

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Сәтбаев университеті

Ә.Бүркітбаев атындағы өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлы

Жұқа қабыршақты батареяның электрлік контактысын жасау және оның қасиеттерін зерттеу

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B072300 - Техникалық физика мамандығы

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Сәтбаев Университеті


Ә.Бүркітбаев атындағы өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Кафедра меңгерушісі

PhD докторы

 Р.Е.Бейсенов
«14» 05 2019ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Жұқа қабыршақты батареяның электрлік контактысын жасау және оның қасиеттерін зерттеу»

5B072300 - Техникалық физика мамандығы

Орындаған:

Е.Б. Тұрарбеков

Рецензент:

Ғылыми жетекші:

PhD докторы

сениор-лектор, PhD докторы

М.К. Ибраимов 

Н.Ж. Алмасов 

«14» 05 2019ж.

«14» 05 2019ж.

Алматы 2019

Сәтбаев Университеті

Ә.Бүркітбаев атындағы өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B072300-Техникалық физика мамандығы

БЕКІТЕМІН

Кафедра меңгерушісі

PhD, докторы

 Р.Е.Бейсенов

« _____ » _____ 2019 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлы

Тақырыбы: Жұқа қабыршақты батареяның электрлік контактысын жасау және оның қасиеттерін зерттеу

Университет ректорының №1252 – б.–П 06.11.2018ж. бұйрығымен бекітілді
Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «15» Мамыр 2019 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: Жұқа қабыршақты батареяның электрлік контактысын жасау және оның қасиеттерін зерттеу

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) Электрохромизм түсінігі.

б) NiO_x қабыршақтарын дайындау әдістемесі.

в) NiO_x қабыршақтарының оптикалық және электрлік қасиеттерін зерттеу.

г) Алынған нәтижені дипломдық жұмыс шартына сәйкес өрнектеу.

Сызбалық материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)

NiO_x қабыршақтарының өткізу спектрінің толқын ұзындығына тәуелділігі.

NiO_x қабыршақтарының элементтік құрамы. NiO_x Холл коэффициенті

бойынша көлемдік концентрациясы мен кедергісінің қуаттың өзегерісіне тәуелділігі.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

1 Monk, P.M. S., Mortimer, R. J. and Rosseinsky, D. R. Electrochromism: Fundamentals and Applications, Weinheim, VCH, 1995.

2 Rest, A. Polyene and linearly conjugated dyes. In Coyle, J. D., Hill, R. R. and Roberts, D. R. (eds.), Light, Chemical Change and Life: A Source Book in Photochemistry, Milton Keynes, Open University, 1982.

3 Faughnan, B. W. and Crandall, R. S. Electrochromic devices based on WO₃. In Pankove J. L. (ed.), Display Devices, Berlin, Springer-Verlag, 1980, pp. 181–211.

Алматы 2019

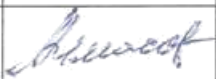



Дипломдық жұмысты дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Электрохромизм түсінігіне жалпы шолу	22.01.2019 05.02.2019	
TORR-2000 қондырғысында NiO _x қабыршақтарын алу	05.03.2019 06.03.2019 14.03.2019	
QEX10, Quanta 3D 200i құрылғысы	26.02.2019 01.03.2019	
NiO _x қабыршақтарының оптикалық, электрлік сипаттамаларын өлшеу	06.03.2019 20.03.2019 09.04.2019	

Аяқталған дипломдық жұмыстың және оларға қатысты диплом жұмысының бөлімдерінің кеңесшілері мен нормалдық бақылаушының

қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолы Қойылған күн	Қолы
Электрохромизм түсінігіне жалпы шолу	сениор-лектор, PhD Алмасов Н.Ж.		
TORR-2000 қондырғысында NiO _x қабыршақтарын алу	сениор-лектор, PhD Алмасов Н.Ж.		
QEX10, Quanta 3D 200i құрылғысы	сениор-лектор, PhD Алмасов Н.Ж.		
NiO _x қабыршақтарының оптикалық, электрлік сипаттамаларын өлшеу	сениор-лектор, PhD Алмасов Н.Ж.		
Нормалдық бақылаушы	Аға оқытушы. Сарсембаева Б.Д.		

Ғылыми жетекші 

Алмасов Н.Ж.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____

Күні

«__» _____ 2019ж

Алматы 2019

РЕЦЕНЗИЯ

Дипломдық жұмыс

Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлы

Техникалық физика 5В072300

Тақырыбы: «Жұқа қабыршақты батареяның электрлік контактысын жасау және оның қасиеттерін зерттеу»

Орындалды:

- а) графикалық бөлім ___ парақ
- б) түсініктеме ___ бет

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУ

Осы жұмыста жұқа қабыршақты батареялардың электрлік контактысының өткізгіштігінің мәселелерінде ионды-плазмалық тозаңдату әдісінің қолданылу маңыздылығын толығырақ атап өтуге болады.

ЖҰМЫСТЫҢ БАҒАСЫ

Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлының дипломдық жұмысы жұқа қабыршақты электрохромды материалдарды алу және қасиеттерін зерттеуге арналған. Мұндай мәселелер салқындатуға, жылытуға, сондай-ақ үй-жайларды жарықтандыруға энергия шығындарын төмендетуге мүмкіндік беретін энергиялық тиімді ғимараттардың "ақылды" әйнектерін жасау үшін пайдаланылуы мүмкін. Автор дипломдық жұмысқа қойылған талаптарды нақты өткізді. Тұрарбеков Ералының жұмысының нәтижесінде вакуумда ионды-плазмалық тозаңдату әдісімен жұқа қабыршақты никель оксидін алып оның оптикалық және электрлік қасиеттерін зерттеу жүргізілді. Бұл қазіргі заманның өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Жалпы айтқанда, дипломдық жұмыс бакалавр деңгейіне сай жазылған. Жұмыс барлық талаптарға, нормаларға сай, стандарт бойынша ұқыпты орындалған. Менің бұл студентке бағам өте жақсы 94% деп қабылдаймын.



М.К. Ибраимов

2019ж.

ПІКІР

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІДЕН

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

(жұмыс түрінің атауы)

Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлы

(білім алушының аты-жөні)

Техникалық физика

(мамандықтың шифры мен атауы)

Тақырыбы: Жұқа қабыршақты батареяның электрлік контактысын жасау және оның қасиеттерін зерттеу

Жұқа қабыршақты электрохромды оксидтік материалдардың қасиеттерін зерттеу қазіргі заманда фундаменталдық, әрі практикалық тұрғыда қызығушылық тудырады. Жұмыста жұқа қабыршақтардың электрлік және оптикалық қасиеттерінің өзгеру механизмі көрсетілген. Аталып өтетін бәріне белгілі қасиеттерді немесе жаңа сипаттамаларды алу жұқа қабыршақты электрохромды материалдардың қолданылу аясын кеңейтуге мүмкіндік береді. Бұл жұмыста вакуумда ионды-плазмалық тозаңдану әдісімен никель оксидінің жұқа қабыршақтары алынған. Пленкалардың өткізгіштік сияқты параметрлері плазмаға берілген қуат, пленка қалыңдығы өзгеруімен сипатталады. Жұмыстың практикалық маңыздылығын ескеретін болсақ, дипломдық жұмыс барлық талаптарға сәйкес, нормаға сай орындалған. Тұрарбеков Ералының дипломдық жұмысы берілген тапсырмалар аясында жүзеге асырылды және шешілді. Мен бұл жұмысты жақсы 94% деп бағалаймын.

Ғылыми жетекші

Сензор-реактор, PhD

(лауазымы, ғыл. дәрежесі, атауы)

Алмасов Н.Ж.

Алмасов Н.Ж.

(колы)

« ___ » _____ 2019 ж.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс жұқа қабыршақты батареяның электрлік контактісін жасау және оның қасиеттерін зерттеуге арналады.

Жұмыста электрохромды материалдар, олардың негізгі сипаттамалары мен классификациялары, жұқа қабыршақты литий-ионды аккумуляторлар жайлы әдеби шолу көрсетілген. Жұмыстың аясында NiO_x жұқа қабыршағын ионды плазмалық әдіспен алу оптикалық және электрлік қасиеттерінің зерттелуі келтірілген. Алынған нәтижелер химиялық құрамы таза NiO_x қабыршақтарын алуға көзделген.

Нысана ретінде құрамы электрондық микроскопта бақыланған таза Ni пластиналары қолданылды. Тозаңдату процесі химиялық таза аргон және оттегі газдарының плазмасында жүргізілді. Төсеніштер ретінде кремний және шыны пластиналар қолданылды. Төсеніштердің беті алдын-ала химиялық және термиялық өндеуден өткізілді. Тұрақты ток кезіндегі ионды-плазмалық тозаңдатумен NiO_x жұқа қабыршақтары алынады. Алынған қабыршақтардың элементтік құрамы сканерлеуші электрондық микроскопта энерго-дисперсиялық әдіспен бақыланды. Қабыршақтардың өткізу спектрлері 300 nm-ден 1100 nm-дейін аралықта өлшенді. Холл коэффициенті бойынша 10-40W қуатта көлемдік концентрацияның, кедергінің өзгеруін анықтап, қабыршақтардың электрлік қасиеттері көрсетілген.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа предназначена для создания электрического контакта тонкой пленочной батареи и изучения ее свойств.

В работе представлен литературный обзор про электрохромные материалы, их основные характеристики, классификация и тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы. В рамках работы приводится исследование оптических и электрических свойств тонкой пленки NiO_x полученных ионно-плазменным методом. Полученные результаты предполагают получение чистой по химическому составу пленки NiO_x .

В качестве мишени использовались чистые Ni пластины, состав которых контролируется на электронном микроскопе. Процесс распыления проводился в плазме химически чистых аргоновых и кислородных газов. В качестве подложек использовались кремниевые и стеклянные пластины. Поверхности подложек предварительно подвергались химической и термической обработке. При постоянном токе с ионно-плазменным напылением берутся тонкие пленки NiO_x . Элементный состав полученных пленок был получен энерго-дисперсионным методом в сканирующем электронном микроскопе. Спектры пропускания пленок измерялись на расстоянии от 300 nm до 1100 nm. По коэффициенту Холла установлено изменение объемной концентрации, сопротивления и электрические свойства пленок на мощности 10-40W.

ABSTRACT

The thesis is designed to create an electrical contact of a thin film battery and study its properties.

The paper presents a literature review about electrochromic materials, their main characteristics, classification and thin-film lithium-ion batteries. The study of optical and electrical properties of a thin film NiO_x obtained by ion-plasma method is presented. The results suggest obtaining a clean chemical composition of the film NiO_x.

