

77. *Borisenkova S.A.* // *Petroleum Chem.* -1991. -31. -P. 379—398.
78. *A.c. 1 761 235 СССР* // *Открытие. Изобрет.* -1992. -№ 34.
79. *Назаров В.Г., Третьякова Г.Д., Другова Н.Я.* // *Кокс. химия.* -1997. -3. -С. 22—25.
80. *Raja R., Ratnasamy P.* // *J. Catal.* -1997. -170, № 2. -P. 244—253.

81. *Lu X.-B., Wang H., He R.* // *J. Molecular Catalysis A: Chemical.* -2002. -186. -P. 33—42.
82. *Kobayashi N., Janda P., Lever A.B.P.* // *Inorg. Chem.* -1992. -31. -P. 5172—5177.
83. *Прокопчук А.Л., Пирский Ю.К., Черный В.Я., Кублановский В.С.* // *Укр. хим. журн.* -2004. -70, № 9. -С. 47—50.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 12.04.2005

УДК 544.52

Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, В.Н. Зайченко, С.В. Волков *

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НАНОСТРУКТУРА ПЛЕНОК АМОРФНОГО WO_3

Показано, что в составе катодно осажденных электрохромных пленок аморфного оксида вольфрама доминируют нанокластеры, восстановление которых сопровождается появлением полос поглощения, характерных для поливольфраматов со структурой Кеггина и их ассоциатов. Максимумы этих полос приходятся на видимую область спектра, что способствует повышению эффективности обратимого окрашивания таких пленок и позволяет увеличить чувствительность изготовленных на их основе оптических сенсоров водорода.

Пленки аморфного оксида вольфрама ($a-WO_3$) находят применение в электрохромных приборах [1—3]. Процесс их окрашивания (и обесцвечивания) в ближней инфракрасной и видимой областях оптического спектра осуществляется посредством двойной ион-электронной инъекции и экстракции [1, 4]. Окрашивание $a-WO_3$ -электрода по мере протекания катодного тока вызвано захватом инжектированных в пленку электронов на свободные d -орбитали $W(VI)$ -центров с восстановлением их до $W(V)$ -центров, которые и являются центрами окраски $a-WO_3$. Заряд этих электронов в объеме пленки скомпенсирован подвижными однозарядными катионами, такими, как H^+ , Li^+ или Na^+ , которые входят в пленку из электролита и располагаются вблизи атомов кислорода, образующих мостиковые и концевые связи типа $W-O-W$ и $W=O$ [5, 6]. Аналогичный механизм окрашивания $a-WO_3$ реализуется в оптических сенсорах водорода за счет инъекции в пленку оксида электронов и протонов из контактирующего с нею каталитически активного слоя платины или палладия, на поверхности которого происходит окисление молекулярного водорода по реакции: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ [7, 8].

Простым и экономичным методом получения пленок $a-WO_3$ на прозрачных токопроводящих подложках, с хорошей воспроизводимостью их электрохромных характеристик, является катодное электроосаждение из водного электролита, содержащего растворимые полиоксометаллаты и пероксометаллаты [9—14]. Получаемые осадки обычно рентгеноаморфны [9, 11, 14]; механизм катодного осаждения $a-WO_3$ рассмотрен в работе [9]. При использовании гальваностатического режима соблюдается линейная зависимость толщины пленки от времени осаждения, но гладкая однородная поверхность сохраняется у нее лишь до толщины не более одного микрона [9, 14]. Из-за высокой пористости и содержания молекул воды удельная плотность осадка на катоде на половину меньше плотности кристаллического WO_3 . Поэтому в обесцвеченном состоянии эти пленки характеризуются очень низким значением оптического показателя преломления $n = 1.6 \div 1.7$ (при $n = 2.5$ для кристаллического WO_3) [14—16].

По мере заполнения инжектированными электронами свободных d -орбиталей $W(VI)$ -центров в катодно осажденных пленках происходит катодное смещение потенциала $a-WO_3$ -электро-

* Ю.С. Краснов — канд. физ.-мат. наук (1972), Г.Я. Колбасов — докт. хим. наук (1991), В.Н. Зайченко — канд. хим. наук (1984).

