

СУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ИНТЕРФАЗ В СИСТЕМАХ ПРЯМОГО КОНТАКТА ОДНОВАЛЕНТНЫЙ МЕТАЛЛ – ПОЛУПРОВОДНИК **p**-ТИПА

Михайлова А.М.¹, Сигейкин Г.И.², Симаков В.В.³, Ефанова В.В.¹

¹ *ФГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов, Россия*

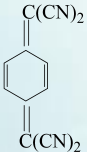
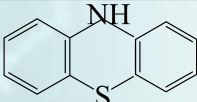
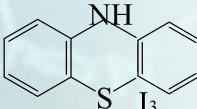
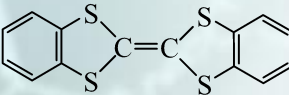
² *Учреждение Российской академии наук Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, г. Москва, Россия*

³ *ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова», г. Саратов, Россия*

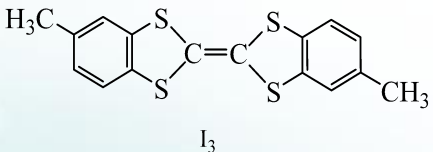
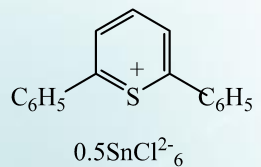
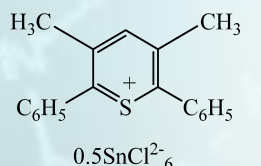
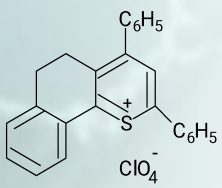
Цель работы:

Установление закономерностей механизма и кинетики ионного переноса в твердофазных электрохимических системах металл | твердый электролит | органический полупроводник и в «короткозамкнутых», организованных путем непосредственного контакта катода и анода, определения возможности использования органических полупроводников (производных гетероциклических соединений фенотиазина, фульвалена, тиопирилия и пиридиния) в качестве активных электродных материалов в твердофазных преобразователях энергии.

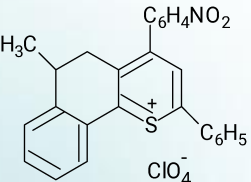
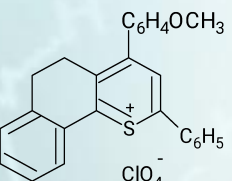
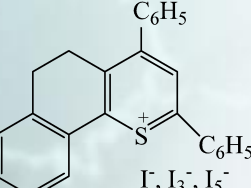
Химические формулы и названия органических полупроводников (298 К)

Название соединения	Структурная формула	Температура плавления, К	Электропроводность, См·см ⁻¹
$C_{16}H_{14}S_4$ 7,7,8,8-тетрациано- хинодиметан (ТЦХМ)		563	10^{-8}
$C_{12}H_9NS$ фенотиазин (ФТА)		455	$<10^{-8}$
$C_{12}H_9NSI_3$ триодид фенотиазина (ФТАI ₃)		431	0,3
$C_{14}H_8S_4$ дибензотетратиа- фульвален (ТФ)		515	$<10^{-8}$

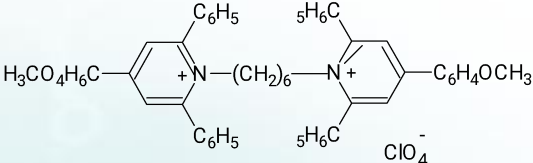
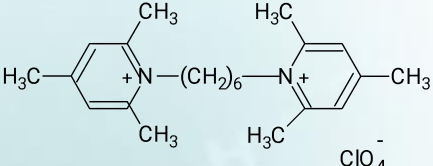
Химические формулы и названия органических полупроводников (298 К)

$C_{16}H_{14}S_4I_3$ трийодид диметилдибензо- тетраиофульвалена (ДМДБТТФ I_3)	 I_3	526	$<10^{-8}$
$(C_{17}H_{13}S)_2SnCl_6$ гексахлорстаннат 2,6- дифенилтиопирилия (ТП1) $_2SnCl_6$	 $0.5SnCl_6^{2-}$	550	$2 \cdot 10^{-2}$
$(C_{19}H_{17}S)_2SnCl_6$ гексахлорстаннат 2,6- дифенил-3,5- диметилтиопирилия (ТП2) $_2SnCl_6$	 $0.5SnCl_6^{2-}$	490	10^{-6}
$C_{25}H_{19}S ClO_4$ перхлорат 2,4- дифенил-7,8-бензо-5,6- дигидротиохромилия ТПЗ ClO_4	 ClO_4^-	486	$3,3 \cdot 10^{-4}$

Химические формулы и названия органических полупроводников (298 К)

$C_{26}H_{20}SNO_2ClO_4$ перхлорат 2-фенил-4(м-нитрофенил)-6-метил-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия ТП4ClO ₄		493	$5,6 \cdot 10^{-4}$
$C_{25}H_{21}SOClO_4$ перхлорат 2-фенил-4(п-метоксифенил)-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия ТП5ClO ₄		520-523	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$C_{25}H_{19}SI_n$ иодид, (трийодид), (пентаиодид) 2,4-дифенил-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия ТП3I _n		490-493	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Химические формулы и названия органических полупроводников (298 К)

$C_{30}H_{50}N_2O_2ClO_4$ перхлорат N,N'- гексаметилен-бис(2,6- дифенил-4-метокси- фенилпиридиния) П1ClO ₄		483-492	$2,3 \cdot 10^{-6}$
$C_{22}H_{34}N_2ClO_4$ перхлорат N,N'- гексаметилен-бис(2,4,6- триметилпиридиния) П2ClO ₄		480-483	$3,0 \cdot 10^{-6}$

ТКЦ - 3,3-диэтилтиокарбоцианин; ТЦХМ - 7,7',8,8'-тетрацианохиноиметан; ТФ - 2,2',6,6'-диметилдобензотетратиофульвален (Синтез осуществлялся в соответствии с методиками, разработанными Любовской Р.Б. и сотр. в ИХФ АН СССР).

ТП1; ТП2, ТП3, ТП4, П1, П2 - (Синтез осуществлялся в соответствии с методиками, разработанными на каф. органической химии СГУ Харченко В.Г. и сотр.)

Фрагменты структур КПЗ и ИРС

⊕	⊖	⊕	⊖	⊖	⊖	⊖
⊕	⊖	⊕	⊖			⊕
⊕	⊖	⊕	⊖	⊖	⊖	⊖
⊕	⊖	⊕	⊖			⊕
M	← l →				P	

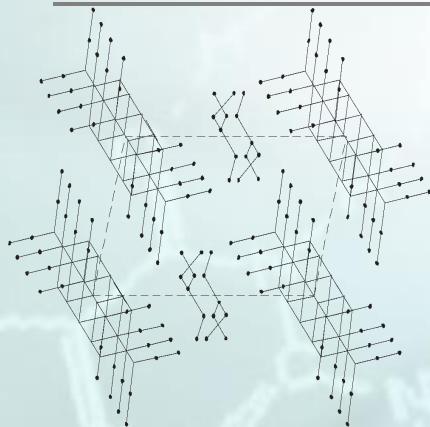


Рис.1. проекция структуры ТЭА·(ТЦХМ)2 вдоль оси с.

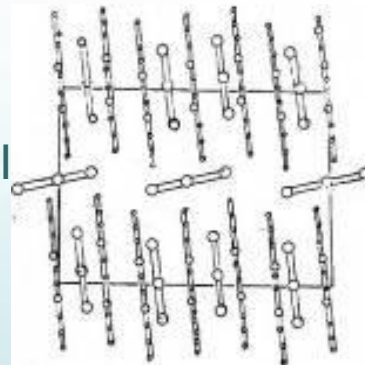


Рис 2. Проекция структуры трииодида 2,2',6,6'-диметилдибензотетратиофульвалена вдоль оси с.

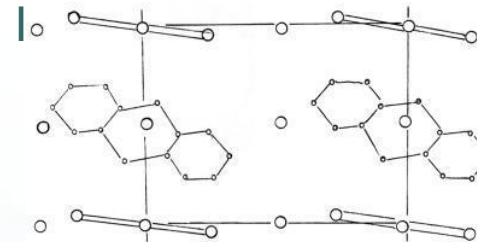


Рис.3. Фрагмент структуры тетрагидротиоксантилия (ТПИ₃).

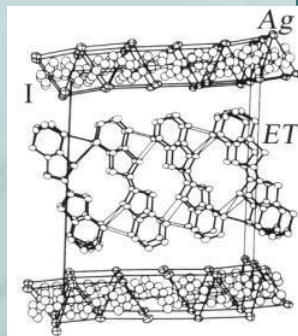


Рис.4. Фрагмент структуры (BEDT-TTF)₃·Ag_xI₈

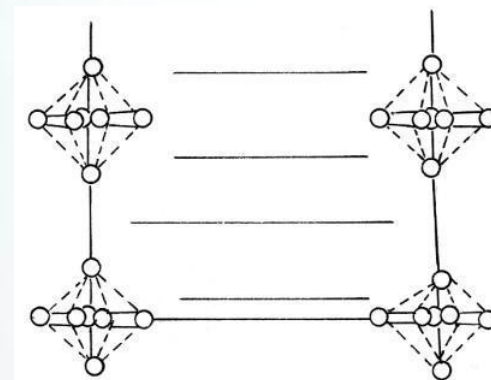


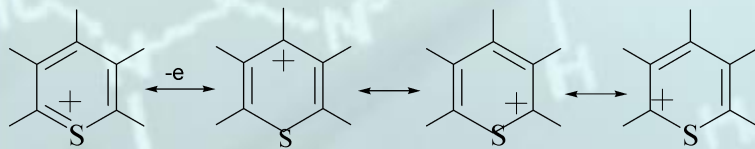
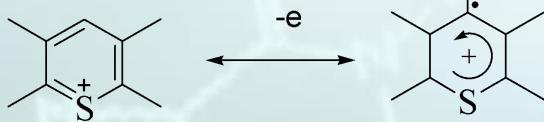
Рис.5. Фрагмент структуры гексахлорстаннат дибензотетратиофульвалена.

