

На правах рукописи

Арсатов

Арсатов Андрей Владимирович

**Электродные материалы на основе платинированных оловосодержащих
гидратированных оксидов для водородных сенсоров и топливных
элементов**

Специальность: 02.00.04 – физическая химия



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте проблем химической физики РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Добровольский Юрий Анатольевич.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Баранов Александр Михайлович.

доктор химических наук Яшина Лада Валерьевна.

Ведущая организация:

Учреждение Российской Академии Наук Институт физики твердого тела РАН.

Защита состоится « 3 » 2 декабря 2009 года в 10⁰⁰ час. в КОНе на заседании диссертационного совета Д 002.082.01 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, д.1/2 актовй зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН г. Черноголовка, просп. Академика Семенова, д.1

Автореферат разослан « 2 » ноября 2009 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.082.01
кандидат физико-математических наук



/Безручко Г.С./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

Получение новых материалов, содержащих нанокристаллическую платину, и изучение каталитических процессов, протекающих на их поверхности, в последнее время все больше привлекает внимание исследователей. В первую очередь, это связано с перспективой практического использования таких материалов в качестве катализаторов в различных электрохимических устройствах – электролизерах, топливных элементах (ТЭ), сенсорах и т.д. С другой стороны, изучение влияния состава носителя на каталитические свойства металлических частиц представляет собой актуальную фундаментальную задачу.

Наночастицы платины в отсутствие носителя, как правило, достаточно быстро агломерируют, их каталитические свойства при этом сильно ухудшаются. Обычно в качестве носителя для платиновых нанокластеров используют различные формы углерода с развитой удельной поверхностью (сажи, волокна, трубки). Однако в окислительных средах такие носители способны окисляться даже при невысоких температурах. Поэтому, замена углеродных носителей на оксидные может привести к значительной стабилизации всей системы в целом. Кроме того, известно, что многие оксидные системы промотируют действие металлического катализатора и придают устойчивость к действию загрязнителей.

При использовании платиновых катализаторов в электрохимических твердотельных системах, кроме высокой электронной проводимости для включения границ 'платина-носитель-газ' в сферу протекания реакции желательно наличие у носителей собственной протонной проводимости. Таким свойством обладают многие гидратированные оксиды. Поэтому, в качестве объектов исследования в работе были выбраны гидратированные оксиды олова и индия, а также смешанные гидратированные оксиды на их основе.

Цели работы:

- 1) Получение новых электрокаталитически активных материалов на основе нанокристаллической платины и гидратированных оксидов олова, изучение их физико-химических свойств и выяснение влияния состава и свойств на электрокаталитическую активность в реакциях с участием водорода и кислорода.
- 2) Изучение поведения полученных материалов в условиях работы топливного элемента и газовых сенсоров, создание прототипов и изучение характеристик устройств, сконструированных с использованием данных материалов.

Научная новизна:

- 1) Синтезирован новый тип катализаторов для электрохимических газовых сенсоров и низкотемпературных ТЭ, представляющий собой наноразмерные кластеры платины, нанесенные на высокоразвитые поверхности гидроксидов олова, индия и смешанных гидроксидов олова-индия. Исследованы микроструктура и физико-химические свойства этих материалов.
- 2) В присутствии водорода в изученных катализаторах впервые обнаружен спилловер-эффект, проявляющийся в симбатном изменении протонной и электронной составляющих проводимости.
- 3) Обнаружено значительное повышение селективности катализаторов на основе смешанных гидроксидов олова-индия к водороду в средах, содержащих монооксид углерода.

Практическая значимость работы:

- 1) Оптимизированы условия синтеза и состав электрокатализаторов на основе платинированных гидроксидов в системе $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.
- 2) Предложен новый принцип устройства твердотельных электрохимических сенсоров водорода, в которых один из электродов совмещен с твердым электролитом.
- 3) Показана возможность применения платинированных гидроксидов олова-индия в низкотемпературных сенсорах водорода резистивного типа.
- 4) Создан прототип водородно-воздушного топливного элемента с композитным катализатором $\text{SnO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} + 20\%\text{C}$ на катоде и аноде. Максимальные мощности, достигнутые с использованием композитного катализатора, составили 65 мВт/см^2 и 900 мВт/см^2 для катодной и анодной реакций соответственно (при $T=25^\circ\text{C}$ и загрузке платины $0,5 \text{ мг/см}^2$).

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались на Российских и международных конференциях: 8-th International Symposium on System with Fast Ionic Transport, Vilnius, Lithuania, 23-27 Мая 2007; Четвертой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, 26-28 ноября 2007, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; 9-м Международном Советании «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела», Черногловка, 24-27 июня 2008.

Публикации:

Материалы диссертационной работы опубликованы в 12 публикациях, в том числе в 4 статьях и 8 тезисах докладов российских и зарубежных конференций.

Личный вклад автора:

Синтез и исследования платинированных гидроксидов, обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных, а также подготовка публикаций проведены Арсатовым А.В. лично. Интерпретация импедансных измерений проведена совместно с к.х.н. Леонова Л.С. и к.ф.-м.н. Укше А.Е. Квантово-химические расчеты проведены к.х.н. Зюбиной Т.С.

Объем и структура работы:

Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста, включая 98 рисунков, 4 таблицы и список литературы в 172 наименованиях. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность работы. Приводятся фундаментальные и прикладные проблемы, на решение которых направлена работа.

В первой главе приведены и проанализированы литературные данные, касающиеся методов синтеза, электрофизических свойств и строения гидратированных и негидратированных оксидов олова-индия. Рассмотрены основные типы водородных сенсоров и применение нанокристаллических оксидов олова и индия для целей детектирования газов. Обсуждены вопросы использования неуглеродных носителей для катодных и анодных катализаторов в низкотемпературных топливных элементах на основе протонообменных мембран. Проанализированы основные преимущества и недостатки носителей на основе оксидов и карбидов металлов, а также электропроводящих полимеров по сравнению с традиционными углеродными материалами, и сделан вывод об эффективности использования оксидных носителей.

Во второй главе изложены методики синтеза исходных образцов гидроксидов и нанесения платины. Описаны использованные в работе экспериментальные методы.

Синтез смешанных гидроксидов $\text{SnO}_2 \cdot x\text{In}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ осуществлялся путем соосаждения из водных растворов солей Sn^{+4} и In^{3+} водным раствором аммиака. Нанесение платины

проводилось восстановлением раствора H_2PtCl_6 тетрагидроборидом натрия в кислой среде, в присутствии гидроксидов. Ряд образцов подвергался отжигу на воздухе в течение четырех часов при температурах от 100 до 600°C.