As a target, pure Ni plates were used, the composition of which is controlled by an electron microscope. The sputtering process was carried out in a plasma of chemically pure argon and oxygen gases. Silicon and glass plates were used as substrates. The surfaces of the substrates were previously subjected to chemical and thermal treatment. At a direct current with ion-plasma deposition of thin films take NiO_x. The elemental composition of the obtained films was obtained by energy dispersion method in a scanning electron microscope. The transmission spectra of the films were measured at a distance from 300 nm to 1100 nm. According to the Hall coefficient, the change in volume concentration, resistance and electrical properties of the films at a power of 10-40W is established.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	Әдеби шолу	10
1.1	Электрохромдық материалдар	10
1.2	Негізгі сипаттамалары	10
1.3	Классификациясы. Металл оксидтері	11
1.4	Жұқа қабыршақты литий-ионды аккумуляторлар	16
1.4.1	Литий тұзы-полимер құрамды қатты электролиттері	18
1.4.2	Пластифицирленген полимерлі электролиттер	22
1.4.3	Электролиттер қасиеттерін оңтайландыру тәсілдері	24
2	Эксперименталдық әдістемесі	27
2.1	Ионды плазмалық тозаңдату әдісімен алынған NiO жұқа қабыршақтарының оптикалық қасиеттерін зерттеу	27
2.2	Электрлік қасиеттері	29
	ҚОРЫТЫНДЫ	31
	ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	32

КІРІСПЕ

Электрохромды материалдар, оптикалық диапазондағы жарық өткізгіштігін өзгерту қабілетінің арқасында смарт шынылар мен дисплейлерде қолданылады.

Электрохромизм сәулелену спектрінің көрінетін аймағында да, инфрақызыл аймақта да көрінуі мүмкін. Электрохромды материалдар салқындатуға, жылытуға, сондай-ақ үй-жайларды жарықтандыруға энергия шығындарын төмендетуге мүмкіндік беретін энергиялық тиімді ғимараттардың "ақылды" әйнектерін жасау үшін пайдаланылуы мүмкін. Сонымен қатар, электрохромизм сұйық кристалдардағы жүйелерге қарағанда аз энергияны тұтынумен ақпаратты бейнелеу жүйелерін құру үшін, сондай-ақ электромагниттік сәулеленудің модуляциясы қажет болатын басқа салаларда, мысалы, көзілдірік, айналар, өзгеріп тұратын бейімделген бояуы бар киім қолдану үшін пайдаланылуы мүмкін.

Әлемдегі бірнеше компания жарық өткізу дәрежесін өзгерте алатын шыны панельдер әзірлеумен және өндірумен айналысады. Бейорганикалық электрохромды қосылыстарға негізделген технология, қабаттардың тоздандануының еңбек сыйымдылығы есебінен қымбат. Жоғары құны осындай шынылардың жаппай таралуын тежейді [1]. Органикалық заттарды қолдану құнын азайтады, бірақ сонымен қатар, қызмет мерзімін азайтады, атмосфералық оттегіне сезімталдықты қосады.

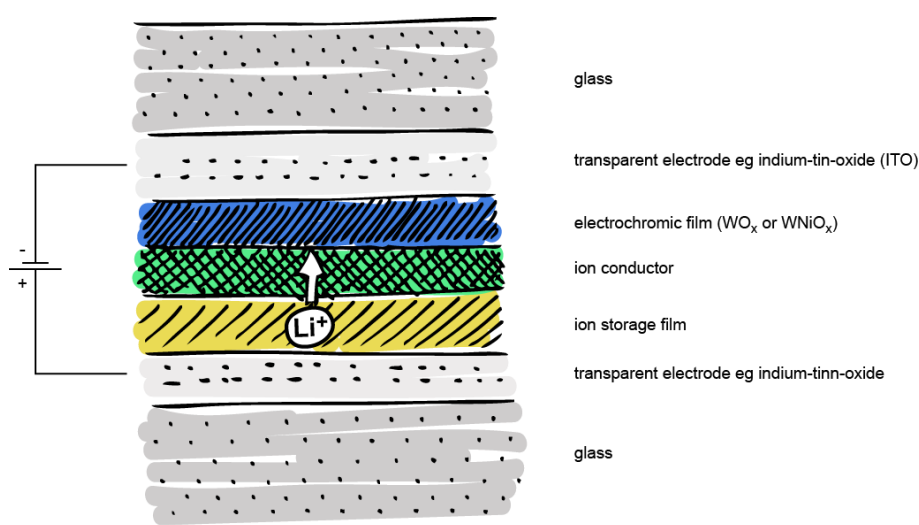
Ең қызықты және зерттелген электрохромды материалдар оксидтер болып табылады, себебі оларды алу жеңіл. Оксидтердегі оптикалық модуляция электрондардың әртүрлі тығыздықтарымен байланысты, және, демек, кернеуге қажетті электр байланыстары ток беруді және электрондарды экстракциялауды қарастыруы тиіс. Мұндай контактілердің бірі мөлдір болуы тиіс, немесе, кем дегенде, оптикалық функционалдық электрохромды материалды көлеңкелемейтіндей етіп орналасуы тиіс. Сондықтан қазіргі белгілі электрохромды материалдардың қасиеттерінің статикасы мен динамикасын жақсартуда жұмыстар белсенді жүргізілуде.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Электрохромдық материалдар

Электрохромды материалдар - бұл электрохимиялық реакция кезінде тұрақты және қайтымды түсін өзгертетін материалдар. Тотығу-тотықсыздану реакцияларымен байланысты өту және шағылысу коэффициентінің өзгерту құбылысы - электрохромизм деп аталады.

Электрохромды материалдардың барлық ықтимал қолдануларынан олардың негізінде "Смарт терезелер" - басқарылатын оптикалық тығыздығы бар құрылғыларды құру перспективасына аса көңіл бөлінеді. Ұяшық ІТО өткізуші шыныға салынған 2 электр активті қабаттан тұрады, өзара сұйық немесе гель-электролитпен бөлінген.

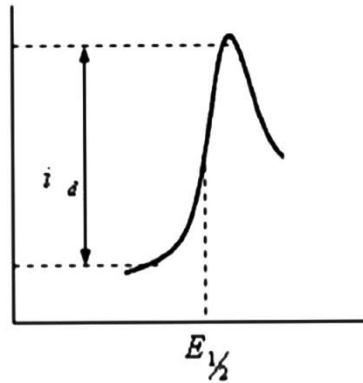


1.1 – сурет. Электрохромдық "смарт терезенің" принциптік сұлбасы

1.2 Негізгі сипаттамалары

1) ВЗМО (жоғарғы бос емес молекулалық орбиталь) және НВМО (төменгі вакантты молекулалық орбиталь) деңгейлерінің энергиясы. ВЗМО және НВМО деңгейлері валентті аймаққа және кристалдардағы өткізгіштік аймаққа сәйкес келеді. Деңгей энергиясына жұтылу спектрі және электрохимиялық қасиеттері байланысты;

2) $E_{1/2}$ -ток шыңының жартылай биіктігіндегі потенциал. Тотығу-қалпына келтіру ток шыңының стандартты сипаттамасы. $E_{1/2}$ -ден ферроцен үшін $E_{1/2}$ және $E_{ВЗМО}$ өлшенген мәндерін пайдалана отырып, ВЗМО деңгейінің энергиясын есептеуге болады;



1.2 – сурет. Вольтамперлік шыңның схемалық бейнесі

3) Боялмаған және боялған күйдегі жұтылу спектрлері. Жұтылу спектрі - D (оптикалық тығыздықтың) толқын ұзындығына тәуелділігі болып табылады;

$$D = \log \frac{1}{T} \quad (1)$$

мұндағы T - өткізу коэффициенті.

4) Контраст-боялған және боялмаған күйдегі максималды жұтылу толқынының ұзындығында өткізгіштіктің өзгеруі. Контраст пленканың қалыңдығына байланысты. Әдетте, контраст қалыңдығының ұлғаюына қарай артады және белгілі бір қалыңдықтан бастап азаяды;

5) Ауысу жылдамдығы - сатылы кернеуді беру кезінде 90% жұтылуға жету жылдамдығы. Ауыстырып қосу жылдамдығына тотығу-қалпына келтіру реакцияларының жүру жылдамдығы, зарядтардың тасымалдау жылдамдығы әсер етеді;

6) Тұрақтылық - бояудың / түссіздендірудің қайтымдылығын сипаттайды. Әдетте берілетін тікбұрышты потенциал әсерінен жүйелі бояулардан/түссізденуден кейін контраст жоғалады.

1.3 Классификациясы. Металл оксидтері

Металдар оксидтерінің жұқа пленкалары фотохимиялық тұрақтылығының арқасында әдебиетте кеңінен сипатталады; органикалық электрохромдардың көпшілігі фотохимиялық ыдырауға бейім болуы мүмкін [2].

Электрохромдар келесі өтпелі металдардың оксидтері болып табылады: церий, хром, кобальт, мыс, иридий, темір, марганец, молибден, никель, ниобий, палладий, празеодим, родий, рутений, тантал, титан, вольфрам және ванадий. Электрохромды түстердің көпшілігі зарядтардың оптикалық валенттік тасымалдарының салдары болып табылады. Өтпелі оксидтер-электрохромдардың көпшілігінің түстері көк түстен қара түске дейінгі диапазонда болады, басқа түстер сирек кездеседі (1.1 - кесте).

Вольфрам, молибден, никель және иридий оксидтері түстің қарқынды өзгеруін көрсетеді. Басқа металл оксидтері аз бояудан оптикалық пассивті қарама-қарсы электрод ретінде неғұрлым жарамды.

IrO_2 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , NiO , RhO_2 және WO_3 оксидтерінің әрқайсысының тотығу-қалпына келтіру күйлерінің бірі жұқа пленка түрінде алуға болады, бұл түссіз (мөлдір) ↔ түсті (1.2-кесте) электрохромдық өткелді құруға мүмкіндік береді. Осы оксидтердің кейбірі (WO_3 , MO_3 , Mo_2 , NiO) электрохромизмді басқаша көрсете алады, яғни екі түстің арасында ауысып, түстердің бірі екіншісіне қарағанда қарқынды болып табылады. Мұндай оксидтер дисплейлерде қолданылуы мүмкін.

Металдардың электрохромдық оксидтеріне мынадай талаптар қойылады:

1) Қосылыстар орбитадағы электрондардың энергиясы инертті байланыс кезінде электрондарды жұтуға немесе жіберуге мүмкіндік беретіндей болуы тиіс, яғни тотығу-қалпына келтіру коммутациясы болуы тиіс;

2) Тотығу-қалпына келтіру реакциясымен өзгертілген қосылыстардың қатысуымен фотондардан туындаған кейінгі электрондық өткелдер бояуға немесе түстің өзгеруіне жауап береді.