Структурные параметры комплексов с переносом заряда

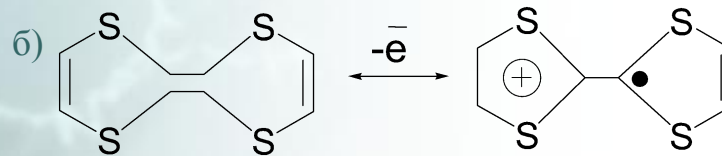
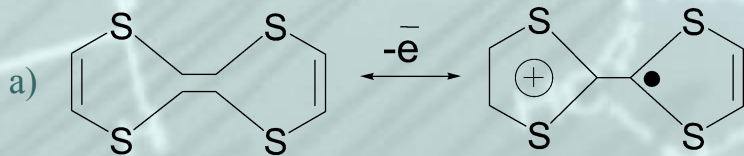
Вещество	Параметры элементарной ячейки, Å	Число молекул в ячейке	Длины связей, Å
1	2	3	4
БТТФI ₃	a = 19,888 b = 14,551 c = 9,204	6	I ₁ - I ₄ 2,095 I ₁ - I ₃ 2,017 I ₅ - I ₂ 4,120 I ₅ - I ₄ 2,941
ДБТТФ ₈ (SnCl ₆) ₃	a = 14,991 b = 14,991 c = 27,885	2	Sn - Cl 2,510 Cl - Cl 4,270 Cl - S 3,170
ТТФ I ₂	a = 14,991 b = 14,991	2	ТТФ-ТТФ 3,55-3,61 I - I 4,10
ТШ ₃	a = 9,679 b = 7,842 c = 7,278	1	I ₁ - I ₂ 2,91 I ₂ - I ₃ 2,91
ТЭА(ТЦХМ) ₂	a = 13,22 b = 14,44 c = 7,89	2	D - D 3,34; 3,32; 3,33
(ТФ) ₃ Ag _x I ₈	a = 4,357 b = 16,873 c = 21,115	1	I ⁻ - I ⁻ 4,32 S - S 3,6 Ag - Ag 3,12

Схемы электрохимических процессов с участием КПЗ и ИРС

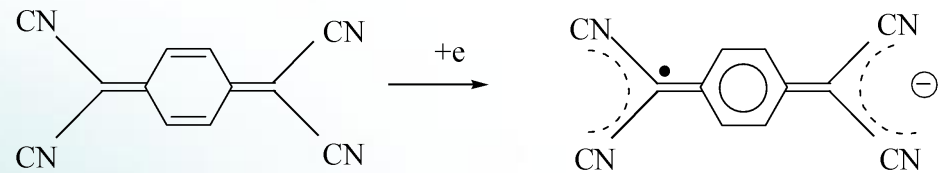
1. производные тиопирана:



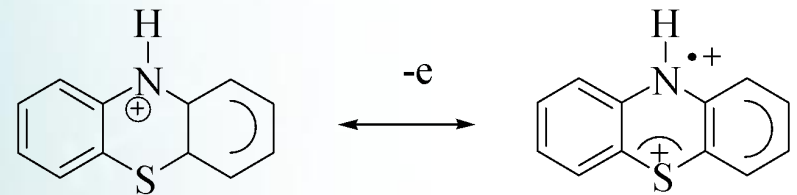
2. производные тиофульвалена: а - тиофульвален; б - дибензотиофульвален



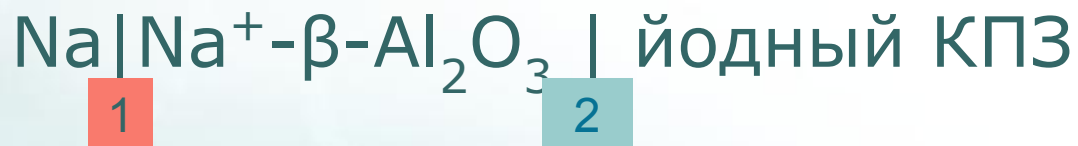
3. производные тетрацианохинодимера:



4. производные фенотиазина:



Уравнения температурной зависимости э.д.с. систем



1

2

$$\text{I}_{2(\text{крист.})} \quad E = 2,992 + 0,00019(T-298) \quad (1)$$

$$2\text{ФТА} \cdot 3\text{I}_3 \quad E = 2,944 - 0,00110(T-298) \quad (2)$$

$$2\text{ФТА} \cdot \text{I}_3 \quad E = 2,874 + 0,00167(T-298) \quad (3)$$

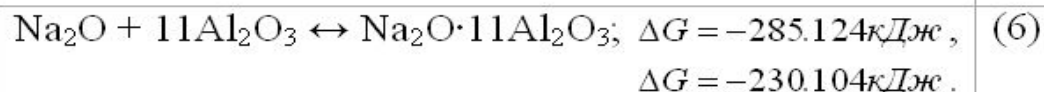
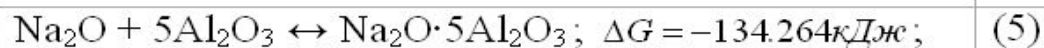
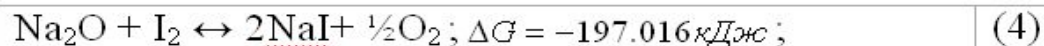
$$\text{ДМДБТТФ} \cdot \text{I}_3 \quad E = 2,871 - 0,00106(T-298) \quad (4)$$

Энергия Гиббса и направленность химических реакций в системе: $\text{Na}|\beta\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{I}_2;\text{C}$

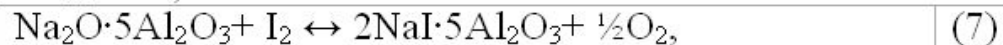
Состав β -глинозема: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,1\text{TiO}_2\cdot 0,8\text{CoO}$.

на аноде	$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \bar{e}$,	(1)
на катоде	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + \bar{e} \leftrightarrow \text{I}^-$,	(2)
или	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{I}_2 \leftrightarrow \text{NaI}$.	(3)

Энергия Гиббса образования NaI , $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$



Свободная энергия Гиббса для реакций (7) – 62,154 кДж; (8) - 88,106 кДж.:



$$E = 2,968 \pm 0,001 - (1,119 \pm 0,022) \cdot 10^{-4} (T - 298,15). \quad (9)$$

Уравнение температурной зависимости э.д.с. системы $\text{Na} | \text{NaI} | \text{I}_2$:

Переходные слои на границе йодный комплекс - β -глинозем

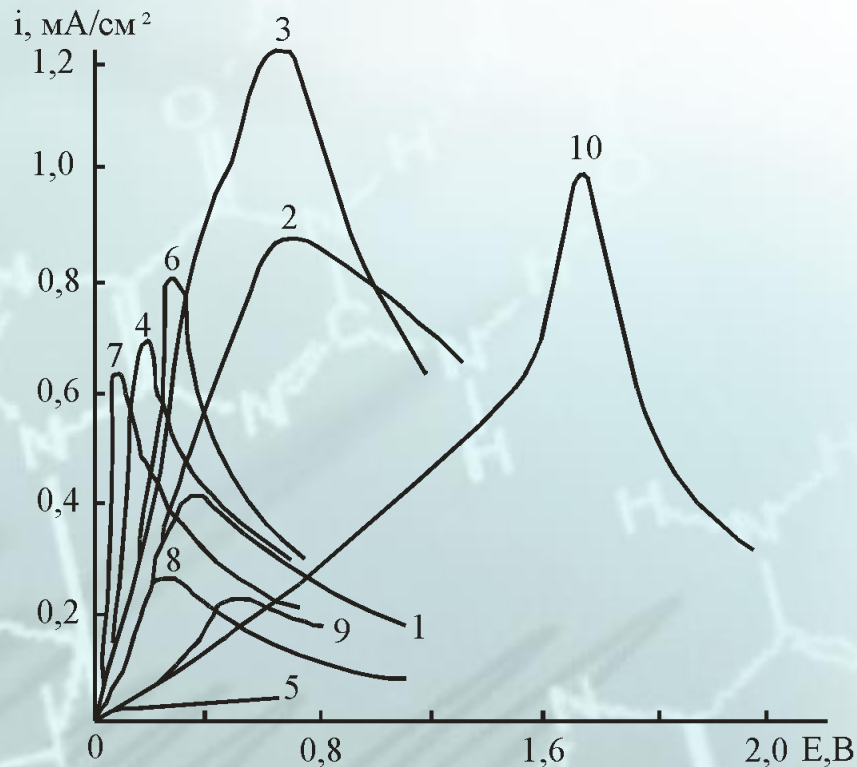


Рис.1. Анодные поляризационные кривые переходных слоев на границе β - Al_2O_3 /йодный комплекс; I_2 ; (C, Ti) при $V_p = 2$ мВ/с, $T = 298$ К: а) DMDBTTFI_3 : 1 - первый цикл; 2 - после катодной поляризации; 3 - через 2 часа после катодной поляризации; б) $2\text{FTA} \cdot 3\text{I}_3$: 4 - первый цикл; 5 - повторно; в) BFI_3 : 6 - с добавкой С; 7 - на Ti; г) TTFI_3 : 8 - первый цикл; д) I_2 : 9 - на С; 10 - на Ti.

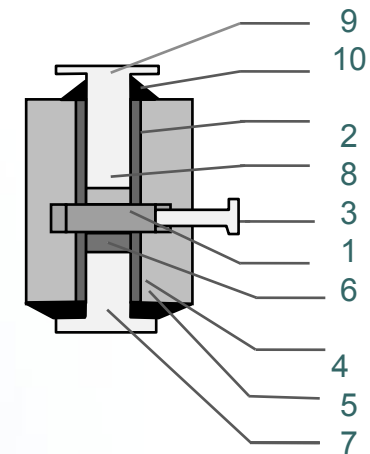


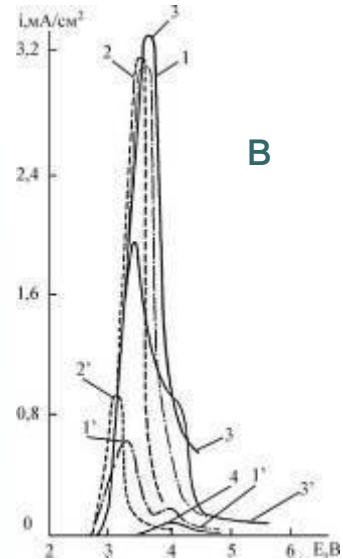
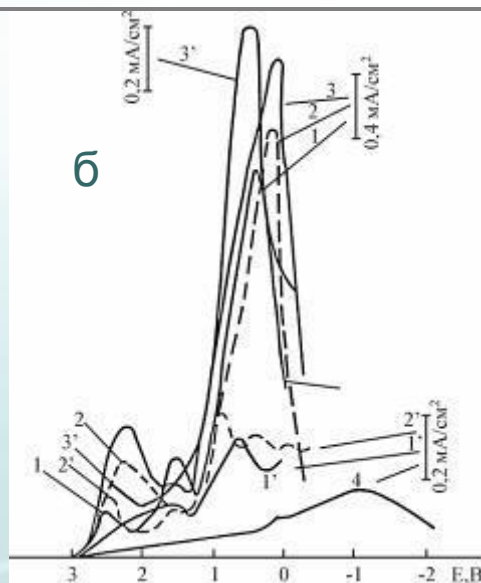
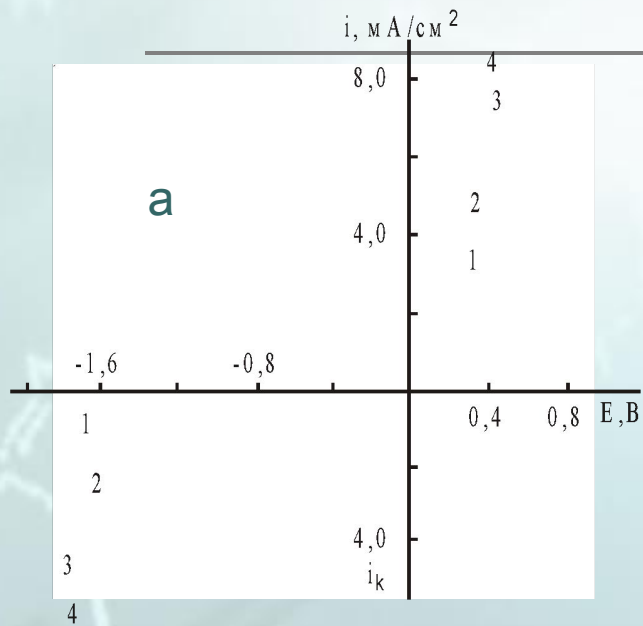
Рис.2. Конструкция трехэлектродной ячейки, герметичный вариант:

- 1 - металлическая обойма;
- 2, 4 - эбонитовая втулка;
- 3 - мембрана (керамический твердый электролит);
- 5 - корпус;
- 6 - анод;
- 8 - катод;
- 7, 9 - пуансоны;
- 10 - герметик.

