На правах рукописи

Васильченко Наталья Ивановна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИОПИРИЛИЕВЫХ И ПИРИДИНИЕВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КОНТАКТЕ С ЛИТИЕВЫМ АНОДОМ

Специальность: 02.00.05 - ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Саратов – 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Михайлова Антонина Михайловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Серянов Юрий Владимирович
кандидат химических наук, доцент
Сорокина Татьяна Ефимовна

Ведущая организация: ОАО «Li-элемент» (г. Саратов)

Защита состоится «6» октября 2006 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном техническом университете по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77 ауд. 319

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Саратовского государственного технического университета (410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77)

Автореферат разослан «5» сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Ефанова В.В.

2006 А
16037

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одной из главных проблем электрохимии твердого состояния является установление механизма быстрого ионного переноса в твердых телах - компонентов систем, содержащих электрохимически активные электродные материалы и твердые электролиты.

Закономерности процесса ионного обмена на гетеропереходах и ионного транспорта в объеме твердых тел имеют важное фундаментальное и практическое значение. Необходимость создания миниатюрных, простых по конструкции твердотельных хемотронных приборов: преобразователей оптических, механических и других видов сигналов; преобразователей энергии: высокоэнергетичных автономных источников питания и сверхъемких конденсаторов, послужила основой для развития новой области знаний - ионики твердого тела.

В рамках указанной проблемы важным направлением является исследование механизма самосогласованного ионного переноса, установление закономерностей переходных процессов, протекающих на границах ионно-электронных проводников, разработка и обоснование способов управления ионным транспортом как в объеме, так и при гетеропереходах при наличии источника ионов. Получение данных о степени обратимости ионного обмена на межфазной границе в зависимости от природы электродов, степени интеркалирования электродных материалов щелочными металлами, позволит понять механизм самосогласованного ионного транспорта в твердофазных системах, что может содействовать развитию таких наукоемких областей народного хозяйства, как, например, системы управления и автономная энергетика.

Данная диссертационная работа является логическим продолжением ранее начатых исследований изучения электродных процессов, протекающих в короткозамкнутых системах щелочной металл – Li/органический полупроводник.

Цель работы состоит в выяснении механизма протекания твердофазной электрохимической реакции тио- и аза- гетероциклических соединений на границе с литием в системе прямого контакта и определения возможности использования этих систем в качестве твердофазных литиевых химических источников тока (ХИТ).

Научая новизна настоящей работы заключается в синтезе новых материалов и в комплексном исследовании методами гальваностатики и вольтамперометрии механизма протекания электрохимических реакций в короткозамкнутых системах щелочной металл/органический полупроводник с использованием в качестве положительных электродов широкого набора материалов из S- и N- содержащих гетероциклических

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
С.-Петербург
ОЭ 2006акт 642

соединений тиопирилиевого и пиридиниевого рядов, обладающих проводимостью.

Практическое значение исследований. Полученные при исследовании электродных процессов результаты могут быть положены в основу разработки миниатюрных электрохимических преобразователей энергии.

На защиту выносятся:

1 Результаты исследования электрохимического поведения солей бензогидротиохромилия и пиридиния, механизм твердофазных электрохимических реакций, протекающих в системе непосредственного их контакта со щелочным металлом.

2.Результаты химического и электрохимического синтеза продуктов электродных реакций. Установление изменения электронной проводимости органического полупроводника и возникновение ионной составляющей проводимости при электрохимическом легировании катионом щелочного металла.

3.Результаты гальваностатической и циклической вольтамперометрии, показавшие возможность формирования переходного слоя на границе органический полупроводник/щелочной металл, механизм и кинетику электрохимических реакций.

4.Рекомендации использования систем Li/органический полупроводник в качестве твердофазных ХИТ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: VI Всесоюзном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 2002 г.; V Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики», Саратов 2002г; Всероссийской научно-практической конференции «Электрохимия органических соединений», Астрахань, 2002 г.; III Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Ставрополь, 2003 г ; XIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 2004 г ; VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики», Саратов, 2005 г.; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2005 г ; VIII Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 2006 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 1 в центральной печати.

Объем и структура работы Диссертация состоит из введения, 4 глав и списка использованной литературы Работа изложена на 140 с, включает 11 таблиц, 49 рисунков. Список использованной литературы состоит из 127 наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования, освещены состояние проблемы, её научная новизна и практическая значимость проводимых исследований.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором изложены представления о соединениях, способных образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ).

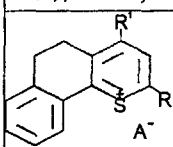
КПЗ- это структуры, в которых молекулы одного вещества играют роль доноров, а молекулы другого- акцепторов. Такими свойствами обладают соединения, содержащие систему с сопряженными связями, включающую легко поляризуемые группы. При этом полиеновые цепочки играют роль одномерного металла или полупроводника, а заместители увеличивают подвижность электронов проводимости. И, как следствие этого, данные органические комплексы могут служить активным материалом для твердофазных источников тока.

