - 0,6 В для оксида, осажденного при 1,3 В, до $\sim 0,3$ В для плёнки, сформированной при 1,4 В, а для γMnO_2 , осажденного при 1,5 В процесс протекает под смешанным контролем вплоть до потенциалов выделения водорода ($\sim -0,1$ В), о чем свидетельствуют пониженные предельные токи на $i' - t$ зависимостях (см.рис.2.2.31. кривая 2). Скорость восстановления этого оксида в электролите с пониженной кислотностью (pH=3) в области высоких перенапряжений (при потенциалах 0,1 - 0,3 В) также контролируется диффузией ионов H^+ из раствора.

Необходимо отметить, что потенциал формирования плёнки γMnO_2 оказывает влияние также и на протяженность плато на хро-

нопотенциометрических $\varphi - \alpha_{\text{в}}$ кривых, т.е. на протекание гетерогеннофазного процесса, при этом, увеличение потенциала осаждения приводит к понижению глубины восстановления γMnO_2 в конце плато (рис.2.2.39. кривые 4,5). Влияние потенциала осаждения плёнок γMnO_2 на скорость их последующего восстановления в значительной степени обусловлено понижением электропроводности плёнки с ростом анодного потенциала, что приводит к дополнительному увеличению скачка потенциала, локализованного в слое пространственного заряда.

Таким образом, из хроноамперометрических и хронопотенциометрических данных вытекает, что кинетика и глубина катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых средах в значительной степени зависит от pH электролита и величины перенапряжения. Выявлено влияние полупроводниковых свойств, изменяющихся с потенциалом осаждения на кинетику катодного процесса. Показано, что глубина восстановления плёнок γMnO_2 возрастает при переходе от кинетического к диффузионному контролю скорости катодной реакции – полное восстановление плёнок осуществляется в потенциостатическом режиме в области высоких перенапряжений при относительно небольшой кислотности среды (pH = 2 – 3).

2.2.1.7. ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

В результате эллипсометрических исследований электро – восстановления плёнок γMnO_2 нами было установлено /205/, что траектории кривых $\Delta - \psi$ для катодного процесса значительно отличаются от таковых для анодного формирования плёнок – наблюдается гистерезис прямого (осаждение) и обратного (восстановление) хода зависимостей $\Delta - \psi$ (рис.2.2.40. кривые 1,2).

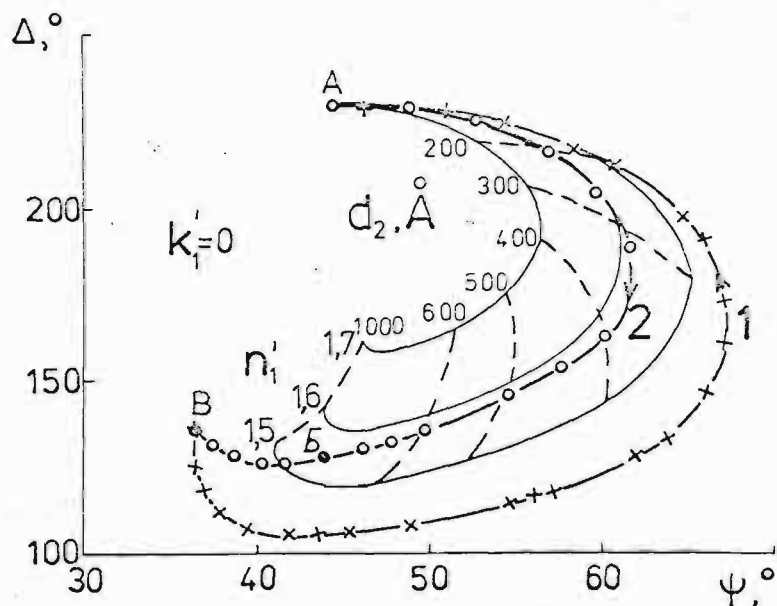


Рис.2.2.40. Экспериментальные $\Delta - \psi$ зависимости анодного осаждения γMnO_2 при потенциале 1,35 В при $\delta\mathcal{E} = 1$ с (1) и последующего восстановления этого оксида в области потенциалов от 0 до 1,1 В при $\delta\mathcal{E} = 0,2 - 3$ с (2) в электролите 0,1 М MnSO_4 с pH=2. Расчетные номограммы $\Delta - \psi$ при $n_1 = 2,0$; $K_1 = 0,12$; n_1' от 1,5 до 1,7; $K_1' = 0$; d_2 от 0 до 1000 Å.

Это показывает, что процесс восстановления γMnO_2 протекает не как процесс обратный анодному формированию оксида, а по другому пути. Величины Δ и ψ и, следовательно, оптические свойства плёнки, зависящие от состава и структуры оксида, в ходе катодного процесса отличаются от таковых при анодном осаждении γMnO_2 . Таким образом в ходе катодной реакции изменяются свойства оксидного слоя, что указывает на твердофазный механизм восстановления оксида.

Величина катодного потенциала и длительность потенциостатических импульсов $\delta\mathcal{E}$ не влияют на траектории зависимостей

$\Delta - \Psi$ при восстановлении оксида, сформированного в одних и тех же условиях. Следовательно, эти факторы не оказывают влияния на твердофазные процессы при протекании катодной реакции. Необходимо отметить, что величина катодного перенапряжения изменяет протяженность кривой $\Delta - \Psi$, т.е. глубину восстановления оксида. Так в области низких перенапряжений (при потенциалах $0,8 \div 1,1$ В) траектория зависимости $\Delta - \Psi$ на кривой 2, рис. 2.2.40. продолжается от точки А до точки В. Сдвиг потенциала в катодную область приводит к удлинению кривых $\Delta - \Psi$, а в области $0 - 0,5$ В эти кривые заканчиваются в точке В, соответствующей оптическим константам, чистой поверхности платины. Таким образом, эллипсометрические исследования восстановления γMnO_2 указывают на возрастание глубины процесса при увеличении катодного перенапряжения, что подтверждает выводы, полученные хроноамперометрическим методом с использованием кулонометрических данных (см. рис. 2.2.37.). Характерно, что в отличие от анодного процесса формирования плёнок γMnO_2 , траектории $\Delta - \Psi$ кривых восстановления оксида нельзя описать с помощью однослойной модели.

Твердофазное восстановление MnO_2 начинается с внедрения протонов в оксид на границе раздела $\text{MnO}_2 /$ электролит, которые в ходе реакции диффундируют вглубь плёнки, в результате чего образуются оксиды марганца с более низкой валентностью /34,67/. Передвижение фронта продуктов катодного процесса вглубь оксидного слоя было принято за основу приближенной модели твердофазного восстановления плёнки γMnO_2 , схематически представленной на рис. 2.2.41.

Позиция I на рис. 2.2.41. соответствует разрезу плёнки γMnO_2 перед восстановлением с первоначальной толщиной α . Комплексные показатели преломления N_0 , N_1 и N_2 характери-

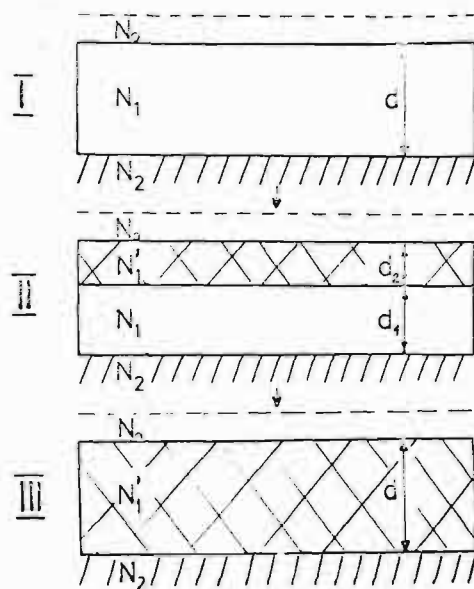


Рис.2.2.4I. Схема модели твердофазного восстановления плёнки $\gamma\text{-MnO}_2$.

зуют соответственно электролит (0,1 М MnSO_4 с $\text{pH}=2$), плёнку $\gamma\text{-MnO}_2$ и платиновую подложку.

В ходе катодной реакции на границе раздела оксид/электролит внутри плёнки $\gamma\text{-MnO}_2$ образуется слой продуктов восстановления с комплексным показателем преломления N_1' и толщиной d_2 , которая возрастает в процессе восстановления, при этом одновременно уменьшается толщина слоя невосстановленного $\gamma\text{-MnO}_2$ — d_1 а суммарная толщина $d = d_1 + d_2$ не меняется (II на рис. 2.2.4I.). Согласно этой модели в конце твердофазного восстановления вся исходная плёнка $\gamma\text{-MnO}_2$ превращена в слой продуктов катодной реакции с толщиной d (III на рис.2.2.4I.).

Расчеты прямой задачи эллипсометрии для этой двухслойной системы были проведены по уравнениям (1.33 , 1.40 , 1.41 а,б) на ЭВМ ЕС 1033 с помощью программ, разработанных Э.В.Касаткиным /148-153/. В расчетах использовались нами полученные оптические константы $\gamma\text{-MnO}_2$, сформированного при 1,35 В с $\Delta\tau = 1$ с

($n_1' = 2,0$; $K_1' = 0,12$). Параметры Δ и ψ вычислялись при прочих неизменных величинах в зависимости от толщины d_2 , которая задавалась в пределах от 0 до 1000 Å через каждые 20 Å. Исходная суммарная толщина плёнки $d = d_1 + d_2 = 1000$ Å (соответствует точке А на рис.2.2.40.). Вычисления Δ и ψ производились при изменении n_1' от 1,5 до 2,1 через каждые 0,1 и при варьировании K_1' от 0 до 0,12 через каждые 0,01. Остальные, в расчёте использованные величины, те же, что были применены для определения оптических констант γMnO_2 (см. главу 2.2.1.3.2)

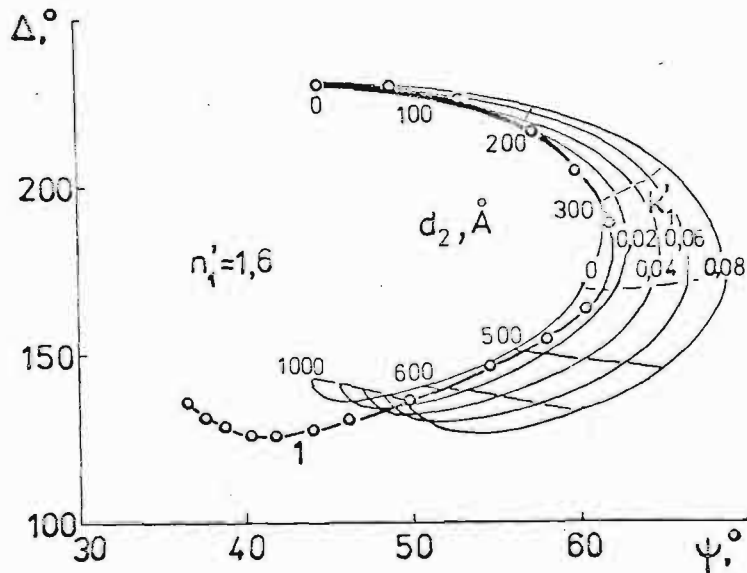


Рис.2.2.42. Расчетные номограммы $\Delta - \psi$ при $n_1' = 1,6$ K_1' от 0 до 0,08; d_2 от 0 до 1000 Å и экспериментальная $\Delta - \psi$ кривая восстановления γMnO_2 (оксид осажден при 1,35 В и $\delta \tau = 1$ с) в области потенциалов от 0 до 1,1 В при $\delta \tau = 0,2 - 3$ с в электролите 0,1 М MnSO_4 с pH=2 (1).