да, а увеличение при этом энергии Ферми сопровождается обратимым смещением края фундаментального поглощения оксида к большим энергиям квантов (от 3.10 до 3.52 эВ [13, 14]). Окрашивание пленок начинается с появления в их оптическом спектре интенсивной полосы поглощения с максимумом при $h\nu \leq 1$ эВ, после чего инжектированные электроны начинают заполнять также более высокоэнергетичные d -орбитали W(VI)-центров, имеющих двойные связи, типа W=O. Это приводит к появлению дополнительных полос поглощения, максимумы которых приходятся на видимую область спектра при $h\nu \approx 1.6$ и 2 эВ [15, 16]. В данной работе приведены результаты исследований изменений спектрального распределения оптического поглощения катодно осажденных пленок, которые наблюдаются на различных стадиях окрашивания. Полученные данные свидетельствуют о том, что электроосажденные пленки α -WO₃ имеют нанокластерную структуру.

Пленки α -WO₃ были получены катодным электроосаждением из водного электролита на основе Na₂WO₄ (0.2 моль·л⁻¹) с добавлением 30 %-й перекиси водорода (0.13 моль·л⁻¹) и H₂SO₄ (до pH 1). Осаждение проводили в прозрачной электрохимической ячейке с платиновым противозлектродом при постоянной плотности тока на катоде ~ 1 мА/см² и температуре 23—25 °С. Пленки α -WO₃ осаждали на прозрачную токопроводящую пленку SnO₂ толщиной 230 нм на стеклянной подложке, а также на полированную поверхность листового вольфрама. Конструкция электрохимической ячейки позволяла проводить интерферометрический контроль за ходом осаждения, регистрируя интерферограммы одновременно для двух лучей гелий-неонового лазера с различными углами падения на поверхность электрода. Компьютерный анализ этих интерферограмм по методике, описанной в работе [14], обеспечивал возможность отдельного определения текущих значений толщины и оптического показателя преломления растущего слоя α -WO₃.

Определение оптических и электрохимических характеристик электродов проводили в прозрачной электрохимической ячейке, заполненной 1 н. H₂SO₄, с платиновым противозлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения (ХСЭ), относительно которого даны все приведенные значения потенциала (E). Измерения оптических характеристик проводили также на лабораторных образцах оптических сенсоров водорода с различным его содержанием в составе водород-воз-

душной смеси. В этих сенсорах слой катализатора на внешней поверхности пленки α -WO₃ был нанесен электроосаждением Pt из электролита на основе платинохлористоводородной кислоты. При таком осаждении на поверхности оксида образуется пористый осадок каталитически активной платины с сильно развитой поверхностью и большим током обмена реакции окисления-восстановления водорода, что способствовало быстрому установлению потенциала при изменении концентрации водорода в газовой фазе.

Спектры электропоглощения катодно осажденных пленок α -WO₃ снимали на установке, аналогичной установкам для измерений спектров электроотражения полупроводников [17]. Чтобы повысить быстродействие окрашивания и обесцвечивания электрохромного слоя за счет снижения последовательного сопротивления в цепи протекания тока, такие измерения проводили на электродах с пленкой α -WO₃, осажденной на вольфраме. При этом на электроде задавался потенциал с наложением на его постоянную составляющую (E_s) переменного сигнала амплитудой 0.1 В на частоте 20 Гц. Переменную составляющую сигнала от фотоумножителя, пропорциональную изменению интенсивности монохроматического света, отраженного α -WO₃-электродом, регистрировали с использованием фазового детектора. Величину постоянной составляющей этого сигнала поддерживали на одном уровне с помощью следящей электронной схемы, управляющей напряжением питания фотоумножителя. Изменение интенсивности отраженного монохроматического света из-за обратимого окрашивания слоя α -WO₃ было при этом на 2–3 порядка больше, чем вызванное изменением коэффициента отражения на границах раздела WO₃/электролит и WO₃/W. Поэтому экспериментальные зависимости величины переменной составляющей сигнала фотоумножителя от λ можно рассматривать как спектры электропоглощения α -WO₃.