Состав образцов подтверждался с помощью рентгеновского микроанализатора JEOL JSM840A в комплексе с микроаналитической компьютерной системой. Определение платины проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Термический анализ проводился на синхронном термическом анализаторе STA 409C Luxx фирмы NETZSCH, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QSM 403C Aeolos (погрешность измерения массы составляла 1%).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия проводилась на спектрометрах Kratos Ultra на монохроматическом источнике (Al K_{α}).

ИК-спектроскопия поглощения проводилась на спектрофотометре UR – 20, рабочий диапазон 400 – 4000 см^{-1} , спектральная ширина щели 6 – 10 см^{-1} .

Регистрация спектров импеданса осуществлялась на импедансметрах Z-350m и Z-3000 производства «Элинс» в интервале частот 0.014 Гц \pm 0.5 МГц. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 20 - 50 мВ. Погрешности как переменноточковых, так и постоянноточковых измерений обуславливались погрешностью определения геометрических размеров измеряемых образцов и составляли 5%.

Постоянноточковые измерения, циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и измерения в импульсном режиме осуществлялись на потенциостате PS-8 производства «Элинс». Установка для проведения импедансных измерений, а также для исследования проводимости в потенциостатическом режиме и регистрации ЦВА позволяла проводить термостатированные электрофизические измерения порошкообразных материалов в различных газовых средах и в вакууме.

Для измерения каталитической активности платинированных гидроксидов олова и олова-индия, была использована жидкостная полуячейка производства «Элинс» с рабочей площадью 0,25 см^2 .

Для тестирования образцов в составе водородо-воздушного топливного элемента, на углеродную бумагу Togaу-060 наносили образец исследуемого катализатора и высушивали при температуре 80°C. Загрузка платины составляла 0,5 $\text{мг}/\text{см}^2$. Сборка мембранно-электродного блока производилась методом горячего прессования с использованием протон-проводящей мембраны Nafion 112 (DuPont).

Квантово-химические расчеты проводились в рамках метода функционала плотности с учетом градиентной коррекции (DFT/GGA). В качестве основных инструментов применялись программные комплексы VASP и GAUSSIAN-03.

В третьей главе обсуждены результаты исследования термических, электрофизических свойств платинированных и не платинированных гидроксидов олова-индия, их состава и дисперсности.

Термическое разложение гидроксидов олова, индия и смешанных гидроксидов происходит в два этапа. При нагревании гидроксидов до 80-90°C происходит выделение различных слабосвязанных форм воды (физически адсорбированной, капиллярной и т.д.), этот температурный участок имеет характерный экстремум на кривых ДТА и ДСК. При дальнейшем нагревании, происходит дегидратация с образованием безводных оксидов. Для гидроксида индия этот участок имеет четко выраженную ступень на кривых потери массы (рис. 1 а).

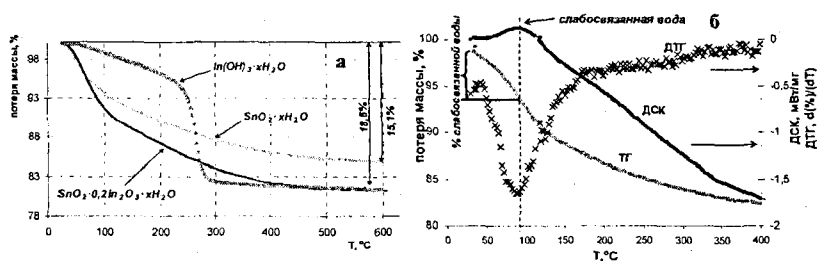


Рис. 1 а) Кривые ТГА не отожженных $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$; б) Кривые ТГА, ДТА и ДСК для $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$, поясняющие определение содержания слабосвязанной воды

Допирование гидратированного диоксида олова гидроксидом индия, приводит к увеличению содержания слабосвязанной воды. Это выполняется для всех изученных составов смешанных гидроксидов (рис. 1 а, б. Таблица 1).

Изменение содержания слабосвязанной воды также происходит при выдерживании образцов в атмосфере с различной влажностью. Величины протонной проводимости составили $(7,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для образцов $\text{SnO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnO}_2 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ выдержанных при 43 % и 96 % влажности соответственно.

Отжиг гидроксидов на воздухе приводит к их дегидратации. Термический анализ, проведенный для отожженных, а затем выдержанных при фиксированной влажности (RH=43%) образцов $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ показал, что содержание слабосвязанных форм воды в

Таблица 1.
Составы полученных образцов
(при $T=25^\circ\text{C}$ и $\text{RH}=43\%$)

$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3,44\text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2 \cdot 0,43\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2 \cdot 2,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 10,2\text{H}_2\text{O}$
$\text{SnO}_2 \cdot 5\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 21,5\text{H}_2\text{O}$

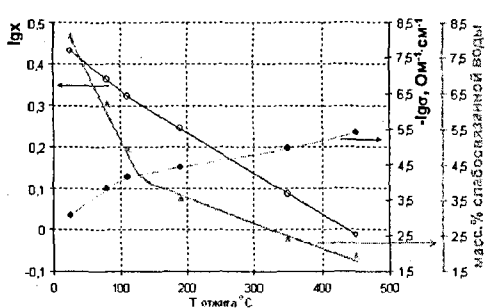


Рис.2 Зависимости протонной проводимости, состава $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и доли слабосвязанных форм воды от температуры отжига на воздухе

этом температурном интервале происходит потеря слабосвязанных форм воды (рис. 1 а, б, рис. 2). Данные формы воды, таким образом, вносят значительный вклад в протонную проводимость смешанных оксидов.

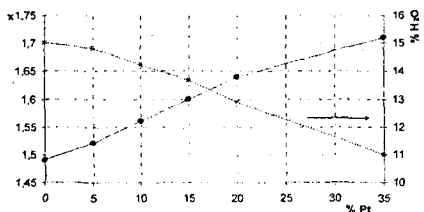


Рис.3 Зависимость содержания воды в образцах $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ от массовой доли платины

вызывает увеличение протонной проводимости на воздухе (рис. 4).