Полученная совокупность параметров Δ и ψ обрабатывалась графически в виде номограмм. На рис.2.2.40. экспериментальная $\Delta - \psi$ зависимость восстановления плёнки γMnO_2

приведена на фоне номограмм для разных n_1' : 1,5 ; 1,6 и 1,7 ($K_1' = 0$), а на рис.2.2.42. - на фоне теоретических $\Delta - \psi$ кривых для разных K_1' - от 0 до 0,08 ($n_1' = 1,6$).

Как видно, опытная зависимость в области АВ (кривая 2 рис.2.2.40.) до $d_2 \approx 700 \text{ \AA}$ укладывается на средние теоретические кривые. Из соответствия начальной области экспериментальных зависимостей $\Delta - \psi$ с теоретическими номограммами, рассчитанными по модели твердофазного восстановления, вытекает, что первой стадией процесса является твердофазное восстановление плёнок $\gamma \text{ MnO}_2$, в ходе которой образуется слой оксидов с более низкой валентностью марганца и оптическими константами $n_1' = 1,5 \pm 0,1$ и $K_1' = 0 - 0,02$. Понижение показателя экстинкции указывает на уменьшение светопоглощения и электропроводности плёнки, что согласуется с результатами работ /83,84/, в которых было выявлено снижение светопоглощения /84/ и электропроводности /83/ оксида при твердофазном восстановлении MnO_2 .

В ходе восстановления плёнок $\gamma \text{ MnO}_2$ при низких перенапряжениях, в случае которых катодный процесс тормозится в близости точки Б (кривая 2 рис.2.2.40.), т.е. в конце области действия модели расчета, катодная реакция завершается на стадии твердофазного восстановления. Увеличение перенапряжения приводит к протеканию второй стадии - восстановления продуктов твердофазного процесса до ионов Mn^{2+} (участок БВ на кривой 2 рис.2.2.40. в результате которой оксид полностью удаляется с поверхности платинового электрода (точка В). Механизм второй стадии, по-видимому, осложнен, т.к. зависимость $\Delta - \psi$ в участке БВ также нельзя описать однослойной моделью, следовательно, в ходе протекания второй стадии процесса оксидная фаза имеет слоистую структуру.

Необходимо отметить, что при создании более корректной модели расчета параметров катодного восстановления плёнок γMnO_2 надо также учесть расширение кристаллической решетки оксида при внедрении протонов, отмеченное в работах /22,68,83,97,103/, которое дает прирост суммарной толщины d и, кроме того, необходимо принять во внимание понижение толщины внешнего слоя в конце первой стадии за счет перехода ионов Mn^{2+} в раствор.

Таким образом, эллипсометрическим методом установлено, что катодный процесс на пленочных γMnO_2 электродах в кислых средах протекает двухстадийно - в первой стадии происходит восстановление γMnO_2 по твердофазному механизму, а во второй - восстановление продуктов твердофазного процесса до ионов Mn^{2+} .

2.2.1.8. ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

ПЛЁНОК γMnO_2

На основе полученных данных можно сказать, что катодное восстановление плёнок γMnO_2 в кислых средах протекает двухстадийно. Первой стадией процесса является твердофазное восстановление γMnO_2 до MnOOH по уравнению (I.15), а второй - отвод MnOOH от поверхности электрода, который осуществляется по двум путям: в результате диспропорционирования MnOOH на MnO_2 и ионы Mn^{2+} по реакции (I.20) и в результате электрохимического восстановления MnOOH до ионов Mn^{2+} по уравнению (I.24).

В качестве доказательства стадии твердофазного восстановления MnO_2 до MnOOH в первую очередь необходимо отметить данные, которые получены с помощью эллипсометрии непосредственно в ходе катодной реакции, подробно изложенные в главе 2.2.1.7. Результаты химического анализа величины x в MnO_x при восстановлении оксида свидетельствуют о понижении величины

х в ходе катодного процесса, что также указывает на твердофазный механизм. (Индекс x в формуле MnO_x для плёнки, сформированной при 1,4 В, понижается от $x = 1,82 \pm 0,02$ до $x = 1,66 \pm 0,02$ в ходе восстановления оксида до глубины $Q_B = 0,5 Q_{oc}$ в растворе 0,1 М $MnSO_4$ с $pH=2$ в области потенциалов от 0 до 1,1 В.)

Возвращаясь к рассмотрению второй стадии - отвода $MnOOH$, необходимо отметить, что ряд явлений указывает на диспропорционирование $MnOOH$. Так степень окисления продуктов восстановления выше ($x = 1,66 \pm 0,02$), чем следовало бы ожидать для твердофазного процесса, неосложненного другими реакциями ($x=1,5$). Кроме того, в растворах с высокой кислотностью ($pH=1$) скорость восстановления возрастает, однако, при всех катодных перенапряжениях наблюдается лишь частичное восстановление γMnO_2 ($Q_B/Q_{oc} = 35 - 60\%$) (см. рис. 2.2.37.). Увеличение содержания кислоты в электролите приводит к сдвигу реакции диспропорционирования (1.20) в сторону образования MnO_2 и Mn^{2+} . Согласно [10], MnO_2 , полученный в результате диспропорционирования, имеет низкую электропроводность и электрохимически мало активен. В результате этого в растворах с высокой кислотностью одновременно с образованием $MnOOH$ по реакции (1.15) электрод быстро пассивируется слоем неактивного MnO_2 и процесс затормаживается на стадии твердофазного восстановления, что обуславливает частичное восстановление оксида. Увеличение pH ($pH = 2 - 3$) приводит к замедлению процесса диспропорционирования, т.е. замедлению скорости пассивации поверхности плёнки γMnO_2 , что обеспечивает более полное электрохимическое восстановление γMnO_2 до $MnOOH$ и, далее, до ионов Mn^{2+} по реакциям (1.15) и (1.24), при этом возрастает глубина восстановления оксида (см. рис. 2.2.37.).

Протекание реакции диспропорционирования подтверждает также морфология хронопотенциограмм (рис.2.2.38.). Плато на $\varphi - Q_B$ кривых, указывающее на гетерогеннофазный процесс, по-видимому, обусловлено образованием на поверхности оксидной плёнки новой фазы - неактивного MnO_2 в результате реакции (I.20). Характерно, что при повышении pH электролита, одновременно с торможением скорости диспропорционирования возрастает протяженность участка начального спада потенциала (до плато) на $\varphi - Q_B$ зависимостях, следовательно, замедляется переход к гетерогеннофазному процессу. В ходе гетерогеннофазного процесса (в области плато), по-видимому, продолжается дальнейшее восстановление γMnO_2 в объеме оксидного слоя до $MnOOH$ согласно реакции (I.15), по окончании которой происходит резкое возрастание катодного перенапряжения. Увеличение соотношения Q_B/Q_{oc} в конце плато указывает на понижение степени блокировки поверхности электрода неактивным слоем с ростом pH, при этом в растворе с pH=3, параллельно с восстановлением γMnO_2 до $MnOOH$ по реакции (I.15), $MnOOH$ далее восстанавливается до ионов Mn^{2+} по уравнению (I.24) на незаблокированной части поверхности, о чем свидетельствует повышенная глубина восстановления ($Q_B/Q_{oc} > 50\%$).

В результате исследования катодного восстановления γMnO_2 в щелочных средах в работе Козавы /2/ было показано, что при изменении структуры MnO_2 наблюдаются дополнительные "ступени" на $\varphi - Q_B$ кривых восстановления. Можно предположить, что небольшая ступень на $\varphi - Q_B$ зависимостях в области потенциалов 0,4 - 0,7 В (см.рис.2.2.38.), обусловлена восстановлением неактивного поверхностного слоя MnO_2 . Доказательством этого является полное восстановление плёнок при потенциалах отрицательнее этой ступени, т.е. в области перенапряжений вероятного восстановления неактивного слоя MnO_2 в электролитах с

пониженной скоростью диспропорционирования ($\text{pH} = 2 - 3$) (см. рис. 2.2.37.).

Необходимо отметить, что оксидная плёнка $\gamma\text{-MnO}_2$, формирующаяся при повышенных анодных потенциалах (1,5 В), по-видимому, обладает не только более выраженными полупроводниковыми свойствами (см. главы 2.2.1.3., 2.2.1.4., 2.2.1.5.), но и повышенной каталитической активностью по отношению к реакции диспропорционирования, о чем свидетельствует увеличение степени блокировки поверхности электрода в процессе восстановления ($\frac{Q_B}{Q_{OC}}$ в конце плато понижается до $\sim 20\%$). Каталитические свойства MnO_2 по отношению к реакции диспропорционирования MnOOH были отмечены в работе /10/. Следовательно, влияние потенциала формирования плёнок $\gamma\text{-MnO}_2$ на скорость процесса восстановления этих плёнок обусловлено не только понижением электропроводности плёнки но и, по-видимому, изменяющейся каталитической активностью по отношению к реакции диспропорционирования MnOOH .

Возвращаясь к рассмотрению эллипсометрических данных процесса восстановления, конкретно к участку ВВ на кривой 2 рис. 2.2.40., необходимо отметить, что слоистая структура осадка в этом участке, т.е. при протекании второй стадии восстановления MnOOH до ионов Mn^{2+} , по-видимому, также обусловлена образованием дополнительного слоя в результате реакции диспропорционирования (1.20). Вследствие того, что толщина этого поверхностного слоя значительно меньше толщины исходной плёнки $\gamma\text{-MnO}_2$ (1000 Å) то, согласно (/143/ с.178), он практически не оказывает влияния на эллипсометрические данные в ходе первой стадии восстановления $\gamma\text{-MnO}_2$ до MnOOH .

Таким образом, установлено, что процесс восстановления плёнок $\gamma\text{-MnO}_2$ в кислых растворах протекает в две стадии. Первой стадией является образование MnOOH , второй - параллель-

ные реакции химического диспропорционирования и электрохимического восстановления $MnOOH$ до ионов Mn^{2+} . Соотношение скоростей этих параллельных реакций зависит от pH среды и величины перенапряжения.

2.2.2. ПРИМЕНЕНИЕ АНОДНО ФОРМИРОВАННЫХ ОКРАШЕННЫХ ПЛЁНОК γMnO_2 В ХЕМОТРОНИКЕ:

2.2.2.1. ПРИРОДА ОКРАСКИ ПЛЁНОК γMnO_2

В ходе анодного формирования плёнок γMnO_2 на платине образуются разноцветные слои оксида, окраска которых зависит от толщины (см. рис. 2.2.43.). При переходе от левосторонней к правосторонней области на рис. 2.2.43. толщина слоя γMnO_2 постепенно возрастает, а далее показана платина, свободная от плёнки диоксида.

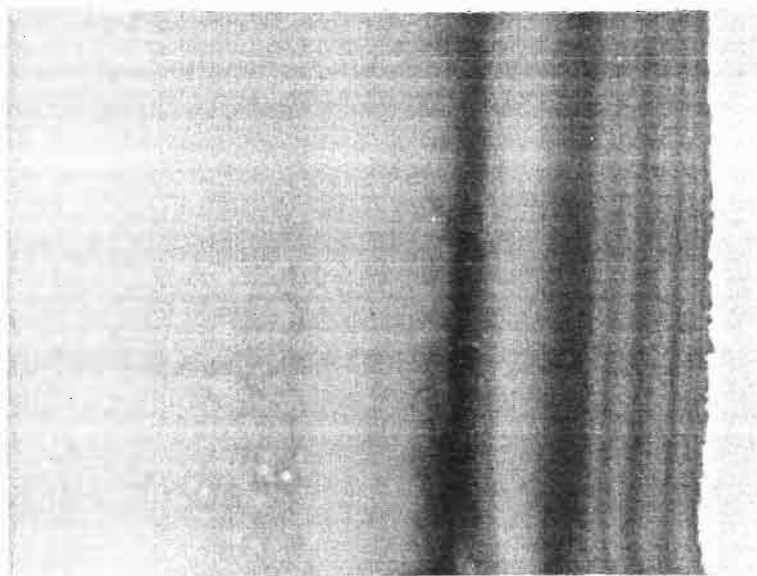


Рис. 2.2.43. Окраска на платиновом электроде анодно осажденных плёнок γMnO_2 различной толщины.