1.1 – кесте. Өтпелі металдардың электрохромды оксидтері

Материал	Бояу механизмі	Түсі	Алу әдісі
Вольфрам оксиді WO_3	Катодтық	Көк	Термиялық булану/Магнетрондық тозаңдату
Титан оксиді TiO_2	Катодтық	Көгілдір	Термиялық булану/Магнетрондық тозаңдату
Иридий оксиді IrO_2	Анодтық	Көгілдір/ сұр	Магнетрондық тозаңдату/ Анодтау
Ниобий оксиді Nb_2O_5	Катодтық	Көгілдір	Золь-гель әдісі/Магнетрондық тозаңдату
Марганец оксиді MnO_2	Анодтық	Қоңыр	Электролиз
Ванадий оксиді V_2O_5	Катодтық/ Анодтық	Қоңыр/сары	Магнетрондық тозаңдату
Молибден оксиді MoO_3	Катодтық	Көк	Термиялық булану
Никель оксиді NiO	Анодтық	Қоңыр/қара	Термиялық булану/Магнетрондық тозаңдату

1.2 – кесте. Өтпелі металдар оксидтерінің электрохромды бояу процесі

Материал	Бояу процессінің реакциясы	Бояу механизмі
Никель оксиді	$Ni(OH)_2[\text{мөлдір}] \leftrightarrow NiOOH + H^+ + e^-$ [сұр] $NiOH + Ni(OH)_2[\text{мөлдір}] \leftrightarrow Ni_2O_3 + 3H^+ + 3e^-$	Анодтық
Ниобий оксиді	$Nb_2O_5 + xM^+ + xe^- [\text{мөлдір}] \leftrightarrow MxNb_2O_5$ [көк]	Катодтық
Иридий оксиді	$Ir(OH)_3[\text{мөлдір}] \leftrightarrow IrO_2 \cdot H_2O + H^+ + e^-$ [қою көк] $Ir(OH)_3 + (OH)^- [\text{мөлдір}] \leftrightarrow IrO_2 \cdot H_2O + H_2O + e^-$ [қою көк]	Анодтық

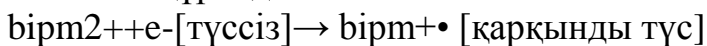
Электрондық секіру кейде кіші поляронның қозғалысы болып саналады. Өтпелі энергия неғұрлым ықтимал мәндерді шашыратуды қамтитындығы спектроскопияда айтарлықтай ені бар сіңіру жолақтарымен көрсетіледі. Зарядтың оптикалық өтулері әр түрлі зарядтау күйлеріндегі (тотығудың әртүрлі дәрежесіндегі), зарядтың гомоядралық валенттік аралық тасымалдарындағы немесе зарядтың гетероядралық тасымалдарындағы әртүрлі элементтердің орналасқан учаскелері арасындағы сол элементтің дискретті учаскелерін қамтуы мүмкін. Бірінші аталған, әдетте, металл монооксидінде орын алады, бірақ металл мен оксидтің ионы арасындағы зарядтың оптикалық тасымалдануы да мүмкін. Металл диоксидтерінде электрондардың металлдар немесе металл оксиді иондарының арасындағы гомо-немесе гетероядролық тасымалдаулар болуы мүмкін. Атом ішіндегі немесе зонааралық өтпелер (тотығу-қалпына келтіру реакцияларының нәтижесінде) сондай-ақ түс беруі мүмкін, алайда атом ішіндегі өтпелерде түс әлсіз қарқынды. Жоғарыда келтірілген металл оксидтердің көпшілігі d-элементтер болып табылады. Кейбір p-элементтердің оксидтері-висмут оксиді, қалайы оксиді немесе аралас катиондар - индий қалайы оксиді (ИТО) - сондай-ақ электрлік қалпына келтіру кезінде боялады [3].

Виологендер

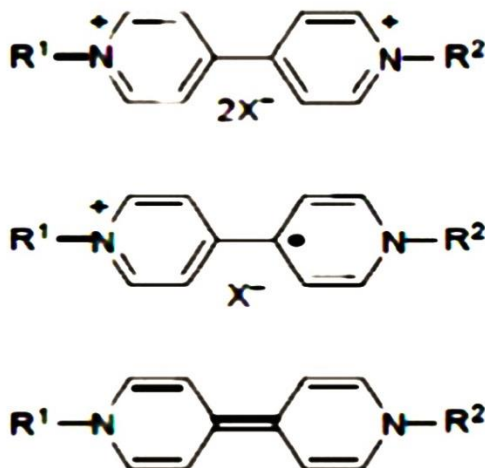
4,4'- дипиридилдің төрттік тұздары (виологендер) ақпаратты бейнелеу және сақтау үшін жарық сезгіш материалдар ретінде практикада кеңінен қолданылады. УК жарығының әсерінен немесе ұяшыққа қосылған электр өрісінің есебінен виологендер жұтылу спектрі көрінетін аймақта жатқан боялған катион-радикалдарды генерациялауға қабілетті. Осы қосылыстар, олардың тотығу-қалпына келтіру жағдайына қарамастан, заряд көрсетіліп "birp" деп белгіленеді. Бұл қосылыстар көбінесе "виологендер" ретінде көрсетіледі, себебі бір электрлік қалпына келтіру және радикал-катионды қалыптастыру кезінде қосылыс күлгін түске боялады [4].

Бипиридилдің үш редоксы бар (сурет 1.3): дикатион (birp²⁺), радикал-катион (birp^{+•}), және ди-қалпына келтірілген бейтарап қосылыс (birp⁰). Дикатионды тұз барлық үш қосылыстың ең тұрақтысы және бұл қосылыс зертханаларда кеңінен қолданылады. Таза түрде бұл контр-анионмен немесе зарядтың кез келген басқа донорымен зарядтың оптикалық тасымалдануына

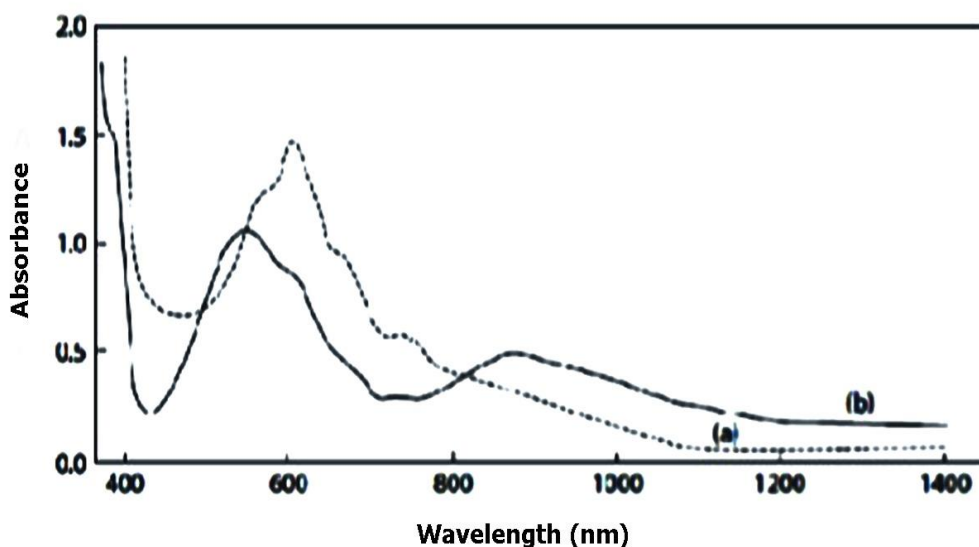
дейін түссіз зат. Электронды дикатионға қалпына келтіру ауысуы радикалкатион құрайды:



Бипиридил Катион-радикалдары ауаға төзімді қатты тұз түрінде алынуы мүмкін ең тұрақты органикалық радикалдардың бірі болып табылады. Ерітіндіде радикал түсі йодқышқыл тұзы немесе феррицианид сияқты тотықтырғыштар болмаған кезде шексіз сақталады; оның молекулалық оттегімен реакциялары әсіресе тез.



1.3 - сурет. Бипиридилдің үш жай-күйі (редокс). R1 және R2 сияқты әртүрлі алмастырушы атомдар симметриялық емес қосылысты құра алады. X – бірзарядты анион болып табылады [5]



1.4 - сурет. Су ерітіндісіндегі радикал-катионның УК-диапазонының көрінетін спектрі: а) мономер (көк) радикал-катион; в) мономер белгілері бар радикал-катионның қызыл диммері [6]

Бипиридилдің үшінші редокс-жағдайы туралы салыстырмалы түрде аз белгілі, ди-бір электрлік радикал-катионның қалпына келуі:

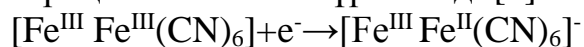


Электрохромизм радикал катионның локализацияланбаған оң зарядтың болуы салдарынан пайда болады, түсі молекулалық электрондық алмасудан пайда болады. Азоттың орынбасарларын таңдау (энергияның қажетті орбиталық деңгейіне жету үшін) радикал катиондарының түрлі бояуларын бере алады. Қарапайым алкиль тобы, мысалы, көк-күлгін бояуды қамтамасыз етеді, ал хош иісті (ариль) тобы радиолокал катионға жасыл реңк береді. 1.4 - суретте су ерітіндісіндегі радикал-катионды жұту спектрі көрсетілген.

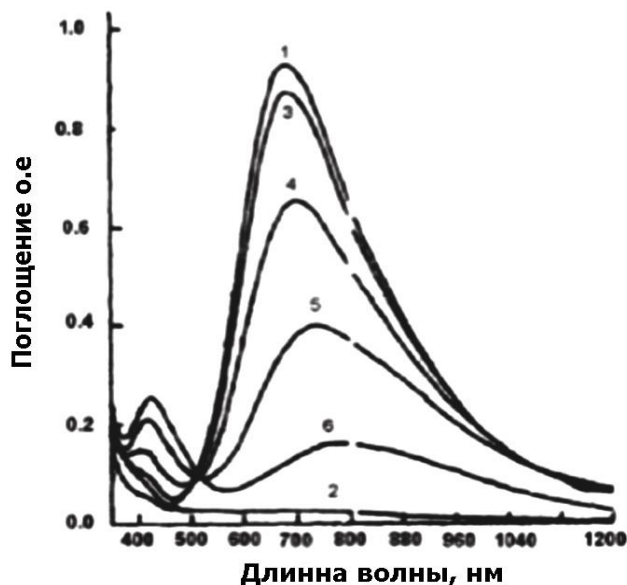
Виологендер дисплей өндірісі үшін ең жақсы материалдар емес, себебі су ерітіндісінде виологендердің қысқа алкильді тізбегін пайдаланатын электрохромды құрылғыларда түссіздендіру және бояу қабілеті төмен, өйткені екеуі де-дикатионды және радикалды күй өте ерігіш.