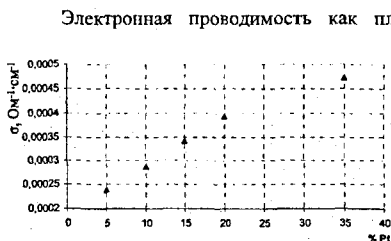


Рис. 4 Зависимость протонной проводимости на воздухе образцов $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ от содержания платины

$\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, изменяется в зависимости от температуры термической обработки (рис.2).

Одновременно с потерей воды при термической обработке образцов происходит значительное уменьшение протонной проводимости (рис.2). Более резкое падение проводимости наблюдается при отжиге до 100°C . Как было отмечено ранее, при нагревании $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в

Платинирование $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ изменяет содержание воды и протонную проводимость. Образцы гидроксида олова с нанесенной платиной, высушенные в тех же условиях, что и образец без платины, более гидратированы: содержание воды в образцах (в пересчете на один моль SnO_2) монотонно растет с увеличением массовой доли платины (рис.3), что в свою очередь

вызывает увеличение протонной проводимости на воздухе (рис. 4). Электронная проводимость как платинированных, так и не платинированных образцов гидроксидов олова, индия и смешанных гидроксидов, не превышает $10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электронная проводимость $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ слабо зависит от содержания платины, это свидетельствует о том, что массовая доля платины в образцах (5-35 %) ниже порога протекания.

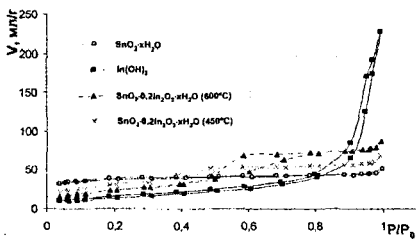


Рис.5 Изотермы адсорбции азота

Анализ изотерм адсорбции азота (рис.5) для образцов показал, что гидроксид олова и смешанные гидроксиды отожженные при температуре ниже 270°C обладают микропористой структурой. Гидроксид индия и смешанный гидратированный оксид, отожженный при 600°C, обладают мезопористой структурой, а $\text{SnO}_2 \cdot 0.2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с температурой

отжига 450°C наряду с мезопорами содержит также микропоры.

Максимальный размер пор увеличивается по мере повышения температуры отжига соосажденных гидроксидов (рис.6). В ряду $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{SnO}_2 \cdot 0.2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, наибольшим значением удельной площади поверхности и наименьшими размерами кристаллитов обладает смешанный гидроксид. Таким образом, допирование гидроксида олова индием приводит к повышению дисперсности. Это, в свою очередь, обуславливает большее содержание слабосвязанных форм воды (рис.1).

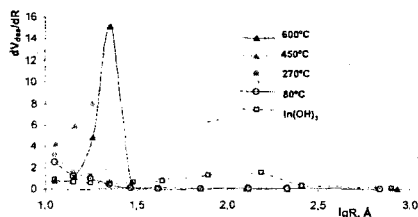


Рис. 6 Распределение пор по размерам для образцов $\text{SnO}_2 \cdot 0.2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с различной температурой отжига.

приводит к сужению пиков на дифрактограмме, что говорит об увеличении размеров кристаллитов, положение максимумов и их число при этом не изменяется. Таким образом,

соосаждение при данном соотношении оксидов олова и индия приводит либо к образованию объемного твердого раствора, либо к осаждению гидроксида индия в виде рентгеноаморфной фазы. Рост кристаллитов практически не наблюдается при температурах отжига ниже 100°C, что может быть связано с интенсивным выделением воды в этом диапазоне температур, которое препятствует агрегации частиц (рис.7).

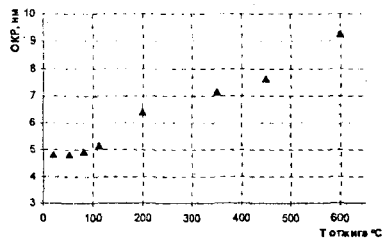


Рис.7 Зависимость области когерентного рассеяния (ОКР) от температуры отжига $\text{SnO}_2 \cdot 0.2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Отжиг платинированных образцов приводит также к значительному росту платиновых частиц. Их средний размер, оцененный по формуле Дебая-Шеррера, возрастает от 4 нм в случае неотожженного смешанного гидроксида, до 30 нм для образца, отожженного при 600°C.

В соответствии с данными ИК- спектроскопии, система водородных связей в гидроксиде олова и смешанных гидроксидах отличается высокой степенью сложности. Физически адсорбированная вода (H_2O^{δ}) удерживается в образцах за счет образования разнообразными донорами протонов водородных связей с кислородными атомами ее молекул H_2O^{δ} . Донорами служат координированные ионами Sn^{4+} и In^{3+} молекулы воды и OH^- группы.

Четвертая глава посвящена изучению влияния водорода на электронную и протонную проводимости $SnO_2 \cdot xH_2O/Pt$ и $SnO_2 \cdot 0,2In_2O_3 \cdot xH_2O/Pt$, а также исследованию водородных сенсоров на основе платинированных гидроксидов.

Однозначно зафиксировать изменение и провести разделение электронной и протонной составляющих проводимости в атмосфере, содержащей водород,

непосредственно на распределенных системах платина – гидроксид олова, оказалось достаточно сложно. Поэтому, сначала была исследована модельная система, содержащая контакт платина – гидроксид олова, которая представляла собой таблетку $SnO_2 \cdot xH_2O$ с припрессованной с двух сторон губчатой платины. В качестве исходных образцов для проведения эксперимента были взяты образцы гидроксида олова, выдержанные при 43 и 96 процентах относительной влажности окружающей среды, с составами соответственно $SnO_2 \cdot 1,5H_2O$ и $SnO_2 \cdot 1,7H_2O$.

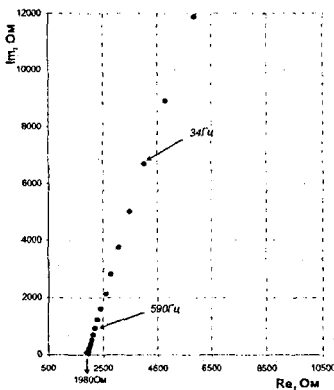


Рис. 8 Годограф импеданса $SnO_2 \cdot 1,5H_2O$ на воздухе (толщина таблетки электролита $L=1,1$ мм, диаметр $d=3$ мм)

Протонную проводимость таблеток $SnO_2 \cdot xH_2O$ на воздухе определяли, как высокочастотную отсчетку на оси активных

сопротивлений (рис. 8). В присутствии водорода вид годографа резко изменяется, и спектр импеданса смещается в область с меньшими значениями сопротивлений (рис.9).