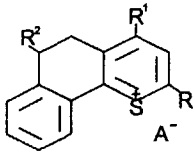
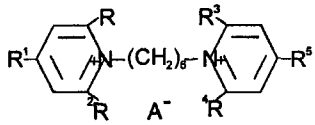
Рассматриваются вопросы строения, способы образования КПЗ и механизмы переноса электронов. Производные тиопирилиевых и пиридиниевых рядов являются донорно-акцепторными системами, в которых возможен перенос как ионного, так и электронного (дырочного заряда). Проведен обзор существующих электрохимических методов исследования подобных систем, позволяющих установить механизм электродных процессов, протекающих в короткозамкнутых системах щелочной металл - Li/органический полупроводник.

Во второй главе приведены методы и условия синтеза исследуемых веществ, конструкции электрохимических ячеек для исследования твердофазных систем и методики экспериментов с кратким описанием аппаратуры и режимом измерений.

В качестве объектов исследования нами были взяты следующие вещества:

Таблица 1

Структурная формула; название соединения; сокращенное обозначение	Заместители	Т, пл. C^0	σ, $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$
 иодид, (трииодид) 2,4-дифенил-7,8 бензо-5,6-дигидротиохромилия (БГТХ 1)	$R,R^1=C_6H_5$ $A^-=I^-,I_3^-$;	212-217	$4,2.10^{-3}$
перхлорат 2,4-дифенил-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия (БГТХ 2)	$R,R^1=C_6H_5$, $A^-=ClO_4^-$;	249-250	$3,3.10^{-4}$

перхлорат 2-фенил-4(п-метоксифенил)-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия (БГТХ 3)	R,R^1=C_6H_5, R^1=$C_6H_4OCH_3$, A^-=ClO_4^-;	204-206	$1{,}2.10^{-4}$
 перхлорат 2-фенил-4(м-нитрофенил)-6-метил-7,8-бензо5,6-дигидротиохромилия (БГТХ 4)	R=C_6H_5, R^1=$C_6H_4NO_2$, R^2=CH_3, A^-=ClO_4^-;	223-225	$5{,}6.10^{-4}$
 перхлорат N,N′-гексаметилен-бис(2,6-дифенил-4-метоксифенилпиридиния (П 1)	R^1, R^5= =$C_6H_4OCH_3$, R, R^2,R^3,R^4= =C_6H_5, A^-=ClO_4^-;	210-215	$2{,}3.10^{-6}$
перхлорат N,N′-гексаметилен-бис(2,4,6-триметилпиридиния) (П 2)	R-R^5=CH_3, A^-=ClO_4^-;	207-210	$3{,}0.10^{-6}$

Соли бензогидротиохромилия и пиридиния представляют собой гетероароматические π-системы, характеризующиеся неравномерным распределением π-электронной плотности в кольце, что обеспечивает электронную проводимость. Соли БГТХ2ClO_4^-, БГТХ3ClO_4^- были получены из 1,5-дикетонов по реакции гетероциклизации при действии кислот. Иодид БГТХ1 был получен анионообменным путем с количественным выходом под действием иодистого калия. При пятикратном избытке иодида калия в водном растворе ацетона получали трииодид. Соли П1ClO_4^-, П2ClO_4^- получали при взаимодействии перхлората 2,4,6-замещенного пирилия с гексаметилен-1,6-диамином.

Контроль за ходом реакций, качественный и количественный анализ состава реакционных смесей, определение индивидуальности и идентификация выделенных продуктов осуществлялись с использованием методов тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК-, ПМР-, УФ-спектроскопии. При электрохимическом исследовании систем были использованы: гальваностатический метод, потенциодинамическая циклическая вольтамперометрия и импедансометрия. Для анализа

продуктов электрохимических реакций были использованы методы ИК-, УФ-спектроскопии и дериватографии.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования поведения твердофазных систем на основе тиопирилиевых и пиридиниевых гетероциклических соединений на границе прямого контакта с Li.Характер структуры органических солей определяет возможность внедрения Li в каналы между слоями органической молекулы. Для них характерно наличие регулярных катионных и анионных стопок, идущих вдоль направления оси с, с укороченными межмолекулярными контактами S...S (3,49-3,57 Å) по сравнению с ван-дер-ваальсовым (3,81 Å), а также контакта типа S...Cl(I) (3,17-3,39 Å). Благодаря этому в отдельных видах этих систем возникает анизотропная проводимость.

Основной вклад в проводимость органических солей вносят система сопряженных связей и природа заместителя и катиона в кольце гетероцикла. У иодидов БГТХ1 и перхлоратов БГТХ2 фенильные заместители повышают электронную плотность в тиопирилиевом катионе благодаря своим электронодонорным свойствам. В перхлорате БГТХ4 нитрогруппа в фенильном заместителе в четвертом положении ароматического кольца, за счет электроноакцепторных свойств, приводит к уменьшению электропроводности.