Берлин лазурі (БЛ)

Бұл заттардың класының $M'_k[M''(\text{CN})_6]_l$ жалпы формуласы бар, мұнда M' және M'' - тотығу дәрежесі әртүрлі өтпелі металдар. Олардың қасиеттері туралы алғашқы есеп беру осы бағытта қарқынды зерттеулер тудырды. Берлин лазурінің пленкаларын алу үшін құрамында темір және гексаноферрат иондары бар ерітінділердің электрохимиялық қалпына келтірілуін пайдаланады (Fe^{3+} және $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$) БЛ-ның сары-қоңыр еритін кешенінің қалпына келуі электронды-трансферттік процесс есебінен жүргізіледі [7]:



БЛ электрохимиялық шөгінді пленкаларында редокс-орталықтардың екі сорты бар: жоғары қабынуға қарсы конфигурацияда Fe^{3+} Темірдің сыртқы сфералық ионы және төмен қабынуға қарсы конфигурацияда $\text{Fe}(\text{II})$ ішкі сфералық ионы. Бұл редокс центрлері екі редокс-процестерге қатыса алады. Fe^{3+} иондарын қалпына келтіру Эверетт тұзының пайда болуына (пруссиялық ақ пішінді), ал $\text{Fe}(\text{II})$ иондарының тотығуы - прусскалық сары пішінді пайда болуына әкеледі. Тотыққан және қалпына келтірілген БЛ формалары уақыт бойынша тұрақсыз және біртіндеп бастапқы күйге оралады [8].



1.5 - сурет. Потенциалдар кезінде БЛ жұтылу спектрлері: +0,5 (1); -0,2 (2); +0,8 (3); +0,85 (4); +0,9 (5); +1,2В (6) [20]

1.5 - суретте тотығудың әртүрлі жағдайларына сәйкес келетін оптикалық жұтылу спектрлері келтірілген. Көрініп тұрғандай, БЛ тотықтыру кезінде потенциалды ұлғайта отырып, жұтылу жолақтарының ұзынтолқынды аймаққа 700 нм-ге тұрақты ығысуы жүреді, ал оның қарқындылығы бірте-бірте азаяды. Тіпті потенциалдың + 1,2В кезінде темірдің бір бөлігі +2 күйде. Керісінше, қалпына келтірілген жағдайға көшу өте лезде болады.

1.4 Жұқа қабыршақты литий-ионды аккумуляторлар

Қатты электролитті пайдалану екі негізгі мақсаттарды көздейді: сұйықтықтың кез келген кеңістіктік жағдайда төгілмеуін қамтамасыз ету (немесе механикалық жүктеменің әсері кезінде) және электродтардың үлкен жұмыс беті бар өте жұқа икемді элементтерді жасау мүмкіндігі, яғни көлем бірлігіне немесе массасының бірлігіне меншікті разрядты қуатты елеулі ұлғайту мүмкіндігі. Қазіргі уақытта қатты электролиттерді алу үшін полимерлер негізіндегі композициялар кеңінен қолданылады, бұл ретте полимерлер мен толтырғыштар арасында әртүрлі құрылымдық композициялар пайда болуы мүмкін, оларды зерттеу алдын ала берілген электрохимиялық сипаттамалары бар материалдарды жасауға мүмкіндік береді.

Полимерлік негізде литий аккумуляторларына арналған жұқа қабыршақты электролиттер.

ЛИТ электрохимиялық сипаттамаларын зерттеудің аса дәл әдістерінің бірі электрөткізгіштік әдісі болып табылады. Өткізгіштіктің механизмі, тасымалдаушылардың типі мен шоғырлануын (әсіресе өзіндік өткізгіштігі саласында), өз кезегінде кристалдағы атомдар арасындағы химиялық байланыстың сипатына, оның беріктігіне, қатты фаза құрылымының типіне

және басқа да көптеген факторларға байланысты генерациялау шарттарымен анықталады.

Полимердің аморфтық күйге өту температурасының төмендеуімен оның меншікті электр өткізгіштігі артады. Сондықтан қатты денелі пленкалы литий аккумуляторының (ЛА) жоғары меншікті электр өткізгіштігін қамтамасыз ететін аз ориентирленген полимерлік құрылымдарды іздеу жүргізіледі. Қоспалардың концентрациясы мен мінез-құлқын бағалау үшін құрамында полимер бар қатты заттардың электрлік қасиеттерін зерттеу маңызды рөл атқарады. Егер металдардағы қоспалар электр өткізгіштігін біршама төмендетсе (ток тасығыштардың шашырауын арттыру яғни олардың қозғалғыштығын төмендету есебінен), онда жартылай өткізгіштерде қоспалардың аз мөлшері (шамамен 10^{-5} - 10^{-7} ат.%) электр өткізгіштігін күрт арттырады. Жартылай өткізгіш материалдарды зерделеудегі жетістіктердің арқасында аса сезімтал заттарды алу мүмкін болды, онсыз техниканың бірқатар заманауи салаларын (жартылай өткізгіш электрониканы, атом энергетикасын және т.б.) дамыту мүмкін емес. Егер бұл жағдайда компоненттердің ең болмағанда біреуінде (анионообразователь) қаныққан қосарлы-электррондық байланыстардың пайда болу жағдайлары қамтамасыз етілсе, зат жартылай өткізгіштік қасиеттерге ие болады.

Электрод-электролит шекарасы көбінесе гетерофазды жүйе болып табылады, онда шекараның екі жағында тыйым салынған аймақтың әр түрлі ені бар материалдар болады, бұл зарядтардың орнын ауыстыруды қиындатады және композиция құрылымын оңтайландыру қажет. Полимерлік электролиттер жасау үшін пайдаланылуы мүмкін полимерлерге ерекше талаптар қойылады:

– полимерлерде тұз иондары бар жеткілікті берік кешендердің түзілуін қамтамасыз ететін жоғары электрондық тығыздығы бар гетероатомдар болуы тиіс;

– полимерлер иондардың еркін қозғалысын қамтамасыз ету үшін жеткілікті аморфты болуы тиіс;

– полимерлер иондардың қозғалысын жеңілдету үшін икемді болуы тиіс.

Литийлік ток көздеріне арналған полимерлі электролиттер (ПЭ) жоғары өткізгіштіктің, механикалық беріктіктің, қайта зарядталған ток көздерінің жұмыс потенциалдарының кең аймағында химиялық және электрохимиялық тұрақтылықтың қасиеттерін үйлестіруі тиіс. Литийлі аккумуляторлар үшін қатты электролит ретінде литий тұзын және полимерді (полиэтиленоксидті) кешенді біріктіру ұсынылды. Бөлме температурасында LISCN кешенді жүйесінің өткізгіштігі 10^{-8} См·см⁻¹ құрайды.

Алайда, мұндай аккумуляторлар тек 60°C жоғары температураларда жұмыс істей алады, өйткені тек осы жағдайларда электролиттің өткізгіштігі практикалық мақсаттар үшін қолайлы болады. Дегенмен, мұндай электролиттерге деген қызығушылық өте жоғары және жаңа электролиттерді іздестірумен байланысты жұмыстар жалғасуда. Қатты полимерлі электролиттер бір жағынан иондық өткізгіштікті қамтамасыз етуі тиіс, ал екінші жағынан-

кеңістіктік тұрақты, яғни қатты дененің пішінін сақтауы тиіс. Заманауи ТПЭ осы талаптарды қанағаттандырады.

Өткізгіштігі $10^{-5} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ жоғары полимерлі электролиттердің екі үлкен класын бөліп көрсетуге болады. Бірінші классты "еріткішсіз" ТПЭ құрайды. Екінші класқа полимерден және литий тұзынан басқа, пластификатор деп аталатын полимердің сұйық еріткіші бар "еріткіші бар" ТПЭ жатады. Бұл екі класста полимерлі матрицалық құрылымдар әртүрлі болуы мүмкін.

1.4.1 Литий тұзы-полимер құрамды қатты электролиттері

Сұйық электролиттермен салыстырғанда полимерлі электролиттік кешендердің салыстырмалы түрде төмен иондық өткізгіштігі бар. Литий тұздары бар кешендер үшін 100°C кезіндегі меншікті электр өткізгіштігі, мысалы, $\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Бірақ кристалдану температурасынан төмен температураларда кешендердің реттелген құрылымға көшуі нәтижесінде олардың меншікті электр өткізгіштігі $8 \cdot 10^{-8} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ дейін күрт төмендейді. ЯМР әдісімен жүргізілген зерттеулер электрөткізгіштік негізінен полимерлі электролиттің аморфты аймақтарымен қамтамасыз етілетіндігін көрсетті.

Кристалды полимерлер негізіндегі қатты электролиттердің өткізгіштігі төмен, ал аморфты негізінде – жоғары. Осылайша, ТПЭ өткізгіштігін оның құрылымын өзгерту жолымен кристалдылықты азайтып арттыруға болады. Полимерлі электролиттер келесі координациялық топтардан тұрады:

- оксоландар ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$);
- азооксоландар ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$);
- тиоалкандар ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$);
- күрделі эфирлер ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-$)).

Мысалы, ПЭО ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$) n сілтілі және сілтілі-жер металдарының тұздары бар полимерлі электролиттер құра алады. Сондай-ақ, LiBF_4 , LiPF_6 , LiB_4 , LiAsF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}\{\text{CF}_3\text{SO}_2\}_2$ литийдің басқа тұздарымен ПЭО түрлі кешендерінің бар екендігі белгілі.

Бірқатар жұмыстар ион Li^+ және басқа металл иондарына арналған ПЭО жақсы сольваттау қабілетіне көрсетілді. Оттек атомының позициясын тізбекте өзгерте отырып, сольваттаушы қабілетін және осы типті полимерлерде температуралық ауысуларды өзгертуге болады. ПЭО және литий тұзының негізіндегі электролиттің механикалық беріктігін арттыру үшін оның құрамына жұқа ұсақталған Al_2O_3 немесе NaAlO_2 ұнтақтары түріндегі органикалық емес қоспаларды енгізу ұсынылды. Мұндай қоспалар, біріншіден, полимердің кристалдануына кедергі жасайды, екіншіден, суды сіңіретін қасиеттерге ие, бұл литий электродының пассивациясын азайтуға мүмкіндік береді. Бөлме температурасында $(\text{ПЭО})_8\text{LiClO}_4$ құрамының электролитінің иондық өткізгіштігі $10^{-5} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, құрамы $(\text{ПЭО})_8\text{LiClO}_4 + 10 \text{ масс \% LiAlO}_2 - 10^{-4} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ тең.

ПЭО және LiBF_4 негізіндегі полимерлі электролитті Al_2O_3 с жұқа дисперсті ұнтағымен модификациялау ұсынылды, бөлшектер өлшемі ~ 10 және

$1,3 \cdot 10^{-2}$ мкм. Мұндай ТПЭ өткізгіштігі 10 мкм өлшемдегі бөлшектермен ғана модификациялаудан жоғары болды.

LiAlO_2 ПЭО және $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ негізіндегі полимерлі электролитке енгізілгенде, кристаллдық дәрежесі едәуір төмендейді және $\text{Li} /$ электролит фазаларының бөлу шекарасының тұрақтылығы артады.