Аналогичный эффект наблюдается также в смеси водорода с аргоном. Полученный спектр импеданса при этом характерен для релаксационных процессов, модель которых можно описать эквивалентной схемой на рисунке 9. Низкочастотная дуга окружности может

быть отнесена либо полностью к процессам на границе электрод – электролит (заряджение двойного слоя и электрохимическая реакция), либо включать в себя еще электронную проводимость.

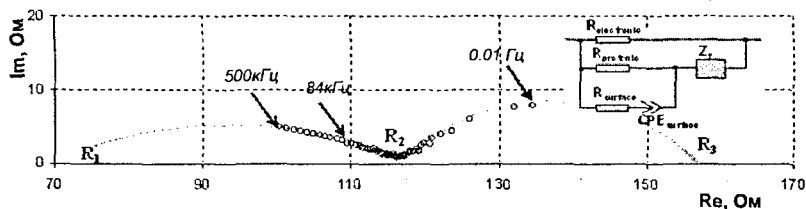


Рис.9 Эквивалентная схема и годограф импеданса ячейки Pt | SnO₂·1,5H₂O | Pt в смеси воздух/водород (1:1) (толщина таблетки электролита L=0,4 мм, диаметр d=3 мм). $1/R_1 = 1/R_{\text{electronic}} + 1/R_{\text{protonic}} + 1/R_{\text{surface}}$; $1/R_2 = 1/R_{\text{electronic}} + 1/R_{\text{protonic}}$; $R_3 = R_{\text{electronic}}$

Что касается высокочастотных релаксационных процессов, то они могут определяться протонной проводимостью объема таблетки и протонным переносом на поверхности зерен гидроксида. Протонный перенос на поверхности при этом имеет диффузионный характер (параметры R_{surface} и CPE_{surface}). Здесь параметр CPE_{surface} носит характер элемента постоянного фазового угла (CPA). Разделить параметры, связанные с электродом (Z_{interface}), и с объемом материала (R_{electronic}, R_{protonic}, R_{surface}) можно при анализе их зависимости от толщины

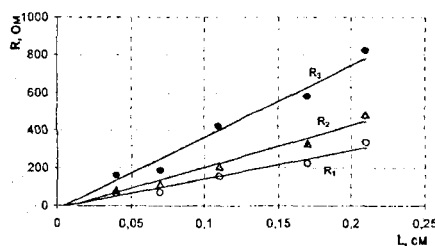


Рис. 10 Зависимости сопротивлений отсечек R₁, R₂ и R₃ от толщины таблетки образца

образца. Толщина не должна влиять на Z_{interface}. Зависимости отсечек (R₁, R₂, R₃), определяемых этими параметрами, от толщины образца аппроксимируются прямыми, уходящими в начало координат (рис.10). Следовательно, эти параметры относятся к объему материала. Можно утверждать, что присутствие водорода в окружающей среде приводит к появлению электронной проводимости.

Появление электронной проводимости подтверждается также вольтамперными измерениями. Вычисленная из них сквозная электронная проводимость совпадает с R_{electronic}, определенным из импедансных спектров. Таким образом, присутствие водорода приводит к увеличению как ионной, так и электронной проводимости гидроксида олова. Наблюдаемый эффект обратим.

Измерения спектров импеданса при различной влажности показали, что протонная проводимость $\text{SnO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (RH 43%) в смесях воздух-водород существенно выше, чем образца $\text{SnO}_2 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ (RH 96%) в отсутствие водорода. Этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект увеличения протонной проводимости не связан с образованием воды на поверхности платины (рис. 11). Это также подтверждается достаточно большими скоростями установления равновесия в системе.

При замене электродов из платиновой губки на прессованную сажу Vulcan увеличения проводимости гидроксида олова не наблюдается. Поскольку использование электродов из сажи не приводит к увеличению общей проводимости системы в присутствии водорода, можно сделать вывод, что процессы, ответственные за данный эффект, возникают на границе платина – $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а не являются следствием взаимодействия водорода с гидроксидом олова на всей его поверхности.

Измерения края фундаментального поглощения на пленках гидроксида олова методом УФ - спектроскопии показало, что ширина запрещенной зоны гидроксида равна 3,6 эВ и совпадает со значением для безводного диоксида олова. Это позволяет предположить

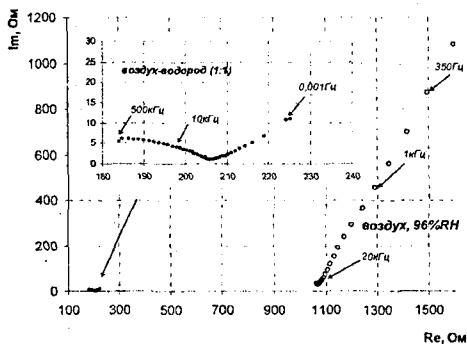


Рис. 11 Спектры импеданса образцов гидроксида олова на воздухе (при 96% влажности) и в смеси воздух-водород (1:1) при 43 % влажности. Электроды из платиновой губки

механизм спилловера, сходный с тем, что имеет место в полупроводниковых оксидах. Вначале происходит диссоциативная адсорбция водорода на поверхности платины. Затем следует миграция (спилловер) атомов водорода к поверхности гидроксида. В системе платина – гидроксид олова, наиболее вероятной является миграция протона, который диффундирует

затем вглубь материала, повышая тем самым количество носителей заряда, а следовательно, и протонную проводимость системы. Электрон при этом поступает в зону проводимости гидроксида. Квантовохимическое моделирование диссоциативной хемосорбции водорода на кластерах платины нанесенных на поверхность SnO_2 показало, что энергия хемосорбции зависит как от размера самого кластера платины, так и от расстояния центра хемосорбции от поверхности носителя. При этом миграция атомов водорода по поверхности платины до носителя и

внутри объема носителя протекает с барьерами, не превышающими 0,4 эВ. Эти данные согласуются с результатами электрохимических измерений.

