

ПОЛИМЕРНИ ТВЪРДИ ЕЛЕКТРОЛИТИ И ВИСОКОКАПАЦИТИВНИ БАТЕРИИ НА ТЯХНА ОСНОВА. II. ЛАБОРАТОРЕН МОДЕЛ НА ВТОРИЧЕН ГАЛВАНИЧЕН ЕЛЕМЕНТ НА БАЗА БИНАРНИ СИСТЕМИ ОТ ПОЛИЕТИЛЕНОКСИД И СОЛИ НА АЛКАЛНИ МЕТАЛИ

С. Узова¹, Б. Богданов², Х. Узов², А. Попов², Т. Ангелов³, Р. Христова²

SOLID POLYMER ELECTROLITES AND HIGH-CAPACITY BATTERIES ON THEIR BASIS. II. LABORATORY MODEL OF SECONDARY GALVANIC ELEMENT BASED ON BINARY SYSTEMS OF POLYETHYLENE OXIDE AND ALKALI METAL SALTS

S. Uzova¹, B. Bogdanov², Chr. Uzo², A. Popov², T. Angelov³, R. Christova²

¹*PGT "Prof. dr. As. Zlatarov" – Burgas, 8000 Burgas, Bulgaria*

²*As. Zlatarov University, 8010 Burgas, Bulgaria*

³*Lukoil Neftochim Burgas, Burgas, Bulgaria*

ABSTRACT

They were investigated the temperature and concentration dependence of the bulk conductivity and temperature transitions of binary mixtures of ultra-high molecular polyethylene oxide and salts of alkali metals on heating and cooling.

It was constructed and tested a measuring cell for determining the bulk and surface conductivity of solid electrolytes. It was proposed a laboratory model of the secondary cell battery with a solid electrolyte ultra-high molecular polyethylene oxide and alkali metals salts.

Key words: *ultra-high molecular polyethylene oxide, alkali metal salts, binary mixtures, structure, conductivity.*

ВЪВЕДЕНИЕ

В литературата за първи път се съобщава за образуването на комплекси между полиетиленоксида (ПЕО) и калиеви соли при смесването на техни соли от R. D. Lindberg и съавт. [1, 2]. Интензивни изследвания на йонните комплекси на ПЕО и соли на алкалните метали като твърди електролити са провеждани от P. V. Wright и съавт. [3-5]. Потенциална възможност за използването на тези и други електролити за висококапацитивни батерии и други електронни устройства се предлага от M. V. Armand и съавт. [6]. Значителен брой изследвания са насочени към изучаването на състава (стереохимията), структурата и свойствата на йонните комплекси на ПЕО и солите на алкалните метали. Значителни резултати са получени при фундаменталните изследвания на комплексите на ПЕО с литиеви соли. По-ограничено са изследвани комплексите му с NaCNS, KCNS, NaJ, KJ. Все още съществува нееднозначност относно състава и структурата на кристалните и аморфни йонни комплекси на ПЕО. Ограничени са изследванията върху структурните превръщания на тези системи при нагряване и охлаждане. Това ограничава съществуващите възможности за приложение на системите на ПЕО и солите на алкалните метали [7]. Едно от най-важните приложения на тези системи е използването им като твърди електролити. Изследвана е температурната зависимост на електропроводимостта на комплекси на ПЕО с NaJ, NaCNS, KCNS, NH₄CNS [8]. Изучена е електропроводимостта и механизмите ѝ на йонно свързани системи на ПЕО и соли на алкалните метали, получени от метанолни разтвори [8-17]. Съществуват различни конструктивни решения за измерване на електропроводимостта на твърдите електролити. От съществено значение е чистотата на компонентите и честотата на приложеното напрежение [18-20, 26]. Установено е, че йонната проводимост на системите ПЕО – соли на алкалните метали се осъществява в аморфната фаза [20, 21]. Проводимостта на твърдите електролити пада при престой при стайна температура. Вероятно обяснение е склонността им към преохлаждане и кристализация между T_g и T_m [21]. Твърди електролити

с различен състав са получени и от стопен ПЕО, съдържащ различни количества калиев роданид. И при него най-висока електропроводимост се наблюдава на аморфен комплекс при стайна температура (6,7 : 1 – молно съотношение). При 60⁰С йонната проводимост на аморфния комплекс е 2,25 пъти по-голяма от кристализация (5 : 1 – молно съотношение), [22].