Электрические характеристики переходных слоев границы $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \mid \text{I}_2$, иодный комплекс

№ пп	Система	$\Delta E_{\text{пк анод.}'} \text{ В}$	Q, Кл	α^*
1	Ti Na $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ C Ti	-	-	0,19-0,25
2	Ti Na $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ I_2 , C Ti	0,483	0,051	0,17-0,27
3	(2)(после гальваностатич. катод. вкл. $Q=10^{-2}\text{-}10^{-4}\text{Кл}$)	0,776	0,036	0,14-0,11
4	Ti Na $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ I_2 Ti	1,769	0,510	0,13
5	Ti Na $\beta\text{-I}_2\text{O}_3$ 2ФТА·3 I_3 Ti	0,448	0,400	0,50-0,56
6	(5)(после гальваностатич. катодного включения $Q=10^{-2}\text{Кл}$)	0,500	-	0,81-0,21
7	Ti Na $\beta\text{-I}_2\text{O}_3$ 2ФТА·3 I_3 , C Ti	0,486	0,030	0,54
8	Ti Na $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ДМДБТТФ I_3 Ti	0,301	0,068	1,00-1,20
9	(9)(после гальваностатич. катодного включения $Q=10^{-2}\text{Кл}$)	0,510	-	0,30
10	Ti Na $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ДМДБТТФ I_3 , C Ti	0,382	0,120	0,19
11	(11) (после гальваностатич. катодного включения $Q=10^{-2}\text{Кл}$)	0,695	-	0,12
12	(12) После выдержки 2 часа	0,450	-	0,15

Поляризационные кривые границы: а: $\text{FTAl}_3 / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$;
б, в: $\text{DMDBTTFl}_x / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$



а - $\text{FTAl}_3 / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при V_p , мВ/с:
1 - 1; 2 - 2; 3 - 4, 4 - 8.

б - катодная область поляризации; в - анодная область поляризации $\text{DMDBTTFl}_x / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$
при $x=3$ кривые 1, 2, 3;
при $x=5$ кривые 1', 2', 3';
при V_p , мВ/с: 1, 1'; - 2; 2, 2' - 4; 3, 3' - 8;
4 - $I_{2,C} | \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $V_p = 2$ мВ/с

Рис.1.Разрядные кривые систем Ti | Na(Hg)|β-Al₂O₃|2ФТА·nI₂,C|Ti, 298K:

- 1- n=3, i=0,05 мА/см²;
- 2 – n=3, i=2,5 мА/см²;
- 3 - n=5, i=1,0 мА/см²;
- 4 - n=5, i=0,1 мА/см² (T=273K).

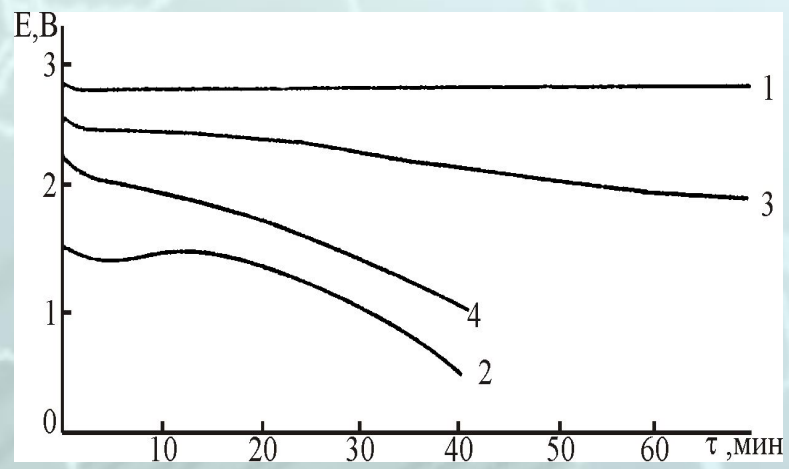
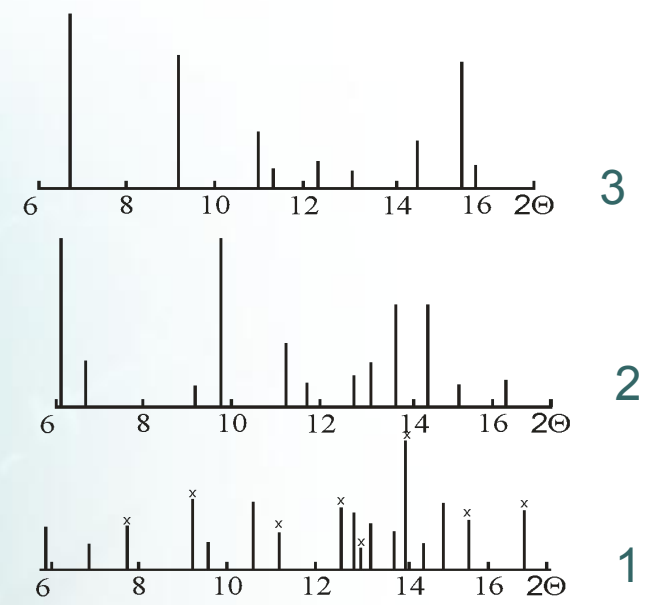


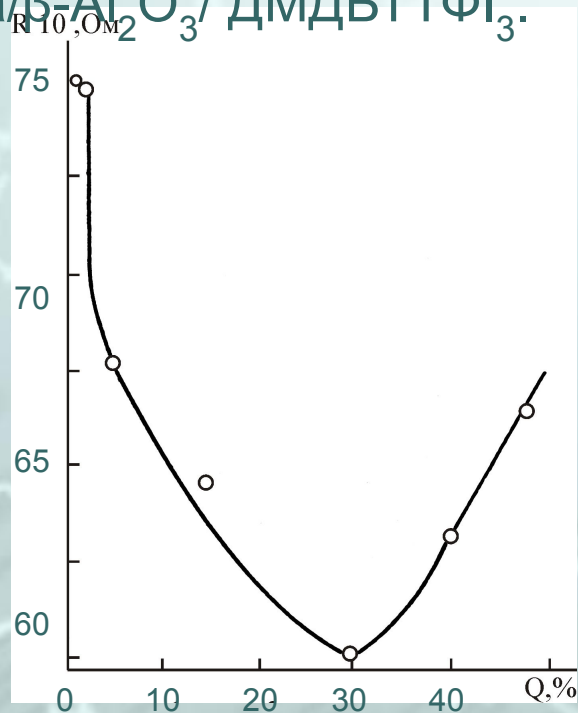
Рис.2. Шрихдифрактограммы электрода 2ФТА·3I₂:

- 1 – исходный 2ФТА·3I₂;
- 2 – разряженный до 50% (инертная атмосфера);
- 3 – разряженный до 50% (воздушная атмосфера)



Изменение
сопротивления
продукта реакции от
емкости:

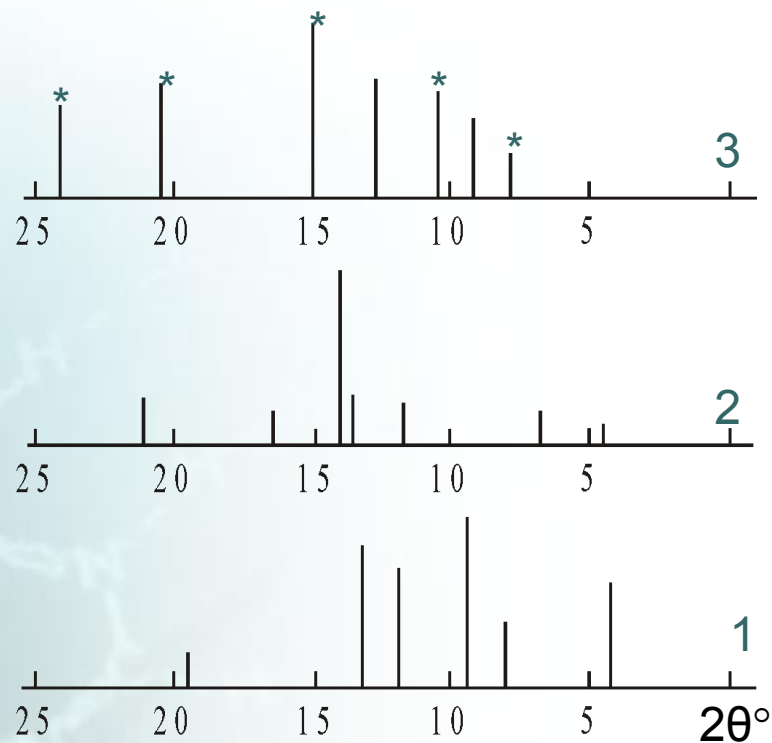
$\text{Na}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{DMDBTTFI}_3$



Штрихдифрактограмма
электрода DMDBTTFI_3 ,

степень разряженности:

1 – 45%, 2 – 30%, 3 – исходный



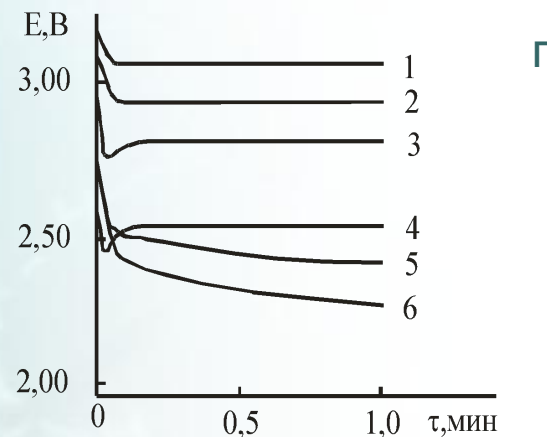
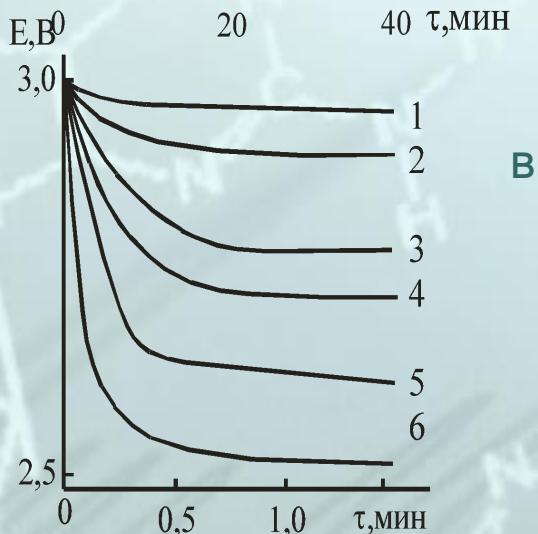
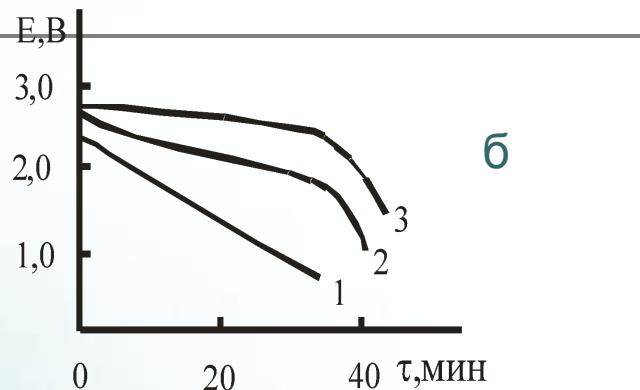
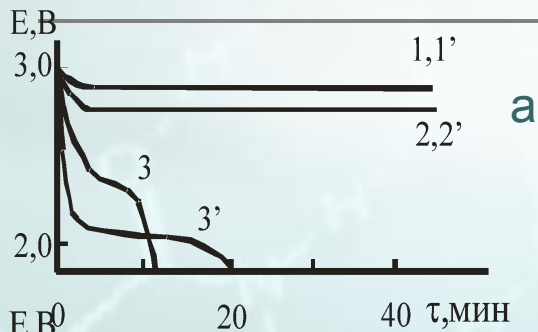
Исследование катодного восстановления производных тиофульвалена, фенотиазина, тиопирана, пиридиния методом хроновольтамперометрии

Электрические параметры систем щелочной металл | органический полупроводник

Система	Тип проводимости	э.д.с., В	R, Ом	$i_{к.з.} \cdot 10^{-6}$ А/см ²
.Li ТЭА (ТЦХМ) ₂	n	0,00	$8,0 \cdot 10^{-2}$	-
.Li ТКЦ (ТЦХМ) ₂	n	-	$6 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^3$
.Li ДМДБТТФ ₃	p	3,00	$8,0 \cdot 10^2$	2950
.Li ДМДБТТФ _{1,5}	p	2,89	$2,0 \cdot 10^4$	2071
.Na ДМДБТТФ _{1,5}	p	2.65	$4.1 \cdot 10^4$	310
.Na ДМДБТТФ _{1,5} ,NaI	p	2.74	$4.4 \cdot 10^4$	1700
.Na ДМДБТТФ ₃	p	2.84	$4.0 \cdot 10^4$	255
.Li 2ФТА · 5I ₂	p	2.90	$2.1 \cdot 10^3$	5200
.Li (ТП1) ₂ SnCl ₆	p	2.83	$7.0 \cdot 10^2$	490
.Li (ТП2) ₂ SnCl ₆	p	3.16	$2.5 \cdot 10^2$	6320
.Li (ТП2) ₂ SnCl ₆ (ТП2LiSnCl ₆)	p	2.76	$3.7 \cdot 10^3$	4100

Система	Тип проводимости	э.д.с., В	R, Ом	$i_{к.з.} \cdot 10^{-6}$ А/см ²
1.Li ТПЗClO ₄	p	3.25	$6.0 \cdot 10^2$	1700
1.Li ТПЗI Li	p	2,89	$2,0 \cdot 10^4$	2070
1.Na ТПЗI	p	2,65	$4,1 \cdot 10^4$	3100
1.Na NaI ТПЗI	p	2,74	$4,4 \cdot 10^4$	1700
1.Na ТПЗI ₅	p	2,84	$4,0 \cdot 10^4$	2250
1.Na NaI ТПЗI	p	2,74	$4,4 \cdot 10^4$	1700
1.Na ТПЗI ₅	p	2,84	$4,0 \cdot 10^4$	2250
1.Na NaI ТПЗI ₅	p	2,81	$3,1 \cdot 10^4$	2100
1.Li ТПЗI ₃	p	3,00	$8,0 \cdot 10^4$	2950
1.Li ТП4ClO ₄	p	2,80	$1,2 \cdot 10^3$	2250
1.Li ТП4ClO ₄ , (LiClO ₄)	p	3.19	$2.0 \cdot 10^2$	5500
1.Li П1ClO ₄	p	2,30	$2,0 \cdot 10^6$	1150
1.Li П2ClO ₄	p	2,50	$2,2 \cdot 10^6$	1230
Примечание. ТКЦ – 3,3-диэтилтиокарбоцианин; ТЭА – триэтиламин.				

Типичные разрядные кривые(а,б) и хронопотенциограммы (в,г) систем: $\text{Li}|\text{ДБТТФ}\text{I}_3$, $x\text{Li}$ $(1-x)\text{Al}|\text{ФТА}\cdot n\text{I}_2$, $\text{Li}|\text{ТПЗ}\text{ClO}_4$, $\text{Li}|\text{(ТП1)}_2\text{SnCl}_6$



при токах, mA/cm^2 , $T=298\text{ K}$:

а – $\text{Li}|\text{ДБТТФ}\text{I}_3$: 1, 1' – 0,02; 2,2' – 0,04; 3 – 0,10; 3' – 0,20 (1', 2', 3'-с добавкой LiI);

б – $x\text{Li}-(1-x)\text{Al}|\text{ФТА}\cdot n\text{I}_2$: 1 – 0,015 ($n=3$, $x=20\%$); 2 – 0,015 ($n=5$, $x=30\%$); 3 – 0,045 ($n=5$, $x=30\%$);

в – $\text{Li}|\text{ТПЗ}\text{ClO}_4$: 1 – 0,05; 2 – 0,25; 3 – 0,38; 4 – 0,50; 5 – 0,75; 6 – 1,00;

г – $\text{Li}|\text{(ТП1)}_2\text{SnCl}_6$: 1 – 0,32; 2 – 1,00; 3 – 2,00; 4 – 4,00; 5 – 0,16; 6 – 0,21 (кривые 5 и 6 - с продуктом катодного восстановления).

Рис.1. Зависимость наклона гальваностатических кривых от количества пропущенного электричества в системах:

- 1 - Li-Al|2ФТА•5I₂;
 - 2 - Li-Al| ДБТТФІз.
- Сплав: 30% Li-70%Al

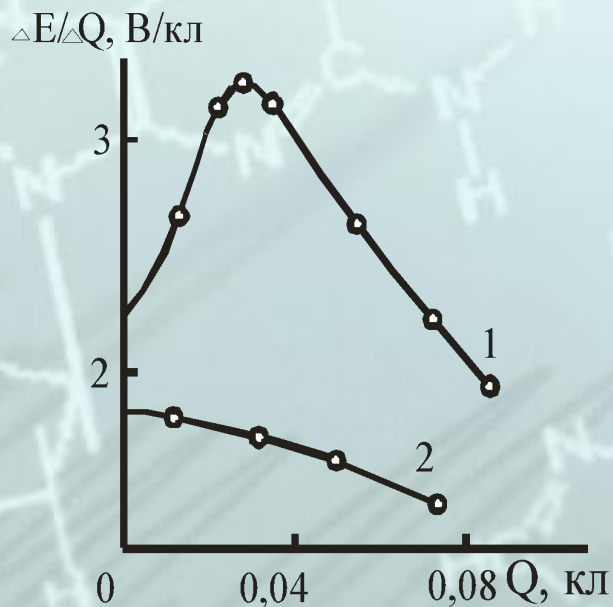
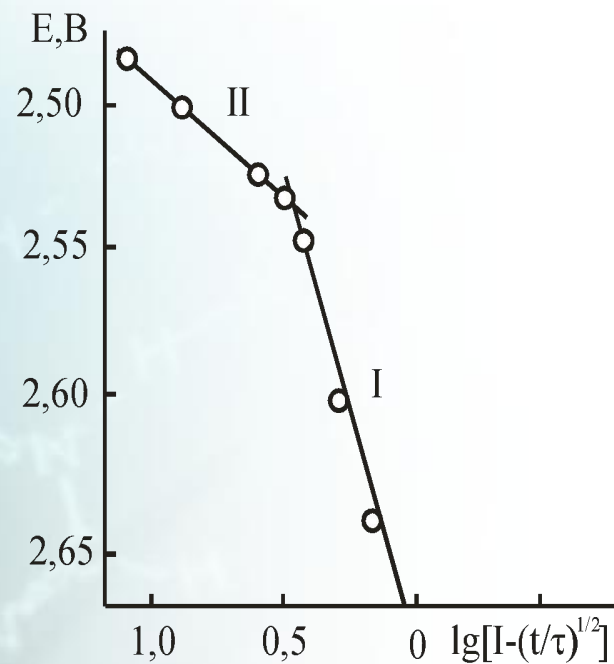


Рис.2. Хронопотенциограммы в координатах Делахея-Берзинса системы Li|ТПЗClO₄ с продуктом разряда при токе 0,16 мА/см².
 $\Delta E \gg RT / nF$



Исследование катодного восстановления систем щелочной металл/органический полупроводник методом циклической вольтамперометрии

$$|i_p^a / i_p^k| < 1$$



Лимитирующей стадия - перенос заряда

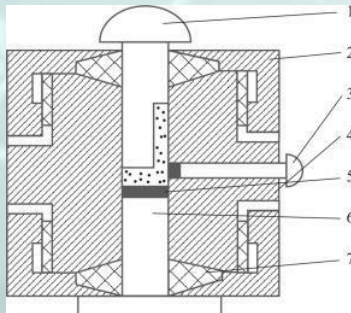


Рис.1. Конструкция корпуса трехэлектродной ячейки, герметичный вариант:

- 1, 6 – пуансоны (токоотводы);
- 2 – корпус;
- 3 – электрод сравнения;
- 4, 5 – анодный и катодный материалы;
- 7 – герметизирующая прокладка.