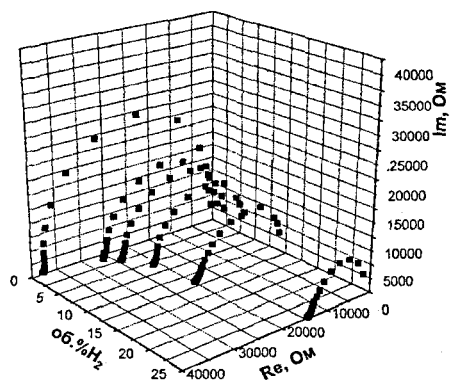


Рис. 12 Годографы импеданса, полученные в четырехзондовой ячейке при разных концентрациях водорода (образец $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/5\% \text{Pt}$)

напуске водорода годограф смещается в область более низких значений сопротивления, сохраняя при этом вид полуокружности (рис. 12). Можно заметить (рис. 12), что сопротивление низкочастотной отсечки, относящееся к объемному сопротивлению образца, уменьшается с ростом концентрации водорода. Проявление электронной компоненты

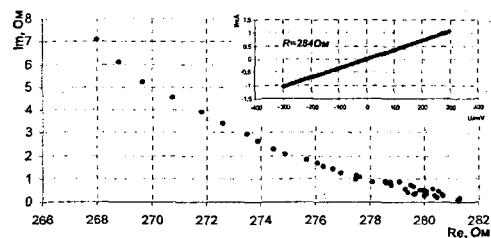


Рис. 13 ЦВА и годограф импеданса $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/5\% \text{Pt}$ в смеси водород-воздух (1:1)

Сопротивление, полученное из вольтамперной кривой, совпадает с сопротивлением низкочастотной отсечки годографа импеданса (рис.13).

Описанные выше эффекты наблюдаются и в системах гидроксид олова с нанесенной на поверхность платиной. Для разделения импеданса мембраны и граничного импеданса в этом случае была использована четырехзондовая ячейка.

В присутствии водорода импеданс потенциальных электродов, относящийся к объему образца, зависит как от концентрации платины при постоянном содержании водорода, так и от содержания водорода при постоянном содержании платины. При

проводимости в платинированном гидроксиде олова однозначно удастся зафиксировать при концентрациях водорода в смеси $\geq 50\%$ путем измерения вольтамперных характеристик. При этом форма циклической вольтамперной кривой (ЦВА) носят омический характер.

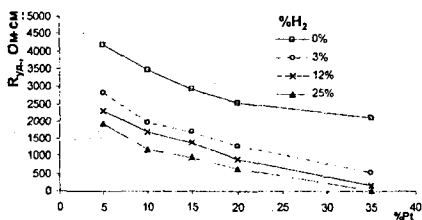


Рис. 14 Зависимость удельного сопротивления образцов $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ от содержания платины, при разных концентрациях водорода

равновесия, образцы с большей массовой долей платины обладают меньшим сопротивлением в водороде при одних и тех же его концентрациях (рис. 14)

Повышение проводимости в водородсодержащей атмосфере наблюдается также и для смешанных платинированных гидроксидов.

Обнаруженный эффект обратимого повышения проводимости платинированных гидроксидов олова и олова-индия в атмосфере содержащей водород, дает возможность использовать их в качестве материалов в водородных газовых сенсорах резистивного типа.

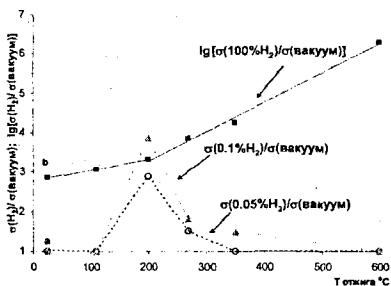


Рис. 15. Зависимости отклика (а) и логарифма отклика (б) на водород, от температуры отжига $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$

объяснить двумя факторами. Смешанный гидроксид, с нанесенными на поверхность и в поры кристаллитами платины, как было отмечено ранее, содержит различные формы воды. Причем слабосвязанная вода может также покрывать поверхность платины, содержащей каталитически активные центры. Отжиг приводит к дегидратации образца. Удаление воды может приводить к тому, что поверхность платины становится более доступной для водорода. Кроме того, капиллярная и физически адсорбированная вода снижает электронную

Таким образом, как и следовало ожидать, в распределенных системах платина – гидроксид олова также имеет место явление спилловера.

С увеличением содержания платины в катализаторе $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ возрастает число контактов $\text{Pt}-\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, площадь трехфазной границы $\text{Pt}-\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Поэтому, при установлении в системе динамического

Исследования в резистивных сенсорах водорода проведены для систем $\text{In}(\text{OH})_3/20\%\text{Pt}$, $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ и $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ с различной температурой термической обработки. Наибольшей чувствительностью к водороду из изученных образцов обладала система $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$. По мере повышения температуры отжига этой системы величина резистивного отклика на водород в диапазоне 6-100 об.% H_2 возрастает (рис. 15). Данную зависимость можно

проводимость системы, и уменьшение ее содержания по мере роста температуры отжига, приводит к более высоким значениям проводимости в водороде. Более резкое возрастание величины отклика при температурах термической обработки выше 200°C (рис. 15), может быть также объяснено удалением слабосвязанных форм воды при этих температурах. В диапазоне с концентрациями водорода (0-0,2% H₂), наибольшей чувствительностью обладают образцы, отожженные при температурах выше 100°C и ниже 300°C (рис.15) с составами, соответственно, SnO₂·0,2In₂O₃·1,5H₂O/20%Pt и SnO₂·0,2In₂O₃·1,8H₂O/20%Pt, что может быть связано с противоположным влиянием процессов дегидратации и роста кристаллитов при повышении температуры отжига.

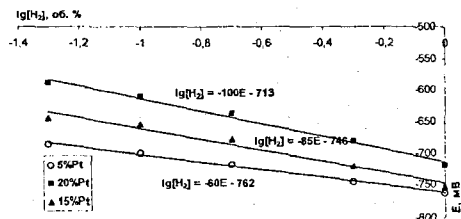


Рис. 16 Концентрационные кривые на водород электрохимического сенсора на основе SnO₂·xH₂O/Pt, с различным содержанием платины.

диапазоне, зависимости потенциала от концентрации водорода в воздухе, линейны в координатах E – lg[H₂]. Наклон концентрационных зависимостей для систем SnO₂·xH₂O/Pt растет по мере увеличения содержания платины в системе (рис.16). Это, возможно, связано с участием границы газ – Pt – SnO₂·xH₂O в процессе установления компромисного значения потенциала, и ее влиянием на соотношение скоростей потенциалопределяющих процессов восстановления кислорода и окисления водорода.