На рис.1 показаны экспериментальные зависимости плотности тока $i(E)$ и изменения нормированного коэффициента оптического пропускания $T(E)$ при различных значениях λ от величины потенциала катодно осажденной пленки α -WO₃. Эти зависимости, полученные в цикле окрашивание–обесцвечивание изменением величины задающего потенциала (E) между 0.5 и –0.5 В, демонстрируют обратимость процесса окрашивания пленки в ближней инфракрасной и видимой областях спектра, причем в области собственного поглощения α -WO₃ (на длине волны $\lambda = 330$ нм)

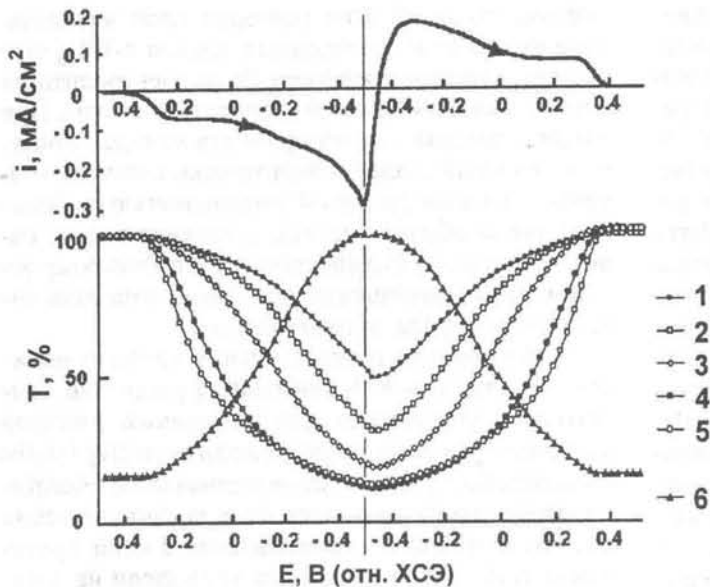


Рис. 1. Зависимость $i(E)$ и оптического пропускания $T(E)$ на длине волны 500 (1); 600 (2); 800 (3); 1000 (4); 1200 (5) и 330 нм (6) для пленки $\alpha\text{-WO}_3$ толщиной 0.28 мкм в цикле окрашивания–обесцвечивания по мере смещения задающего потенциала (E) между 0.5 и -0.5 В со скоростью развертки 10 мВ/с.

ее окрашивание сопровождается постепенным увеличением T на величину, сопоставимую с изменением T в области ~ 1 мкм (рис. 1). Уменьшение поглощения пленки в этой области спектра при окрашивании вызвано обратным смещением края собственного поглощения $\alpha\text{-WO}_3$ к большим энергиям [14, 15].

Из приведенных зависимостей $i(E)$ и $T(E)$ (рис. 1) определялась зависимость от потенциала величин инжектированного в пленку электронного заряда $Q(E)$, оптической плотности пленки $D(E) = \log(1/T)$, а также эффективности процесса ее окрашивания и обесцвечивания как отношения dD/dQ . Зависимости dD/dQ от E , полученные для ряда фиксированных значений λ в области спектра между 500 и 1200 нм, приведены на рис. 2. Они показывают, какой вклад в оптическое поглощение пленки при этих значениях λ вносят $W(V)$ -центры, образованные из $W(VI)$ -центров при различных значениях потенциала. Наибольший вклад в окрашивание (величина dD/dQ достигает ~ 270 см²/Кл) вносят $W(V)$ -центры с максимумом поглощения в области 1100–1200 нм. Дальнейшее окрашивание пленки по мере ка-

точного смещения задающего потенциала сопровождается постепенным перераспределением эффективности ее окрашивания в пользу более коротких длин волн (рис. 2) благодаря образованию $W(V)$ -центров с максимумом поглощения в видимой области оптического спектра.

Изменение направления развертки потенциала приводит к обесцвечиванию пленки за счет изменения зарядового состояния $W(V)$ -центров до $W(VI)$ и по мере смещения потенциала от -0.5 В к его начальному значению 0.5 В эффективность обесцвечивания пленки dD/dQ увеличивается. При этом для каждого значения λ соблюдается близость тех значений E , которым соответствуют максимумы эффективности окрашивания и обесцвечивания (рис. 2). Отсюда следует, что потенциалы, при которых вольфрамовые центры изменяют зарядовое состояние, близки.

