

На правах рукописи

КОЛОКОЛОВА Елена Викторовна

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФО - И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ
МОДУЛЕЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ**

Специальность 02.00.05 - Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Колоф

Саратов 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Михайлова Антонина Михайловна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Фоменко Любовь Афанасьевна

кандидат технических наук, с.н.с.
Бабанов Алексей Жоржович

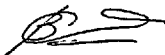
Ведущая организация: ОАО «НИТИ-ТЕСАР» (г.Саратов)

Защита состоится «29» декабря 2006 года в 16 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО «Саратовский
государственный технический университет» по адресу: 410054, г. Саратов,
ул. Политехническая, 77, корпус I, ауд. 319.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической
библиотеке ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический
университет».

Автореферат разослан 28 ноября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



В. В. Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последнее время в мире резко возрос интерес к различным типам протонпроводящих материалов, поэтому поиск новых твердых электролитов, обладающих высокой протонной проводимостью при низких температурах, является приоритетной задачей на сегодняшний день.

Интерес к твердым электролитам возник в связи с возможностью создания на их основе систем с высокой удельной энергией. Примером таких систем могут быть источники тока, накопители энергии. Другой аспект их использования заключается в создании преобразователей информации (сенсоры, электрохромные индикаторы). Кроме того, исследование физических и химических свойств твердых электролитов с аномально высокой ионной проводимостью является важной задачей в плане изучения и создания фундаментальных основ быстрого ионного транспорта в твердых телах.

Среди известных протонных проводников рекордно высокой проводимостью обладают фосфорновольфрамовая (ФВК), фосфорномолибденовая (ФМК) гетерополикислоты и производные сульфокислот. Твердые протонные проводники на основе этих кислот проявляют высокие транспортные свойства в присутствии структурной или адсорбированной воды. Поэтому исследование влияния различных факторов на протонную проводимость, а также механизм переноса протонов представляют определенный интерес. В последнее время пристальное внимание уделено изучению полимерных протонных электролитов

Число публикаций по комплексам, образованным полимерами с протонными проводниками, достаточно ограничено, поэтому рассмотрение этого вопроса является в настоящее время объектом пристального исследования, что отражает как теоретический, так и практический интерес к таким системам.

Важным аспектом в использовании этих материалов является и тот факт, что они способны работать в широком интервале температур и влажности, в то время как применяемые мембраны, например, МФ-4СК (Nafion) работают только при сильном увлажнении. Поэтому поиск новых электролитов, обладающих высокой протонной проводимостью, для создания на их основе электрохимических устройств является перспективным и интенсивно развивающимся направлением и определяет актуальность данной работы.

Цель работы:

- Получение новых протонпроводящих композитов на основе полимерной матрицы с сульфосалициловой кислотой (ССК) и гетерополикислотами – (ФВК) и (ФМК).

- Изучение зависимости проводимости от состава, влажности и температуры.
- Изучение механизма и кинетики электродных процессов на границе с пленочными композитами.
- Исследование возможности использования протонпроводящих композитов для создания электрохимических устройств.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

- Обоснованный поиск материалов, входящих в основные модули электрохимической (э/х) ячейки.
- Экспериментальные исследования зависимости э/х характеристик композитов от состава, влажности и температуры.
- Разработка конструкции и апробация технологии изготовления макетов э/х сенсоров на основе протонпроводящих твердых электролитов.
- Экспериментальные исследования зависимости ЭДС от концентрации исследуемых газов.

На защиту выносятся:

- Способ получения протонпроводящих твердых электролитов на основе полимерной матрицы с ССК, ФВК, ФМК.
- Результаты комплексного исследования физических и э/х свойств композитов различными методами.
- Разработка макетов э/х сенсоров на CO , C_2H_2 , H_2 .
- Результаты испытаний и оценка возможности использования их в модулях диагностических комплексов энергооборудования.