Методом переменного тока с использованием моста Р 5024 установлено, что соли БГТХ2ClO_4^-, БГТХ1I^- обладают удельной электропроводностью при комнатной температуре $\sigma = 10^{-3}$-10^{-4} $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. Изучение электропроводности азотистых оснований П1ClO_4^-, П2ClO_4^- при комнатной температуре показало, что они являются низкопроводящими ($\sigma \leq 10^{-6}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$). Эти результаты согласуются с электронным строением солей бензогидротиохромилия и пиридиния.

Замена гетероатома в цикле (серы на азот) приводит к снижению удельной электропроводности σ на 2-3 порядка.

Особенностью проводящих структур органических полупроводников является межмолекулярная делокализация электронов, вдоль проводящей стопки органических молекул. Происходит неполный перенос заряда в образующемся КПЗ. По-видимому, эта часть заряда компенсируется положительно заряженными мигрирующими от анода катионами Li. Следовательно, можно предположить, что в исследуемых объектах на молекулярном уровне происходит пространственное разделение электронных и ионных носителей заряда. Ионные заряды преобладают в областях компенсационных межмолекулярных взаимодействий с участием инжектируемых ионов. В табл. 2 представлено влияние природы органического полупроводника на контакт с сильным донором электронов – литием.

Таблица 2

Электрические параметры системы органический полупроводник – литий

Система	Тип проводимости	R, Ом	ЭДС, В	iк.з ,мА/см^2
Li/БГТХ1I$^-$	p	$2{,}0\cdot10^4$	2,89	2,07
Li/БГТХ1I$_3^-$	p	$8{,}0\,10^4$	3,00	2,95
Li/БГТХ2ClO$_4^-$	p	$6{,}0\,10^4$	3,25	1,70
Li/БГТХ4ClO$_4^-$	p	$1{,}2\cdot10^3$	2,80	2,25
Li/П1ClO$_4^-$	p	$2{,}0\cdot10^6$	2,30	1,15
Li/П2ClO$_4^-$	p	$2{,}2\cdot10^6$	2,50	1,23

На основании гальваностатических кривых для системы БГТХ1I$_3^-$, представленных на рис 1, по их стационарным значениям, были построены вольт-амперные характеристики. Обработка экспериментальных данных показывает, что их наилучшая аппроксимация достигается при использовании эмпирического уравнения:

$$\lg I = A + B\sqrt{\eta}, \qquad (1)$$

где η, В –перенапряжение на межфазной границе.

При построении вольт-амперных кривых в координатах $\sqrt{\eta}$ - lgI можно наблюдать для системы Li/БГТХ1I$_3^-$ (рис.2) линейную зависимость. Значения постоянных А и В рассчитывались методом наименьших квадратов, где А=5,06±0,52, В=7,79±0,83, с коэффициентом корреляции R^2 =0,95.

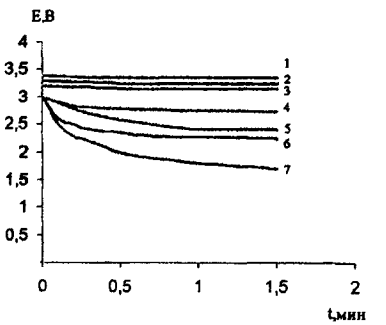


Рис.1 Гальваностатические кривые системы Li/БГТХ1I$_3^-$ при токах мА/см^2: 1-0,025, 2-0,2; 3-0,4, 4-1, 5-1,5, 6-3, 7-5

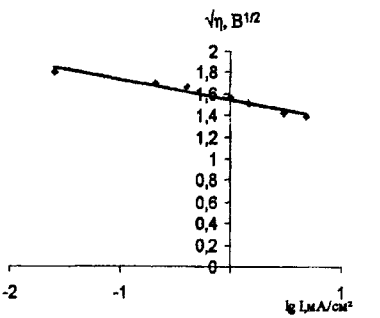


Рис 2 Зависимость $\sqrt{\eta}$-lgI системы Li/БГТХ1I$_3^-$

На рис. 3-6 представлены циклические кривые систем: Li/БГТХ2ClO_4^-, Li/БГТХ4ClO_4^-, Li/П1ClO_4^-, Li/П2ClO_4^-. при сканировании потенциала (V_p) В/с: 0,002; 0,004; 0,008, 0,02; потенциал сканирования смещали в катодную область.

Различная форма циклических кривых свидетельствует о влиянии структуры и заместителей на форму и характер электрохимического процесса.

На поляризационных кривых для системы Li/БГТХ2ClO_4^- (рис.3) при различных скоростях сканирования электродного потенциала в катодной области наблюдается пик в интервале потенциалов 1,8 -2,0 В. Ток катодного пика ($I^к_p$) слабо зависит от V_p и $I^а_p/I^к_p<1$. Следовательно, предполагаемая электрохимическая реакция протекает по EC-механизму с обратимым переносом заряда и последующей обратимой химической реакцией 1–го порядка, идущей по схеме: Ox+ne↔Red↔M. Лимитирующей стадией процесса является перенос заряда.