Провеждани са изследвания на диелектричната проникваемост и проводимостта на чист ПЕО и негови комплекси с натриев роданид [23], калиев роданид [22], натриев йодид [22, 24], полиетилен- и полипропиленоксид с калиеви соли [25]. При измерване на електропроводимостта за електроди се използват различни метали: стомана – за соли на натрия и калия; литий – за соли на лития [7]. Други изследвани полимерни системи на основа ПЕО включват соли на двувалентни метали Ca(CNS)₂, MgCl₂, PbBr₂, Cu(ClO₄)₂, ZnCl₂, NiBr₂ и др. [26]. Изследването на D. E. Fenton и съавт. [1], показващо висока йонна проводимост на твърди полимерни електролити, основани на ПЕО с добавка на сол на алкален метал, последвано от предложението на M. Armand и съавт. [27] за използването на такива полимерни електролити в една изцяло твърда електрохимична батерия, стимулират развитието на твърдите Li-батерии. Една нова фамилия от полимерни материали, които могат да бъдат използвани като аноди и катооди са предложени от MacDiarmid A. G. и съавт. [28]. Разработени са акумулатори с използване на полимерни твърди електролити [29-33], използващи различни активни анодни и катодни материали [34, 35]. Постигната е отдаваща енергия 50 – 100 Вт.-ч./кг. и напрежение на елемента до 4 В [29]. Установено е, че при химичните източници на ток, на основата на ПЕО и натриев йодид, при температури близки до температурата на топене на солта, стабилността на връзките Na-ПЕО обезпечава протичането на обратима реакция разряд – заряд. При първите 20 разряда е измерена отдаваща енергия 290 Вт.-ч./кг. [19].

За уточняване на някои аспекти от структурната зависимост на йонната проводимост, в настоящата работа са планирани изследвания върху структурните превръщания и електропроводимостта при нагряване и охлаждане на бинерни системи от свръхвисокомолекулен полиетиленоксид и соли на алкалните метали в широк концентрационен и температурен интервал.

МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Компонентният състав на използваните системи на ПЕО със соли на алкалните метали е представен в табл. 1-4.

Табл. 1. Компонентен състав на смеси на ПЕО с NaCNS.

№ по ред	ПОЕ + NaCNS, мол.ч.	Съдържание на NaCNS, %	ПОЕ, г	NaCNS, г	CH ₃ OH разтвор на ПОЕ, мл	CH ₃ OH разтвор на NaCNS, мл
1	376,6 : 1	0,5	3	0,015	300	12
2	35 : 1	5	3	0,155	300	12
3	17 : 1	10	3	0,319	300	12
4	7,54 : 1	20	3	0,732	300	12
5	4 : 1	30	3	1,381	300	18
6	2,78 : 1	40	3	1,987	300	24
7	1,85 : 1	50	3	2,985	300	30
8	0,79 : 1	70	3	6,991	300	100

Табл. 2. Компонентен състав на смеси на ПЕО с NaJ.

№ по ред	ПОЕ + NaJ, мол. ч.	Съдържание на NaJ, %	ПОЕ, г	NaJ, г	CH ₃ OH разтвор на ПОЕ, мл	CH ₃ OH разтвор на NaJ, мл
1	648 :1	0,5	3	0,015	300	12
2	65,4:1	5	3	0,156	300	12
3	30,6:1	10	3	0,333	300	16
4	13,7:1	20	3	0,747	300	20
5	7,95:1	30	3	1,287	300	24
6	5:1	40	3	2,045	300	30
7	4:1	50	3	2,556	300	36
8	2,3:1	60	3	4,446	300	45
9	0,85:1	80		12	300	120

Табл. 3. Компонентен състав на смеси на ПЕО с KCNS.

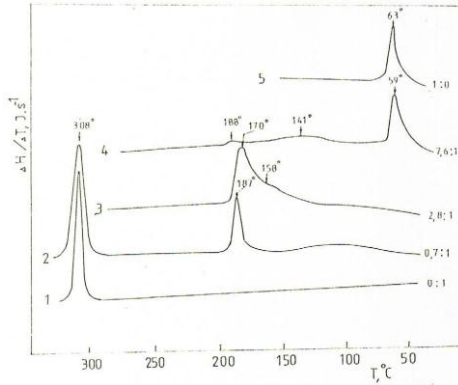
№ по ред	ПОЕ + KCNS, мол. ч.	Съдържание на KCNS, %	ПОЕ, г	KCNS, г	CH ₃ OH разтвор на ПОЕ, мл	CH ₃ OH разтвор на KCNS, мл
1	438 :1	0,5	3	0,015	300	12
2	42,5:1	5	3	0,157	300	12
3	20:1	10	3	0,332	300	12
4	9:1	20	3	0,735	300	15
5	5:1	30	3	1,286	300	21
6	4:1	35	3	1,653	300	21
7	3,3:1	40	3	2,004	300	30
8	1,5:1	60	3	4,500	300	36
9	0,55:1	80	3	12,030	300	100

Табл. 4. Компонентен състав на смеси на ПЕО с KJ.