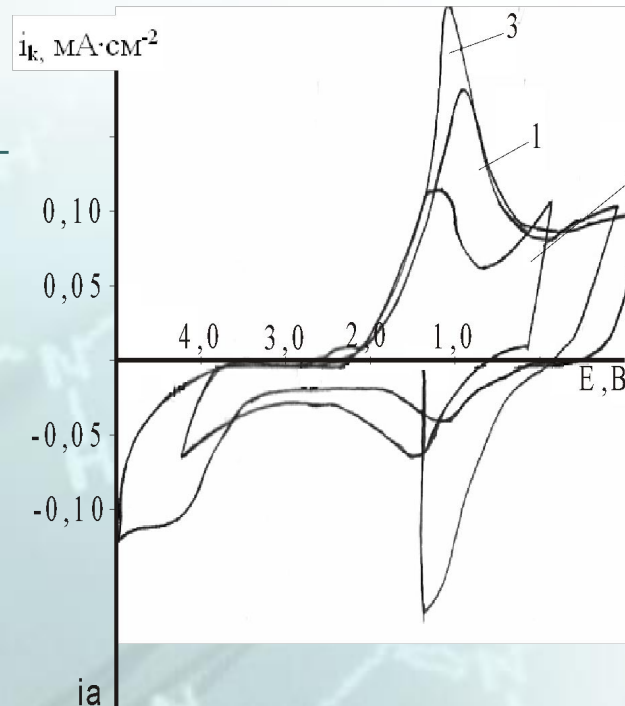


Рис.2 Циклические поляризационные кривые системы $\text{Li}/\text{TP4ClO}_4$ при скорости развертки В/с: 1 – 0,004; 2 – 0,008; 3 – 0,02

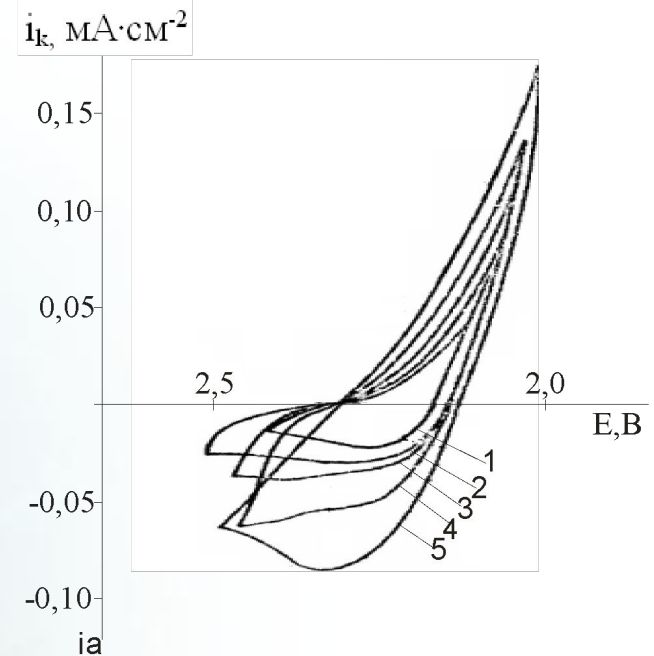


Рис. 3. Циклические поляризационные кривые системы $\text{Li}/\text{P1ClO}_4$ при скорости развертки В/с: 1-0,001; 2-0,002; 3-0,004;

Коэффициент K и n уравнения Ерофеева- Колмогорова-Аврами в системах с литиевым анодом

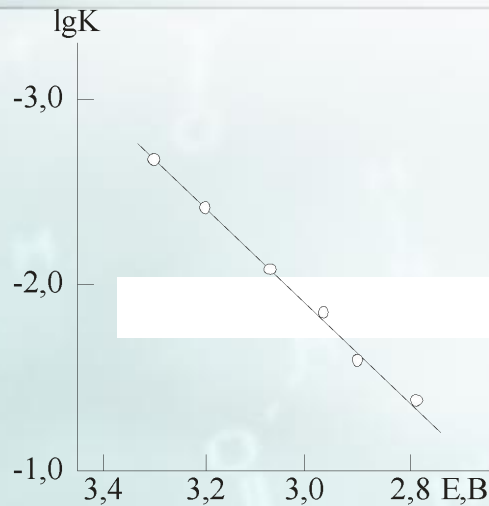


Рис. 1. Зависимость константы скорости электрохимической реакции от потенциала системы Li|BF₃.

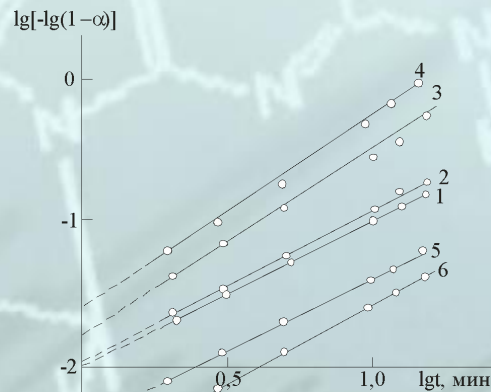


Рис.2. Приложимость уравнения Ерофеева-Колмогорова-Аврами к кинетике твердофазных электрохимических реакций: 1 – Li-Al/ФТАI₅; 2- β-Al₂O₃/ФТАI₅; 3–Li/ДМДБТТФ, 10%С; 4–i/ТФ2SOCl₂; 5 – Li/ ТПЗClO₄; 6 - Li/ТПЗSnCl₆.

Система	$K, \text{мин}^{-1}$	n
Li ТФI ₃	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,22
Li ТФСОCl ₂	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,21
Li ТФСОCl ₂	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,21
Li ДБТТФI ₃ , 10%С	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,05
Li ДБТТФI ₃ , 10%С, 2%LiI	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,22
Li ДБТТФ ₈ (SnCl ₆) ₃ , 10% С	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,03
Li-Al 2ФТА·5I ₅	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,20
Li (ТП1) ₂ SnCl ₆	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,20
Li (ТП2) ₂ SnCl ₆	$2,8 \cdot 10^{-3}$	1,27
Li ТПЗClO ₄	$3,1 \cdot 10^{-3}$	1,03

Топэлектрохимические процессы, протекающие на границах лития с органическим полупроводником. Основные уравнения модели ТОПЗ

$$\begin{aligned}
 \alpha = \frac{\eta}{\eta_{\infty}} = 1 - e^{-\gamma t^n} &\longrightarrow n = \frac{\partial \ln[-\ln(1-\alpha)]}{\partial \ln t} \longrightarrow \gamma = n B^n e^{-\frac{nA}{RT}} \longrightarrow i = \frac{\xi \sigma \eta^2}{L \eta_0} \longrightarrow L = \frac{M \cdot i \cdot t}{\rho \cdot z \cdot F} \\
 \frac{\partial i}{\partial \eta_{\infty}^2} = \frac{\xi \sigma}{\eta_0 L_{\infty}} &\longleftarrow \frac{\partial \eta}{\partial \sqrt{t}} = \gamma L_{\infty} \sqrt{\frac{\rho z F r_0}{\xi M \sigma}} \longleftarrow \eta = \gamma L_{\infty} \sqrt{\frac{\rho z F r_0 t}{\xi M \sigma}} \longleftarrow \eta = \sqrt{\frac{\rho z F r_0}{\xi M \sigma}} L_{\infty} (1 - e^{-\gamma t^n}) \\
 \frac{\partial \eta}{\partial \sqrt{t}} = \gamma \sqrt{\frac{\rho z F}{M} L_{\infty} \left(\frac{\partial i}{\partial \eta_{\infty}^2}\right)^{-1}} &\longrightarrow L_{\infty} = \frac{M}{\rho z F} \cdot \frac{1}{\gamma^2} \cdot \frac{\partial i}{\partial \eta_{\infty}^2} \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sqrt{t}}\right)^2 \longrightarrow \gamma = -\frac{1}{\tau_{\varepsilon}^n} \lg \varepsilon \\
 &\longrightarrow \longrightarrow D = \frac{\sigma A_{\text{Li}} RT}{\rho F^2} + \frac{\sigma \eta_{\infty}}{F}
 \end{aligned}$$

Катодное гальваностатическое включение системы прямого контакта $\text{Li} | (\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$

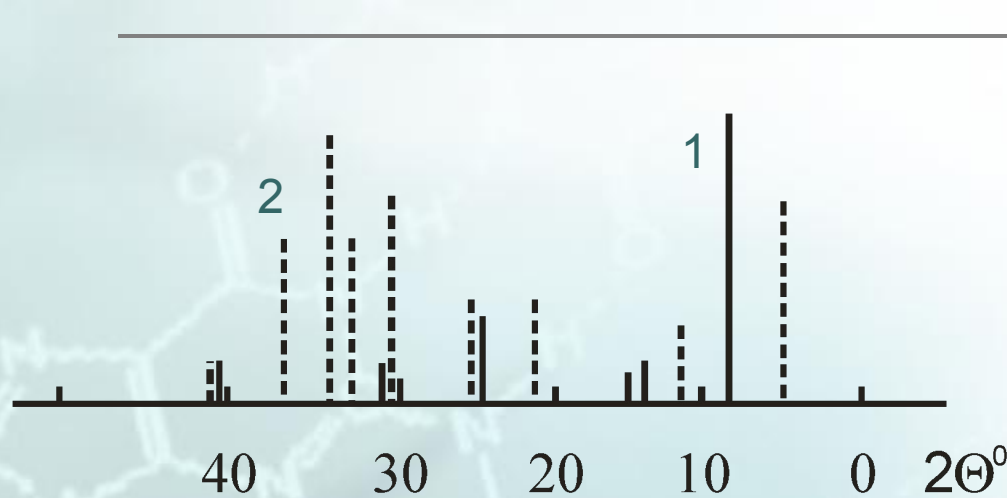


Рис.1 Рентгеновские штрихдиффрактограммы:
 1 – исходный $(\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$;
 2 – с продуктом катодного гальваностатического включения системы $\text{Li} | (\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$

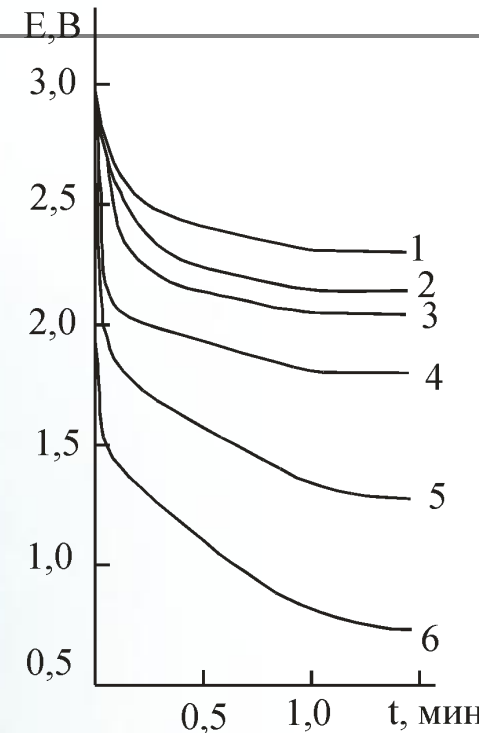


Рис.2. Кривые $E-t$ катодного гальваностатического включения системы $\text{Li} | (\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$ при 298К и плотностях тока (А/см^2):
 1 – 0,016; 2 – 0,039; 3 – 0,046;
 4 – 0,110; 5 – 0,140; 6 – 0,175.