Поскольку катодно осажденный $\alpha\text{-WO}_3$ имеет нанокластерную структуру [10], сдвиг поглощения $W(V)$ -центров в область более коротких длин волн может быть связан с уменьшением размера кластеров, в которых происходит захват инжектированных электронов [18, 19]. Если принять во внимание, что, как и в работе [19], максимум поглощения при $h\nu \approx 1.1$ эВ соответствует $W(V)$ -центрам окраски в кластерах размером ~ 7 нм, то поглощение в более коротковолновой области можно отнести за счет образования таких центров в кластерах меньшего размера. Из-за увеличения при этом в кластере

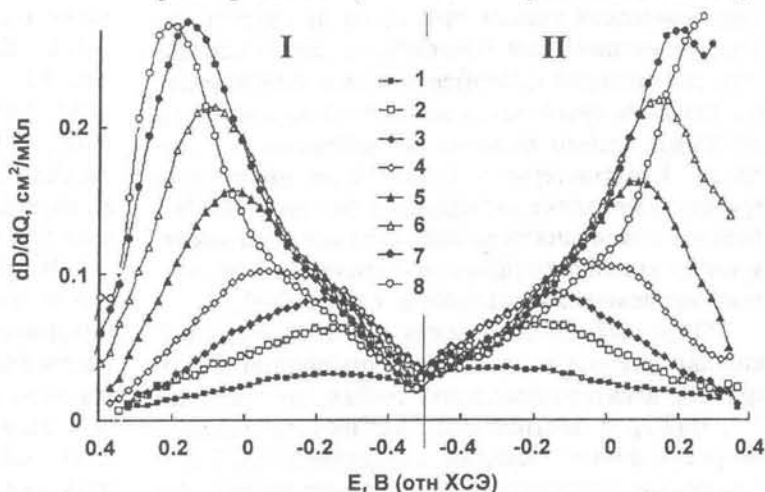


Рис. 2. Изменение эффективности dD/dQ от потенциала (E) между 0.5 и -0.5 В в цикле окрашивания (I) и обесцвечивания (II) пленки $\alpha\text{-WO}_3$ на длине волны 500 (1); 600 (2); 700 (3); 800 (4); 900 (5); 1000 (6); 1100 (7) и 1200 нм (8).

соотношения между количеством концевых и мостиковых связей ($W=O/W-O-W$) [18] следует ожидать, что в кластерах самого малого размера все ионы вольфрама имеют связи типа $W=O$ с концевыми атомами кислорода. Характерное для катодно осажденного $a-WO_3$ последовательное появление двух новых полос поглощения с максимумами при 1.6 и 2 эВ [15, 16] наблюдается и при восстановлении поливольфраматов со структурой Кеггина [20—22], что позволяет предположить их присутствие в таких пленках, например, в виде анионов $[(H_2)W_{12}O_{40}]^{6-}$. Это согласуется с выводом, сделанным нами в работе [14], о том, что появление полосы с максимумом при $h\omega \approx 2$ эВ соответствует восстановлению $W(VI)$ -центров с двойными связями типа $W=O$, поскольку все 12 атомов вольфрама в поливольфраматах кеггиновской структуры имеют по одной такой связи с концевым атомом кислорода. Более детальное соответствие спектрам водных растворов таких поливольфраматов при их восстановлении на катоде имеют спектры электропоглощения катодно осажденного $a-WO_3$.

На рис. 3 приведены спектры электропоглощения пленки $a-WO_3$ толщиной 0.26 мкм при значениях постоянной составляющей задающего потенциала E_s 0.3 и 0 В. В этих спектрах можно выделить полосы с явными максимумами в области 1.2—1.3, 1.6 и 2 эВ, а также обнаружить дублетную структуру полосы в области 1.2—1.3 эВ и дополнительную полосу с максимумом при 2.4 эВ. Изменение E_s от 0.3 до 0 В сопровождается ростом интенсивности электропоглощения за счет увеличения количества электронов и протонов, периодически входящих в пленку и выходящих из нее. Но этот рост на различных участках спектра (рис. 3) неодинаков и приходится в

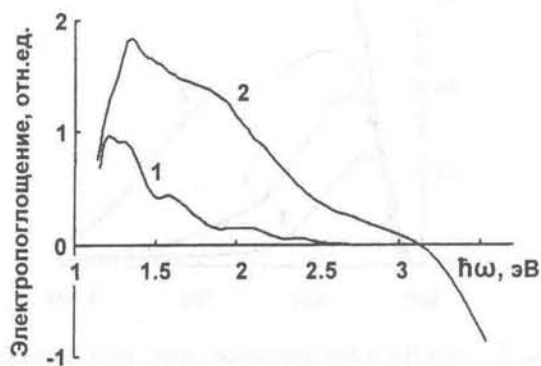


Рис. 3. Спектры электропоглощения пленки $a-WO_3$ толщиной 0.26 мкм при значениях постоянной составляющей потенциала $E_s=0.3$ (1) и 0 В (2).