Нами были проведены исследования природы окраски анодно осажденных тонких слоев γMnO_2 на платине по измерениям интенсивности отраженного света /215,216/.

В процессе анодного осаждения плёнки γMnO_2 на гладком платиновом электроде визуально наблюдается переход окрасок, а на фотомножителе – характерное изменение интенсивности отраженного света с ростом толщины оксида в виде кривой с повторяющимися максимумами и минимумами, которые с увеличением толщины плёнки уменьшаются по абсолютной величине (см. рис. 2.2.44. кривая I). Толщина γMnO_2 рассчитана исходя из кулонометрических данных. Максимумы и минимумы на зависимости интенсивности света от толщины оксида свидетельствуют о влиянии интерференции на природу окраски тонких слоев γMnO_2 . Если природа окраски оксида имела бы чисто интерференционный характер, то интенсивности света для всех максимумов должны быть одинаковыми, однако экспериментально наблюдается уменьшение максимумов интенсивности света с ростом толщины γMnO_2 (рис. 2.2.44. кривая I).

Среднее изменение интенсивности отраженного света с ростом γMnO_2 (рис. 2.2.44. кривая 2) было использовано для расчета зависимости оптической плотности $\ln \frac{I_0^c}{I^c}$ от толщины оксидной плёнки (рис. 2.2.44. кривая 3), где I_0^c – интенсивность отраженного света до осаждения γMnO_2 (при нулевой толщине γMnO_2), I^c – интенсивность света, падающего на фотодетектор при наличии оксида толщиной d .

Для оксидов толщиной более 600 \AA оптическая плотность линейно меняется с толщиной плёнки (рис. 2.2.44. кривая 3), что, согласно закону Бугера – Ламберта, свидетельствует о значительном поглощении света в оксидной плёнке.

Используя соотношение (2.2.14) :

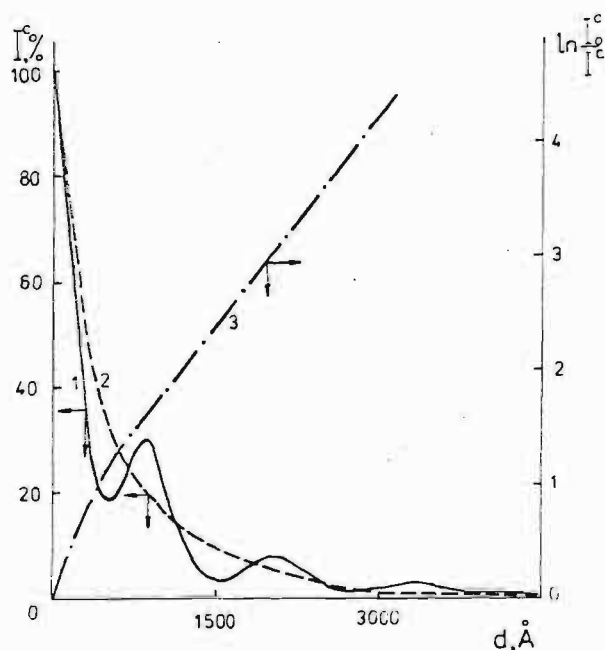


Рис.2.2.44. Зависимость интенсивности отраженного света в % от толщины плёнки $\gamma\text{-MnO}_2$ (1); среднее изменение интенсивности отраженного света с ростом оксида (2) и зависимость оптической плотности от толщины плёнки $\gamma\text{-MnO}_2$ (3). Плёнка $\gamma\text{-MnO}_2$ осаждена из раствора 0,1 M MnSO_4 с pH=2 при плотности тока 0,3 мА/см².

$$\ln \left(\frac{I_r^c}{I_e^c} \right) = \mathcal{K} \cdot d \quad (2.2.14)$$

по наклону зависимости оптической плотности от толщины оксида, учитывая двойное прохождение света через оксидный слой и рассчитанный средний коэффициент экстинкции:

$$\mathcal{K} = \alpha + \alpha' \quad (2.2.15)$$

где α - коэффициент поглощения света, а α' - коэффициент рассеивания его, можно оценить средний коэффициент экстинкции диоксида марганца в области видимого спектра, равный $\sim 0,6 \cdot 10^5$ см⁻¹. Спектральная зависимость коэффициента экстинкции $\gamma\text{-MnO}_2$ была получена с помощью спектрофотометра SP-1800 "PYE-Unicam" (рис.2.2.45.).

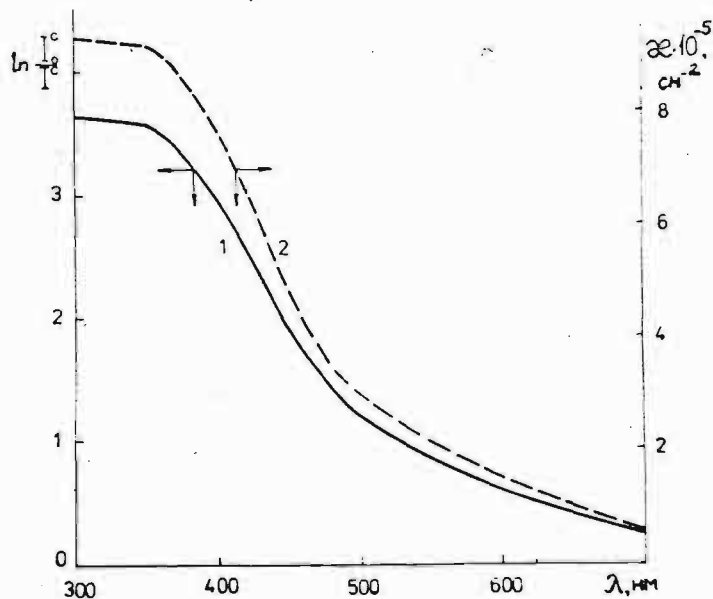


Рис. 2.2.45. Спектральная зависимость оптической плотности (1) и коэффициента поглощения (2) для плёнки $\gamma\text{-MnO}_2$, анодно осажденной из 0,1 M MnSO_4 с pH=2 на стекло с токопроводящим слоем из SnO_2 при плотности тока 0,3 мА/см² в течение 50 с ($d = 390 \text{ \AA}$, рассчитано по кулонометрическим данным).

Как видно, плёнкам $\gamma\text{-MnO}_2$ свойственно повышенное светопоглощение в синей области спектра.

С увеличением толщины слоя оксида уменьшается вклад интерференции в природу окраски плёнок $\gamma\text{-MnO}_2$ и возрастает вклад светопоглощения, при этом окраску слоев толщиной более $\sim 3000\text{--}4000 \text{ \AA}$ полностью определяет светопоглощение в плёнках, имеющих черный цвет.

Таким образом, природу окраски тонких плёнок $\gamma\text{-MnO}_2$ определяет смешанный процесс интерференции и поглощения света в оксиде.

2.2.2.2. ПРИМЕНЕНИЕ АНОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТА-
НОВЛЕНИЯ ПЛЁНОК γMnO_2 В ЦВЕТОВЫХ ИНДИКАТОРАХ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

Перспективным направлением применения электрохимических преобразователей являются устройства визуального и фотоэлектрического отображения информации, разрабатываемые для индикационных панелей и табло (дисплеев), модуляторов, светового потока, устройства ввода информации в ЭВМ, индикаторов отказов электронных схем и др. В настоящее время для этих целей применяются жидкие кристаллы на основе производных холестерина и других соединений, электролюминесцентные конденсаторы с использованием порошковых электролюминофоров, полупроводниковые светодиоды на карбиде кремния и фосфиде галлия, газоразрядные приборы, плазменные индикационные панели и ряд других приборов (/217/ с.81). Перспективными являются устройства визуального и фотоэлектрического отображения на основе электрохимических принципов.

В последние годы опубликован ряд работ /218-223 и др./, посвященных исследованию электрохимических систем и процессов и анализу известных электрохимических индикаторов для визуальной индикации электрических сигналов, в которых рассмотрены механизм их работы и области применения.

Наряду с другими индикаторами, самостоятельный интерес представляет нами разработанный многоуровневый цветовой индикатор /216, 224, 225/. Принцип действия этого многоуровневого индикатора основан на обратимых процессах анодного осаждения окрашенных плёнок γMnO_2 из кислых, ионы Mn^{2+} содержащих, электролитов на инертный электрод согласно уравнению (I.1) и их последующего катодного восстановления до ионов Mn^{2+} по реакциям (I.15), (I.20), (I.24). В результате этих процессов меняется окраска

инертного индикаторного электрода, при этом, изменяя толщину оксидной плёнки, можно получить различные окраски видимого спектра (см. главу 2.2.2.1.), т.е. реализовать многоуровневую индикацию.

Оптимальным составом электролита, в котором с достаточно высокими скоростями можно осуществить как анодное осаждение плёнок γ MnO_2 , так и их последующее полное катодное восстановление до ионов Mn^{2+} , является 0,1 М $MnSO_4$ с pH=2, поскольку увеличение кислотности электролита приводит к неполному восстановлению γ MnO_2 , а повышение pH раствора - к значительному торможению скорости процесса (см. главу 2.2.1.8.). Кроме того для полного восстановления оксида процесс необходимо реализовать в потенциостатических условиях в области высоких катодных потенциалов (см. главу 2.2.1.8.).

Принципиальное строение многоуровневого индикатора следующее - он состоит из прозрачного герметичного корпуса, заполненного электролитом (0,1 М $MnSO_4$ с pH=2), в котором размещены индикаторный и вспомогательный электроды. В качестве индикаторного электрода можно использовать любой инертный материал, обладающий хорошим светоотражением или светопропусканием. Вспомогательным электродом, на котором осуществляются электрохимические процессы, обратные процессам на индикаторном электроде, служит диоксидномарганцевый электрод. Если поверхность вспомогательного электрода в ~ 20 раз больше поверхности индикаторного электрода, что обеспечивает стабильность электродного потенциала вспомогательного электрода ($\sim 1,18$ В), то процессы анодного осаждения и катодного восстановления плёнок γ MnO_2 можно осуществлять при постоянном напряжении в двухэлектродной ячейке. Можно рекомендовать проводить окрашивание индикаторного электрода (анодный процесс) при напряжениях $+0,05 \div 0,2$, а снятие окраски (катодный процесс) при $-0,7 \div -1,2$ В. Значительное

превышение как положительных так отрицательных указанных напряжений не желательно, поскольку это может привести к газовыделению (соответственно кислорода или водорода) и нарушению работы индикатора. Скорость изменения окраски индикаторного электрода зависит от величины напряжения и может колебаться в широких пределах - от секунды до сотен часов. Напряжения $+0,2$ и $-0,9$ В обеспечивают изменение цвета индикаторного электрода до первого уровня (желтой окраски, которая соответствует слою толщиной 600 \AA) за $1 - 2$ с.

Нужно отметить, что эти индикаторы долго сохраняют окраску при снятом с ячейки напряжения, т.е. обладают "памятью". Многоцветность окраски оксидных пленок может позволить выбирать разнообразные конструктивные решения.