Научная новизна проводимых исследований заключается в следующем:

- впервые синтезированы полимерные композиты на основе поливинилового спирта с ФВК, ФМК и ССК ;
- определена их проводимость различными электрохимическими методами, изучена структура полученных образцов современными физико-химическими методами;
- установлено, что полученные соединения представляют собой твердые электролиты с протонной проводимостью (TЭЛ H^+). Высказываются предположения о характере связи, составе и структуре полученных соединений, природе связанной воды и влиянии ее на свойства данных соединений;
- определены эквивалентные схемы гетеропереходов и рассчитаны электрохимические параметры – емкость двойного слоя, постоянная Варбурга, адсорбционные емкости и сопротивления.

Практическая ценность:

- впервые получены полимерные композиты с проводимостью $10^{-3} \div 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 298К, сохраняющие высокие транспортные свойства в широком диапазоне влажности и температуры;

- импедансным методом исследованы электрохимические свойства синтезированных композитов и зависимость этих свойств от температуры и влажности;
- созданы макеты газовых сенсоров на основе полимерных композитов, селективных к различным газам.

Результаты исследований, полученные в представляемой работе, были использованы при выполнении договоров на проведение НИОКР с предприятиями ОАО «Саратовэнерго» и ГУНПП «Газотрон – С».

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на: III Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро-и нанотехнологии» (Кисловодск 2003), the 10th International symposium on olfaction and Electronic Nose (Riga, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), IV Международной конференции «Воздух 2004: Научно-технические, социальные и экономические проблемы воздушной среды» (Санкт-Петербург, 2004), 7-м, 8-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2004, 2006), IV Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2005), III Всероссийском семинаре с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Екатеринбург, 2006), VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006), First International Congress for Alternative energy and ecology (Sarov, 2006)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 работы, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 15 статей в сборниках международных и республиканских конференций и 2 патента.

Личный вклад автора. Синтезы и исследования всех материалов, описанных в диссертации, проведены автором лично.

Структура работы. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 145 страницах, включает 51 рисунок, 19 таблиц. Список используемой литературы состоит из 154 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определяются основные задачи диссертации, фундаментальные и прикладные аспекты, на решение которых направлена данная работа.

В **первой главе** на основе анализа литературных данных приводится перечень имеющихся типов твердых электролитов. Основное внимание уделено описанию твердых электролитов, которые при комнатной температуре обладают высокой протонной проводимостью.

Излагаются результаты поиска систем для создания твердотельных газоанализаторов.

Вторая глава посвящена теоретическим аспектам основных электрохимических методов исследования применительно к твердофазным электрохимическим объектам. Особое внимание уделено описанию тех методов, которые позволили более глубоко подойти к вопросу изучения строения синтезированных соединений. Раскрыты преимущества и возможности каждого из них.

В третьей главе описаны методы синтеза и исследования физико-химических свойств полимерных электролитов на основе поливинилового спирта (ПВС) и сульфо- и гетерополикислот.

Пленки полимерных электролитов получали путем взаимодействия водного раствора ПВС с рассчитанным количеством сульфо- и гетерополикислот. Полученная смесь формовалась и высушивалась на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких дней. Полученные образцы представляли собой пластичные пленки с заданной толщиной. Все полимерные пленки рентгеноаморфны, согласно РФА.

Для выяснения строения полимерных композитов было проведено ИК спектроскопическое исследование. В качестве примера на рис.1 приводятся ИК спектры ССК и композита на ее основе, который свидетельствуют о том, что в спектрах композита присутствуют структурные группы, характерные для ССК и полимерной матрицы. Исследования свидетельствуют об имеющихся сильных водородных связях и о наличии протонной проводимости полученных образцов, что подтверждается и другими методами исследования.