Катодное гальваностатическое включение системы прямого контакта $\text{Li} | (\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$

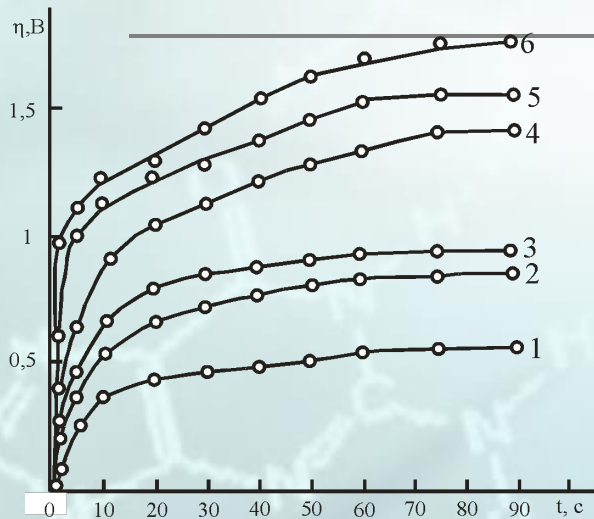


Рис.1. Зависимость $\eta-t$ катодного гальваностатического включения системы $\text{Li}/(\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$ при 298К и плотностях тока (A/cm^2): 1 – 0,016; 2 – 0,039; 3 – 0,046; 4 – 0,110; 5 – 0,140; 6 – 0,175.

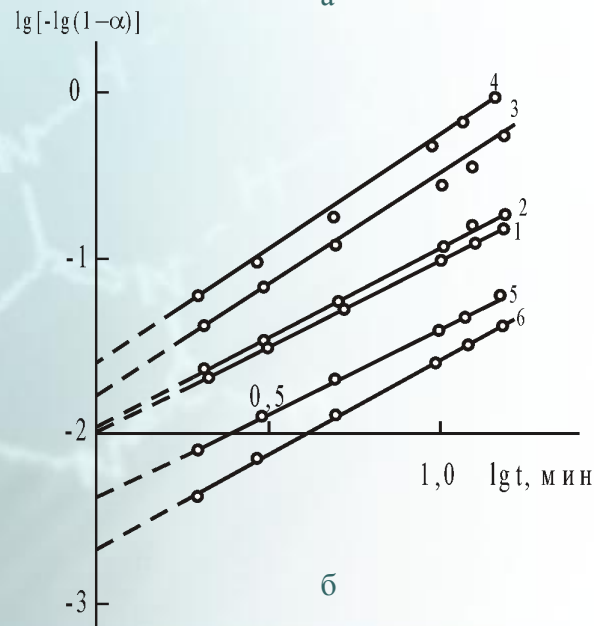
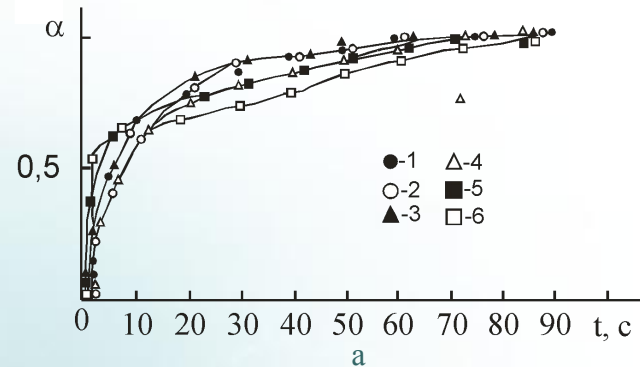


Рис.2. Зависимость (а): $\alpha-t$; (б): $\lg[-\lg(1-\alpha)]-\lg t$ для катодного гальваностатического включения системы $\text{Li}/(\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$ при 298К и плотностях тока (A/cm^2): 1–0,016; 2 – 0,039; 3 – 0,046; 4 – 0,110; 5 – 0,140; 6 – 0,175.

Катодное гальваностатическое включение системы прямого контакта $\text{Li} | (\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$

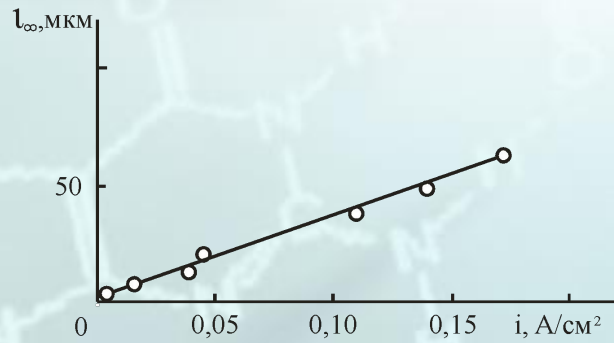


Рис.1. Зависимость стационарной толщины слоя переходной интерфазы от плотности тока катодного гальваностатического включения системы $\text{Li}/(\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$ при 298K.

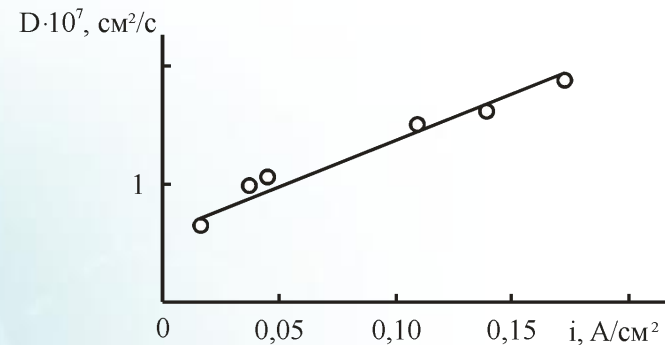
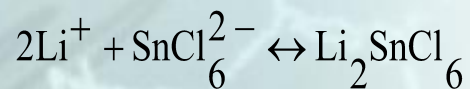
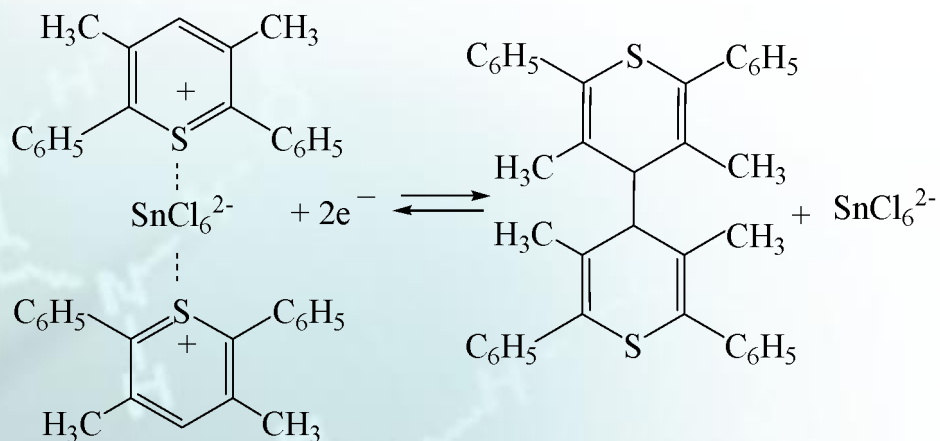


Рис. 2. Зависимость коэффициента миграционной диффузии катионов лития от плотности тока катодного гальваностатического включения системы $\text{Li}/(\text{TP2})_2\text{SnCl}_6$ при 298K.

Некоторые параметры исследуемых систем прямого контакта литий|органический полупроводник по данным катодной хронопотенциометрии

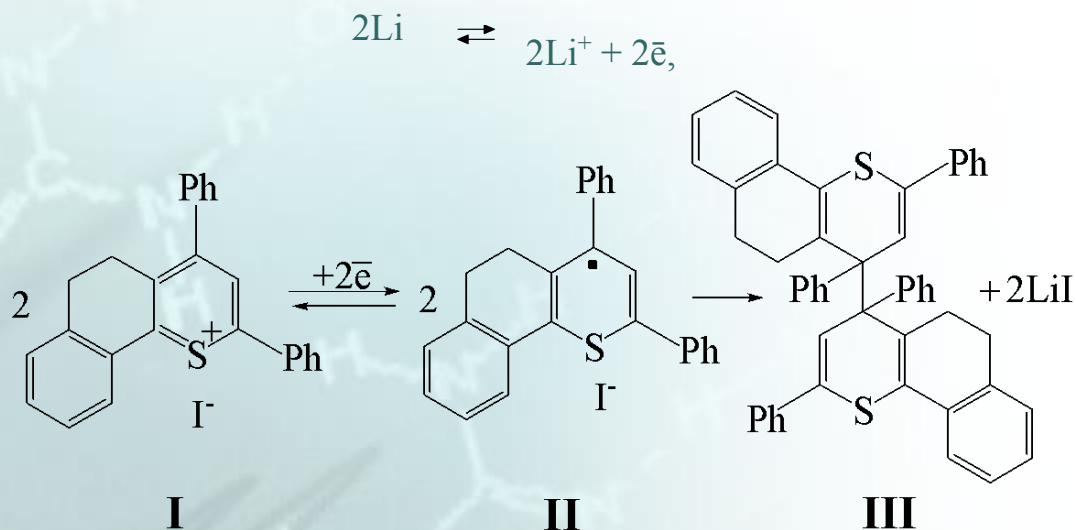
	Органический полупроводник	Состав Li-интер- фазы	i_{\max} , A/cm ²	$\frac{\partial i}{\partial \eta_{\infty}^2}$, A/cm ² ·B ²	n	γ , с ⁻¹	A, кДж/моль	B_{\max} , с ⁻¹	L_{∞}^{\max} , мкм	D_{Li}^{\max} , см ² /с	$Q_{уд.}^{\max}$, Кл/г интер- фазы
1	(ТП2) ₂ SnCl ₆	(C ₂₉ H ₁₇ S) ₂ Li ₂ SnCl ₆	0,175	0,055	0,7	0,019	18,4	3,5	65	1,9 · 10 ⁻¹¹	790
2	ТПЗI ₃	(C ₂₅ H ₁₈ S) ₂ LiI, I ₂	0,005	0,002	0,7,	0,021	15,9	1,4	60	7 · 10 ⁻³	21
3	ТПЗClO ₄	(C ₂₅ H ₁₇ SNO ₂) ₂ LiCl, Li ₂ O	0,10	0,43	0,9	0,032	34,3	7000	44	6,5 · 10 ⁻⁷	434

Предполагаемый механизм катодного процесса



Механизм образования переходного слоя короткозамкнутой системы литий-органический полупроводник

(квантово-химический расчет функционала плотности в варианте B3LYP)



I – катион органической соли; **II** – радикал; **III** - димер ;
 Ph = C₆H₅.