Испытания, проведенные на макетных образцах индикаторов, показали их работоспособность при технических характеристиках, близких к вышеприведенным. В качестве электролита применяли раствор $0,1 \text{ M MnSO}_4$ с $\text{pH}=2$. Индикаторные электроды выполнялись из платины или палладия, а вспомогательный электрод - из диоксида марганца (или изготовлялся электрохимическим осаждением MnO_2 на инертных подложках - палладии, графите). В зависимости от степени прозрачности индикаторного электрода, индикацию можно осуществлять как в отраженном, так и в проходящем свете. Размеры и долговечность индикаторов в большой степени зависят от конструкции и технологии изготовления, так как принципиальных ограничений по габаритам и сроку службы нет. Лабораторные макеты без существенного снижения первоначальных характеристик отработали около 10^5 циклов.

На рис. 2.2.4.6. показана конструкция макетного образца, в котором индикация электрического сигнала осуществляется на дискообразном платиновом индикаторном электроде (1), который был

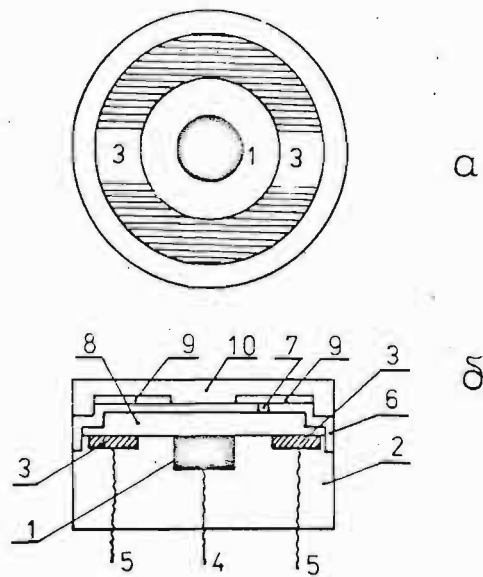


Рис.2.2.46. Схема макетного образца с дискообразным индикаторным электродом: а) вид сверху, б) вид сбоку.

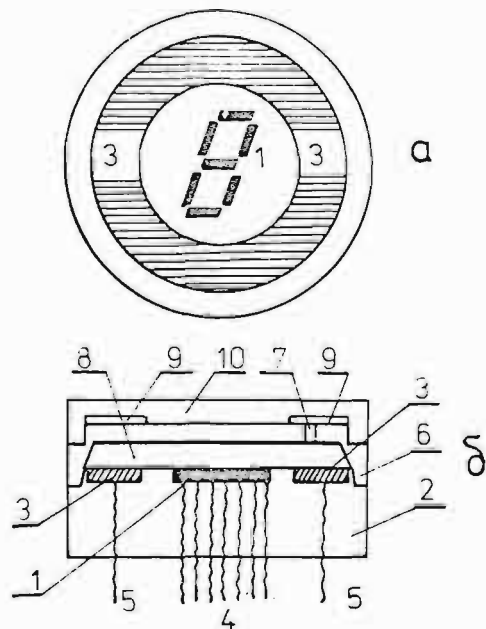


Рис.2.2.47. Схема макетного образца с сегментовым индикаторным электродом типа "восьмерки": а) вид сверху, б) вид сбоку.

запрессован в корпусе из фторопласта (2). Противозлектродом использовалось кольцо из палладия (3), на которое гальваностатически в течение 10 мин при плотности тока $0,5 \text{ мА/см}^2$ из раствора $0,1 \text{ М MnSO}_4$ с $\text{pH}=2$ был нанесен слой $\gamma \text{ MnO}_2$. Напряжение на рабочий электрод подавалось через токоотвод (4), а на противозлектрод - токоотводом (5). Сверху ячейка закрывалась нижней крышкой (6), между которой и корпусом через отверстие (7) заполнялся электролит (8). На нижнюю крышку (6) устанавливались окрашенные кольца (9), позволяющие применять разные фоновые цвета во время индикации электрического сигнала. Фоновое кольцо (9) крепится на макете верхней крышкой (10). Другой макетный образец, в котором рабочие электроды выполнены в виде сегментов, образующих восьмерку, которые позволяют записать любую цифру от 0 до 9, показан на рис. 2.2.47. Сегменты "восьмерки" выполнены из палладия и каждый из них имеет свой токоотвод. Противозлектродом также как и на первом макете служит палладиевое кольцо, покрытое в тех же условиях анодно осажденным $\gamma \text{ MnO}_2$. В остальном конструкция этого макета аналогична с первым макетом.

Необходимо отметить, что для равномерного окрашивания индикаторного электрода надо создать такую геометрию расположения противозэлектрода и индикаторного электрода, которая обеспечивает равномерное электрическое поле на индикаторном электроде.

Проведенные исследования показывают принципиальную возможность использовать анодно формируемые плёнки $\gamma \text{ MnO}_2$ при разработке визуальных индикаторов, хронометров и других устройств автоматики и приборостроения.

ВЫВОДЫ

1. Изучены механизм и кинетика процессов анодного формирования и катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых средах и оптические свойства этих плёнок.
2. Впервые, сочетанием эллипсометрического и электрохимического методов, непосредственно в ходе электродных процессов изучены электрофизические свойства и исследована морфология анодно образованных плёнок γMnO_2 и продуктов их катодного восстановления.
3. Установлено, что показатель преломления и показатель экстинкции γMnO_2 возрастают при увеличении толщины плёнок до 400 - 500 Å, а при более высоких толщинах перестают изменяться. Показано, что показатель экстинкции и электропроводность оксида понижаются с ростом анодного потенциала.
4. Установлена пористая структура и определена средняя пористость ($67 \pm 1\%$) и плотность ($1,65 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$) плёнок γMnO_2 .
5. Показано, что скорость анодного осаждения плёнок γMnO_2 с толщиной, превышающей $\sim 4000 \text{ Å}$, лимитируется скоростью диффузии протонов в оксиде, а при меньшей толщине анодный процесс протекает со смешанным контролем. Рассчитанный коэффициент диффузии протонов находится в пределах $10^{-9} \div 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.
6. Установлено, что в ходе катодной реакции изменяются оптические свойства оксида - образуется плёнка с пониженными показателем преломления и показателем экстинкции света.
7. Показано, что процесс катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых средах протекает двухстадийно. После первой стадии - твердофазного восстановления γMnO_2 до MnOOH , параллельно со второй - дальнейшим восстановлением MnOOH до ионов Mn^{2+} , часть MnOOH диспропорционирует на MnO_2 и ионы Mn^{2+} .
8. Установлено, что кинетика и глубина катодного восстановления плёнок γMnO_2 в кислых средах в значительной степени зави -

сит от pH электролита и величины перенапряжения. В растворах с относительно небольшим содержанием кислоты (pH=2÷3) в области высоких перенапряжений скорость восстановления γMnO_2 контролируется диффузией ионов H^+ из раствора к поверхности электрода и происходит полное восстановление оксида до ионов Mn^{2+} . Понижение катодного перенапряжения и pH электролита приводят к постепенному переходу от диффузионного к смешанному и кинетическому контролю скорости реакции и к уменьшению глубины процесса.

9. Выявлено влияние полупроводниковых свойств, изменяющихся с потенциалом осаждения плёнок γMnO_2 , на кинетику анодного и катодного процессов. Показано торможение скорости реакции анодного окисления ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на плёночных γMnO_2 электродах и торможение скорости восстановления этих плёнок в кислых электролитах, возрастающее с увеличением толщины и понижением электропроводности слоя γMnO_2 .
10. Установлено, что природу окраски плёнок γMnO_2 до толщины $\sim 3000 \text{ \AA}$ определяет смешанный процесс интерференции и поглощения света в оксиде, а для слоев толщиной более $\sim 3000 \text{ \AA}$ — поглощение света в плёнке.
11. Показана принципиальная возможность использования анодно образованных плёнок γMnO_2 для разработки визуальных многоуровневых цветовых индикаторов электрических сигналов.
12. Разработаны и, в ходе комплексных электрохимических и эллипсометрических исследований свойств плёнок γMnO_2 , апробированы электронные приборы для электрохимических исследований — цифровой кулонометр и электронное реле времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vosburgh W.C. The manganese dioxide electrode. - J. Electrochem. Soc., 1959, vol.106, No.9, pp.839 - 845.
2. Kozava A. Electrochemistry of manganese dioxide and production and properties of electrolytic manganese dioxide. - In: Batteries. Manganese dioxide. New-York, Marcel Dekker INC, 1974, vol.1, pp.385 - 519.
3. Arsdale G.D., Maier C.G. The electrolytic behaviour of manganese in sulphate solutions. - Trans. Electrochem. Soc., 1918, vol. 33, No.1, pp. 109 - 129.
4. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. - М., Химия, 1977, 264 с.
5. Kanungo S.B., Sant B.R. Preparation properties of manganese dioxide for dry cells. - J.Sci.Ind.Res., 1972, vol. 31, No.5, pp. 264 - 273.
6. Bystrom A., Bystrom A.M. X-ray diffraction study of manganese dioxide. - Acta Crystallogr., 1950, No. 3, pp.1946 - 1948.
7. Wolfram E. Uber die katalytische aktivität flüssiger disper-ser systeme. IV Katalysewirkung von Braunsteinpulvern verschiedener teilchengrösse. - Ann.Univ.Scient.Budapest, Sec. chim., 1963, No. 5, pp.67 - 74.
8. Preisler E. Electrodeposited manganese dioxide with preferred crystal growth. - J.Appl.Electrochem., 1976, vol.6, No.4, pp. 301 - 310.
9. Fleischmann M., Thirsk M.R., Tordevillas I.M. Kinetics of Electrodeposition of β - MnO_2 . - Trans.Faraday Soc., 1962, vol.58, No. 9, pp. 1865 - 1877.
10. Rüetschi P. The electrochemistry of MnO_2 . - In: Manganese Dioxide Symp.Cleveland, Ohio, 1975, pp. 12 - 46.

11. Preisler E. Semiconductor properties of manganese dioxide. - J.Appl.Electrochem., 1976, vol.6, No. 4, pp. 311 - 320.
12. Le Tran Khank. Etude physico-chimique de bioxydes de manganese actifs. Variete gamma, d'origine schimique et electrolytique. - J.chim.phys. et phys.-chim.biol., 1967, vol. 64, No. 6, pp. 922 - 933.
13. Dakri M.A., Tye F.L., Whitemann J.L. The surface character and pore structure of an electrolytic manganese dioxide. - In: Power Sources. Oxford, Pergamon Press, 1967, pp. 65 - 81.
14. Задикашвили Л.З., Березовская Т.А., Ганишвили М.Г. Импеданс электролитической двуокиси марганца в азотнокислом растворе. - В кн: Электрохимия марганца. Тбилиси, Мецниереба, 1975, т.6, с.37-43
15. Gabano J.P., Etienne P., Laurent J.F. Etude des proprietes de surface du bioxyde de manganese gamma. - Electrochim.Acta, 1965, vol. 10, No. 9, pp. 947-963.
16. Drotschmann C. Über die Abhängigkeit des Potentials von MnO_x von der Grosse von x. - Batteries, 1965, vol. 19, No.6, pp. 792 - 798.
17. Müller J., Tye F.L., Wood L.L. Ion exchange of MnO_2 . - Batteries, 1965, vol. 19, No. 2, pp. 201 - 217.
18. Леонтьева Г.В., Вольхин В.В. Сорбционные свойства MnO_2 . - Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 5, с. 728 - 733.
19. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В. Физико-химические исследования ионообменных свойств двуокиси марганца. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 7, с. 1224 - 1229.
20. Балашова Н.А., Горохова Н.Т. Адсорбция ионов на двуокиси свинца и двуокиси марганца. - В кн: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы 5 Всесоюзн.симпоз.Тарту, Тартусский ГУ, 1978, с. 29 - 33.