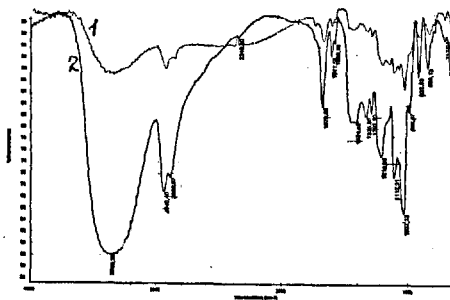


Рис.1. ИК спектры поглощения ССК и полимерного композита с ССК: 1- ССК, 2- полимерный композит с ССК

Данные дифференциально-термического анализа показали, что испарение воды для сухой исходной сульфосалициловой кислоты происходит в интервале температур 343 – 393 К, о чем свидетельствуют два минимума на кривой ДТА. Для композита процесс дегидратации

происходит в интервале температур 413 – 453 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению образцов и экзотермическому окислению органической части молекул с максимумами при температуре 873 К для сухой ССК и 933 К для композита. Таким образом, композит термически более устойчив, что объясняется включением молекул воды ССК в сетку водородных связей, образованную полимером. Подобное явление характерно и для композитов на основе ФВК и ФМК.

Измерение электропроводности полимерных протонпроводящих композитов (H^+ -композит) с оптимально выбранным составом проводили методом импедансной спектроскопии в диапазоне 100 Гц – 990 кГц в электрохимической ячейке Ti/H^+ -композит/ Ti при 298 К и относительной влажности $H=52\%$. На рис.2 в качестве примера представлены годографы импеданса для систем на основе ФМК и ССК.

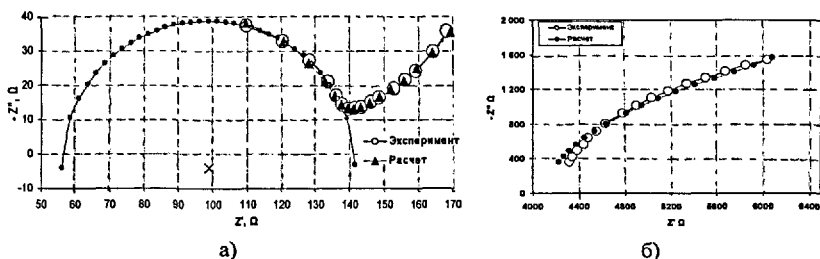


Рис.2. Годографы импеданса композитов различного состава в диапазоне частот 100Гц-990 кГц: а) ПВС-ССК, б) ПВС - ФМК

Как показали результаты исследований, минимальной проводимостью среди исследованных материалов обладают композиты на основе полимерной матрицы с ФМК $\sigma = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, электропроводность композитов с ФВК и ССК имеет один порядок $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Измерение электронной составляющей проводимости проводилось в постоянном токе по методу Хейбба-Вагнера в электрохимической ячейке с обратимым электродом при анодной поляризации титанового электрода. Электронная составляющая проводимости при 298 К лежит в пределах $10^{-8} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следовательно, вклад электронной составляющей в общую электропроводность пренебрежимо мал.

Количество воды, содержащееся в полученных композитах, возрастает с повышением влажности окружающей среды. Зависимость влагосодержания от относительной влажности определяли весовым методом. Различную степень гидратации композитов создавали путем выдержки образцов над насыщенными водными растворами солей с

заданной упругостью пара до достижения равновесия при комнатной температуре.

В изученном интервале влажности окружающей среды все композиты (за исключением композита с ФМК) обладают высокой ионной проводимостью. По мере увеличения влажности проводимость растет, как это можно видеть на рис. 3.

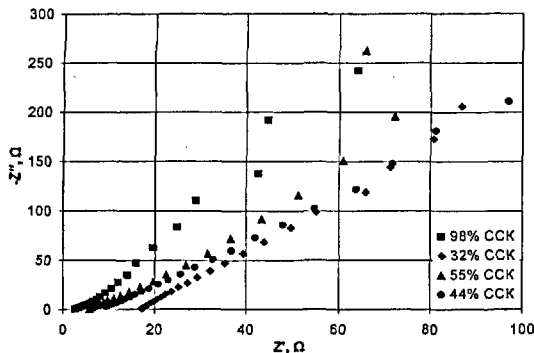


Рис.3. Годографы импеданса композита с ССК при различной влажности

На рис. 4 представлены типичные годографы импеданса для полимерного композита с ССК и ФВК, измеренные при различной температуре.