На поляризационных кривых для системы Li/БГТХ4ClO_4^- (рис.4) представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) при тех же скоростях

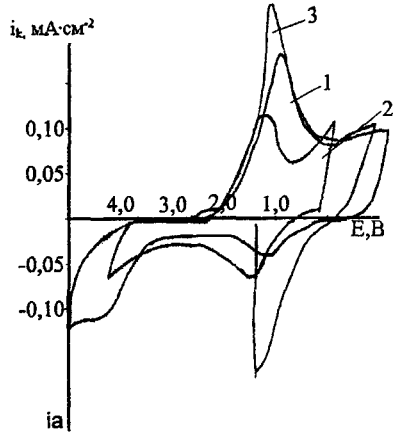


Рис.3. Циклические потенциодинамические кривые системы Li/БГТХ2ClO_4^- при скорости развертки В/с: 1 –0,004; 2 – 0,008; 3 – 0,02

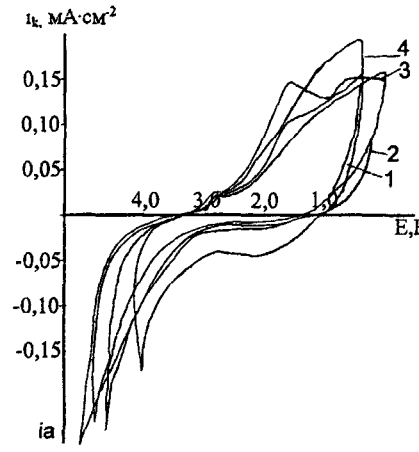


Рис.4. Циклические потенциодинамические кривые системы Li/БГТХ4ClO_4^- при скорости развертки В/с: 1-0,002; 2-0,004; 3-0,008; 4-0,02

сканирования потенциала. В системе наблюдается плато в диапазоне потенциалов 1,33 до 2,5 В, которая соответствует анодной части кривой с предельным током≈0,01 мА. При достижении равновесного потенциала в анодной области имеем линейную зависимость плотности тока от потенциала поляризации при всех скоростях развертки. $I^к_p$ слабо зависит от

V_p что свидетельствует о том, что возможен ЕС-механизм с необратимой химической реакцией 1–го порядка: Ox+ne↔Red→M.

Для серусодержащих гетероциклов систем Li/БГТХ2ClO_4^- и Li/БГТХ4ClO_4^- в области катодной поляризации наблюдаются пики тока и потенциала, зависящие от V_P. В системе Li/БГТХ4ClO_4^-, в отличие от Li/БГТХ2ClO_4^-, имеется плато в анодной части кривой.

На поляризационных кривых азотосодержащей системы Li/П1ClO_4^- (рис.5) пики тока и потенциала в катодной области отсутствуют. В анодной области наблюдаются максимумы пиков расплывчатого характера, что свидетельствует о протекании химической реакции. Потенциал анодного тока пика (E^a_p) слабо зависит от скорости развертки потенциала V_p. Лимитирующей стадией является перенос заряда. В анодной части поляризационной кривой с циклированием асимптотически

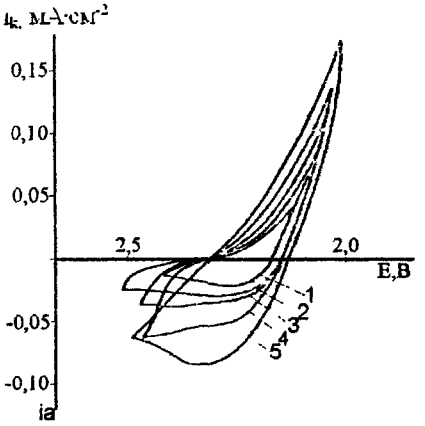


Рис 5 Циклические потенциодинамические кривые системы Li/П1ClO_4^- при скорости развертки В/с 1-0,001, 2-0,002; 3-0,004,

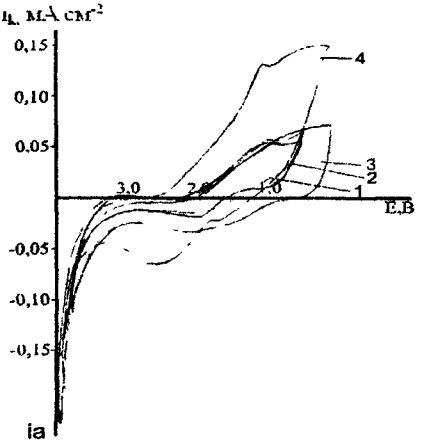


Рис 6 Циклические потенциодинамические кривые системы Li /П2ClO_4^- при скорости развертки В/с 1-0,002, 2-0,004, 3-0,008; 4-0,02

растет ток.