21. Chalupa M., Žaček L., Vinter R. Adsorpce manganatých iontu na kysličníku manganičitem. - Vodni hospad., 1966, vol. 16, No. 11, pp. 468 - 469.
22. Vosburgh W.C., Lou Pao-Soong. Experiments on the discharge mechanism of the manganese dioxide electrode. - J. Electrochem. Soc., 1961, vol. 108, No. 6, pp. 485 - 490.
23. Москалевич В.Л., Калиновский Е.А. Структура и электропроводность двуокисномарганцевого покрытия $Ti - MnO_2$ анода. В кн: Вопросы химии и химической технологии. Вып. 47. Харьков, Изд-во "Вища школа", 1977, с. 54 - 57.
24. Друиль Р., Виллер Ж., Жиборт П. Физико-химические свойства соединений $Cr_{1-x}Mn_xO_2$. - В кн: Химия твердого тела. М., Наука, 1972, с. 92 - 109.
25. Москалевич В.Л. Титан-двуокисномарганцевый анод. Автореф. Дис. ... канд.хим.наук. - Днепропетровск, 1977, 16 с.
26. Шембель Е.М., Калиновский Е.А., Москалевич В.Л. и др. Поляризация нерастворимого анода. 2. Титан - двуокисномарганцевый анод. - Электрохимия, 1972, т. 8, вып. 9, с. 1351 - 1353.
27. Качибая Э.И., Пашин В.Н. Определение термо - эдс для электролитической двуокиси марганца. - В кн: I Груз. респ. конф. по электрохимии. Тез. докл. Тбилиси, Мецниереба, 1977, с. 67.
28. Atlung S., Jacobsen T. On the AC - Impedance of electroactive powders. γ - manganese dioxide. - Electrochim. Acta, 1976, vol. 21, No. 6, pp. 575 - 584.
29. Foster J.B., Lee J.A., Tye F.L. The effect of heat treatments on the semiconductor properties of a commercially electrodeposited manganese dioxide. - J. Appl. Chem. and Biotechnol., 1972, vol. 22, No. 10, pp. 1085 - 1093.

30. Klose P.H. Electrical properties of manganese dioxide and manganese sesquioxide. - J. Electrochem. Soc., 1970, vol. 117, No. 7, pp. 854 - 858.
31. Drotschmann C. Über das Elektronen - Leitvermögen von Electrolytbraunstein und von α Mn_2O_3 . - Batteries, 1964, vol. 17, No. 10, pp. 557 - 560.
32. Jorgensen F.R.A. Cell voltage during the electrolytic production of manganese dioxide. - J. Electrochem. Soc., 1970, vol. 117, No. 2, pp. 275 - 278.
33. Euler K.J. Elektrische Leitfähigkeit von Braunsteinpulver unter Druck. - Metalloberfläche. Angew. Electrochem., 1974, Bd. 28, S. 15 - 20.
34. Луковцев П.Д. К теории процессов, происходящих на окисных электродах химических источников тока. - В кн: Труды 4-го совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 773-780.
35. Восекалнс А.В., Слайдинь Г.Я. Импеданс двуокисномарганцевого электрода. Сернокислые растворы. - Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 3, с. 435 - 438.
36. Восекалнс А.В., Слайдинь Г.Я. Импеданс двуокисномарганцевого электрода. Щелочные растворы. - Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 5, с. 787 - 790.
37. Слайдинь Г.Я., Восекалнс А.В. Импеданс двуокисномарганцевого электрода в буферных растворах. - В кн: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы 5 Всесоюзн. симпоз. Тарту, Тартусский ГУ, 1978, с. 233 - 237.
38. Восекалнс А.В., Слайдинь Г.Я., Кузмане М.А. Электропроводность электролитически полученной β MnO_2 . - Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., 1978, № 3, с. 375 - 376.
39. Агладзе Р.И., Зауташвили Л.А., Ванидзе К.Ш. Получение активной двуокиси марганца электролизом раствора сульфата марганца

- ца. - Сообщ. АН ГССР, 1969, т. 56, № 3, с. 581 - 584.
40. Muraki I. Conditions of the anodic electrodeposition of manganese dioxide. - J.Chem.Soc.JapanIndustr.Chem.Soc., 1960, vol. 63, No. 12, pp. 2089 - 2093.
41. Унгиадзе Э.М. Получение MnO_2 электролизом водного раствора $MnSO_4$ при высокой температуре. - Тр.инст.прикл. и эл.химии АН ГССР, 1963, т. 4, с. 29 - 35.
42. Кривцова Е.В., Кузьмин Л.Л. Исследования процесса осаждения компактной MnO_2 . - В кн: Сб.Всес.конф. по электрохимии Тез.докл. Тбилиси, Мецниереба", 1969, с. 345 - 355.
43. Кривцова Е.В., Кузьмин Л.Л. Компактная MnO_2 и её катодное поведение в гальванических элементах. - Изв.высш.уч.заведений.Химия и хим.технол., 1970, т. 13, вып. 8, с. 1176 - 1179.
44. Джапаридзе Л.Н., Бацанадзе Л.И. Получение MnO_2 электролизом $MnCl_2$. - В кн: Сб.Всес.конф. по электрохимии. Тез.докл. Тбилиси, Мецниереба, 1969, с, 235.
45. Джапаридзе Л.Н., Отаишвили Д.Г., Карунидзе З.А. Получение MnO_2 электролизом из промежуточных продуктов азотнокислотной переработки Чиатурских бедных карбонатных руд. - В кн: Электрохимия марганца. Тбилиси, Мецниереба, 1967, т. 3, с. 187 - 192.
46. Кривцова Е.В., Кузьмин Л.Л. Катодное поведение компактной MnO_2 , полученной из уксуснокислого электролита. - Тр. Ивановского хим.-технол. института, 1970, № 12, с. 94 - 97.
47. Ega A., Takehara Z., Yoshizawa S. Investigations of the MnO_2 electrodeposition. - Denki Kagaku, 1967, vol. 35, No. 4, pp. 288 - 293.
48. Унгиадзе Э.М. Влияние анодного материала на образование MnO_2 . - Тр.инст.прикл. и эл.химии АН ГССР, 1961, т. 2,

с. 161 - 168.

49. Агладзе Р.И., Березовская Т.А. К вопросу получения MnO_2 из азотнокислого электролита с применением новых анодов. - В кн: Электрохимия марганца. Тбилиси, Мецниереба, 1969, т. 4, с. 19 - 30.
50. Андрющенко Ф.К., Гильманов Б.К., Байрачный Б.И. Исследование процесса получения электролитической MnO_2 . - В кн: Сб. Всес. конф. по электрохимии. Тез. докл. Тбилиси, Мецниереба, 1969, с. 43 - 44.
51. Джапаридзе Л.Н., Гахунашвили Г.А., Отиашвили Д.Г. Получение электролитической MnO_2 на титановом электроде. - В кн: Марганец. Добыча, обогащ. и переработка. Тбилиси, Мецниереба, 1969, т. 4, с. 86 - 92.
52. Drotschmann C. Orientierende Versuche mit Titan als Anodenmaterial für die elektrochemische Abscheidung von MnO_2 . - Batteries, 1967, vol. 20, No. 11 - 12, pp. 990 - 997.
53. Цатарелли Г.А., Гониашвили Д.Ш. Влияние элементов группы железа на получение электролитической MnO_2 . - В кн: Сб. трудов научн. сотр. и аспиранта Инст. неорг. и электрохимии АН ГССР. Тбилиси, Мецниереба, 1971, с. 132 - 137.
54. Reynaud J.A., Brenet J.P. La oxydation anodique de l'ion $Mn(H_2O)_6^{2+}$ en milieu sulfurique sur electrode de platine poli a la temperature de 25°C. - Bull. Soc. Chim. France, 1968, No. 9, pp. 3505 - 3510.
55. Reynaud J.A. Etude des mecanismes de formation des couches d'oxydes obtenus par oxydation anodique. - Bull. Soc. Chim. France, 1968, No. 11, pp. 4353 - 4356.
56. Зарецкий С.А., Антоновская Э.И. О механизме образования электролитической MnO_2 . - В кн: Электрохимия марганца.

- Тбилиси, Мецниереба, 1967, т. 3, с. 232 - 238.
57. Долидзе С.В., Курцикидзе Г.З., Джапаридзе Л.Н. О механизме электрохимического окисления двухвалентного марганца в сернокислых растворах. - Сообщ. АН ССР, 1976, т. 84, № 1, с. 117 - 120.
58. Sato M., Matsuki K., Sugawara M. Anode reactions. VIII Electrodeposition of manganese dioxide from sulphate solutions. - Nippon Kagaku Kaishi, 1972, No. 10, pp. 1838 - 1841.
59. Sugawara M., Sekine T. Mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. - Denki Kagaku, 1969, vol. 37, No. 5, pp. 380 - 384.
60. Sato M., Matsuki K., Sugawara M. Anode reactions. IV Electrodeposition of manganese dioxide on a rotating platinum microelectrode. - Kogyo Kagaku Zasshi, 1969, vol. 72, No. 5, pp. 1073 - 1076.
61. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Исследования методом вращающегося дискового электрода с кольцом электрохимического окисления ионов марганца. - Изв. АН Латв. ССР, Сер.хим., 1978, № 2, с. 180 - 187.
62. Kano G., Masuda M., Takasima M. The Anodic potential during electrodeposition of manganese dioxide. - Denki Kagaku, 1969, vol. 37, No. 5, pp. 356 - 361.
63. Sato M., Matsuki K., Sugawara M. The mechanism of MnO_2 electrodeposition from sulphate solutions. pH dependence. - J.Chem.Soc.Japan.Industr.chem.Soc., 1968, vol. 71, No. 1, pp. 104 - 108.
64. Коханов Г.Н., Агапова Р.А., Милова Н.Г. Анодное выделение кислорода на MnO_2 . - Электрохимия, 1972, т. 8, вып. 6, с. 862 - 864.

65. Коханов Г.Н., Агапова Р.А., Баранова Н.Г. К вопросу об анодном выделении кислорода. - *Электрохимия*, 1972, т. 8, вып. 7, с. 1067 - 1070.
66. Morita M., Iwakura C., Tamura H. The anodic characteristics of manganese dioxide electrodes prepared by thermal decomposition of manganese nitrate. - *Electrochim.Acta*, 1977, vol. 22, No. 3, pp. 325 - 328.
67. Луковцев П.Д. К теории катодного восстановления двуокиси марганца. - В кн: *Электрохимия марганца*. Тбилиси, Мецние реба, 1967, т. 3, с. 303 - 307.
68. Mark H.B., Vosburgh W.C. The discharge mechanism of certain oxide electrodes. - *J.Electrochem.Soc.*, 1961, vol.108, No. 7, pp. 615 - 621.
69. Vosburgh W.C., Dehap J.H. The change in open-circuit potential of the manganese dioxide electrode on discharge and the discharge mechanism. - *J.Electrochem.Soc.*, 1960, vol. 107, No. 4, pp. 255 - 258.
70. Kozawa A., Yeager J.F. The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline solution. - *J.Electrochem.Soc.*, 1965, vol. 112, No. 10, pp. 959 - 963.
71. Kozawa A., Powers R.A. Cathodic polarization of the manganese dioxide electrode in alkaline electrolytes. - *J.Electrochem.Soc.*, 1968, vol. 115, No. 2, pp. 122 - 126.
72. Drotschmann C. Over de afhankelijkheid van de MnO_2 - potential van de pH van de elektrolyt. - *Chem.weekbl.*, 1961, vol. 57, No. 40, pp. 521 - 524.
73. Drotschmann C. Experimentele gegevens over de elektrochemische reductie van MnO_2 . - *Chem.weekbl.*, 1961, vol. 57, No. 28, pp. 382 - 385.