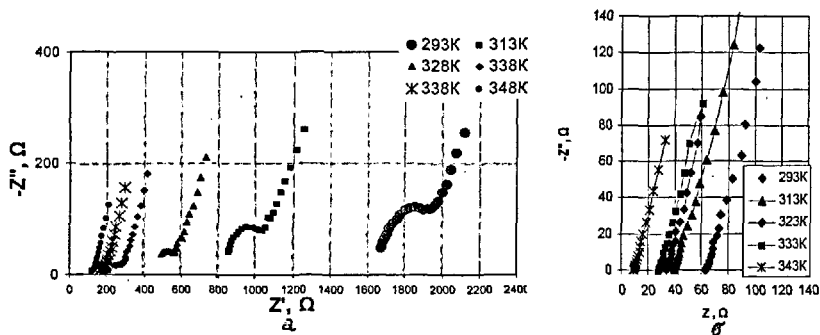


Рис.4. Годографы импеданса композитов при Н²52% и различной температуре: а) ПВС-ФВК, б) ПВС-ССК

Температурная зависимость проводимости (рис.5) имеет аррениусовский характер. Определены значения энергия активации проводимости и предэкспоненциальный множитель для композитов с ССК и с ФВК по уравнению Аррениуса:

$$\sigma T = (2,86 \pm_{1,9}^{6,4}) 10^2 \exp[-(0,15 \pm 0,03) \text{eV}/kT] \text{ Ом}^{-1} \text{ см} \quad (1)$$

$$\sigma T = (8,017 \pm_{3,5}^{6,22}) 10^2 \exp[-(0,21 \pm 0,03) \text{eV}/kT] \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ К} \quad (2)$$

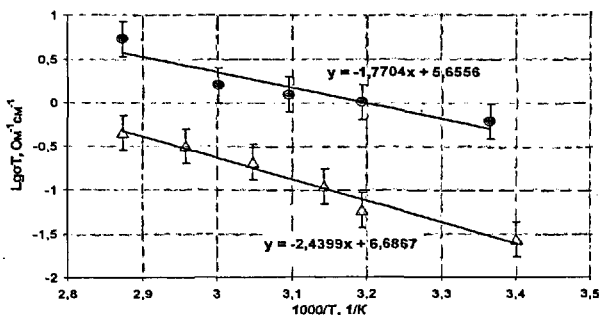


Рис.5. Температурная зависимость проводимости композитов •ПВС-ССК,▲ПВС-ФВК

В результате проведенных исследований выбран оптимальный состав протонпроводящих полимерных композитов, который при наличии удовлетворительных механических свойств обладает высокой протонной проводимостью (табл. 1) и в дальнейшем может быть использован в качестве твердого электролита в электрохимических приборах и устройствах.

Таблица 1

Ионная проводимость σ и энергия активации E , измеренные при 293 К и относительной влажности воздуха Н %

Электролит	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	Н, %	E, эВ
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	$4,6 \cdot 10^{-3}$	57-84	0,43
C ₇ H ₆ O ₆ S·H ₂ O	$4,0 \cdot 10^{-4}$	52-60	0,32
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	$0,385 \cdot 10^{-2}$	52	0,30
Полимерная матрица	$0,88 \cdot 10^{-4}$	52	
Пленки с C ₇ H ₆ O ₆ S·H ₂ O	$2,24 \cdot 10^{-3}$	52	0,15
Пленки с H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	$1,25 \cdot 10^{-3}$	52	0,21
Пленки с H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	$4,8 \cdot 10^{-5}$	-	-