На поляризационных кривых для системы Li/П2ClO_4^- (рис.6) наблюдается слабая зависимость $I^к_p$ отV_p, кроме кривой 4 при Vp=0,02 В/с. В анодной области поляризационной кривой прослеживается зависимость I^a_p от скорости развертки потенциала, характерная для протекания процесса с омическим контролем.

Электрохимическая реакция для систем Li/П1ClO_4^- и Li/П2ClO_4^- также протекает по ЕС-механизму с необратимой химической реакцией 1-го порядка: Ox + ne↔Red→M.

Аномальное поведение наблюдается у всех систем при больших скоростях развертки Vp=0,02 В/с. Происходит накопление продукта с высоким сопротивлением, приводящее к достижению потенциостатом своего предельного выходного напряжения. В анодной области потенциалов наблюдается пробой, происходит разрушение диэлектрического слоя, образовавшегося в момент контакта Li и органического полупроводника. Это может быть связано с разрушением диэлектрического слоя. В серусодержащих системах отмечается многофазность. Различия в поведении систем Li/БГТХ2ClO_4^- и Li/БГТХ4ClO_4^-, по-видимому, связаны с различной природой заместителей в кольце гетероцикла. Два фенильных заместителя в положении 2,4- у системы Li/БГТХ2ClO_4^- повышают электронную плотность в тиопирилиевом катионе за счет электронодонорных свойств, что приводит к наличию дополнительных свободных электронов. И это дает возможность протеканию электрохимического восстановления системы Li/БГТХ2ClO_4^- с обратимым переносом заряда. Для системы БГТХ4ClO_4^- нитрогруппа в фенильном заместителе в третьем положении атома углерода, ослабляет за счет электроноакцепторных свойств и отрицательного индуктивного эффекта донорные свойства фенила. Это приводит к обеднению системы электронными носителями и в итоге характеризуется отсутствием для системы Li/БГТХ4ClO_4^- пиков анодного тока циклической поляризационной кривой.

В системе Li/П1ClO_4^- два фенильных заместителя в положениях 2,6 и метоксифенильная группа в положении 4, являясь донорами электронов, увеличивают электронную плотность пиридиниевого катиона, что приводит к быстрому росту максимума пика токов в анодной области. По такому же принципу действуют метильные заместители в системе Li/П2ClO_4^-. Они являются электронодонорными заместителями, активирующими бензольное ядро за счет своего положительного индуктивного эффекта и облегчающими процесс электродного окисления. Этот факт подтверждается появлением пиков на анодной части циклической кривой систем Li/П1ClO_4^- и Li/П2ClO_4^-. Обработка начальных участков вольт-амперных характеристик (ВАХ) при малой скорости развертки, соответствующей установлению стационарного состояния систем, показывает, что их наилучшая аппроксимация достигается при использовании эмпирического уравнения (1). Поэтому из потенциодинамических кривых систем (рис.3-6) были построены зависимости в координатах $\sqrt{\eta}$ – lgI (рис.7, 8). Подобная зависимость характерна для случая переноса заряда через границу контакта двух твердых тел согласно уравнению Ричардсона-Шоттки.

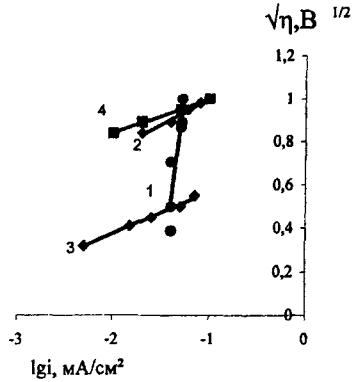


Рис.7 Зависимость √η - lg I поляризационной кривой: (катодная область), при Vp=0,004 В/с; 1-система Li/БГТХ2ClO_4^-; 2-система Li/БГТХ4ClO_4^-;3- система Li/П1ClO_4^-; 4- система Li П2ClO_4^-

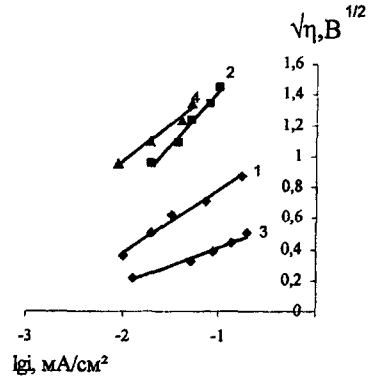


Рис.8. Зависимость √η - lg I поляризационной кривой (анодная область) при Vp=0,004 В/с; 1-система Li/БГТХ2ClO_4^-; 2-система Li/БГТХ4 ClO_4^-; 3- система Li/П1ClO_4^-;4- система Li/П2 ClO_4^-

Экспериментальные величины В, найденные методом наименьших квадратов с коэффициентами корреляции 0,81-0,99, приведены в табл.3.