74. Drotschmann C. Über das elektrochemische und chemische katodischer Reduktion. - Batteries, 1963, vol. 17, No. 5, pp. 497 - 503.
75. Drotschmann C. Bemerkungen zu einer neueren Arbeit über die elektrochemische Braunsteinreduktion. - Batteries, 1966, vol. 20, No. 7, pp. 951 - 953.
76. Drotschmann C. Prüfcellen - Entladungen mit $MnOOH$, Mn_3O_4 und verschiedenen Braunsteinarten. - Batteries, 1963, vol. 17, No.7, pp. 521 - 523.
77. Ацтиньш А.Я., Дзелме Ю.Р., Калнинь А.Я., Слайдинь Г.Я. Исследование диффузии протонов в окислах марганца и никеля. - В кн: Химия и физика твердого тела. Первая межвуз. конф. молодых ученых. Л., Ленинградский ун-т, 1975, с.193 - 197. Деп. в ВИНТИ 9 дек. 1975 г., № 3479-75 Деп.
78. Brigos G., Davies D. The electrochemical oxidation of manganous hydroxide. - Electrochim.Acta, 1979, vol. 24, No. 4, pp. 439 - 444.
79. Scott A.B. Diffusion theory of polarization and recuperation applied to the manganese dioxide electrode. - J.Electrochem.Soc., 1960, vol. 107, No. 10, pp. 941 - 944.
80. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С. Использование ВДЭ с кольцом для исследования механизма восстановления γ - MnO_2 в 9 н водном растворе КОН. - Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 7, с. 1141 - 1145.
81. Ацтиньш А.Я., Слайдинь Г.Я., Багоцкий В.С., Здановская А.Х. Исследование восстановления двуокиси марганца в щелочном растворе потенциостатическим и потенциодинамическим методами. - Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 11, с. 1761 - 1763.

82. Era A., Takehara Z., Yoshizawa S. Discharge mechanism of the manganese dioxide electrode. - *Electrochim.Acta*, 1967, vol. 12, No. 9, pp. 1199 - 1212.
83. Gabano J., Morignet B., Laurent J. Chemical and electrochemical reductions of γ -manganese dioxide. - *Electrochem. Technol.*, 1967, vol. 5, No. 11 - 12, pp. 531 - 535.
84. Lee Chin Ho, Gaban B., Yeager E. Optical evidence concerning the discharge of MnO_2 in acid and alkaline electrolytes. - *J.Electrochem.Soc.*, 1973, vol. 120, No. 12, pp. 1689 - 1692.
85. Cahoon N.C., Holland H.W. The alkaline manganese dioxide. - In: *Primary Battery*, New York, 1971, vol. 1, pp. 239 - 263.
86. Kornfeil F. On the polarization of the manganese dioxide electrode. - *J.Electrochem.Soc.*, 1962, vol. 109, No. 5, pp. 349 - 351.
87. Kozawa A., Powers R.A. Cathodic reduction of β - MnO_2 and γ - MnO_2 in NH_4Cl and KOH electrolytes. - *Electrochem. Techn.*, 1967, vol. 5, No. 11 - 12, pp. 535 - 542.
88. Abdūl Azim A.A., Kolta G.A., Askar M.H. Cathodic behaviour of some artificial manganese dioxides. - *Electrochim.Acta*, 1972, vol. 17, No. 2, pp. 303 - 316.
89. Менджеревский Э.А. К вопросу о механизме катодного восстановления MnO_2 в нейтральных растворах. - *Электрохимия*, 1969, т. 5, вып. 7, с. 875 - 877.
90. Reynaud J. Etude des mecanismes de reduction des couches d'oxydes obtenus par oxydation anodique. - *Bull.Soc.Chim. France*, 1968, No. 12, pp. 4765 - 4768.
91. Sato M., Matsuki K., Sugawara M. The cyclic voltammetry of manganese dioxide electrodeposition and reduction. - *J.Chem.*

- Soc.Japan.Industr.Chem.Soc., 1971, vol. 74, No. 5 , pp. 872 - 875.
92. Caudle J., Summer K., Tye F. Manganese dioxide electrode. 1. Hydrogen ion response in the absence of other cations. - J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1973, vol.69, No.5, pp.876-884.
93. Bode H., Schmier A. Zur Reduktion von Mangandioxiden. - Chem.Ingr.Tecn., 1966, vol. 38, No. 6, pp. 651 - 652.
94. Reynaud J. La reduction electrochimique d'oxydes de manganese obtenus sous forme de poudre . - Bull.Soc.Chim.France, 1968, No. 12, pp. 4769 - 4772.
95. Mc Breen J. Gamma manganese dioxide in pure caustic and zincate electrolytes. - In: Manganese dioxide Symp. Cleveland, Ohio, 1975, vol. 1, pp. 97 - 110.
96. Boden D., Venuto C., Wisler D., Wylie R. The alkaline manganese dioxide electrode. The discharge process. - J.Electrochem.Soc., 1967, vol. 114, No. 5, pp. 415 - 417.
97. Ghosh S., Brenet J.P. Study of the mechanism of cathodic reduction of gamma manganese dioxide in the Leclanche cell system. - Electrochim.Acta, 1962, vol.7, No.5, pp. 449-455.
98. Джапаридзе Л.Н., Долидзе С.В. О механизме катодного восстановления MnO_2 в сернокислых растворах. - Изв. АН ГССР .Сер. хим., 1976, т. 2, вып. 3, с. 255 - 258.
99. Долидзе С.В., Джапаридзе Л.Н. О механизме катодного восстановления MnO_2 в сернокислых растворах. - Сообщ. АН ГССР , 1975, т. 80, вып. 3, с. 617 - 620.
100. Полтавцев Б.Я. Влияние ионов железа (II) на поверхностные свойства окисномарганцевого электрода в растворе серной кислоты. - В кн: Ингибиторы коррозии металлов, М., Химия, 1976, с. 58 - 62.

101. Caudle J., Sumner K., Tye F. Manganese dioxide electrode. 2. Hydrogen Ion Response in the Presence of manganese(II) ions. - J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1973, vol. 69, No. 5, pp. 885 - 893.
102. Дамье В.Н., Менджеревский Э.А. Двоокисномарганцевый электрод со стабильным потенциалом. - Электрохимия, 1968, т. 4, вып. 3, с. 280 - 284.
103. Coeffier G., Brenet J. Contribution a l'etude des mecanismes de reduction chimique d'un dioxyde de manganese type gamma. - Bull.Soc.Chim.France, 1964, No. 11, pp. 2835 - 2839.
104. Vanden Berghe R.A.L., Cardon F., Gomes W.P. On the electrochemical reactivity of the redoxcouple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ at the single crystal zinc oxide electrode. - Surface Sci., 1973, vol. 39, pp. 368 - 384.
105. Поваров Ю.М., Трухан А.М., Луковцев П.Д. Влияние природы металла электрода и состояния его поверхности на предельный ток диффузии в окислительно-восстановительных системах. - Электрохимия, 1970, т. 6, вып. 4, с. 602 - 612.
106. Bucur R.V., Bartes A., Mecea V. Kinetic measurements on a stationary disk electrode in a uniformly rotating fluid. I The limiting diffusion current in the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ system. - electrochim. Acta, 1978, vol. 23, No. 7, pp. 641 - 646.
107. Трухан А.М., Поваров Ю.М., Луковцев П.Д. Аномальная зависимость предельного тока от скорости вращения электрода в системах $\text{Pt} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Pt} - \text{I}_2 / \text{I}^-$ при пониженных температурах. - Электрохимия, 1970, т. 6, вып. 3, с. 425 - 429.

- I08. Beley M., Brenet J., Chartier P. Kinetics of redox couples at solid electrodes. II Ferro-ferricyanide system in nearly neutral media on rotating disc electrodes of polycrystalline spinel manganese $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ with $x = 1, 2$. - Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 1975, Bd. 79, No. 4, S. 317 - 322.
- I09. Поваров Ю.М., Трухан А.М., Луковцев П.Д. О предельных токах диффузии на электродах с неоднородной поверхностью. - Электрохимия, 1971, т. 7, вып. II, с. 1704 - 1707.
- I10. Поваров Ю.М., Луковцев П.Д. О температурном коэффициенте предельного тока на электроде с неоднородной поверхностью. - Электрохимия, 1971, т. 7, вып. II, с. 1715-1717.
- III. Mareček V., Samec Z., Weber J. The dependence of the electrochemical charge-transfer coefficient on the electrode potential. Study of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox reaction on polycrystalline Au electrode in KF solutions. - J. Electroanal. Chem., 1978, vol. 94, pp. 169 - 185.
- II2. Грицан Д.Н., Джелали В.В., Шатровский Г.Л. Импедансметрия редокссистем I. - Вестн. Харьк. ун-та, 1969, вып. 139, с. 80 - 86.
- II3. Палеолог Е.Н., Федотова А.З. Кинетика окислительно-восстановительных реакций на монокристаллическом рутиле. - Электрохимия, 1969, т. 5, вып. II, с. 1336 - 1339.
- II4. Paleolog E.N., Fedotova A.Z., Derjagina O.G., Tomashev N.D. Kinetics of redox reactions on TiO_2 and NiO single crystals and oxidized metal surfaces. - Croatica Chemica Acta, 1972, vol. 44, pp. 7 - 13.
- II5. Палеолог Е.Н., Федотова А.З. Электрохимические свойства пассивной поверхности титана. - Электрохимия, 1976, т. 12, вып. 6, с. 1005 - 1008.

- II6. Палеолог Е.Н., Федотова А.З., Фитюлина Ф.Д. Исследование кинетики окислительно-восстановительных реакций на пассивном титане. - *Электрохимия*, 1968, т. 4, вып. 6, с.700-703.
- II7. Палеолог Е.Н., Дерягина О.Г., Федотова А.З. Электрохимические свойства некоторых монокристаллических окислов и окисленной поверхности металлов. - В кн: Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии. Тез.докл. т. I, М., 1974, с.262-264.
- II8. Палеолог Е.Н., Федотова А.З., Дерягина О.Г. Кинетика окислительно-восстановительных реакций на монокристаллах TiO_2 , NiO и окисленной поверхности металлов. - *Защита металлов*, 1973, т. 9, вып. 2, с. 176 - 178.
- II9. Дерягина О.Г., Палеолог Е.Н. Электрохимические свойства окисленной поверхности никеля. - *Электрохимия*, 1972, т. 8, вып. 3, с. 431 - 434.
- I20. Lovreček B., Babič R., Eškinja I., Korelić O., Petric N. Redox reactions on anodized or pasivated metals. - *Croatica Chemica Acta*, 1972, vol. 44, pp. 197 - 201.
- I21. Бабиц Р., Ловречек Б. Исследование электрохимического поведения системы платина - синтетическая окись железа - электролит. - *Электрохимия*, 1979, т. 15, вып. I, с. 16 - 22.
122. Beley M., Brenet J., Chartier P. Kinetics of redox couples at solid electrodes: I Ferro-ferricianide system in nearly neutral media on polycrystalline spinel manganites $MeMn_3O_4$ (Me = Cu, Ni, Al) thermally deposited on platinum grids. - *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 1974, Bd. 78, No. 4, S. 455 - 461.
123. Pražák M., Trinh Xuan Sen. The kinetics of redox reactions on some passive metals and alloys. - *Electrochim.Acta*, 1976, vol. 21, No. 6, pp. 509 - 514.