основном на область $h\omega \geq 1.5$ эВ. При $h\omega \geq 3.1$ эВ спектр электропоглощения на рис. 3 меняет свой знак и становится фактически спектром электропросветления, что вызвано периодическим, с частотой 20 Гц, обратимым уменьшением поглощения пленки в этой области спектра из-за коротковолнового смещения края собственного поглощения $a-WO_3$.

С уменьшением толщины слоя $a-WO_3$ структура спектров электропоглощения проявляется более четко. На рис. 4 приведены спектры электропоглощения, полученные для тонкого (толщиной ~ 0.08 мкм) катодно осажденного слоя оксида при значениях E_s 0.3, 0 и -0.3 В. Спектральное положение максимумов в этих спектрах — при $h\omega$ 1.2—1.3, 1.6, 2 и 2.4 эВ — практически не зависит от потенциала $a-WO_3$ -электрода. Катодное смещение E_s приводит к такому же перераспределению интенсивности поглощения полос, как и в случае толстой пленки (рис. 3). В спектрах, представленных на рис. 4, это показано путем приведения к одному уровню величины электропоглощения в максимуме при $h\omega=1.2$ —1.3 эВ. Тонкими линиями на рис. 4 выделены отдельные гауссовы полосы поглощения.

Аналогичные спектры поглощения характерны для восстановленных форм изо- и гетерополианионов вольфрама, имеющих структуру Кеггина в виде комплекса из четырех одинаковых W_3O_{10} -групп [20—22]. Практически те же полосы, что показаны на рис. 4, зафиксированы, например, в спектрах оптического поглощения восстановленных форм анионов $PW_{12}O_{40}^{3-}$ и $SiW_{12}O_{40}^{4-}$. Таким полианионам свойственно обратимое поведение на электроде и близость величин $E_{1/2}$ для катодных волн восстановления и анодных волн окисления восстановленных форм [23], а их соли, например $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ [24], обладают электрохромизмом. При одноэлектронном восстановлении в спектре поглощения появляется интенсивная полоса с максимумом в области 1.6—1.7 эВ и две менее интенсивные полосы с максимумами 1.0—1.1 и 2.4—2.5 эВ [20—22]. С введением второго электрона вместо полосы с максимумом 1.6—1.7 эВ в спектре поглощения появляется более интенсивная полоса с максимумом при 1.9—2.0 эВ, тогда как положение максимума более длинноволновой и менее интенсивной полосы проявляется в области 1.2—1.3 эВ. Как и в спектрах окрашенного $a-WO_3$, эти полосы соответствуют спектру переноса заряда типа $W(V) \rightarrow W(VI)$ [20, 22, 23, 25]. В составе кристаллизованных солей между отдельными такими анионами сферичес-

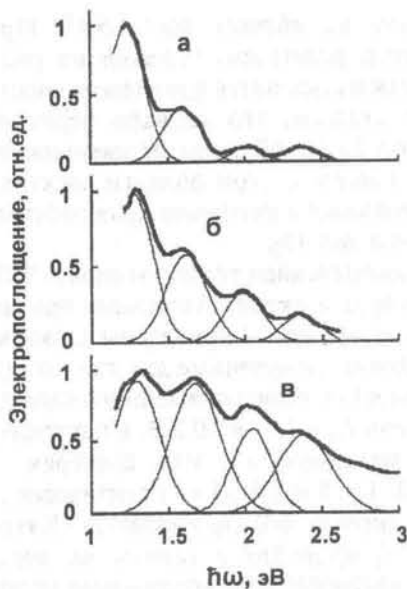


Рис. 4. Спектры электропоглощения тонкой (~0.08 мкм) пленки а-WO₃ при $E_3=0.3$ (а), 0 (б) и -0.3 В (в). Тонкими линиями показаны гауссовы полосы поглощения.

кой формы обычно имеются пустоты с большим количеством свободных молекул воды [20, 25].