Таблица 3

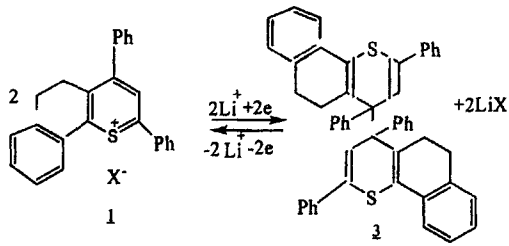
Значения коэффициентов В уравнения lgI=A+ B√η систем прямого контакта

Система	$B_к$	B_a	$R^2_к$	R^2_a
Li/БГТХ1ClO_4^-	0,41	3,55	0,98	0,81
Li/БГТХ4ClO_4^-	0,71	0,43	0,98	0,99
Li/П1ClO_4^-	0,23	0,19	0,97	0,99
Li/П2ClO_4^-	0,49	0,16	0,97	0,99

С электрохимических позиций короткое замыкание разнополюсных материалов электродов, соответствующее максимальному перемещению заряженных частиц под действием поля, стимулирует саморазряд в соответствии с электродными процессами анодного окисления Li:

$$Li \leftrightarrow Li^+ + e \qquad (2)$$

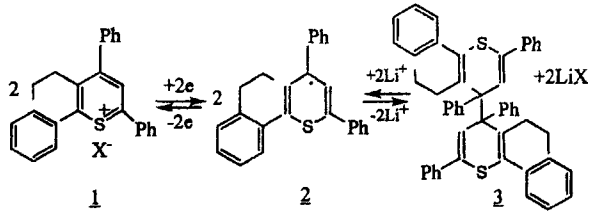
и катодного восстановления органического полупроводника ионной соли:



(3)

где $X^- = ClO_4^-, I^-, I_3^-$.

Предлагаемый механизм реакции (3) укладывается в представления органической электрохимии, из которых следует, что электрохимическое восстановление соли 1 под действием катиона лития происходит через образование радикала тиопирановой структуры 2, который потом димеризуется с образованием бистиопирановой структуры 3. Если предположить, что процесс протекает с организацией новой фазы, то это может соответствовать восстановлению соли тиопирилия за счет электронов, выделяемых в сопряженной реакции ионизации лития (3).



(4)

Продукты электрохимической реакции анализировались по ИК-спектрам поглощения. Полосы при 1560-1575 $см^{-1}$, соответствующие катиону тиопирилия, исчезают, при длине волны 1620 $см^{-1}$ появляется новая полоса поглощения, что свидетельствует о появлении кратной С=С связи 4Н-тиопиранового кольца. Это соответствует переходу тиопирилиевого кольца в тиопиран и, в какой-то степени, позволяет предположить образование бистиопирановой структуры.

Для анализа продуктов катодных реакций на границе литий – органический полупроводник, было проведено термографическое исследование исходных образцов электродных и электролитных слоев и продуктов их твердофазного синтеза. В качестве исходного образца были выбраны трииодиды БХТХ1. В интервале температур 380-420^{0}С на кривой ДТА виден размытый экзоэффект, отвечающий разложению димерного продукта трииодида бензогидротиохромилия. Дальнейший процесс термолиза протекает медленно и сопровождается экзоэффектами с максимумами по ДТА при 640 и 900^{0}С. Убыль массы к 910^{0}С составляет 100 %. При твердофазном синтезе при температуре 100-120^{0}С, в мольном

соотношении исходных компонентов 2:1 (LiI, и БГТХ1Г) был получен твердый электролит состава БГТХ1I·LiI. Характер дериватографических кривых аналогичен исходному органическому соединению. Процесс термического разложения происходит в интервале 250-960^{0}С. В интервале температур 250-510^{0}С процесс протекает достаточно быстро, при этом удаляется 50 % от исходной массы образца, в интервале 510-960^{0}С - процесс соответствует медленному пиролитическому окислению продуктов разложения с экзотермическими эффектами с максимумами по ДТА при 580 и 930^{0}С. Убыль массы к 960^{0}С составляет 97%. Неорганический остаток составляет 3%, который можно отнести к LiI.

УФ спектр иодида бензогидротиохромилия характеризуется полосами поглощения при λ max=365, 441 нм. Указанные полосы поглощения соответствуют переходам с внутримолекулярным переносом заряда. Для продукта твердофазного синтеза наблюдается батохромный сдвиг (λ max =380, 465 нм), соответствующий, вероятно, внедрению катиона лития в гетероароматическую структуру с его участием в переносе заряда.

В пользу этого вывода говорят также данные ИК спектров. У всех исследуемых нами иодидов тиопирилия наблюдаются частоты колебаний гетероциклов в области 1560 см$^{-1}$, подтверждающие тиопирилиевую структуру соединений. В БГТХ2 присутствуют аналогичные полосы валентных колебаний (ClO_4^- 1090-1100 см$^{-1}$), тогда как в случае катиона тиопирилия в присутствии одновалентного катиона Li^+ частоты колебаний смещаются батохромно в область 1580 см$^{-1}$, подтверждая внедрение катиона лития в структуру органической молекулы.