Системы SnO₂·xH₂O/20%Pt, In(OH)₃/20%Pt, и SnO₂·0,2In₂O₃·xH₂O/20%Pt были также изучены в качестве чувствительных электродов сенсоров в воздушно-газовых смесях, содержащих CO или смесь CO и H₂. Как известно, детектирование водорода в присутствии монооксида углерода или монооксида углерода в присутствии водорода достаточно проблематично. Эти газы-восстановители являются конкурирующими, что затрудняет, или делает невозможным их определение. Адсорбция CO вообще может подавлять чувствительность материалов содержащих металлы платиновой группы к водороду, отравляя их, при этом детектирование самого монооксида также сильно затруднено. В смеси CO - воздух для всех изученных систем потенциал линейно зависел от логарифма концентрации монооксида углерода в интервале 0,05-0,5 об. %.

В электрохимических сенсорах водорода в качестве чувствительных электродов были исследованы системы In(OH)₃/20%Pt, SnO₂·0,2In₂O₃·xH₂O/20%Pt и SnO₂·xH₂O/Pt (с различным содержанием платины). Все изученные системы обратимо реагировали на водород в диапазоне его концентраций 0,05-1об.%. В этом

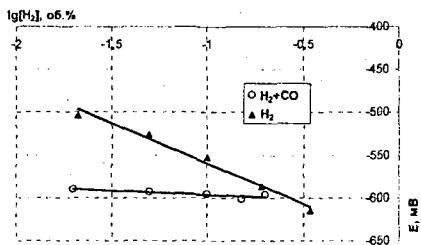


Рис. 17 Концентрационные кривые $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ на H_2 и H_2 в присутствии $0,1\%\text{CO}$

в качестве рабочего электрода, присутствие $0,1\text{об.}\%$ примеси CO (рис.17) приводит практически полному подавлению отклика на водород, по крайней мере, в соизмеримом интервале его концентраций ($0,2-0,05\text{об.}\%$).

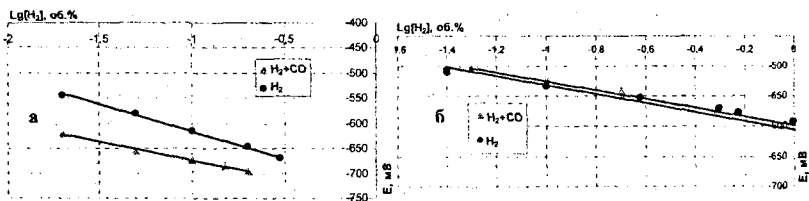


Рис. 18 Концентрационные кривые на H_2 и H_2 в присутствии $0,1\%\text{CO}$ для а) $\text{In}(\text{OH})_3/20\%\text{Pt}$ б) $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$

В тех же условиях, сенсоры с рабочими электродами на основе $\text{In}(\text{OH})_3/20\%\text{Pt}$ и $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ сохраняют чувствительность к водороду (рис.18). Хотя наклон концентрационных кривых на водород при этом несколько меняется, все же можно говорить о появлении в этом случае некоторой селективности к водороду.

Скорость установления стационарного значения потенциала после химического импульса концентрации водорода была изучена в зависимости от содержания платины в катализаторах $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ и конечной концентрации водорода. Для исследованных систем, как показывает обработка временных зависимостей потенциала, в диапазоне концентраций водорода $0,05-1\text{об.}\%$, процессом, ограничивающим быстрдействие, является диффузия. При фиксированном содержании платины в композите установление стационарного потенциала после скачкообразного изменения концентрации водорода от нуля до заданного значения, происходит быстрее для более высоких конечных концентраций водорода. Повышение содержания платины в образце также приводит к снижению времени дробной релаксации (рис.19).

Измерения отклика сенсора при совместном присутствии водорода и CO показали, что если мешающим газом является водород в концентрации $0,1 - 0,2\text{об.}\%$, для всех исследованных образцов наклон концентрационной кривой несколько меняется, однако чувствительность сенсора к монооксиду углерода при этом сохраняется. При использовании $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ в

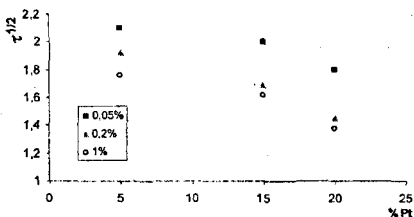


Рис. 19 Зависимость времени дробной релаксации от массовой доли Pt в $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ для разных содержаний H_2

электрохимического сенсора систему $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ без применения промежуточного слоя твердого электролита. Конструкция сенсора при этом упрощается (рис.20). Катализатор в этом случае выполняет функции одновременно как рабочего электрода, так и электролита. Потенциал при этом формируется на трехфазной границе платина – $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – газ. Были проведены исследования работы такой сенсорной системы с совмещенным электролитом и рабочим электродом в водородо-воздушной атмосфере. В диапазоне концентраций 0,05-2об.% водорода, концентрационная кривая не имеет особенностей. При более высоких концентрациях водорода сразу после его напуска наблюдается закономерный сдвиг потенциала в отрицательную сторону, а затем падение потенциала, связанное с появлением электронной составляющей проводимости за счет эффекта спилловера, который был обсужден выше. Экспериментальная концентрационная кривая разработанного сенсора приведена на рис. 20.

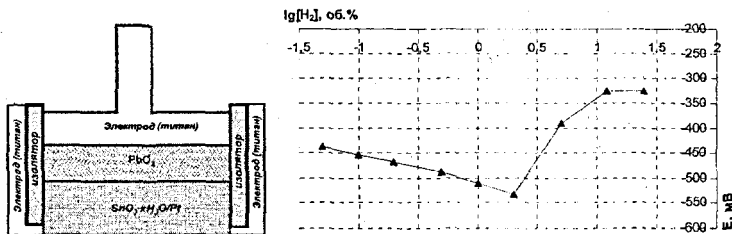


Рис. 20 Устройство разработанного сенсора и концентрационная зависимость ЭДС.