Идентичность полос поглощения на рис. 4 полосам поглощения восстановленных полианионов со структурой Кеггина в растворах по положению отдельных максимумов в спектре и характеру изменений их интенсивности с потенциалом позволяет предположить наличие этих полианионов в исследованных нами пленках а-WO₃. Наряду с кластерами таких анионов размером ~1 нм [20] в катодно осажденном а-WO₃ имеются также кластеры большего размера. Окрашивание пленок, сопровождаемое появлением поглощения с максимумом в области 1100—1200 нм, начинается с одноэлектронного восстановления отдельных W(VI)-центров в составе больших нанокластеров. По мере катодного смещения задающего потенциала размер кластеров, в которых происходит восстановление атомов вольфрама, постепенно уменьшается, а максимум поглощения образующихся W(V)-центров смещается в область более коротких длин волн. Одноэлектронное восстановление наименьших кластеров в виде полианионов со структурой Кеггина сопровождается появлением в оптическом спектре полосы поглощения с максимумом ~1.6 эВ, а их восстановление вторым электроном приводит к появлению полосы с максимумом ~2 эВ и изменению положения длинноволнового максимума от 1.0—1.1 до ~1.35 эВ. Такие полианионы доминируют в наноструктуре

катодно осажденного а-WO₃, так как основная часть электронов, инжектированных в пленку, расходуется в ней на образование центров окраски с максимумом поглощения при $h\omega \approx 2$ эВ [14—16].

В оптических сенсорах водорода, помещенных в водород-воздушную среду, стационарный потенциал пленки а-WO₃ соответствует компромиссному потенциалу платины [26]:

$$E = E^* + [RT/(1 - \alpha_0)F] \cdot \ln[O_2] - [RT/(1 - \alpha_0)F] \cdot \ln[H_2],$$

где α_0 — коэффициент переноса. При комнатной температуре и относительно небольших, не более нескольких процентов по объему, концентрациях водорода в воздухе, это уравнение выражается линейной зависимостью E от $\lg[H_2]$ с наклоном $0.059/(1 - \alpha_0)$, где, как и для ионизации кислорода на платине в растворах H₂SO₄, $\alpha_0 \approx 0.5$. Этому значению стационарного потенциала, который устанавливается и в слое а-WO₃, соответствует определенная степень окрашивания этого слоя. На рис. 5 приведена зависимость оптического пропускания сенсора со слоем WO₃ толщиной 2.4 мкм в интервале длин волн 400—1000 нм от объемного содержания водорода в смеси с воздухом. Такой сенсор позволяет визуально оценить объемное содержание водорода в воздухе, начиная примерно с одного процента, причем для более точных приборных измерений в области изменения [H₂] до ~1 % можно рекомендовать использование света в ближней ИК-области, где изменение светопропускания больше. При увеличении содержания водорода в смеси с воздухом выше 3 % поглощение ИК-света слоем катодно осажденного WO₃

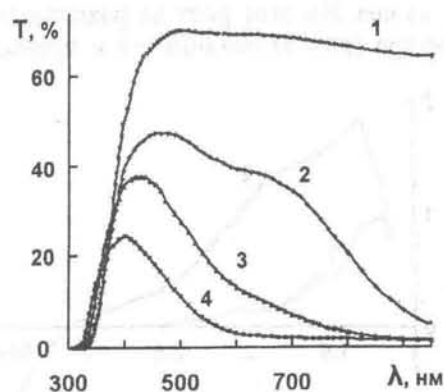


Рис. 5. Спектральное распределение нормированного коэффициента пропускания оптического сенсора (со слоем а-WO₃ толщиной 2.4 мкм) после его окрашивания в зависимости от объемного содержания водорода в водород-воздушной смеси: 1 — 0; 2 — 1.2; 3 — 3; 4 — 30 %.

обнаруживает тенденцию к насыщению, но за счет восстановления атомов вольфрама в нанокластерах, имеющих структуру Кеггина, поглощение в видимой области оптического спектра продолжает расти (рис. 5).

Таким образом, результаты исследования спектров электропоглощения катодно осажденных пленок аморфного WO_3 укладываются в концепцию их нанокластерной структуры с преобладанием в ней поливольфрамов, имеющих структуру Кеггина. Уменьшение размера нанокластера сопровождается коротковолновым смещением максимума поглощения его $W(V)$ -центров по механизму оптического возбуждения переноса заряда типа $W(V) \rightarrow W(VI)$. При окрашивании катодно осажденных пленок в их оптическом спектре наряду с поглощением в ближней инфракрасной области появляются также полосы поглощения от восстановленных поливольфрамов со структурой Кеггина. Положение основных максимумов этих полос приходится на видимую область спектра, что способствует росту эффективности окрашивания пленок $a-WO_3$ и позволяет повысить чувствительность оптических газовых сенсоров, применяемых для контроля содержания водорода.