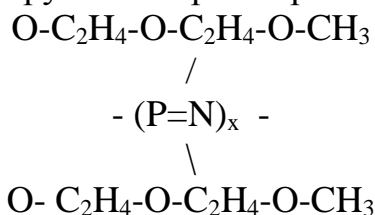
Полимер құрылымының иондық өткізгіштікке және ТПЭ термиялық касиеттеріне әсері полиэтиленгликольдің (ПЭГ) және диацилхлоридтің ($\text{ClOC}[\text{CH}_2]_n\text{COCl}$ өзара әрекеттесуімен алынған Алифатикалық полиэфирлердің (ПЭФ) қатарымен LiClO_4 кешендерінің мысалында қарастырылған. Бұл кешендердің құрамын ПЭФ $_{(m,n)}$ жалпы формуласымен білдіруге болады, мұнда m – этиленоксидті топтардың саны, ал n – метилендік топтардың саны. Кристалдылық дәрежесі 0,4 құрайтын ПЭО- LiClO_4 жүйесінен айырмашылығы ПЭФ $_{(m,n)}$ – LiClO_4 жүйесі толығымен аморфты, олардың иондық өткізгіштігі $2,5 \cdot 10^{-5}$ -тен $4,1 \cdot 10^{-5}$ $\text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ шегінде өзгереді. Полиэтиленоксидінің $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ сілтілі металдардың тұздары бар қатты денелі кешендер түзетіні белгілі, бірақ олар литийге қатысты метастабильды және электрод бетінде пассивті қабат түзе отырып жұмсарады. Бұл қабат қосымша электр кедергісін жасайды, бірақ литий иондарын өткізе алады. Бұдан басқа, жоғары тұтқырлықтың салдарынан полимерлі электролиттің пассивті қабаттының тесіктері арқылы электродтың бетіне тереңірек өтуі, сұйық электролиттерге қарағанда қиын.

Полимерлі электролиттердегі электрөткізгіштік механизмі жеткіліксіз зерттелмеген. Кешендердің құрылуы тұз катионы мен құрамында күшті полярлы топтар бар (иондипольдік өзара әрекеттесу) сольватталған макромолекула полимерінің арасындағы күшті өзара әсерлесуді болжайды. Полимерге катодқа қарай қозғалатын ион ілесе алмайтындықтан, кешен құрылымында аниондардың орналасуы катиондарды жылжыту кезінде маңызды рөл атқарады.

Полимердің аморфтық күйге өту температурасы төмен болған сайын, оның меншікті электр өткізгіштігі соғұрлым жоғары екені анықталды, сондықтан қазіргі уақытта полиэтиленоксидке қарағанда кристаллдығы төмен құрылымдарды түрде іздеу жүргізілуде. Өкінішке орай, полиэтиленоксидті, N-орнын ауыстыратын этилениминді, полиэтиленсульфиді зерттеу қажетті нәтиже бермеді: олардың барлығы төмен меншікті электр өткізгіштігі бар. Кристалдылықты азайту тәсілдерінің бірі-молярлық массаның азаюы, бірақ ол механикалық беріктіктің төмендеуімен бірге жүреді.

Полимерлік тізбектің қысқа сегменттерін олардың кристалдылығын арттырмай біріктіру әдісі табылды. Мысалы, полиэтиленгликоль буындарын байланыстыру үшін уретанды топтау қолданылады, трифункционалды уретанмен торлы полимерлер алады. Мұндай композициялардың меншікті электр өткізгіштігі полиэтиленоксидке қарағанда 60°C жоғары температурада төмен, полиэтиленоксидке қарағанда төмен температурада жоғары (бөлме температурасында 1000 есе).

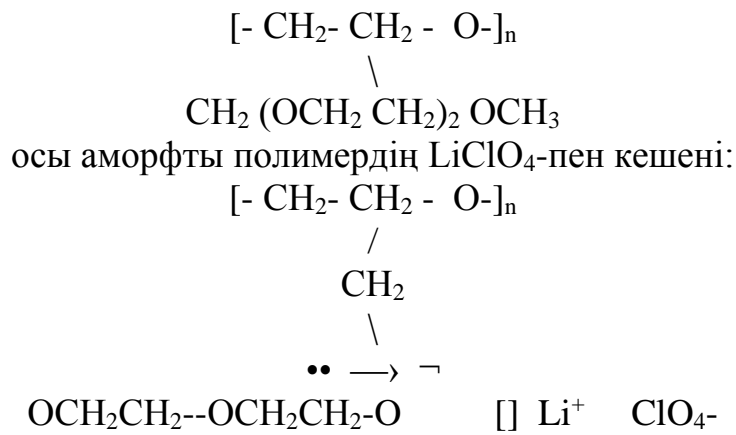
Жаңа полимерлік құрылымдарды іздеу полифосфазен(МЭЭФ) 2-(2 метоксиэтокси этокси) негізіндегі кешенді электролиттің полиэтиленоксидтің негізіндегі электролиттен салыстырғанда литий иондары бойынша меншікті электр өткізгіштігі жоғары екенін анықтауға мүмкіндік берді. Химиялық ЭЭФ құрылымы - (P=N) - байланыстырушы көпіршелер оксо көмірсутекті тізбектер:



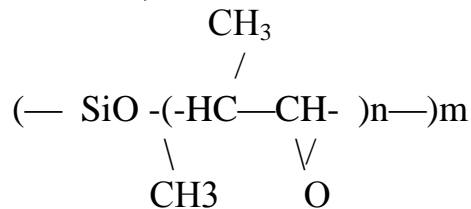
LiCF₃SO₃-пен МЭЭФ қоспасының полимерлік буындарының литий катиондарына (4:1) мольдік араласуында үлестік электр өткізгіш $7 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ (100⁰С болғанда), бұл полиэтиленоксид / LiCF₃SO₃ кешенінің меншікті электр өткізгіштігімен салыстырғанда шамамен 1,5 есе жоғары. МЭЭФ-тің үлкен артықшылығы металл тұздарын енгізгеннен кейін өте жоғары икемділік болып табылады, бұл кез келген конфигурациялы ЛИТ жұқа пленкалы құрылымдарын құру үшін перспективаны ашады. Алайда, пластикалық ағымдылық қысқа тұйықталуға әкелуі мүмкін. Сондықтан алдынала литиймен өңделген үшінші компонентті қосу жолымен полиэтиленоксидінің негізінде кешенді полимерлік электролиттерді түрлендіру жұмыстары жүргізілуде. 100⁰С кезінде LiCF₃SO₃ құрамындағы электролиттің меншікті электр өткізгіштігі (0,25 полиэтиленоксидінің + 0,75 полиэтиленгликольмен өңделген) 10^{-3} См·см⁻¹ жетеді және 25⁰С кезінде $1,14 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹ дейін төмендейді. Осындай құрамды электролит үшін тасымалдау саны 0,5, тұрақтылық «терезесі» 5 В. Бұл ретте электролит литий тұзына қатысты жақсы үйлесімділікке ие.

Литий тұздары бар МЭЭФ кешендерінің тұрақтылығы төмен. Мұндай электролитке LiAlCl₄ қоспасын енгізу ұсынылды, оның көмегімен мээф-(LiAlCl₄)_n пленкасын алу мүмкін болды. МЭЭФ-литий тұзы кеңістіктік тұрақсыз кешенді жүйелерінің механикалық қасиеттері полиэтиленоксиді, полиэтиленгликольдиакрилат, поливинилпирролидон, полипропиленоксиді сияқты полимерлері бар кешендер пайда болған кезде айтарлықтай жақсарады. 55 масс.% МЭЭФ.+ 45% ПЭО-[LiN{CF₃SO₂}₂]_{0,13} құрамды электролиті бөлме температурасында $6,7 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹ өткізгіштігі бар. Бұл электролитпен Li /TiS₂ ұяшығының ресурсы 200 зарядтау-разрядтық циклдерден асады.

Жапондық ғалымдар литий тұзымен полиметилметакрилат егілген полиэтиленоксид электролиттік кешенін синтездеді, оның меншікті электр өткізгіштігі 30⁰С-та 10^{-4} См·см⁻¹ жетеді. Кристалдылықты азайту үшін негізгі тізбекке бекітілген ПЭО қысқа тізбектері бар тарақты-тармақталған полимерлік құрылымдарды синтездеу ұсынылады. Поли [2-(2-метокси) этокси] этилглицидил эфири мысал бола алады.



Аморфты полимерлерді іздеу барысында полисилоксандар (-Si - R-2O-)N негізінде жоғары жылжымалы Органикалық емес қаңқасы бар материалдар жасалды. Силоксан полимерлерінің мысалдары болып поли-(диметилсилоксанолигоэтиленоксиді):



Силоксанды полимерлердің кемшілігі-"Si-O-C" байланыстарының гидролизге сезімталдығы және уақыт ішіндегі құрылымдық тозуы. Проблеманың бір шешімі-полисилоксандарға егу арқылы жүзеге асырылған тұрақты "SiC" байланысы бар сополимер синтезі.

Мұндай полимердің негізіндегі электролиттердің бөлме температурасында өткізгіштігі $10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ болады.

Кристалдылықтың төмендеуіне полимерлерді тігу арқылы қол жеткізуге болады. Уретанмен немесе циклосилоксанмен ПЭО айқаспалы тігу жүзеге асырылды. Мұндай торлы полимерлер $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ салыстырмалы жоғары өткізгіштігі және жақсы механикалық беріктігі бар.

Құрамында LiCF_3SO_2 немесе $\text{LiN}\{\text{CF}_3\text{SO}_2\}_2$ бар полиэтиленгликоль (ПЭГ) негізінде алынған полимерлі электролиттер зерттелді. Құрамында $\text{LiN}\{\text{CF}_3\text{SO}_2\}_2$ бар ТПЭ элементтерінде практикалық қолдану үшін қажетті өткізгіштігіне $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ 60° C температурада ғана жетеді.

$\text{Li CF}_3\text{SO}_3$ балқымасында әйнектеу температурасы жоғары полимерлерді еріту арқылы ТПЭ дайындаудың жаңа тәсілі ұсынылған. Зерттелген полимерлер үшін өткізгіштігі $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ аспаған. Полидиметакрилаттың полимерлі электролиттерінің қасиеттері (ПДМ)полиэтиленгликольдің (ПЭГ) – LiX ($\text{X}=\text{ClO}_4^-$; CF_3SO_3^- ; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$;) импеданстық және инфрақызыл спектроскопия әдістерімен зерттелді. ПДМ-де ерігіштігі көп LiClO_4 , сонымен бірге оның диссоциация дәрежесі литий гептафторпансульфонатының диссоциация дәрежесіне қарағанда аз екені анықталды. Барлық зерттелген жүйелердің электр өткізгіштігінің изотермалары

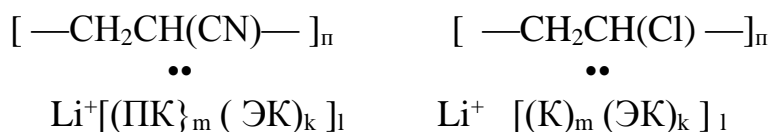
максимумнан өтеді, оның жағдайы анионның температурасы мен табиғатына байланысты. $C=0,415$ моль/л тұз концентрациясы кезінде ПДМ-ПЭГ- LiClO_4 кешендері ең үлкен электр өткізгіштікке ие. Кең интервалдағы өткізгіштіктің температуралық тәуелділігі еркін көлем теориясының тендеуімен сипатталады. Эксперименталды деректерді талдаудан анион тұз-полимер молекулааралық өзара әрекеттесуге белсенді қатыспайды деген қорытынды жасалды.