Исследования гетероперехода Ti/(композит с ФВК) проводили при комнатной температуре. Непосредственно после сборки ячейки система была необратимой. Через 4 суток годограф импеданса видоизменился и принял вид полуокружности с низкочастотной прямой, соответствующей импедансу Варбурга (рис.6). Расчет проводили графоаналитическим методом и методом оптимизации. Из результатов расчета видно, что гетеропереход Ti/композит с ФВК претерпел изменения и стал обратимым. Величина адсорбционной емкости C_3 высока и отношение $1/C_3$ стремится к нулю. Вторая цепь становится проводящей по постоянному току. После длительной выдержки в течение 65 дней титановые электроды в контакте с протонпроводящей пленкой, по-видимому, претерпели изменение. На поверхности, возможно, появился дополнительный слой. Спектр

импеданса фиксирует появление дополнительной высокочастотной дуги. Модельная схема гетероперехода представлена на рис.7.

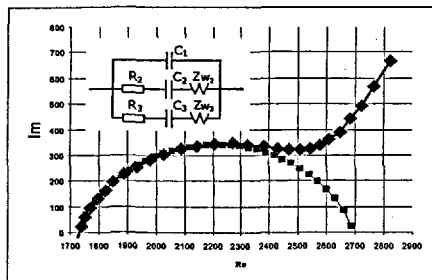


Рис.6. Годограф импеданса границы Ti/(композит с ФВК) (начало измерений)

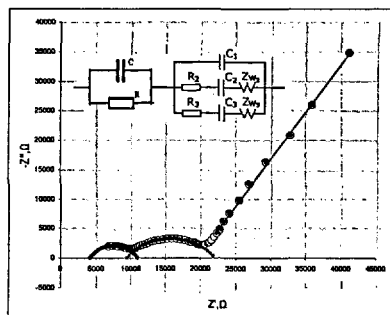


Рис.7. Годограф импеданса границы Ti/(композит с ФВК). Через 65 суток

В табл. 2 представлены вычисленные параметры гетероперехода. Емкость также очень высока и вторая ветвь также является обратимой. Однако появляется дополнительный высокочастотный процесс, который фиксируется появлением дополнительной дуги.

Таблица 2

Параметры гетеропереходов

Параметр	Значения параметров	
	через 4 сут	через 65 сут
$W_3, \text{Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^{1/2}$	2,5E+04	5,6E+03
$R_3, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	2,5E+03	2,7E+03
$C_2, \text{мкФ} / \text{см}^2$	1,0E+01	9,9E-02
$W_2, \text{Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{с}^{1/2}$	1,3E+04	1,6E+05
$R_2, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	4,1E+03	4,2E+02
$C_1, \text{мкФ} / \text{см}^2$	8,4E-02	2,1E-03
$R_c, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	5,2E-05	1,5E-04
$C, \text{мкФ} / \text{см}^2$		6,9E-05
$R, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$		6,4E+03

В главе 4 рассматривается возможность использования полимерных композитов в качестве твердых электролитов для электрохимических устройств.

Анализ аварийности энергетического оборудования показывает, что причиной отказа в их работе является нарушение изоляции за счет термохимических реакций, протекающих при авариях. Основными газовыми компонентами, выделяющимися в масляную среду

трансформатора, являются: водород (H_2); углеводороды: метан (CH_4), ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4), этан (C_2H_6); кислород (O_2); оксиды углерода CO и CO_2 . Из перечисленных выше газов наиболее взрывоопасными являются водород и ацетилен.

Для комплектации аналитической установки «Скит» были разработаны варианты сенсоров на C_2H_2 , CO , H_2 , функционирующие в потенциометрическом режиме.

На основе проведенных экспериментов в качестве электролита в газовых сенсорах на все газы был выбран композит на основе ПВС и сульфосалициловой кислоты. Сенсоры изготавливали следующим образом: путем прессования в корпус, представляющий собой полый цилиндр из текстолита, фторопласта или полиметилметакрилата, формировались рабочий электрод и электрод сравнения, между ними помещалась протонпроводящая полимерная пленка. Схема устройства представлена на рис. 8.