124. Paseka I. Kinetics of redoxreactions on the electrodes covered with a surface oxide. - Coll.Czech.Chem.Comm., 1976, vol. 41, N.11, pp. 3171 - 3179.
125. Gerisher H. Ion transfer at the interface between an electronic and ionic conductor. - In: Electrode Processes in Solid State Ionics. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Ajaccio (Corsica), 1975. Dordrecht - Boston, 1976, pp. 277 - 306.
126. Beck F., Gerisher H. Redoxvorgänge an Germanium - Elektrode. - Zeitschrift für Elektrochemie, 1959, Bd. 63, No. 8, S. 943 - 950.
127. Freund T., Morrison S.R. Mechanism of cathodic processes on the semiconductor zinc oxide. - Surface Sci., 1968, vol. 9, pp. 119 - 132.
128. Gomes W.P., Cardon F. On the electrochemical behaviour of the hexacyanoferrate redox system at different semiconductor electrodes. - Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 1973, Bd. 86, S. 330 - 334.
129. Drude P. Über die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze absorbierender Krystalle. - Ann.Physik, 1887, Bd. R 32, S. 584 - 622.
130. Drude P. Über Oberflächenschichten. - Ann. Physik, 1889, Bd. R 36, S. 532 - 567.
131. Drude P. Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle. - Ann.Physik, 1890, Bd. B 39, S. 481 - 514.
132. Tronstad L., Feachem C. An optical examination of thin films. II Behaviour of thin films on fatty acids on mercury. - Proc.Roy.Soc., 1934, vol. A 145, pp. 127 - 132.
133. Крылова Т.Н. Поверхностное окисление металлов в атмосфере

воздуха. - Изв. АН СССР, сер.техн.наук, 1938, вып. 10 ,
с. 89 - 144.

134. Rothen A. Measurements of the thickness of thin films by optical means, from Rayleigh and Drude to Langmuir and the development of the present ellipsometer. - In: I Ellipsometry in the measurement of surface and thin films. Symposium proceedings. Washington 1963. Nat.Bur.Stand., 1964, vol. 256, pp. 7- 32.
135. Hall A.C. A century of elipsometry. - In: II Proceedings of the symposium on recent developments in ellipsometry. Nebraska, 1968, Surface Sci., 1969, vol. 16, pp. 1 - 13.
136. Proceedings of the third international conference on ellipsometry. University of Nebraska, 1975. Surface Sci., 1976, vol. 56, pp. 1 - 518.
137. Proceedings of the Fourth International Conference on Ellipsometry. Berkeley, California, 1979. Surface Sci., 1980 , vol. 96, No. 1 - 3 , pp. 1 - 578.
138. Современные проблемы эллипсометрии. Ответственный редактор Ржанов А.В. Новосибирск. Изд-во "Наука" Сибирское отд. , 1980, 192 с.
139. Эллипсометрия - метод исследования физико-химических процессов поверхности твердых тел. Тез.докл. 2 Всесоюзной конф. , Новосибирск, 1981 , 146 с.
140. Zaininger K.H., Revesz A.G. Ellipsometry - a valuable tool in surface research. - RCA Review, 1964, vol. 25, pp. 85 - - 115.
141. Урывский Ю.И. Эллипсометрия. Воронеж. Изд-во Воронежского ун-та, 1971, 131 с.

142. Muller R.H. Principles of Ellipsometry. - In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. Vol. 9. Optical techniques in electrochemistry. New York, "John Wiley and Sons", 1973, pp. 167 - 280.
143. Горшков М.М. Эллипсометрия. М., "Сов.радио", 1974, 200 с.
144. Ржанов А.В., Свиташев К.К., Семененко А.И., Семененко Л.В., Соколов В.К. Основы эллипсометрии. Новосибирск, "Наука", 1978, 422 с.
145. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Эллипсометрическое и электрохимическое исследование Au электрода. I Качественное рассмотрение оптических и кулонометрических данных. - Электрохимия, 1972, т. 8, вып. 8, с. 1229 - 1232.
146. Mc.Crackin F.L., Colson J.D. Computational techniques for the use of the exact Drude equations in reflection problems. - Nat. Bur. Stand., 1964, vol. 256, pp. 61 - 69.
147. Paik W.K., Bockris J.O'M. The effect of electromodulation upon ellipsometric measurements of adsorption in the double layer. - Surface Sci., 1971, vol. 27, No. 1, pp. 191 - 196.
148. Касаткин Э.В. Программы для обработки результатов эллипсометрического изучения поверхности электродов. I. О расчете многослойных пленок по результатам эллипсометрических измерений. - М., 1978, 9 с. Рукопись представлена физико-химическим институтом им. Карпова, Редколлегия ж. "Электрохимия". Деп. в ВИНТИ 22 мая 1978, № 1647-78 Деп.
149. Касаткин Э.В. Программа для обработки результатов эллипсометрического изучения поверхности электродов. 2. Программа для расчета толщин и комплексных показателей преломления пленок на поверхности раздела фаз по результатам эллипсо-

метрических измерений I - 3 пленочная модель. - М., 1978, 16 с. Рукопись представлена физико-химическим институтом им.Карпова, Редколлегия ж. "Электрохимия". Деп. в ВИНТИ 22 мая 1978 г., № 1648-78 Деп.

150. Касаткин Э.В. Программы для обработки результатов эллипсометрического изучения поверхности электродов. 3. Подпрограммы для расчета эллипсометрических параметров света, отраженного от поверхности, на которой есть до трех пленок.-М., 1978, 8 с. Рукопись представлена физико-химическим институтом им.Карпова, Редколлегия ж. "Электрохимия". Деп. в ВИНТИ 22 мая 1978 г., № 1649-78 Деп.
151. Касаткин Э.В. Программы для обработки результатов эллипсометрического изучения поверхности электродов. 4. Фортран-программа для табулирования значений эллипсометрических параметров Δ и ψ при отражении луча света от границы раздела фаз с несколькими пленками. - М., 1978, 22 с. Рукопись представлена физико-химическим институтом им.Карпова, Редколлегия ж. "Электрохимия". Деп. в ВИНТИ 22 мая 1978г., № 1650-78 Деп.
152. Касаткин Э.В. Программы для обработки результатов эллипсометрического изучения поверхности электродов. 5. Фортран-программа для поиска минимума многопараметрической функции. - М., 1978, 17 с. Рукопись представлена физико-химическим институтом им.Карпова, Редколлегия ж. "Электрохимия". Деп. в ВИНТИ 4 июля 1978 г., № 2239-78 Деп.
153. Касаткин Э.В. Программы для обработки результатов эллипсометрического изучения поверхности электродов. 6. Фортран-подпрограммы для вывода графиков функций, заданных таблично с постоянным шагом по оси x "GR 303". - М., 1978, 24 с.

Рукопись представлена физико-химическим институтом им. Карпова, Редколлегия ж. "Электрохимия". Деп. в ВИНТИ 4 июля 1978 г., № 2240-78 Деп.

- I54. Reddy A.K.N., Genshaw M.A., Bockris J.O.M. Ellipsometric study of oxygen-containing films on platinum anodes. - J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, No. 7, pp. 3148 - 3150.
- I55. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Эллипсометрическое и электрохимическое исследование Pt электрода. I Образование монослоя кислородсодержащих частиц. - Электрохимия, 1973, т. 9, вып. 4, с. 552 - 554.
- I56. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Фотоэлектрохимическое и эллипсометрическое исследование поверхностных окислов на Pt аноде. - Электрохимия, 1973, т. 9, вып. 10, с. 1557 - 1562.
- I57. Шепелин В.А., Винников Ю.Я. Эллипсометрический метод исследования адсорбционных и фазовых покрытий поверхности электрода. - В кн: Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии. Тез. докл. т. 2. М., 1974, с. 433 - 435.
- I58. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Эллипсометрическое и электрохимическое исследование Pt-электрода. II Формирование и свойства окисных покрытий в области выделения кислорода. - Электрохимия, 1973, т. 9, вып. 5, с. 649 - 652.
- I59. Мартыкян С.О., Шепелин В.А., Касаткин Э.В. Эллипсометрическое и электрохимическое изучение процесса образования перфосфатов на платиновом электроде. II Состав и свойства анодных покрытий в растворах с фосфат-ионами. - Электрохимия, 1977, т. 13, вып. 4, с. 560 - 563.
- I60. Sirohi R.S., Genshaw M.A. Electrochemical ellipsometric

- study of gold. - *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, No. 7, pp. 910 - 914.
161. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Эллипсометрическое и электрохимическое исследование Au электрода. II Оценка толщин и оптических параметров покрытий. - *Электрохимия*, 1972, т. 8, вып. 9, с. 1384 - 1387.
162. Винников Ю.Я., Шепелин В.А., Веселовский В.И. Фотозлектрохимическое и эллипсометрическое исследование анодных окислов на Au электроде. - *Электрохимия*, 1974, т. 10, вып. 4, с. 650 - 653.
163. Кудрявцева З.И., Опенкин В.А., Жучкова Н.А., Шумилова Н.А. Исследование адсорбции кислорода на никеле и серебре методом непрерывных измерений эллипсометрических параметров. - *Электрохимия*, 1978, т. 14, вып. 4, с. 517 - 521.
164. Кудрявцева З.И., Шумилова Н.А., Опенкин В.А. и др. Эллипсометрическое исследование адсорбции кислорода и образования окисных слоев на никеле, кобальте и серебре в щелочных растворах. - *Электрохимия*, 1977, т. 13, вып. 5, с. 710 - 714.
165. Husted D., Gruss L., Mackuss T. Electrical properties of anodic oxide films of Ta, Nb, Zr, Ti, W and V, formed by the ion - cathode method. - *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, No. 12, pp. 1989 - 1992.
166. Laser D., Yaniv M., Gottesfeld S. Electrochemical and optical properties of thin oxide layers formed on fresh titanium surfaces in acid solutions. - *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, No. 3, pp. 358 - 365.
167. Акимов А.Г., Андреева Н.П., Розенфельд И.Л. Эллипсометрическое исследование окисления титана. - *Электрохимия*, 1978, т. 14, вып. 9, с. 1391 - 1393.

168. Genshaw M.A., Sirohi S.R. An ellipsometric study of chromium passivation. - *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, No. 10, pp. 1558 - 1563.
169. Bockris J.O'M., Genshaw M., Brusica V. Mechanism of film growth and passivation of iron as indicated by transient ellipsometry. - *Symp. Faraday Soc.*, 1970, No. 4, pp. 177 - 191.
170. Sato N., Kudo K. Ellipsometry of the passivation film on iron in neutral solution. - *Electrochim. Acta*, 1971, vol. 16, No. 4, pp. 447 - 462.
171. Vetter K.J., Gorn. F. Ellipsometrisch bestimmte Dicken und optische Konstanten von Passivschichten auf Eisen in Abhängigkeit von Elektrodepotential. - *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1973, Bd. 86, S. 113-129.
172. Ord I.L., De Smet D.J. An ellipsometric study of the anodic deposition of iron oxide films. - *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, No. 2, pp. 206 - 209.
173. Bockris J.O'M., Genshaw M., Brusica V., Wroblowa M. The mechanism of the passivation of iron in neutral solutions: an ellipsometric and coulometric investigation. - *Electrochim. Acta*, 1971, vol. 16, No. 11, pp. 1856 - 1894.
174. Szklarka - Smialowska Z., Stalhe R. Ellipsometric study of the formation of films on Fe in orthophosphoric acid solutions. - *J. Electrochem. Soc.*, 1974, vol. 121, No. 11, pp. 1393 - 1401.
175. Mieluch J. Chronoamperometric and ellipsometric studies on kinetics of potentiostatic passivation of nickel in 0,5 M H_2SO_4 . - *Pol. J. Chem.*, 1978, vol. 52, No. 1, pp. 151 - 162.