Сондай - ақ, акрилонитрил сополимері ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) және бутадиен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) - литий LiAsF_6 гексафторарсенаты зерттелді. Полимердің салыстырмалы түрде төмен молекулалық массасы кезінде полиэлектрлит жоғары электр өткізгіштікке ие ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), бірақ салыстырмалы түрде жоғары емес механикалық беріктікке ие. Электр өткізгіштігі молекулалық масса ($5 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) ұлғайған кезде айтарлықтай төмендейді. Жоғары электр өткізгіштікке, әдетте, пластифицирленген полимерлі электрлиттер ие.

1.4.2 Пластифицирленген полимерлі электрлиттер

Қатты полимерлі полимер – литий тұзы құрамды электрлиттерден (ТПЭ) айырмашылығы, пластифицирленген полимерлі электрлиттерде құрғақ полимерлі матрицада ұсталатын органикалық еріткіш бар және каучук тәрізді консистенциясы бар. Олар ТПЭ – ге қарапайым құрамды (полимер – литий тұзы) пластификаторлар-жоғары қайнау температурасы және жоғары диэлектрлік константамен полярлық апротонды еріткіштерді қосу арқылы алынуы мүмкін. Мұндай еріткіштерге: этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК), бутиролактон (БЛ), диметилформамид (ДМФА) және т. б жатады. Полимерлі гель-электрлиттердің өткізгіштігі еріткіштің құрамына, оның тұтқырлығына және диэлектрлік қасиеттеріне байланысты.

Тұтқырлығы төмен полярлық еріткіштер, мысалы, ДМФА, БЛ, литий иондарының өткізгіштігін айтарлықтай арттырады. Өткізгіштікті активтендіру энергиясы еріткіштің және литий тұзының мольдік арақатынасының ұлғаюымен қатты азаяды. Шын мәнінде, литий иондары полимерлік матрицамен ұсталған сұйық электрлитте қозғалады. Сондықтан қолайлы өткізгіштігі бар ПГЭ алу үшін тұтқыр полипропиленкарбонатпен салыстырғанда диметилформамидтің үш есе аз мөлшерін енгізуге болады. Литий полимерлі тормен де, еріткішпен де кешенді құрайтын ПГЭ құрылымы ұсынылған. Полиакрилонитрил ПАН және поливинилхлорид ПВХ негізіндегі электрлиттердің ықтимал құрылымы еріткіштер қоспасында (ПК / ЭК) осылай бейнеленуі мүмкін:

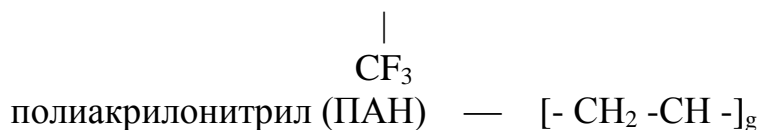
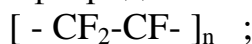


Қатты полимерлі электролиттермен салыстырғанда Полимерлі гель-электролиттердің маңызды артықшылығы-бөлме температурасында жоғары ионды өткізгіштігі, сұйық электролиттердің өткізгіштігіне жақын. Бірақ ПГЭ практикалық пайдалану кезінде басқа да сипаттамаларды ескеру қажет: электролитті ұстап тұру қабілеті, механикалық беріктігі және кең температуралық интервалда өткізгіштігі. Электродтар мен электролит арасындағы контактының ісінуі және ұяшықтың кедергісінің өсуі нәтижесінде еріткіштің жоғалуы көптеген ПГЭ тән. Еріткішті ұстап тұру қабілетін сипаттайтын маңызды параметр полимерлік матрицаның және еріткіштің арасындағы ұқсастық болып табылады. ПГЭ-де полимер мен еріткіштің арасындағы туыстық мәні төмен болғанда, негізінен полимерлік және еріткішпен байытылған фазаға микрофазалық бөліну орын алуы мүмкін, ал бұл полимерлік қаңқаның пайда болуы нәтижесінде механикалық беріктіктің жоғарылауына әкеп соқтыруы мүмкін.

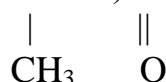
Полимерлі құрамдауыш ретінде бар ПГЭ қасиеттерін салыстыру:



сополимер поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (ГФП)



және полиметилметакрилат (ПММА) — $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2)-]_n$



Еріткішті жоғалту жылдамдығы ПММА << Пан << ПВДФ-ГФП << ПВДФ қатарында полимерге еріткіштің ұқсастығын азайтуға және кристалдылық дәрежесін азайтуға сәйкес өсті.

Химиялық тігілген полиэтиленоксидінің (ПЭО) және LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ тұздарының негізінде 2 пропиленкарбонат пен бутиролактонмен пластифицияланып, иондық өткізгіштігі полимерсіз сұйық электролиттердің өткізгіштігімен салыстырды. ПГЭ тұздарының диссоциация дәрежесі жоғары болғанына қарамастан, өткізгіштіктің мәні полимерлі матрицамен литий катиондарын арнайы басып алу салдарынан төмен болды.

Сондай-ақ, келесі әдістерге белгілі: $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ полиэтиленгликоль диметил эфирінде (ПЭГДМЭ) ерітіп, LiAlO_2 қосты, содан кейін бұл ерітіндіні полиэтиленоксидпен (ПЭО) араластырып, сұйық электролит қосты. Дайындалған композицияларда сұйық компоненттің саны өзгерді. Импедансты өлшеу құрамның композициясы (мас.%) 13,6 ПЭО + ПЭГДМФ-те 77,3 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ерітіндісі +9,1 LiAlO_2 (1) және 18,2 ПЭО + ПЭГДМФ-те 54,5 LiN

$(CF_3SO_2)_2$ ерітіндісі +9,1 LiAlO₂(2) литий электродына барынша тұрақтылық танытты және жоғары ионды өткізгіштігі $0,09 \cdot 10^{-3} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ және $2 \cdot 10^{-3} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ болды.

Пропиленкарбонатты және олигомерді эфирлерді пластификаторлар ретінде пайдалану кезіндегі басты кемшілік дайын пленкалардың төмен тұрақтылығы болып табылады. Көлденең тігілген, буыны бар полимерлік торларды пластификациялау (-CH₂ CH₂ O-) және осы буындары жоқ, бірақ ерімейтін немесе пластификаторларда нашар еритін полимерлерді пластификациялау ұсынылған. Пропиленкарбонатта химиялық тігілген полиэтиленоксидтің ерігіштік проблемасын бірінші тәсілді пайдалана отырып шешуге болады. Қазіргі уақытта жақсы игерілген поливинилиденфторид негізіндегі полимерлі мембраналар [(-CH₂CF₂)-]_n, полиакрилонитрил [-CH₂CH(CN)-]_n, полиметилметакрилат - [-CH₂ C(CH₃) - C(O)-O-CH₂-]_n, поливинилхлорид [(-CH₂-CHCl)-]_n, құрамында апротонды ерітінділерде литий тұздарының ерітінділері бар.

Поливинилхлорид (ПВХ) және оның хлорланған туындысы Х-ПВХ негізіндегі полимерлі электролиттің электрохимиялық қасиеттеріне импеданстық спектроскопия әдісімен салыстырмалы талдау жүргізілді. ХПВХ негізіндегі ПЭ литий анодына қатысты жоғары электр өткізгіштікке және аз реакциялық белсенділікке ие екендігі анықталды. Бұл ерекшелік олардың негізінде 3,8 – 2,8В жұмыс разрядтық кернеулік литий аккумуляторларының прототиптерін жасауға мүмкіндік берді. Литий ток көздерінде қолдану үшін полигетероарилен негізіндегі полимерлі электролит белгілі. Органикалық пластификаторда полимердің және литий тұзының ерітіндісінің оңтайлы қатынасы табылды. Гель-полимерлі электролиттің өткізуші қасиеттеріне кешенді зерттеу жүргізілді, әзірленген гель-полимерлі электролитпен байланыстағы литий электродының қайтымды циклдеу мүмкіндігі орнатылды, сондай-ақ ұсынылған электролитпен литий аккумуляторларын сынау жүргізілді.

1.4.3 Электролиттер қасиеттерін оңтайландыру тәсілдері

Жоғарыда көрсетілген компоненттерден басқа электролиттер құрамына түрлендіргіш қоспалар кіруі мүмкін. Олар полимерлі электролиттің (жоғары өткізгіштікті, термиялық тұрақтылықты және т.б. қамтамасыз ету), сондай-ақ оның негізіндегі литийлік ток көзінің (литий анодының циклдеу тиімділігін арттыру, пассивті пленкаларды циклдеу процесінде тұрақты электродтардың бетінде қалыптастыру, оңтайлы морфологиямен және т. б.) пайдалану қасиеттерінің кешенін кеңейту үшін енгізіледі.

- Полипропилен [-CH₂ - CH(CH₃) -]_n;
- полидитиенотиофен [(- S-C₄H₄-S -)_n];
- полипиррол [(- C₄H₄-NH -)_n] катодымен;
- полиэтиленоксидінің және LiClO₄ электролит кешендерімен литий ток көздері зерттелді.

Полиэтиленоксидпен аралас полипирролды 25°C температурада LiClO_4 су ерітіндісінде бірге еріту кезінде, полиэтиленоксидті электролиті бар литийлік ток көздеріндегі катод ретінде пайдалану Кулон сыйымдылығын 5 есе арттыруға мүмкіндік береді. Мұндай катодтың теориялық үлестік энергиясының көлемі 3,1-2,2В интервалында 152 Вт·сағ/кг-ға жетеді, эксперименталды белгіленген үлестік энергия 55 Вт·сағ / кг-ға жетеді.