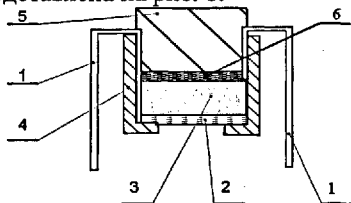


Рис.8. Схема сенсора: 1 – токоотводы; 2 – рабочий электрод; 3 – твердый электролит; 4 – корпус ячейки; 5 – прокладка; 6 – электрод сравнения

Катодным и анодным токоподводами служила никелевая проволока. После ряда испытаний были выбраны следующие

электрохимические системы. Для водорода это система: Pt/H^+ композит с $ССК / TiN_x$; для ацетилена: Ni / H^+ композит с $ССК / Ni_xO_y$; для окиси углерода: MgO / H^+ композит с $ССК / Ni_xO_y$. Для всех типов сенсоров в заданном диапазоне концентраций зависимость ΔE от lgC имела линейный характер. В качестве примера на рис.9 приведена зависимость изменения ЭДС от концентрации для сенсора на водород

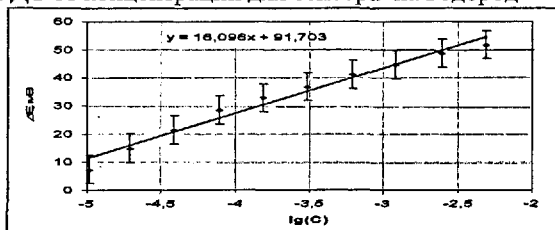


Рис.9. Зависимости изменения ЭДС (ΔE) от lg концентрации водорода

Испытания всех электрохимических систем проводились в смеси трех газов. Каждая из данных систем проявила селективность к конкретному газу. На рис.10 в качестве примера проиллюстрирована

селективность системы Ni_xO_y / полимерный композит на основе ССК /Ni для сенсора на ацетилен.

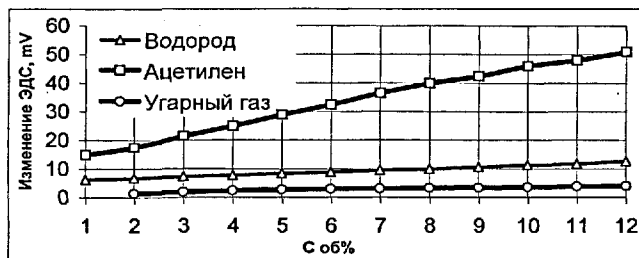


Рис.10. Зависимость изменения ЭДС ячейки от концентрации

Как видно из рисунка, чувствительность сенсора к основным сопутствующим появлению дефекта газам H_2 и CO меньше на порядок, поэтому данная электрохимическая ячейка является селективной по отношению к ацетилену. Как показали исследования, использование пленочных образцов в качестве твердых электролитов имеет значительное преимущество перед твердыми кислотами, т. к. значительно упрощается технология изготовления электрохимических ячеек, и при этом не утрачиваются важные рабочие параметры таких устройств. В табл. 3 указаны технические характеристики сенсоров.

Таблица 3

Технические характеристики сенсоров

Исследуемый газ	Рабочий интервал концентраций, об.%	Время отклика, мин	Время регенерации, мин	Рабочие температуры, К	Рабочий диапазон влажности, %	Масса сенсора, г
C_2H_2	$10^{-4} \div 10^{-2}$	0,5÷2	10÷15	273÷323	32÷95	0,17
H_2	$10^{-5} \div 10^{-2}$	0,1÷1,5	6÷8	273÷323	32÷95	0,25
CO	$10^{-5} \div 10^{-3}$	1,5÷3,0	6÷10	273 ÷ 323	32÷95	0,25

Выводы:

1. Проведен поиск компонентов полимерных композитов, имеющих высокую протонную проводимость. Разработана технология получения композитов на основе ПВС, включающих сульфо- и гетерополиоксикислоты. Сняты спектры РФА, ИК, ДТА. Доказано наличие сетки водородных связей в этих композитах со слабо- и сильносвязанной водой.
2. Проведен анализ зависимости проводимости пленочных композитов от соотношения компонентов и влажности импедансным методом. Обнаружено, что максимальным значением проводимости $\delta = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре 298 К обладает пленка ССК на основе ПВС при относительной влажности 52%. Обнаружена слабая зависимость δ от влажности.
3. Показано, что температурные зависимости электропроводности полимерных пленок подчиняются уравнению Аррениуса. Определены значения энергии активации проводимости полимерных композитов ($E_A = 0,15 \pm 0,21 \text{ эВ}$).
4. Методом Хебба-Вагнера оценена электронная составляющая проводимости, которая лежит в пределах $10^{-8} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.
5. Предложена эквивалентная схема и рассчитаны кинетические параметры путем анализа частотной зависимости импеданса границы пленочный композит/ электрод.
6. На основании проведенных исследований и полученных технических данных делается вывод, что пленки композита ПВС с ССК могут быть использованы в качестве твердого электролита с протонной проводимостью для диагностики энергоустановок и при разработке электрохимических газоанализаторов для экологического мониторинга.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Колоколова Е.В. Электрохимический газоанализатор на основе протонпроводящих твердых электролитов / А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова // Вестник СГТУ.- 2004.- № 1.- С.127-132.
2. Колоколова Е.В. Разработка композиционных объемно-распределенных электродов на основе твердых электролитов / А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова, А.А.Есин // Вестник СГТУ.- 2004.- № 2.- С.45-51
3. Колоколова Е.В. Композиционный электрод для создания электрохимических преобразователей энергии / А.М.Михайлова Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова, О.А.Смирнова // Вестник СГТУ.- 2005.- № 2(7). - С.43-51.
4. Колоколова Е.В. Полимерный композит на основе гетерополиоксикислот для водородной энергетики / А.М.Михайлова, Е.В.Колоколова, Л.В.Никитина, Д.В.Топоров, В.Г. Гоффман // Альтернативная энергетика и экология.- 2006.- № 6.- С.60-62

5. Колоколова Е.В. Новый тип мембран на основе волокнистых материалов / А.М.Михайлова, Е.В.Колоколова, В.В.Симаков, В.Г.Гоффман// Альтернативная энергетика и экология.-2006. - № 6.- С.71-73.
6. Kolokolova E.V. DIAGNOSTIC COMPLEX FOR POWER TRANSFORMERS OF POWER STATIONS/ A.M.Michailova, L.V.Nikitina, E.V.Kolokolova, M.S.Geidresh // The 10th International symposium on olfaction and Electronic Nose.(Riga, 25-28 June) . Riga, 2003.- P.235-238.
7. Колоколова Е.В Теоретическое моделирование состава объемно-распределенного электрода, используемого для создания сверхъемкого конденсатора / А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В. Колоколова //Химия твердого тела и современные микро-и нанотехнологии: материалы III Международной научной конференции, Кисловодск, 14-19 сент. 2003/СевКавГТУ.- Ставрополь, 2003.-С.87-90.
8. Колоколова Е.В. Протонпроводящие твердые электролиты для создания топливных элементов/ А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова, С.А.Егорова // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы IV Международной конференции ,Саратов, 5 - 9 сент. 2005/СГУ.-Саратов, 2005.- С.487-490.
9. Колоколова Е.В. Твердый электролит типа «nasikon» в сенсоре на окислы азота/ А.М.Михайлова, Н.Г.Букун, Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова // материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент. 2003/Казань,2003. -Т.2.- С.133.
10. Колоколова Е.В. Топозлектрохимический механизм формирования наноструктур, обладающий суперионным эффектом / А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии , Казань, 21-26 сент. 2003/Казань,2003. - Т.2.- С.84.
- 11.Колоколова Е.В. Диагностика энергетического оборудования с применением твердотельных газовых сенсоров / Е.В.Колоколова., М.С.Гайдаш , Д.П.Карев // Всероссийский конкурс на лучшие научно-технические и инновационные работы творческой молодежи России по естественным наукам, Саратов, дек. 2003/СГТУ.- Саратов, 2003.-С.198-200.
12. Колоколова Е.В Газовые сенсоры на основе твердых электролитов/ Е.В.Колоколова, М.С.Гайдаш, Д.П.Карев// Федеральная итоговая научно-техническая конференция творческой молодежи России по естественным, техническим, гуманитарным наукам ,Москва, 2003 / МИЭМ. – М., 2003. - С.38
13. Колоколова Е.В Сенсоры на основе твердых электролитов для экологического мониторинга/ А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В. Колоколова, А.А. Есин // Воздух 2004:научно-технические, социальные и экономические проблемы воздушной среды: материалы IV Междунар. конф. ,Санкт-Петербург, 9-11 июня 2004г.- Санкт-Петербург, 2004.- С. 285-286.