Температурная зависимость электропроводности (σ_0) синтезированных продуктов

$$(\text{ТФI}_{1,5} - \text{LiI}) \quad \sigma T = (5,51 \pm 9,04) \times 10^4 \exp[-(0,275 \pm 0,044)/kT] \quad (1)$$

$$(\text{ТФI} - \text{LiI}) \quad \sigma T = (0,64 \pm 1,41) \times 10^5 \exp[-(0,281 \pm 0,059)/kT] \quad (2)$$

$$(\text{ТФI}_{1,5} - \text{NaI}) \quad \sigma T = (6,10 \pm 3,76) \times 10^3 \exp[-(0,184 \pm 0,016)/kT] \quad (3)$$

$$(\text{ТФI} - \text{NaI}) \quad \sigma T = (1,04 \pm 3,32) \times 10^7 \exp[-(0,396 \pm 0,085)/kT] \quad (4)$$

$$(\text{ТП1I} - \text{LiI}) \quad \sigma T = (0,47 \pm 1,25) \times 10^{11} \exp[-(0,587 \pm 0,071)/kT] \quad (5)$$

$$(\text{ТП1I} - \text{NaI}) \quad \sigma T = (0,37 \pm 1,95) \times 10^{13} \exp[-(0,703 \pm 0,059)/kT] \quad (6)$$

Твердофазный и электрохимический синтез ТЭЛ

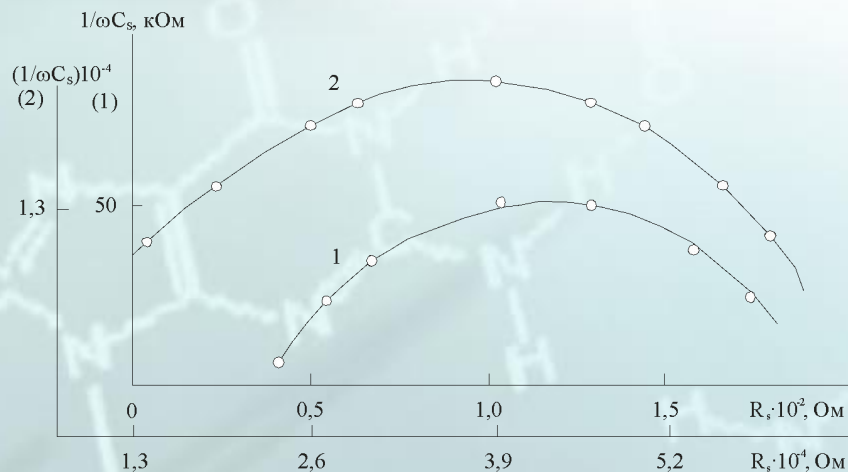


Рис.1. Частотная зависимость годографа $1/\omega C_s - R_s$ систем 1 – TlI₃-LiI; 2 – TlI₃-NaI (твёрдофазный синтез)

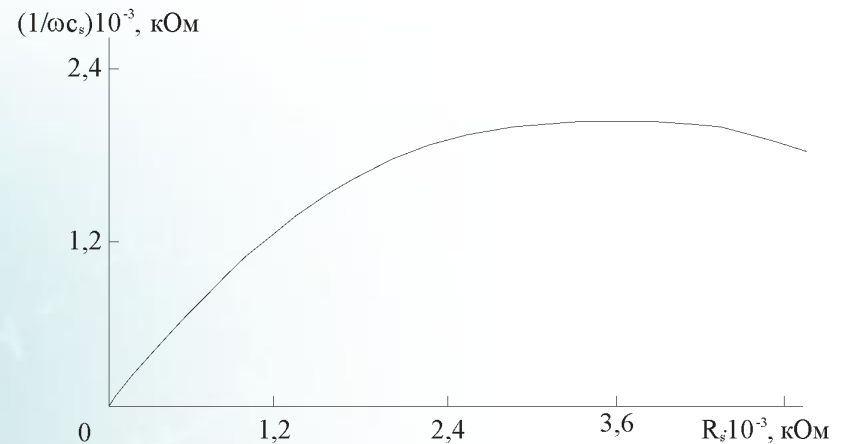


Рис.2. Частотная зависимость годографа $1/\omega C_s - R_s$ продукта электролиза в ячейке Na | β -Al₂O₃ | TlI₃.

Параметры общей ($\sigma_{\text{общ.}}$) и электронной (σ_e) проводимостей продуктов электрохимических реакций короткозамкнутых систем (298 К)

Система	$\sigma_{\text{общ.}}$, См/см	σ_e , См/см
$M_x R_y I_z$ M-Li, Na; R-производные ФТА; $0,25 < x < 0,75$; $3 < y < 5$; $0,5 < z < 0,75$	$(0,7 \div 1,7) \cdot 10^{-3}$ (Li ⁺) $(1,2 \div 5,0) \cdot 10^{-4}$ (Na ⁺)	$5 \cdot 10^{-5}$
$M_x R_y I_z$ R – производные ТФ; M - Li, Na, $1 < x < 1,5$	$(10^{-3} \div 10^{-4})$ (Na ⁺) $10^{-3} \div 2,9 \cdot 10^{-2}$ (Li ⁺)	$(5,2 \div 6,1) \cdot 10^{-4}$
$M_x R I_{x+1}$ R – производные ТП M - Li, Na; $1 < x < 4$	$(0,7 \div 3,0) \cdot 10^{-2}$ (Li ⁺) $(10^{-3} \div 0,9 \cdot 10^{-5})$ (Na ⁺)	$10^{-4} \div 10^{-5}$

Рис.1. Изменение сопротивления во времени при твердофазном синтезе ($T=298\text{ K}$) в системах: 1 – $\text{LiI}-\text{TPI}$; 2 – $\text{NaI}-\text{TPI}$.

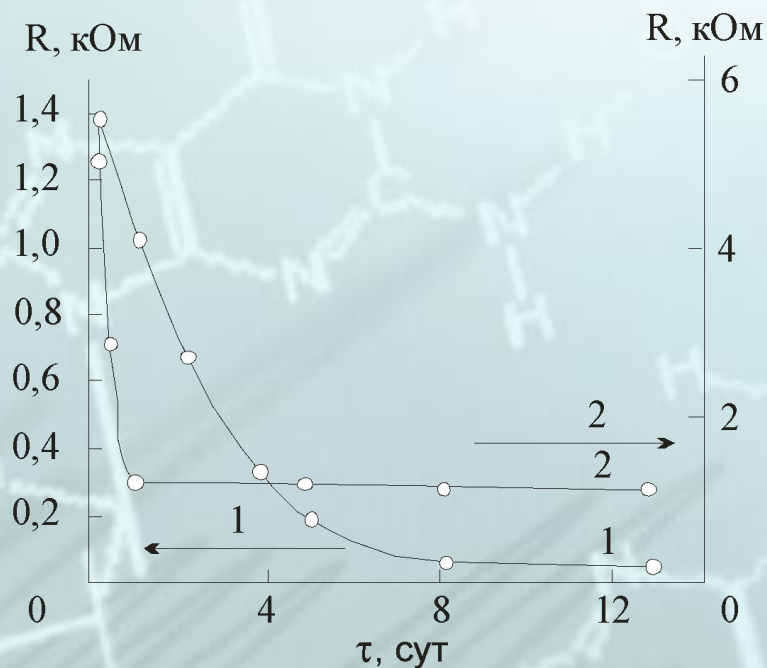
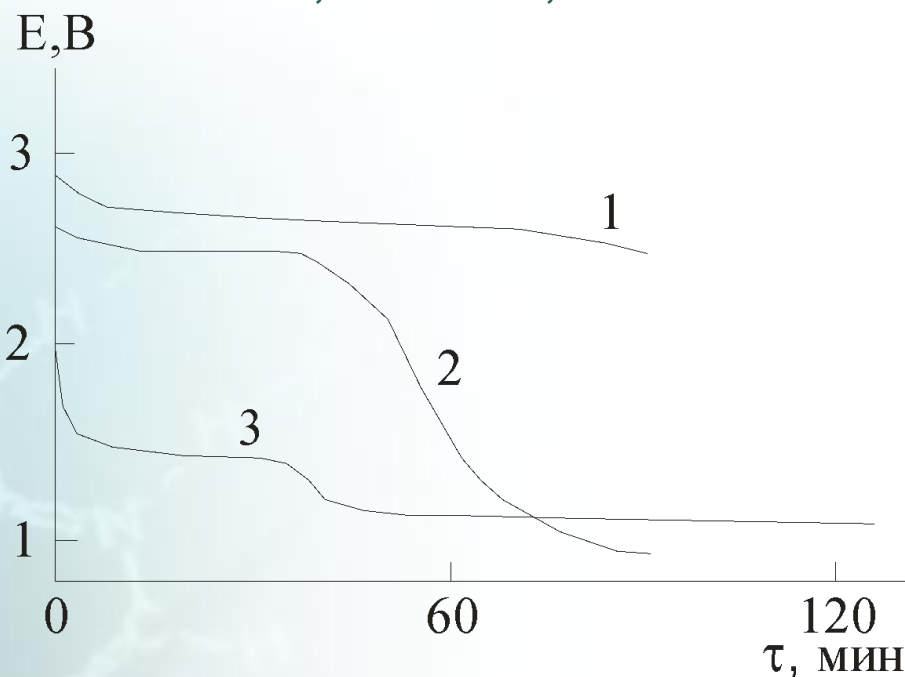


Рис.2. Разрядные кривые электрохимических систем

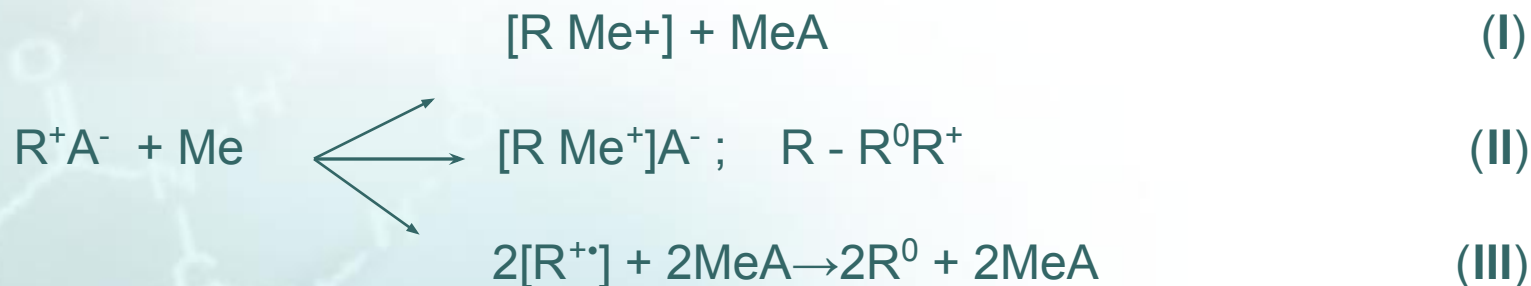
1, 2 - $\text{Li}|\text{TPI}_{1-x}\text{Li}_x\text{I}_3|\text{TPI}_3$;
3 - $\text{Na}|\text{TPI}_{1-x}\text{Na}_x\text{I}_3|\text{Ti}$

при плотностях тока, mA/cm^2 :