№ по ред	ПОЕ + KJ, мол. ч.	Съдържание на KJ, %	ПОЕ, г	KJ, г	CH ₃ OH разтвор на ПОЕ, мл	CH ₃ OH разтвор на KJ, мл
1	750 :1	0,5	3	0,015	300	12
2	70:1	5	3	0,159	300	12
3	34:1	10	3	0,330	300	12
4	15:1	20	3	0,762	300	12
5	9:1	30	3	1,287	300	24
6	5,6:1	40	3	2,007	300	24
7	4:1	48	3	2,830	300	36
8	2,5:1	60	3	4,494	300	45
9	0,94:1	80	3	12,041	300	120

ОБСЪЖДАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Калориметрично са изследване температурните преходи при нагряване на смеси от ВМПОЕ и соли на алкалните метали в широк температурен интервал.



Фиг. 3. Характерни ДСК криви при нагряване на смеси на ПЕО и NaCNS, получени при смесване на изходните компоненти във вид на метанолни разтвори и последващо отделяне на разтворителя (съотношение на ПЕО : NaCNS – в молни части: 1 – 0:1; 2 – 0,7:1; 3 – 2,8:1; 4 – 7,6:1; 5 – 1:0).

Резултатите се илюстрират с характерни DSC криви (на фиг. 3 илюстративно са представени термичните криви за системите ПЕО - NaCNS). Видът на DSC кривите зависи от типа и съдържанието на алкалната сол. Системите от ПЕО и NaCNS, KCNS и NaJ образуват кристални йонни комплекси при съотношение между компонентите ПЕО и алкалната сол ~4:1, KJ образува с ПЕО некристализиращ комплекс при съдържание на ПЕО от 2,5:1 до 4:1.

На DSC кривите при нагряване на системите от ПЕО-NaCNS (фиг.3) се наблюдават най-общо три ендотерми. Нискотемпературната (около 54-63°C) отговаря на стопяване на евтектичен състав на ПЕО и йонния комплекс. Среднотемпературната екзотерма (около 170-188°C) се свързва със стопяване на комплекса между ПЕО и NaCNS, а високотемпературният екзотермичен пик (308°C) – със стопяване на свободния NaCNS. Температурата на стопяване на комплекса между ПЕО и NaJ е около 180°C, а температурата на стопяване на евтектичната фаза на ПЕО и комплекса – 71-75°C. Йонният комплекс между ПЕО и KCNS се стопява около 95-97°C, а температурата на стопяване на евтектикума е около 45°C. Свободният калиев роданид се стопява при 173-1788°C.

Системата ПЕО и KJ съдържа кристална фаза на свободен ПЕО и некристализиращ йонен комплекс. ПЕО се стопява от 55 до 66°C в зависимост от компонентния състав. Характерно за тази система е, че са склонни към преохлаждане, при което напълно или частично се встъкляват. При нагряване способната да образува кристална структура фаза кристализира. Това се илюстрира на фиг. 34 с екзотермичния ефект при нагряване около 1-10°C, което се свързва с кристализация на преохладена ПЕО фаза.

Чрез използване на изработена от нас измерителна клетка бяха определени температурните зависимости на обемната електропроводимост на изследваните бинерни системи от ПЕО и NaCNS, KCNS, NaJ и KJ при нагряване и охлаждане в интервал от 20 до 150°C. Най-общо електропроводимостта на изследваните системи нараства с 3-4 порядъка при повишаване на температурата от 20 до 150°C. При едни и същи температури електропроводимостите, измерени при охлаждане на пробата са малко по-високи от електропроводимостите, измерени при нагряване. Това вероятно е свързано от една страна с наблюдаваната склонност към преохлаждане на изследваните системи от ПЕО и соли на алкалните метали, а от друга страна може да се очаква и реализиране на по-добър контакт между пробата и електродите на измервателната клетка след стопяване на ПЕО компонент. Трябва да се отбележи, че използваният ВМПОЕ, поради свръх високата си молекулна маса ($M=3 \cdot 10^6$) е нетечлив или трудно течлив над температурата на стопяване в температурния интервал на измерване на електропроводимостта. Пробите запазват формата и размерите си в процеса на измерване на електропроводимостта в изследвания температурен интервал. На кривите, изразяващи зависимостта $\log(\sigma) / [1000/T^{\circ}K]$ се наблюдават два линейни участъка с