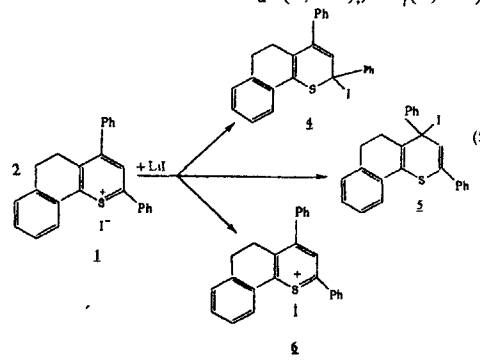
Спектральные и дериватографические характеристики продуктов реакций свидетельствуют об образовании новых фаз. Отсутствие следов чистых иодидов лития, и их появление при разгерметизации ячейки подтверждают возможность протекания химической реакции с образованием комплекса БГТХ1·LiI_x.

Методом переменного тока измерено общее значение электропроводности, которое составило для системы - Li/БГТХ1 LiI_x ($3 \le x \le 1{,}5$): $\sigma_{общ}$=0,7-3,0.10^{-2} (Li^+) См/см и $\sigma_{элек}$=1,1 10^{-5}-5,2 10^{-6}См/см. Электронная составляющая проводимости определялась по методу Хебба-Вагнера, с использованием блокирующих Ti и C электродов и обратимого Li электрода. Ионная составляющая проводимости определялась как разность $\sigma_{общ}$- $\sigma_{элек}$.

Квантово-механический подход к расчету систем с твердым электролитом

Методом теории функционала плотности в варианте B3LYP исследована электронная структура катиона 1, радикала 2, образующегося при его одноэлектронном восстановлении, а также возможных продуктов нуклеофильной реакции катиона 1 с иодид-ионом – соответствующих 2

иодо 4, и 4-иодозамещенных 5 тиопиранов и системы, в которой реализуется взаимодействие S…I - 6. Региоселективность гомолитического сочетания–димеризации (реакция 4) определяется распределением спиновой плотности в радикальном интермедиате. Избыток плотности неспаренного электрона наблюдается на атомах C_α (0,309),, C_γ(0,439) S(0,156). В соответствии с критерием спиновой плотности наиболее вероятна димеризация радикала 2 с участием γ-положения гетерокольца с образованием прочной С-С связи (димер 3). При твердофазном синтезе катиона 1 с иодидом лития по расчетам энергетических характеристик термодинамически наиболее стабильным является продукт 6 (реакция 5). По данным расчетов расстояние между атомами серы и иода равно 3.089 Å, в то время как расстояние S...I по литературным данным, граничное между специфическим и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями, составляет 3.82 Å. Поэтому в принципе возможно образование ковалентной связи между атомами серы и иода в соединении 6. В реакции (5) Li^+, по всей видимости, может двигаться по иодным каналам межу плоскостями органического радикала.



Четвертая глава посвящена оценке возможности применения изученных электрохимически активных систем для разработки твердотельного литиевого источника тока.

Макет ХИТ таблеточной конструкции имел размеры: диаметр 24,5 и 7,9 мм; высота 2,9 и 3,6 мм. В корпус, изготовленный из нержавеющей стали, помещался металлический литий. Катодный материал готовился в виде пасты и намазывался на титановый диск с последующей сушкой в течение двух часов на воздухе. Место контакта диска с корпусом изолировалось изоляционной прокладкой из фторопласта. Собранный макет герметизировался компаундом.

Электрохимические системы (Li/БГТХ$1I_3^-$, Li/БГТХ$2ClO_4^-$) обладают следующими энергетическими характеристиками: ЭДС=2,8-3В; i к.з. =1,02-6,35мА/см^2; емкость 30÷60 мА·ч; теоретическая удельная энергия 500÷750 Вт.ч/кг; 20 – 30 циклов разряд-заряд.

Главное преимущество заключается в том, что ХИТ могут быть изготовлены в едином технологическом цикле путем напыления как автономные источники питания с микросхемами, запоминающими устройствами и т.д. По своим габаритам они удовлетворяют требованиям

миниатюризации микроэлектронных приборов. Практически все исследуемые системы циклируются в аккумуляторном режиме и обладают лучшей работоспособностью в области отрицательных температур.

ВЫВОДЫ

1. Изучено электрохимическое поведение твердофазных коротко замкнутых систем, включающих Li/органический полупроводник на основе тио- и азасодержащих гетероциклических соединений, обладающих собственной проводимостью 10^{-2}-10^{-6} См/см. Показано, что при прямом контакте катода и анода возникает ЭДС, сохраняющая свое значение длительное время. С помощью релаксационных методов исследования установлено, что для большинства систем процесс необратим и сопровождается химической реакцией.

2. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что электродные процессы контролируются массопереносом в твердой фазе и сопровождаются химическими реакциями. Обнаружено формирование ионпроводящего переходного слоя на основе органической матрицы с участием интеркалированного Li и органических полупроводников.