14. Колоколова Е.В. Композиционный электрод для создания накопителей энергии/ А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В. Колоколова// Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: материалы VII Междунар. совещания, Черноголовка 16-18 июня 2004/ИПХФ РАН. - Черноголовка, 2004.- С.80.

15. Колоколова Е.В. Исследование поведения водородного электрода на границе с протонпроводящим твердым электролитом/ А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова // Топливные Элементы и энергоустановки на их основе: материалы III Всероссийского семинара с международным участием (Екатеринбург 31 января-3 февраля 2006)/ Екатеринбург, 2006.- С.61-62.

16. Колоколова Е.В. Оптимизация состава распределенных электродов для создания преобразователей энергии / А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В.Колоколова, А.А.Ефремов // Топливные элементы и энергоустановки на их основе: материалы III Всероссийского семинара с международным участием Екатеринбург 31 января-3 февраля 2006 г. Екатеринбург, 2006.- С.156 - 157.

17. Колоколова Е.В. Исследование полимерного электролита на основе гетерополиоксислот / А.М.Михайлова, Е.В.Колоколова, Р.В. Лапшов, Д.В.Топоров, В.Г. Гоффман // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: материалы 8 Междунар. совещ., Черноголовка, 13-16 июня 2006/ ИПХФ РАН. Черноголовка, 2006.- С.270-271.

18. Колоколова Е.В. Синтез и исследование нового типа протонпроводящих мембран на основе волокнистых материалов/ А.М.Михайлова, М.М. Кардаш, Е.В.Колоколова, В.Г.Гоффман и др. // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: материалы 8 Междунар. совещ., Черноголовка 13-16 июня 2006/ ИПХФ РАН. -Черноголовка, 2006.- С.274-275

19. Колоколова Е.В. Принцип построения твердотельных газоанализаторов/ А.М.Михайлова, Е.В.Колоколова, Р.В.Лапшов, Д.В. Топоров, В.Г.Гоффман // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы VI Междунар. науч. конф., Кисловодск 17-22 сентября 2006/ СевКавГТУ.-Ставрополь, 2006. -С.105-107.

20. Колоколова Е.В. Новые протонпроводящие материалы для водородной энергетики/ А.М.Михайлова, М.М.Кардаш., Е.В.Колоколова и др. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы VI Междунар. науч. конф., Кисловодск 17-22 сент. 2006/СевКавГТУ.-Ставрополь, 2006. -С.181-183.

21. Патент на полезную модель №38231 Твердотельный электрохимический газоанализатор/ А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В. Колоколова - Заявлено 27 мая 2004 г.

22. Патент на полезную модель №40486. Твердотельный ионоселективный электрод для сенсора/ А.М.Михайлова, Л.В.Никитина, Е.В. Колоколова, И.Д. Кособудский, А. В.Буняева. Заявлено 10 сентября 2004 г.

Колоколова Елена Викторовна

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФО-И
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МОДУЛЕЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ**

Автореферат

Ответственный за выпуск д.х.н. И.Д. Кособудский

Корректор Л.А. Скворцова

Подписано в печать 20.11.2006

Формат 60x84 1/16

Бум. офсет.

Усл.-печ. л. 1,0

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 545

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