В пятой главе обсуждены результаты исследования каталитической активности систем $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ и $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ в жидкостной полуячейке и водородо-воздушном топливном элементе. Вольтамперные характеристики катализаторов на основе платинированных гидратированных оксидов $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$, и $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ при исследовании в жидкостной полуячейке оказались ниже коммерчески производимого Е-

ТЕК 20%Pt/C при одинаковой загрузке платины ($0,5\text{мг}/\text{см}^2$). Причиной невысоких характеристик может быть очень низкая (порядка $10^{-7}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) электронная проводимость. Достаточно эффективным способом повышения электронной проводимости катализатора является включение в его состав проводящей фазы. Каталитическая активность и

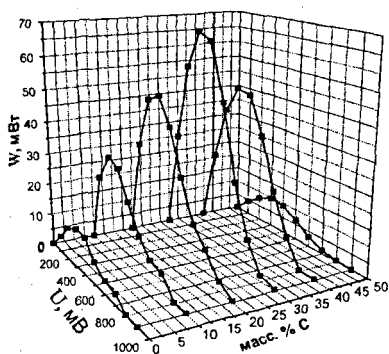


Рис. 21 Мощностные характеристики $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} + \text{C}$ на кислородном электроде полуячейки от содержания сажи. (Площадь рабочего электрода 1см^2).

стабильность получаемых в этом случае композитных материалов зачастую не уступает активности и стабильности катализаторов, в которых проводящим является непосредственно носитель. Данный подход был применен в настоящей работе. К образцам платинированных гидроксида олова и смешанных гидроксидов была механически примешана углеродная сажа Vulcan XC-72 с массовым содержанием 3, 10, 20, 30, 40 и 50% Vulcan XC-72. Добавление углеродной сажи к $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ существенно влияет на мощностные характеристики катализатора в полуячейке, как в кислородном, так и в водородном процессах (рис. 21). При любом

содержании сажи для каждого образца катализатора водородный процесс протекает быстрее кислородного и таким образом, не является лимитирующим при работе топливного элемента. Максимум мощности в обоих случаях достигается для композитного катализатора содержащего 30% Vulcan XC-72. Характеристики катализатора $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} + 30\%\text{ Vulcan XC-72}$ полученные как на водородном, так и на кислородном электроде полуячейки, незначительно уступают коммерческому катализатору E-ТЕК 20%Pt/C. Максимальная мощность на кислородном электроде составила $65\text{ мВт}/\text{см}^2$ при напряжении 300 мВ, на водородном $1,3\text{ Вт}/\text{см}^2$ при 900 мВ. Мощностные характеристики катализаторов $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} + 20\%\text{C}$ в жидкостной полуячейке были также изучены в зависимости от содержания Nafion в каталитическом слое (рис.22). Содержание Nafion, при котором достигается максимум мощности с катализатором $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} + 20\%\text{C}$, составляет 2,5 масс.% и сильно отличается от известного из литературы оптимального содержания Nafion при использовании коммерческого катализатора E-ТЕК 20%Pt/C, которое составляет 20-35 масс.%.

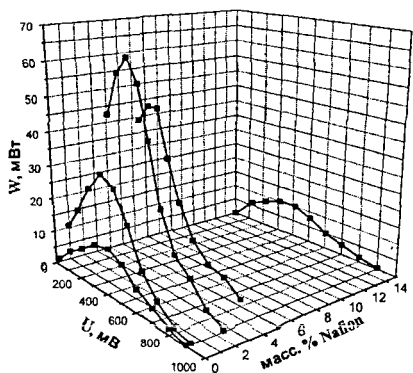


Рис.22 Мощностные характеристики $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}+20\%\text{C}$ на кислородном электроде полужайки от содержания Nafion (площадь рабочего электрода 1см^2)

Это возможно связано с различием в морфологии катализаторов и плотности, влияющих на зависимость протонной проводимости и газопроницаемости материала от содержания Nafion. Кроме того, гидратированный диоксид олова обладает достаточно высокой собственной протонной проводимостью.

Катализаторы на основе смешанных оксидов $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ обладали меньшей активностью, как в кислородной, так и водородной реакциях, по сравнению с катализатором $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$.

При изучении катализаторов $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ в ячейке топливного эле-

мента, можно наблюдать интересную особенность, связанную с проявлением эффекта спilloвера водорода. На рис.23 приведены спектры импеданса симметричной ячейки топливного элемента $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} | \text{Nafion} | \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ при продувке обоих газодиффузионных слоев (ГДС) водородом и воздухом в разные моменты времени. На воздухе, годограф импеданса определяется высокочастотной отсечкой, которая относится к сопротивлению мембраны и ГДС ($R_{\text{мембраны}} + R_{\text{ГДС}}$), и импедансом границы электрод-электролит. Форма годографа на воздухе не изменяется во времени. При продувке

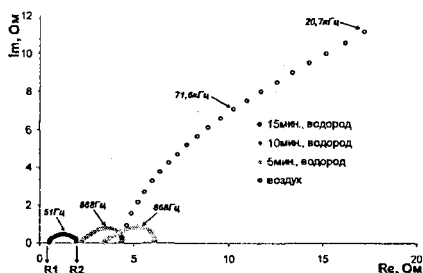


Рис. 23 Спектры импеданса симметричной ячейки ТЭ: $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} | \text{Nafion} | \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$

газодиффузионных слоев сухим водородом, годограф преобразуется в дугу полуокружности, отсекающую сопротивление R_1 и R_2 на действительной оси (рис.23). При этом в начальные моменты времени (15 минут продувки ГДС водородом) годограф смещается в область низких значений сопротивления. Высокочастотная отсечка R_1 соответствует сумме сопротивлений мембраны и ГДС ($R_1 = R_{\text{мембраны}} + R_{\text{ГДС}}$), а низкочастотная отсечка R_2 – сумме сопротивлений $R_{\text{мембраны}} + R_{\text{ГДС}} + R_f$, где R_f – сопротивление переноса заряда. Поскольку ГДС продувался сухим водородом, то изменение R_1 связано не с увлажнением мембраны, а с уменьшением сопротивления

газодиффузионных слоев сухим водородом, годограф преобразуется в дугу полуокружности, отсекающую сопротивление R_1 и R_2 на действительной оси (рис.23). При этом в начальные моменты времени (15 минут продувки ГДС водородом) годограф смещается в область низких значений сопротивления. Высок-

частотная отсечка R_1 соответствует сумме сопротивлений мембраны и ГДС ($R_1 = R_{\text{мембраны}} + R_{\text{ГДС}}$), а низкочастотная отсечка R_2 – сумме сопротивлений $R_{\text{мембраны}} + R_{\text{ГДС}} + R_f$, где R_f – сопротивление переноса заряда. Поскольку ГДС продувался сухим водородом, то изменение R_1 связано не с увлажнением мембраны, а с уменьшением сопротивления

катализатора $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ за счет описанного выше эффекта миграции (спилловера) водорода. Сопротивление переноса заряда R_f при этом практически не меняется. Описанного явления не наблюдается в случае использования катализатора E-ТЕК 20%Pt/C. Максимальная мощность водородно-воздушного топливного элемента достигнутая при использовании композитных катализаторов $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt} + 20\%\text{C}$ составила 45 мВт при загрузке платины $0,5\text{мг}/\text{см}^2$.