$\text{Li}/\text{ПЭО}-\text{LiClO}_4/\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ жүйесінің аккумуляторындағы полимерлік электролиттің эластикалығы электродтармен электролиттің беттік байланысын жақсартуға ықпал ететіні анықталды. Алайда, шекарадағы токтың тығыздығы аз және ПЭК теориялық мәндерден 60-70% аспайды. Полимерлі электролит пленкасы және композитті катод пленкасы құю немесе ыстық престоу жолымен бірге қосылған кезде қос пленканы пайдалану есебінен контактіні жақсарту мүмкіндіктері қарастырылды. Жоғары алмасу тогы және үлкен электр сыйымдылығы бірінші жағдайда, жоғары ПЭК – екіншісінде белгіленген. Полиэтиленоксидті электролиттерді пайдаланумен байланысты негізгі проблемалардың бірі бұл кешен жоғары температураларда (100°C кезінде $\sigma=10^{-5}$ См/см) қанағаттанарлық электр өткізгіштікке ие. Төмен температураларда электролиттің шынылануы жүреді және меншікті электр өткізгіштігі күрт төмендейді. Осы себепті ғалымдардың негізгі күш-жігері төмен температурада қатты электролиттердің электр өткізгіштігін арттыруға бағытталған.

ЛИТ электролиті ретінде ПЭО кешені мен LiCF_3SO_3 тұзын пайдалану ұсынылды. Батареяның істен шығуының себебі-оның геометриялық сәйкессіздігі. Циклдеу кезінде катод кеңейуі 8% құрайды. Литий электродының кеңеюі дендрит түзілу есебінен мүмкін деген болжам жасалды. Потенциодинамикалық әдістермен $\text{Li}/(\text{ПЭО})_9\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ жүйесіндегі алмасу тогы 0,45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ құрайды. Пассивация құбылысына байланысты фарадеев ПЭК-і өрістету жылдамдығына байланысты-оның 20-дан 5 мВ/с-ға дейін төмендеуі литийдің қалпына келтіру деңгейінің 85-тен 30% - ға дейін төмендеуіне алып келеді. $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ катодының тек 100°C температурада ғана $(\text{ПЭО})_9\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ -те жеткілікті жақсы қуаттылыққа ие екендігі атап өтілді.

Полиэтиленоксидінің және NiBr_2 негізіндегі қатты электролиттің электр өткізгіштігіне гидратация мен дегидратацияның әсерін зерттеу қатты электролиттің гидратациясы нәтижесінде судың 2 байланысты түрі пайда болатынын көрсетті: әлсіз байланыс 80°C дейінгі температураларда, берік байланысқан – 130-140°C кезінде. Тығыз байланысты су $8\text{NiBr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кешені түрінде болады деп болжануда. Электролиттің электр өткізгіштігі гидратация дәрежесіне байланысты, ылғалдану барысында 8-10 ретпен өседі. Модификацияланған пленкалардың электр өткізгіштігі (қосымша ылғалдандыру, кептіру, 140° С дейін қыздыру) жаңа дайындалған пленкаларға карағанда жоғары екендігі анықталды. Пленкалы типті қатты полимерлі электролиттердің сипаттамаларын жақсарту бағыттарының бірі механикалық беріктікті арттыру және пленкалардың икемділігін жақсарту болып табылады.

Қатты және иілгіш электролиттерді дайындау әдісі ұсынылған: тефлонның және бейорганикалық тұздардың жұқа дисперсті ұнтақтарын қамыр

тәрізді масса пайда болғанға дейін араластырады. Органикалық емес тұз ретінде тұздар қолданылуы мүмкін: X Y (X-Li, Na, K, Rb, Cs үшін, ал Y – Cl, Br, I, P ретінде), $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, $\text{Na}_{12}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$, LiN және т.б. атап айтқанда, ХИТ 90% LiAlCl_4 және 10 масс.% сұйық тефлон эмульсиясынан ацетонмен тұнған тефлон ұнтақтарын араластырады. Араластыру операциясынан кейін престоу қамыр тәрізді массаны қалыңдығы 1 мм дейін екі пластмасса парақ арасында орналастырып, аргон атмосферасында жүргізеді. Содан кейін екі жаққа катод пен анод жасайды. Алынған композицияны екі пластмасса парақ арасында орналастырады және қалыңдығы 0,01 мм-ден кем жеткенше нығыздайды.

Сондай-ақ литий ХИТ-терінде плазмалық полимерді қатты полимерлі электролит ретінде пайдалану ұсынылды. Бықсыған разрядты жағдайларда октаметилциклотетрасилоксанды полимеризациялаудан алынған аса жұқа "плазмалық" мембраналар литий перхлоратымен араласады. Бұл ретте қатты электролит пленкасының қалыңдығы 1 мм-ге жетеді. Электр өткізгіштігі пленкаларда литий перхлоратының құрамымен анықталады және $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ құрайды.

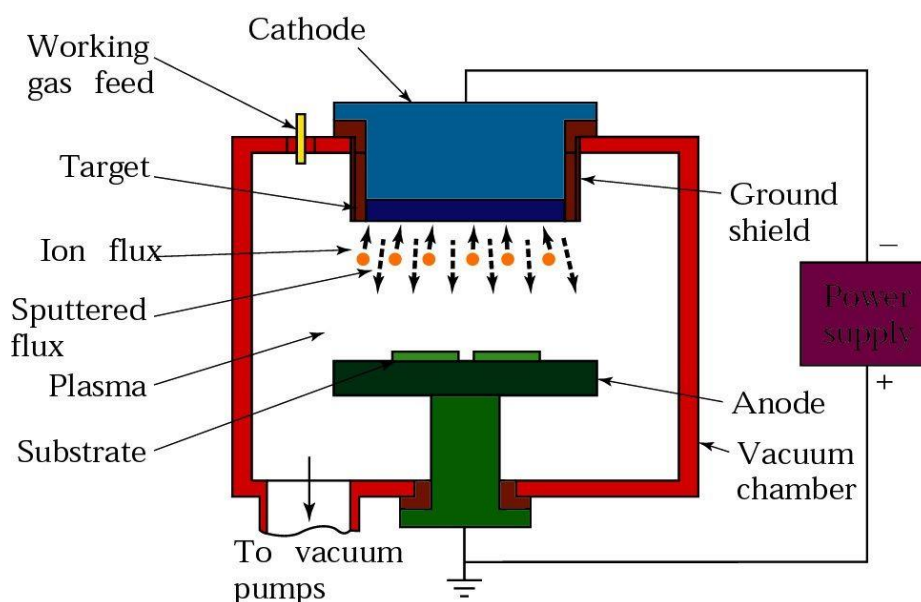
Жоғары тиімді электродты алудың басқа тәсілі-қатты полимерлі электролиті бар батарея үшін электродты қорландыру. Қатты мономер алдымен органикалық еріткіште ериді, содан кейін ерітіндіге электролитті жоғары молекулалық күйге ауыстыруға қабілетті тігу агентін енгізеді. Енгізілген тігу агенті бар ерітіндімен графит негізінде кеуекті электродты қорландырады, содан кейін органикалық еріткішті (мысалы, қыздыру кезінде) жояды. Еріткішті алып тастау шамасына қарай электродтың полимерленуінің тігілу реакциясы жүреді. Процесс электродтың тесігі өткізгіш қатты жоғары молекулалы электролитпен толтырылғанша белгілі бір санды қайталайды.

Сондай-ақ ауыспалы металдардың гексацианоферраттарының жұқа пленкаларымен қапталған модификацияланған платиналы және графитті электродтар да қолданылады. Кобальт гексацианоферратының пленкаларына деген қызығушылық оларға электрохимиялық қасиеттердің басқа ұқсас қосылыстар үшін тәуелділіктен ерекшеленетін фондық электролит катионының табиғатына тәуелділігі тән. Калий немесе натрий тұзының аясында калий гексацианоферрат (111) ерітінділерінен және кобальт тұзынан (11) пленкалар алынды. Платиналық немесе графитті электродтарда алынған ГК пленкаларының электрохимиялық қасиеттері фондық электролиттің синтезі жағдайына, табиғатына және концентрациясына, поляризация жағдайына және электродты алдағы өңдеуге байланысты. ГК пленкаларының кристалды құрылымында бос орындардың болуы темір иондарының қатысуымен өтетін электрохимиялық процестердің потенциалына елеулі әсер етуі мүмкін.

2 Эксперименталдық әдістемесі

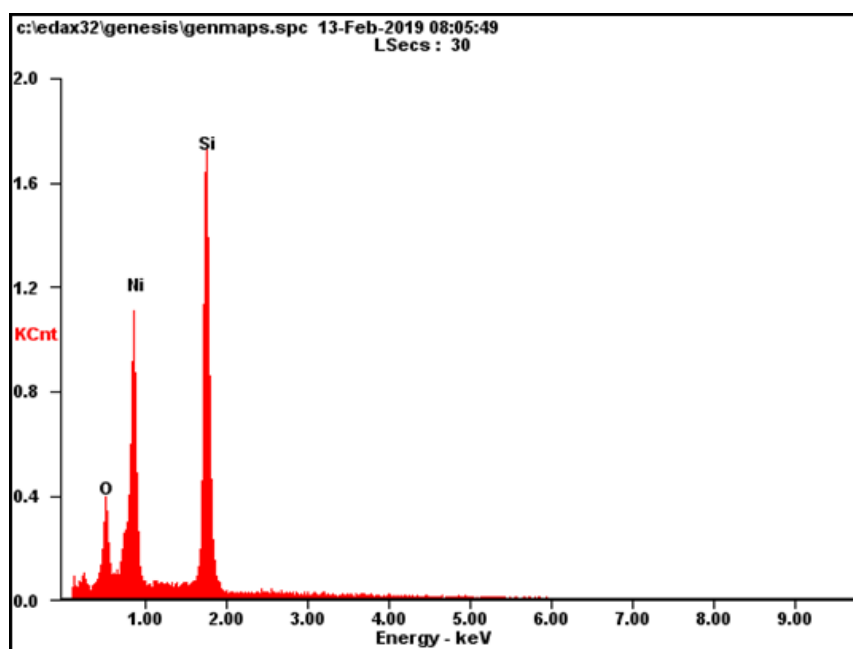
2.1 Ионды плазмалық тозаңдату әдісімен алынған NiO жұқа қабыршақтарының оптикалық қасиеттерін зерттеу

Қабыршақтар TORR-2000 қондырғысында тұрақты ток кезінде ионды-плазмалық тозаңдату әдісімен алынды. Нысана ретінде құрамы электрондық микроскопта бақыланған таза Ni пластиналары қолданылды. Тозаңдату процессі химиялық таза аргон және оттегі газдарының плазмасында келесі схема бойынша жүргізілді. Вакуумдық қондырғының жұмыстық көлеміндегі қалдық қысым 10^{-3} Pa болғанда оның ішіне аргон және оттегі газдарының қосындысы жіберілді. Қысым 0.48 Pa тұрақты болғанда плазма жағылды. Оның қуаты арнайы блок арқылы 10 W-тан 40 W-дейін реттелініп тұрды. Төсеніштер ретінде кремний және шыны пластиналар қолданылды. Төсеніштердің беті алдын-ала химиялық және термиялық өндеуден өткізілді.