РЕЗЮМЕ. Показано, що в складі катодно осаджених електрохромних плівок аморфного оксиду вольфраму домінують нанокластери, відновлення яких супроводжується появою смуг поглинання, характерних для полівольфраматів зі структурою Кеггіна та їх асоціатів. Максимуми цих смуг приходяться на видиму область спектра, що сприяє підвищенню ефективності оборотного забарвлення таких плівок і дозволяє збільшити чутливість виготовлених на їхній основі оптичних сенсорів водню.

SUMMARY. It is shown, that in composition of cathodically deposited electrochromic films of amorphous tungsten oxide is dominated nanoclusters which reduction is accompanied by occurrence of absorption bands characteristic for polytungstates with Keggin structure and their associates. Maximums of these absorption bands fall to visible range of a spectrum that promotes to increase of efficiency of reversible colouring of such films and allows to increase of sensitivity of the hydrogen optical sensors manufactured on their basis.

1. *Grangvist C.G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Monk P.M.S.K.* // Handbook of Advanced Electronic

and Photonic Materials. -San Diego: Academ. Press, 2001. -Vol. 7. -P. 105—159.

3. *Aegerter M.A.* Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices in Structure and Bonding. -Berlin: Springer, 1996. -Vol. 85. -P. 149—194.
4. *Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С.* Электрохромные дисплеи на основе $a-WO_3$: Дисплей / Под ред. Ж. Панкова. -М.: Мир, 1982. -С. 228—266.
5. *Lee S.-H., Cheong H.M., Tracy S.Edvin et al.* // Electrochim. Acta. -2001. -46, № 22. -P. 3415—3419.
6. *Guéry C., Choquet C., Dujancourt F. et al.* // J. Solid State Electrochem. -1997. -1. -P. 199—207.
7. *Lee S.-H., Cheong H.M., Liu P. et al.* // Electrochim. Acta. -2001. -46, № 13—14. -P. 1995—1999.
8. *Georg A., Graf W., Wittner V.* // Ibid. -2001. -46, № 13—14. -P. 2001—2005.
9. *Meulenkamp E.A.* // J. Electrochem. Soc. -1997. -144, № 5. -P. 1664—1671.
10. *Shiyonovskaya I., Hepel M., Tewksbury E.* // J. New Mat. Electrochem. Systems. -2000. -№ 3. -P. 241—247.
11. *Stevenson K.J., Hupp J.T.* // Electrochem. Solid-State Lett. -1999. -2, № 10. -P. 497—500.
12. *Pauporte T., Bernard M.C., Soldo-Olivier Y., Faure R.* // J. Electrochem. Soc. -2004. -151, № 1. -P. H21—H26.
13. *Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.* // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 103—108.
14. *Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* // Electrochim. Acta. -2004. -49, № 15. -P. 2425—2433.
15. *Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.* // Журн. прикл. химии. -2002. -75, № 2. -С. 231—236.
16. *Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 5. -С. 38—43.
17. *Кардона М.* Модуляционная спектроскопия. -М.: Мир, 1972.
18. *Kubo T., Nishikitani Y.* // J. Electrochem. Soc. -1998. -145, № 5. -P. 1729—1734.
19. *Niklasson G.A., Klasson J., Olsson E.* // Electrochim. Acta. -2001. -46, № 13—14. -P. 1967—1971.
20. *Пон М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск : Наука, 1990.
21. *Stonehart P., Koren J.G., Brinen J.S.* // Anal. Chim. Acta. -1968. -40. -P. 65—67.
22. *Varga G.M., Papaconstantinou E., Pope M.T.* // Inorg. Chem. -1970. -9, № 3. -P. 662—667.
23. *Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Казанский Л.П., Прохорова Г.В.* // Журн. аналит. химии. -1980. -35, № 10. -С. 2000—2025.
24. *T. Yamase* // Chem. Rev. -1998. -98, № 1. -P. 307—326.
25. *Baker L.C.W., Glick D.C.* // Ibid. -1998. -98, № 1. -P. 3—50.
26. *Укие Е.А., Леонова Л.С.* // Электрохимия. -1992. -28, № 10. -С. 1427—1437.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 03.06.2005