176. Lu P.W., Srinivasan S. Electrochemical - ellipsometric studies of oxide film formed on nickel during oxygen evolution. - *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, No. 9, pp. 1416 - 1422.
177. Черных Ю.Н., Яковлева А.А. Анодное поведение окисно-никелевого электрода в щелочных растворах. II Измерение толщины окисной пленки эллипсометрическим методом. - *Электрохимия*, 1971, т. 7, вып. 4, с. 530 - 533.
178. Пшеничников А.Г., Буркальцева Л.А., Кудрявцева З.И. и др. Исследование границы раздела никелевый электрод/электролит электрохимическим, фотоэлектрохимическим и эллипсометрическим методами. - В кн: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. 5. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, Тартусский ГУ, 1978, с. 206 - 208.
179. Cornish W.D., Young L. Ellipsometric investigations of the electro-optic and electrostrictive effects in anodic Ta_2O_5 films. - *Proc. Roy. Soc. London*, 1973, vol. A335, No. 1600, pp. 39 - 50.
180. Dell'Oca C.J., Young L. Ellipsometric studies of anodic oxide films formed on tantalum in Dilute phosphore acid. - *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, No. 12, pp. 1545-1548.
181. Lederich R.J. Ellipsometric data analysis of the oxidation of thin molybdenum films. - *J. Opt. Soc. Amer.*, 1972, vol. 62, No. 12, pp. 1524 - 1525.
182. De Smet D.J. An ellipsometric investigation of the anodic oxide of molybdenum. - *Electrochim. Acta*, 1976, vol. 21, No. 12, pp. 1137 - 1142.
183. Ord J.A., Clayton J., Brudzewski K. The effect of electrostriction on the anodic oxidation of tungsten. - *J. Elec -*

- trochem.Soc., 1978, vol. 125, No. 6, pp. 908 - 914.
184. Лызлов Н.Ю., Пшеницын В.И., Агуф И.А. Эллипсометрическое исследование анодной пассивации свинца в сернокислотном растворе. - Электрохимия, 1977, т. 13, вып. 9, с. 1402-1405.
185. Лызлов Н.Ю., Агуф И.А. Эллипсометрическое изучение адсорбции органических веществ на свинцово-сульфатном электроде. - В кн: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. 5. Материалы Всесоюзного симпозиума. Тарту, Тартусский ГУ, 1978, с. 141 - 144.
186. Изидинов С.О., Винников Ю.Я. Эллипсометрическое исследование пассивации и кинетика полной фотоактивации пассивного кремния n -типа в конц. щелочи. - Электрохимия, 1975, т. 11, вып. 3, с. 414 - 419.
187. Конвей Б.Е. Специальные методы изучения электродных процессов и электрохимической адсорбции. Эллипсометрия. - В кн: Методы измерения в электрохимии. т. 1. М., "Мир", 1977, с. 400 - 446.
188. Clayton J.C., De Smet D.J. A study of the anodic oxide of vanadium under anodic and cathodic conditions. - J. Electrochem.Soc., 1976, vol. 123, No. 2, pp. 174 - 179.
189. Качибя Э.И., Ракчеев А.Д., Джапаридзе Л.Н., Пашин В.Н. Оптические свойства различных модификаций MnO_2 . - Изв. АН ГССР.Сер.хим., 1979, т. 5, вып. 2, с. 186 - 189.
190. Резвая Т.Л., Циркунов В.Э. Обработка результатов наблюдений. - Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1977, 120 с.
191. Бриедис В.М., Сприцис А.А., Слайдинь Г.Я. Цифровой кулометр для электрохимических измерений. - Изв. АН Латв.ССР. Сер.хим., 1978, № 5, с. 631 - 632.

192. Бриедис В.М., Сприцис А.А., Слайдинь Г.Я. Электронное реле времени для электрохимических измерений. - Изв. АН Латв. ССР.Сер.хим., 1979, № 4, с. 492 - 493.
193. Гершов Б.М., Пурин Б.А. Определение рН приэлектродного слоя металлизированным стеклянным электродом. - Изв. АН Латв.ССР.Сер.хим., 1970, с. 123 - 124.
194. Гершов Б.М., Пурин Б.А. Способ определения рН приэлектродного слоя стеклянным электродом в процессе электролиза. - Изв. АН Латв.ССР, Сер.хим., 1971, № 4, с. 494.
195. Гершов Б.М., Воссель И.К., Пурин Б.А. Компенсация диффузионного потенциала при измерении рН приэлектродного слоя в процессе электролиза. - Изв. АН Латв.ССР.Сер.хим., 1971, с. 619 - 620.
196. Слайдинь Г.Я., Сприцис А.А. Применение хроноамперометрии к исследованию кинетики анодного осаждения тонких слоев MnO_2 . - Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 6, с. 926 - 929.
197. Сприцис А. Исследования кинетики анодного осаждения двуокиси марганца. - В кн: 6 конф.м.научн.работников ИНХ АН Латв.ССР. Тез.докл., Рига, Зинатне, 1977, с. 43 - 45.
198. Сприцис А.А., Слайдинь Г.Я. Инверсионное вольтамперометрическое исследование двуокиси марганца. - В кн: 7. Всесоюзное совещание по полярографии. Тез.докл., Тбилиси, Наука, 1978, с. 195 -196.
199. Слайдинь Г.Я., Ацтиньш А.Я. Влияние состояния поверхности рт электрода на скорость электрохимического окисления ионов Mn^{2+} . - Изв .АН Латв.ССР.Сер.хим., 1980, № 4 , с. 497 - 498.
200. Галюс Э. Теоретические основы электрохимического анализа. - М., Мир, 1974, 552 с.

201. Morita M., Iwakura C., Tamura H. The anodic characteristics of massive manganese oxide electrode. - *Electrochim. Acta*, 1979, vol. 24, No. 4, pp. 357 - 362.
202. Reichman B., Bard A. The electrochromic process at WO_3 electrodes prepared by vacuum evaporation and anodic oxidation of W. - *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, No. 4, pp. 583 - 591.
203. Слайдинь Г.Я., Сприцис А.А. Механизм анодного осаждения тонких слоев MnO_2 . - В кн: Малоизвестные аноды и применение их в электрохимических процессах. Тез. докл. 4. Всесоюзного семинара. М., ЦИВХО им. Менделеева, 1979, с. 31 - 32.
204. Оше А.И. Применение хроноамперометрии к исследованию кинетики анодного окисления серебра. - *Электрохимия*, 1968, т. 4, вып. 10, с. 1214 - 1216.
205. Сприцис А.А. Эллипсометрические исследования электрохимического осаждения и восстановления двуокиси марганца. - В кн: Седьмая конф. мол. научн. раб. ИХХ АН Латв. ССР. Тез. докл. Рига, Зинатне, 1978, с. 34 - 37.
206. Слайдинь Г.Я., Сприцис А.А. Качественные данные эллипсометрических исследований электрохимического осаждения двуокиси марганца. - *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, 1979, № 2, с. 201 - 205.
207. Сприцис А.А., Восекалнс А.В. Эллипсометрическое изучение процесса электроосаждения диоксида марганца. - В кн: 2. Всес. конф. "Эллипсометрия - метод исследования физико-химических процессов на поверхности твердых тел". Тез. докл., Новосибирск, Институт физики полупроводников, 1981, с. 49.
208. Слайдинь Г.Я., Восекалнс А.В., Брунерс Р.У. Применение хроноамперометрического метода для определения пористости

- электролитически осажденных плёнок диоксида марганца. - Изв. АН Латв.ССР.Сер.хим., 1980, № 3, с. 291 - 296.
209. Lee J.A., Maskell W.C., Tye F.L. The electrochemical reduction of manganese dioxide in acidic solutions. Part I. Voltammetric peak 1. - J.Electroanal.Chem., 1977, vol. 79, No. 1, pp. 79 - 104.
210. Naegele K.D., Plieth W.J. Combined optical and kinetic investigations on electrochemically formed lead dioxide. Part 1. The spectrum of β PbO₂. - Electrochim.Acta, 1980, vol. 25, No. 3, pp. 241 - 246.
211. Vetter K.J., Jeager N.F. Potentialausbildung an der Mangan-dioxide - elektrode mit nichtstochiometrischem Oxide. - Electrochim.Acta, 1966, vol. 11, No. 4, pp. 401 - 419.
212. Pavlov D. Processes in solid state at anodic oxidation of a lead electrode in H₂SO₄ solution and their dependence on the oxide structure and properties. - Electrochim. Acta, 1978, vol. 23, No. 9, pp. 845 - 854.
213. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. - М., Наука, 1972, 344 с.
214. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Развитие метода вращающегося дискового электрода. - В кн: Итоги науки и техники. Электрохимия, т. II, М., ВИНТИ, 1976, с. 57 - 108.
215. Сприцис А.А., Слайдинь Г.Я., Соколов Л.А., Графов Б.М. Исследование природы окраски анодно образованных тонких слоев двуокиси марганца. - Изв. АН Латв.ССР.Сер.хим., 1978, № 2, с. 165 - 167.
216. Сприцис А.А., Слайдинь Г.Я., Соколов Л.А., Графов Б.М., Мартыненко Г.П. Электрохимические цветовые индикаторы электрических сигналов на основе двуокиси марганца. - В

- кн.: Микроэлектроника в приборах времени. Труды НИИ Часпрома. М., НИИ Часпром, 1978, с. 20 - 24.
217. Трейер В.В. Электрохимические приборы. - М., Советское радио, 1978, 88 с.
218. Теодорадзе Г.А., Лейбман Д.С., Соколов Ю.А. Электрохимические индикаторы напряжения. - Электрохимия, 1975, т. II, вып. 6, с. 974 - 977.
219. Chang I.F., Gilbert B.L., Sun T.I. Electrochromic systems for display applications. - J. Electrochem. Soc., 1975, vol. 122, No. 7, pp. 955 - 962.
220. Dautremont - Smith W.C., Green M., Kang K.S. Optical and electrical properties of thin films of WO_3 electrochemically coloured. - Electrochim. acta, 1977, vol. 22, pp. 751 - 759.
221. Шелепин И.В., Ушаков О.А., Карпова Н.И., Барачевский В.А. Электрохромизм органических соединений. - Электрохимия, 1977, т. 13, вып. I, с. 32 - 37.
222. Di Paola A., Di Quarto F., Sunseri C. Electrochromism in anodically formed tungsten oxide films. - J. Electrochem. Soc., 1978, vol. 125, No. 8, pp. 1344 - 1347.
223. Bruinink J., Kregting C.G. The voltammetric behaviour of some viologens at SnO_2 electrodes. - J. Electrochem. Soc., 1978, vol. 125, No. 9, pp. 1397 - 1401.
224. А.С. 509838 (СССР). Электрохимический способ визуальной индикации электрических сигналов. А.А.Сприцис, Г.Я.Слайдинь, А.Я.Ацтиньш, Л.А.Соколов, Б.М.Графов. - Оpubл. в Б.И., 1976, № 13.
225. Сприцис А.А., Слайдинь Г.Я., Соколов Л.А., Мартыненко Г.П.,

Графов Б.М. Анализ электрохимических индикаторов визуальной индикации электрических сигналов. -Электрохимия, 1977, т.13, вып. 12, с.1896. Деп. в ВИНТИ 22 июня 1977 г., № 2444-77 Деп., 10 с.