2.1 - сурет. Ионды-плазмалық камера схемасы

Алынған қабыршақтардың элементтік құрамы Quanta 3D 200i сканерлеуші электрондық микроскопта энергодисперсиялық әдіспен бақыланды. Детектирлеу энергиясы 30 кэВ электрондық шоқтармен іске асырылды. 2.2-суретте NiO қабыршақтарының энергетикалық спектрлері келтірілген. Қабыршақтардың элементтік құрамы 2.1-кестеде көрсетілген.



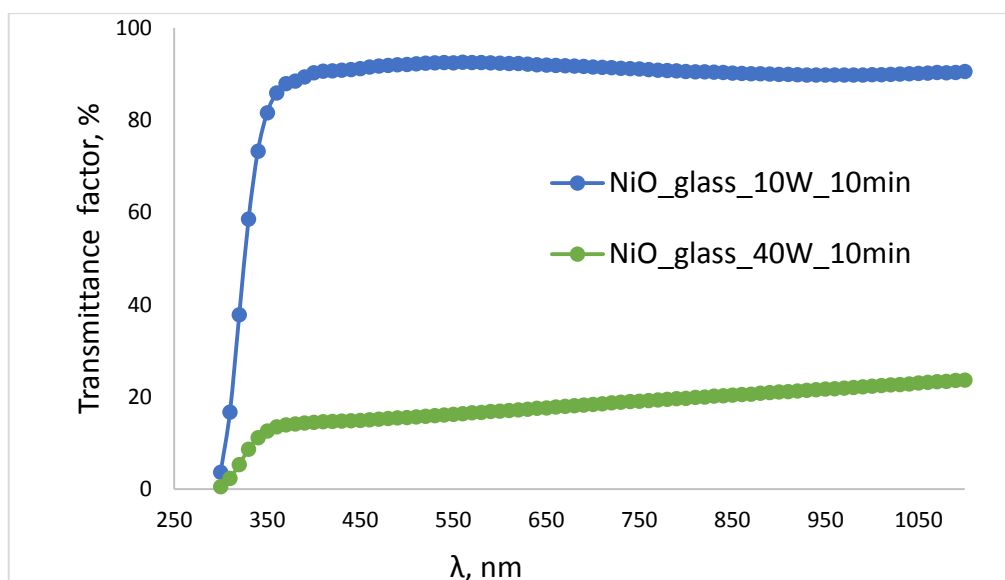
2.2 – сурет. NiO қабыршақтарының энергетикалық спектрлері

2.1 – кесте. NiO қабыршақтарының элементтік құрамы

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O</i>	5.86	12.46
<i>Ni</i>	41.69	24.12
<i>Si</i>	52.45	63.42

Ескертпе: Wt% - салмақтық үлесі; At% - атомдық үлесі

Қабыршақтардың өткізу спектрлері бөгде жарықтың әсерін басатын фильтрмен жабықталған және компьютермен басқарылатын екі монохроматоры бар QEX10 Solar Cell Quantum Efficiency Measurement System қондырғысында 300 nm-ден 1100 nm-дейін аралықта өлшенді. Нәтижелері 2.3 - суретте көрсетілген.



2.3 – сурет. NiO қабыршақтарының энергетикалық спектрлері

2.2 Электрлік қасиеттері

NiO жұқа қабыршақтарының Холл коэффициенті.

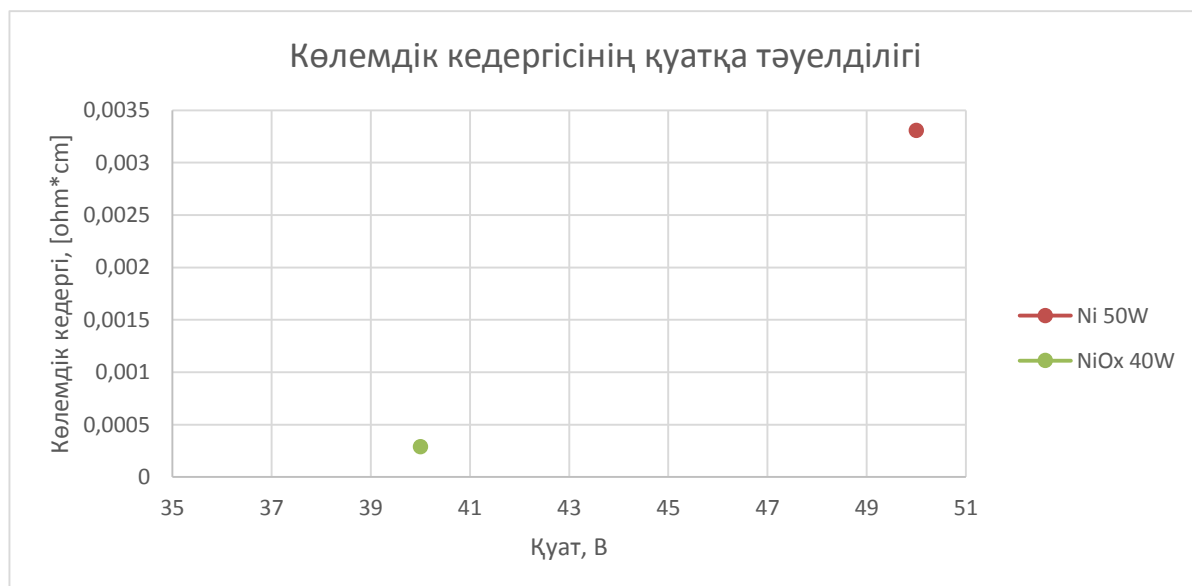
Температурасы 300К, ток күші 100μА, магнит ағыны 0,51, қалыңдығы 40-45 нм.

2.2 – кесте. Ni 40W, Ni 50W, NiO_x40W үлгілері үшін Холл коэффициенті

Қуат, В	Көлемдік концентрация, [с/см ³]	Қозғалғыштық, [см ² /В·с]	Холл коэффициенті, [м ² /С]	Көлемдік кедергі, [Ом·см]
Ni 40W	- 3,4043E+20	63,87764	- 0,01833	0,00028704
Ni 50W	- 1,5503E+20	12,18274	- 0,040265	0,0033084
NiO _x 40W	- 1,2575E+20	169,64	- 0,049638	0,00029262



2.4-сурет. Холл коэффициенті бойынша 40-50W қуатта көлемдік концентрацияның өзгеруі



2.5-сурет. Холл коэффициенті бойынша 40-50W қуатта көлемдік кедергінің өзгеруі

ҚОРЫТЫНДЫ

1) Тұрақты тоқ кезінде ионды-плазмалық тозаңдату әдісімен NiOx жұқа қабыршақтыры алынды;

2) Алынған қабыршақтардың элементтік құрамы Quanta 3D 200i сканерлеуші электрондық микроскопта энергодисперсиялық әдіспен бақыланды және олардың таза екендігіне көз жеткізілді;

3) Қабыршақтардың өткізу спектрлері бөгде жарықтың әсерін басатын фильтрмен жабықталған және компьютермен басқарылатын екі монохроматоры бар QEX10 Solar Cell Quantum Efficiency Measurement System қондырғысында 300 nm-ден 1100 nm-дейін аралықта өлшенді. Қысқа толқын ұзындықтарында қабыршақтар жарықты жақсы жұтады, ал толқын ұзындығы ұлғаюымен жұтылу бәсеңдеп, кейін қанығуына жетеді. Екінші анықталған факт – тозаңдату параметрлерінің жұтылу коэффициентіне қатты әсер етуі. Барлық қабыршақтар үшін ионды-плазмалық тозаңдатудың қуаты 10 W-тан 40 W-дейін артқанда жұтылу коэффициенті күрт азаяды. Нақты айтатын болсақ, қуаты 10 W плазмада алынған NiOx қабыршақтарының өткізу коэффициенті 90%-дан артады. Плазманың тозаңдату қуаты артқанда ол коэффициенттер сәйкесінше 20 және 10 %-ға жақындайды;

4) Қабыршақтардың заряд тасымалдаушыларының концентрациясы, көлемдік кедергісі, Холл коэффициенті анықталды. Бұл жұқа қабыршақтардың өткізу коэффициенттерінің қуатқа тәуелділігін көрсетеді.

Қортындылай келе, иондыплазмалық тозаңдату әдісі химиялық құрамы таза NiOx қабыршақтарын алуға және олардың спектралдық параметрлерін реттеуге мүмкіндік беретін әдіс деп айтуға болады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 C.M. Lampert, Large-area smart glass and integrated photovoltaics // *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 489–499.
- 2 Rest, A. Polyene and linearly conjugated dyes. In Coyle, J. D., Hill, R. R. and Roberts, D. R. (eds.), *Light, Chemical Change and Life: A Source Book in Photochemistry*, Milton Keynes, Open University, 1982.
- 3 Faughnan, B. W. and Crandall, R. S. Electrochromic devices based on WO₃. In Pankove J. L. (ed.), *Display Devices*, Berlin, Springer-Verlag, 1980, pp. 181–211.
- 4 L. Michaelis and E.S. Hill, *J. Gen. Physiol.*, p.16 (1933) - 859.
- 5 Monk, P.M. S., Mortimer, R. J. and Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, Weinheim, VCH, 1995.
- 6 Monk, P.M. S., Fairweather, R. D., Duffy, J. A. and Ingram, M. D. 'Evidence for the product of viologen comproportionation being a spin-paired radical cation dimer'. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1992, 2039–41, by permission of The Royal Society of Chemistry
- 7 M.B. Robin. The Color and Electronic Configuration of Prussian Blue // *Inorg. Chem.* 1962. -V.1, № 1. -P.337 - 342.
- 8 G.K. Wertheim, A.Rosencwaig. Characterization of Inequivalent Iron Sites in Prussian Blue by Photoelectron Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* -1971. -V.54, № 7. -P.3235 -3237.
- 9 Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 т. / В.П. Васильев. М.: Высшая школа, 2003. Т. 2. 382 с.
- 10 Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: в 2 т. / Ю.А. Золотов. М.: Высшая школа, 2004. Т. 2. 563 с.
- 11 Коровин Н.В. Новые химические источники тока / Н.В. Коровин. М.: Энергия, 1978. 194 с.
- 12 Багоцкий В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- 13 Ольшанская Л.Н. Литиевые источники тока / Л.Н. Ольшанская. Саратов: СГТУ, 1999. 60 с.
- 14 Сербиновский М.Ю. Литиевые источники тока: конструкция, электроды, материалы, способы изготовления и устройства для изготовления электродов / М.Ю. Сербиновский. Ростов н/Д.: РГУ, 2001. 155 с.
- 15 Кедринский И.А. Литиевые источники тока / И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Грудянов. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
- 16 Багоцкий В.С. Проблемы в области литиевых источников тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин // *Электрохимия*. 1995. Т. 31. № 4. С. 342-349.
- 17 Скундин А.М. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов / А.М. Скундин, О.Н. Ефимов, О.В. Ярмоленко // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 4. С. 378-398.
- 18 Рабочее совещание по электрохимии электропроводящих полимерных пленок // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 6. С. 763-764.

19 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. 4-
е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.