1 - 250; 2 - 400; 3 - 25



Схемы механизмов реакций

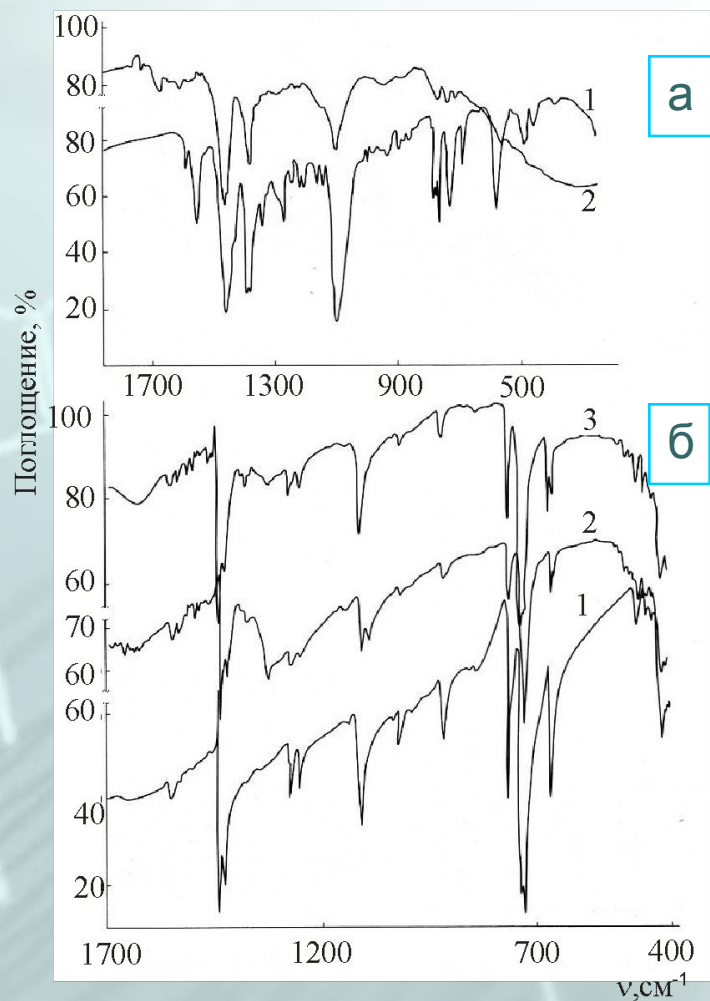


R – ТП, ТФ;

A - анионы ClO_4^- , $SnCl_6^{2-}$, I_n^- ($1 < n < 3$);

Me – Li, Na.

Спектральные характеристики систем:



а

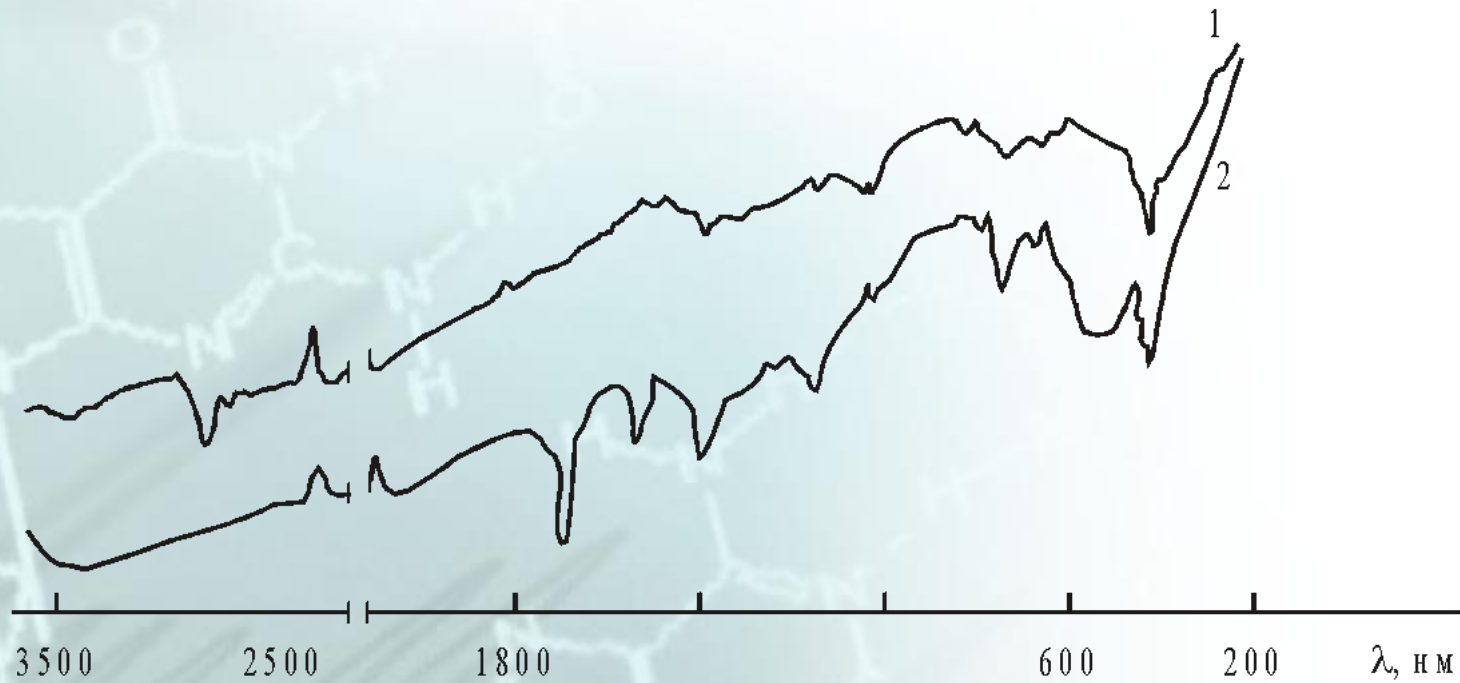
а – $\text{Li}|\text{ТПЗСiO}_4$:
 1- исходный ТПЗСiO_4 ;
 2 - продукт
 электрохимической реакции;

б

б - $\text{Na}|\text{ТФi}_3$:
 1- нейтральный ТФ^0 ;
 2 – исходный ТФi_3 ;
 3 – продукт электросинтеза в
 ячейке $\text{Na}|\beta\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{ТФi}_3$

ИК-спектры продукта химической реакции
Li +ТФ в ацетонитриле:

1 – в инертной атмосфере; 2 – на воздухе



ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ

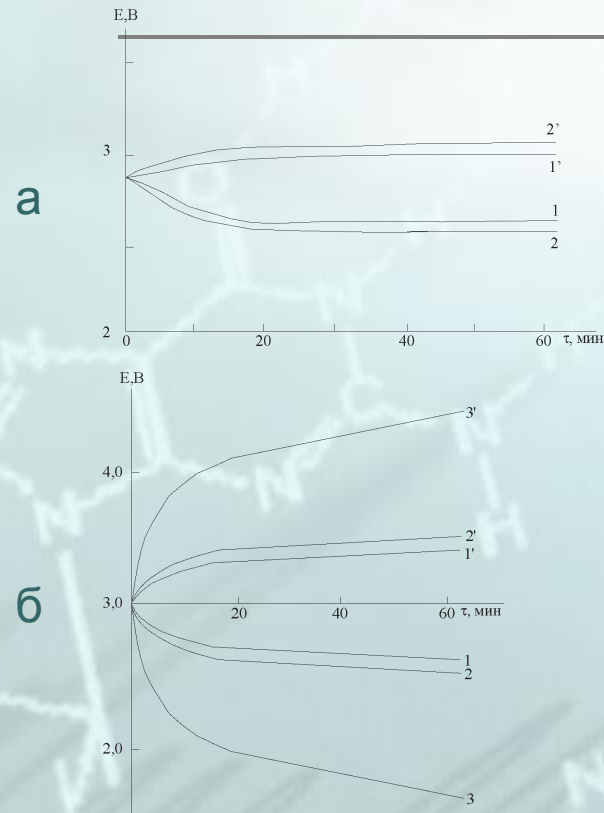


Рис.1. Типичных разрядно-зарядные кривых систем при 298К и токах, mA/cm^2 :

а – $Li | PZl_3$: 1, 1' – 0,05; 2, 2' – 0,10;

б - $Li | TPZClO_4$: 1, 1' – 0,05; 2, 2' – 0,10; 3, 3' -0,5.

(1', 2', 3'- заряд).

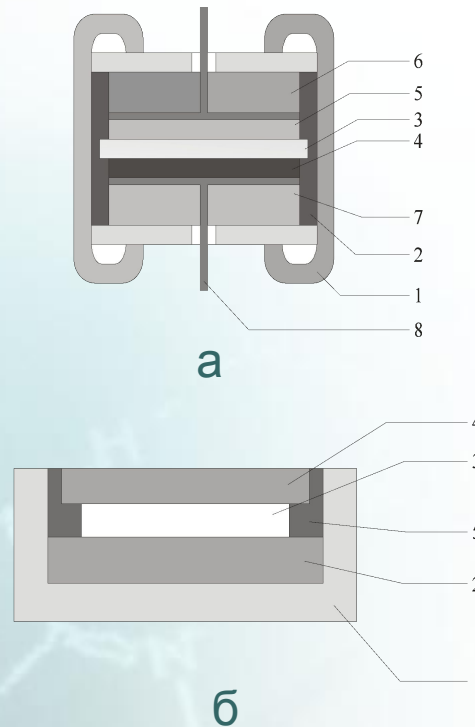


Рис.2. конструкция ХИТ:

а – с мембраной из β -глинозем

1- корпус;

2 – изоляционное кольцо;

3 - β -глинозем; 4 – катод;

5 – анод;

6,7 – изолятор;

8 - токоотвод;

б – без электролита:

1 – корпус;

2 – анод;

3 – катод;

4 – крышка;

5 – изолятор.

Электрические характеристики систем для ХИТ

Системы	Э.д.с., В	$i_{к.з.},$ мА/см ²	$i_{зар.},$ мА/см ²	$i_{раз.},$ мА/см ²
1	2	3	4	5
1.Na(Hg) β -Al ₂ O ₃ ДМДБТТФI ₃	2,8-3,0	3,01-5,03	-	0,1
2.Na(Hg) β -Al ₂ O ₃ ФТАI _n (n=2; 5)	2,8-3,08	9-25	0,005	0,04
3.Na(Hg) β -Al ₂ O ₃ ТПЗI ₃	2,8-2,9	5-7	-	0,4
4.Li / ДМДБТТФI ₃	2,86	-	-	0,01
5.Li / ТПЗI ₃	2,80	1,02	0,05	0,1
6.Li / ТПЗClO ₄	2,80-2,90	1,02-6,35	0,1	0,25
7.Na/ТП12SnCl ₆	2,92-3,15	3,10-5,90	0,01	0,25
8.Li/ТП2SnCl ₆	3,16	6,3	0,005	1
9.Li-Al/ФТАI _n (n=3; 5) (сплав Al-70%, Li-30%)	2,40-2,75	1,01-3,50	-	0,1-0,25
10.Li-Al/ ТП12SnCl ₆	2,75	3,0	0,008	0,25

В диапазоне комнатных температур исследуемые системы обладают следующими выходными параметрами: э.д.с. = 2,4-3,16 В; токи разряда $i_{раз.} = 4 - 250$ мкА; разрядное напряжение $U_{разр.} = 2-3$ В; емкость $Q=20-60$ мА·ч; теоретическая удельная энергия $W_{уд.} = 100-2000$ Вт·ч/кг.

Спасибо за внимание