Выводы:

- 1) Получены новые электрокатализаторы на основе платинированных гидратированных оксидов системы $\text{SnO}_2 \cdot x\text{In}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с удельной поверхностью от 50 до $200\text{ м}^2/\text{г}$ и характерными размерами кластеров платины от 4 до 10 нм. Показано, что полученные материалы устойчивы и каталитически активны как в кислородной, так и в водородной реакциях. Максимально достигнутые плотности токов в водородной и кислородной реакциях равны $230\text{ мА}/\text{см}^2$ и $1,4\text{ А}/\text{см}^2$ соответственно.
- 2) Впервые обнаружено значительное увеличение протонной ($\sim 10^2$ раз), а также электронной ($> 10^3$ раз) составляющих проводимости в системах $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ в присутствии водорода. Показано, что данные явления объясняются спилловер – эффектом.
- 3) Показано, что допирование гидроксида олова индием, приводит к снижению каталитической активности в кислородной и водородной реакциях в условиях работы ТЭ, и к повышению селективности к водороду в присутствии монооксида углерода в условиях работы электрохимических сенсоров.
- 4) Электрохимические сенсоры с электродами на основе систем $\text{SnO}_2 \cdot x\text{In}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}$ обратимо реагируют на изменение концентрации водорода в диапазоне 0,05-106%. Для использования в резистивных сенсорах водорода рекомендован состав $\text{SnO}_2 \cdot 0,2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}/20\%\text{Pt}$ обладающий линейной зависимостью резистивного отклика от содержания водорода в диапазоне 0-0,206%.
- 5) Предложен новый принцип создания электрохимических сенсоров с совмещенным рабочим электродом и протонпроводящей мембраной. Сенсор обратимо реагирует на изменение концентрации водорода в диапазоне 0,05-1206%. Концентрационная кривая полученного сенсора линейна в координатах $E - \lg[\text{H}_2]$ в диапазоне 0,05-106% H_2 .

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ (проект № 09-03-01157-а) и Федерального агентства по науке и инновациям (государственные контракты №02.513.11.3148, № 02.513.11.3469 и № 02.740.11.0263).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи:

- 1) Arsatov A. V., Leonova L. S., Ukshe A. E., Dobrovolsky Yu. A., Astafyev E. A. The phenomenon of hydrogen spillover in the system platinum – hydrous tin dioxide // *Mend. Comm.* 2009, Vol. 19, P. 292-293
- 2) Арсатов А.В., Добровольский Ю.А. Неуглеродные носители катализаторов для низкотемпературных топливных элементов // *Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология"*, 2009, №8, С. 162-174.
- 3) Арсатов А.В., Леонова Л.С., Укше А.Е., Левченко А.В., Добровольский Ю.А. Платинированные гидратированные оксиды олова-индия в низкотемпературных резистивных сенсорах водорода // *Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология"*, 2009, №8, С. 51-57.
- 4) Астафьев Е.А., Добровольский Ю.А., Герасимова Е.В., Арсатов А.В. Методические особенности исследования электродов топливного элемента в жидкостной ячейке с газодиффузионным слоем. // *Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология"* 2008, №2, С. 86 – 93

Тезисы докладов:

- 1) A. Arsatov, N. Lyskov, J. Zhao, L. Leonova, Yu. Dobrovolsky. Synthesis and investigation of non-carbon based catalyst support for proton-exchange membrane fuel cells based on $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ composites. // *Materials of 8-th International Symposium on System with Fast Ionic Transport, Vilnius, Lithuania, 23-27 May 2007*, P.101.
- 2) Yury Dobrovolsky, Ekaterina Gerasimova, Andrei Arsatov, Nikolay Lyskov, Jin Zhao, Alexei Volodin, Lyudmila Leonova, Boris Tarasov. Synthesis and investigation of carbon and non-carbon based catalyst support for proton-exchange membrane fuel cells. // *Abstracts of 16-th International Conference on Solid State Ionics, Shanghai, China, 1-6 July 2007*, P.642.
- 3) Арсатов А.В., Лысков Н.В., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. Синтез и исследование неуглеродных носителей для катализаторов низкотемпературных топливных элементов на основе композитов $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$. // *Сборник тезисов XIX Симпозиум «Современная химическая физика», Пансионат МГУ «Буревестник», Туапсе, 22.09.2006 - 03.10.2006*, С.192.
- 4) Арсатов А.В., Лысков Н.В., Чжао Ц., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. Термические и электрохимические свойства неуглеродных носителей платиновых катализаторов на основе SnO_2 и H_xWO_3 для низкотемпературных топливных элементов. // *Сборник тезисов Четвертой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики»,*

Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН 26-28 ноября 2007, С.626-627.

- 5) Арсатов А.В. Гидратированные и негидратированные оксиды олова-индия в резистивных сенсорах водорода. // Труды совещания. 9-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черногловка, 24-27 июня 2008, С.99.
- 6) Арсатов А.В., Левченко А.В., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. Потенциометрические и резистивные сенсоры водорода на основе платинированных гидратированных оксидов олова-индия. // Сборник тезисов. XX Симпозиум «Современная химическая физика», Пансионат МГУ «Буревестник», Туапсе, 15.09.2008 - 26.09.2008, С. 95
- 7) Арсатов А.В. Платинированный гидроксид олова в сенсорах водорода и низкотемпературных топливных элементах. // Сборник тезисов. Вторая конференция с элементами научной школы для молодежи. 'Органические и гибридные наноматериалы' Иваново, 17-23 августа 2009, С. 101-104.
- 8) Карелин А.И., Арсатов А.В., Леонова Л.С., Дремова Н.Н., Добровольский Ю.А. ИК- КР - спектроскопия, термические и электрофизические исследования нанокомпозитов на основе гидратированных оксидов олова-индия. // Сборник тезисов. XXI Симпозиум «Современная химическая физика», Пансионат МГУ «Буревестник», Туапсе, 25 сентября – 06 октября 2009, С. 91.

Отпечатано в типографии ООО НВП «ИНЭК»
Тираж 150 шт.
г. Москва, Ленинградское шоссе, д. 18
тел. 8 (495) 786-22-31