3. При анализе ВАХ обнаружено, что поведение короткозамкнутых систем Li/органический полупроводник не подчиняется классическим уравнениям электрохимической кинетики, удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением $IgI=A+B\sqrt{\eta}$ и соответствует уравнению Ричардсона-Шоттки, характерному для механизма переноса заряда через границу контакта твердых тел.

4. Предложено объяснение влияния природы заместителей и структуры органического катиона на организацию электронно-ионного переноса.

5. Прямыми экспериментами показано, что продукты катодных реакций являются твердыми электролитами. Зафиксировано уменьшение исходной электронной составляющей на 2-3 порядка с появлением ионной проводимости.

6. Методами ИК- и УФ-спектроскопии, ДТА и квантово-химическим расчетом подтвержден механизм протекания электрохимического процесса в направлении реакции гомолитической восстановительной димеризации.

7. Даны рекомендации к возможному использованию исследуемых систем в качестве твердофазных химических низкотемпературных миниатюрных ХИТ, организованных путем непосредственного контакта Li анода с органическим полупроводниковым катодом.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Васильченко Н И. Исследование поведения системы пирилиевых солей в прямом контакте со щелочным металлом / В. В. Ефанова, С. Г Калашникова, О. В. Федотова, А. М. Михайлова, Н. И Васильченко // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: материалы VI Всесоюзного совещания. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2002.- С. 89.

2 Васильченко Н.И. Модель переходного суперионного состояния границы раздела щелочной металл/полупроводник / А. М Михайлова, В В. Симаков, В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы V Междунар. конф. Саратов: СГУ, 2002.-С. 154-156.

3 Васильченко Н.И. Электроактивные серосодержащие гетероциклические соединения в качестве катодного материала твердотельных источников тока / А. М. Михайлова, О. В. Федотова, В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко // Электрохимия органических соединений материалы Всерос. науч.-практ. конф. Астрахань: АГТУ, 2002.-С.113-114.

4. Васильченко Н.И Получение и исследование новых электрохимически активных композитов на основе гетероциклов пиранового и фульваленового рядов / С. Г Калашникова, В. В Ефанова, Н. И. Васильченко, А. М. Михайлова // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы III Междунар. науч. конф. Ставрополь: СевКав ГТУ, 2003.-С. 226-227.

5. Васильченко Н.И. Литийпроводящие твердые электролиты на основе солей тиопирилия / В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко, А. М. Михайлова // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XIII Рос. конф. Екатеринбург: ИВТЭУрОРАН, 2004.-С. 92-93.

6. Васильченко Н. И. Исследование твердофазной короткозамкнутой системы Li/полимерный полиакрилонитриловый композит для ХИТ / А. М. Михайлова, Н И. Васильченко, С Г. Калашникова, В. В Ефанова, В. В. Симаков // Электрохимическая энергетика.- 2003.-Т 3, №4.-С. 204-210.

7. Васильченко Н И. Модель переходного слоя короткозамкнутой системы литий-органический полупроводник / А. Н. Панкратов, В. В. Ефанова, В. И Васильченко, О В. Федотова // Вестник СГТУ.- 2006 - №3.Вып.1.-С.60-64.

8. Васильченко Н.И. Короткозамкнутые системы для литиевых источников тока Li/соли тиопирилия, полиакрилонитрил/ В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко, А. М. Михайлова // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф Саратов: СГУ, 2005.-С. 136-139.

9. Васильченко Н. И. Синтез и электрохимическое поведение гексахлорстанатов тиопирилия в качестве твердого электролита для

электрохимических устройств / В. В. Ефанова, А. М. Михайлова, Н. И. Васильченко, С. А. Егорова //Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: труды VII *Междунар.* совещания. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2004.-С. 69.

10. Васильченко Н.И. Синтез, структура и электрохимические свойства электроактивных гетероциклов / Н. И. Васильченко, В. В. Ефанова , А. М. Михайлова // Кирпичниковские чтения: материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань: КГТУ, 2003 -С. 121.

11. Васильченко Н И. Квантово-химический расчет самоорганизованных структур в короткозамкнутых электрохимических системах щелочной металл-органический полупроводник / В. В. Ефанова, А. М Михайлова, А. В Панкратов, Н. И. Васильченко // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: труды VIII Междунар. совещания. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006. – С. 180.

ВАСИЛЬЧЕНКО НАТАЛЬЯ ИВАНОВНА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИОПИРИЛИЕВЫХ И ПИРИДИНИЕВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КОНТАКТЕ С ЛИТИЕВЫМ АНОДОМ

Автореферат

Ответственный за выпуск Л.В Никитина
Корректор О.А.Панина

Лицензия ИД № 06268 от 14. 11 01

Подписано в печать 20.07.06 Формат 60x84 1/16
Бум. тип. Усл.-печ. л 1,0 Уч.-изд л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ 331 Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054, Саратов, Политехническая ул., 77
Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77

2006A
16037
16037