различен наклон. Температурата, при която се наблюдава промяна на наклона съвпада с температурата на стопяване на свободния ПОЕ или на евтектичната фаза на ПОЕ с кристалния комплекс. Като се има предвид известното уравнение на Арениус ($\sigma = \Delta \exp(-E/RT)$) за температурната зависимост на електропроводимостта, наклонът на линейните участъци на зависимостта $\log(\sigma)$ от $1/T^{\circ}K$ са пропорционални на енергията на активация на йонната електропроводимост на изследваните твърди електролити. Температурните интервали на промяна на стойностите на наклона на двата линейни участъка на зависимостта $\log(\sigma)$ от $1/T^{\circ}K$ са представени в табл. 5-8.

Табл. 5. Енергии на активация на електропроводимостта за системи на ПЕО с NaCNS.

№ по ред	NaCNS мол.ч.	ПОЕ-NaCNS					
		НАГРЯВАНЕ			ОХЛАЖДАНЕ		
		E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	$T_{пр}$ К	E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	$T_{пр}$ К
1	0,5	1,67/13,88	3,57/29,68	323-343	1,67/13,88	3,57/29,68	323-343
2	5	2,22/18,46	4,28/35,58	343-353	1/8,314	6/49,88	323-333
3	10	2,5/20,78	2/16,63	333-353	0,91/7,56	4/33,26	323-343
4	20	2,08/17,29	5,56/46,22	333-343	0,91/7,56	2,86/23,78	333-343
5	30	4,17/34,67	2,78/23,11	353-383	3,33/27,68	3,33/27,68	363-373
6	40	2,86/23,78	2,86/23,78		2,92/24,28	6,67/55,45	363-383
7	50	1,67/13,88	1,56/12,97	353-373	2,5/20,78	2,78/23,12	353-373
8	70	1/8,314	4,17/34,67	363-383	1,5/12,47	1,78/14,8	353-373

Табл. 6. Енергии на активация на електропроводимостта за системи на ПЕО с NaJ.

№	NaJ мол.ч.	ПОЕ-NaJ					
		НАГРЯВАНЕ			ОХЛАЖДАНЕ		
		E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	$T_{пр}$ К	E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	$T_{пр}$ К
1	0,5	1,5/12,47	5/41,57	343-353	0,71/5,90	1,82/15,13	333-343
2	5	1,67/13,88	6,25/51,96	333-343	0,625/5,20	2,22/18,46	333-343
3	10	1,67/13,88	6,25/51,96	333-353	0,625/5,20	1,67/13,88	333-343
4	20	1,5/12,47	4,44/36,91	333-353	0,91/7,56	7/58,2	323-333
5	30	2,22/18,46	3,33/27,68	323-333	2,14/17,79	5/41,57	323-333
6	40	2,22/18,46	4,37/36,37	343-353	1,87/15,59	4,37/36,37	333-343
7	50	0,71/5,90	3,5/29,01	333-343	1,92/15,96	3,5/29,01	343-333
8	60	2,22/18,46	4/33,26	353-373	1,5/12,47	4/33,26	363-373
9	80	1,43/11,89	3,12/25,98	333-353	0,33/2,47	1,67/13,88	343-353

Табл. 7. Енергии на активация на електропроводимостта за системи на ПЕО с KCNS.

№	KCNS мол.ч.	ПОЕ-KCNS					
		НАГРЯВАНЕ			ОХЛАЖДАНЕ		
		E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	T_{np} К	E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	T_{np} К
1	0,5	1,67/13,88	4,28/35,58	343-353	1,25/10,39	4,28/35,58	313-323
2	20	2,22/18,46	2,86/23,78	333-343	1,11/9,23	2,86/23,78	232-333
3	40	4,54/37,75	3,12/25,78	323-333	2,86/23,78	1,33/11,06	323-333
4	50	4,26/35,42	2,73/22,69	323-333	1/8,314	3,57/29,68	323-333
5	60	3,18/26,44	4,44/36,91	343-363	1,67/13,88	4,44/36,91	343-353
6	80	2,08/17,29	2,5/20,78	343-353	1,25/10,39	3,33/27,68	343-353

Табл. 8. Енергии на активация на електропроводимостта за системи на ПЕО с KJ.

№	KJ мол.ч.	ПОЕ-KJ					
		НАГРЯВАНЕ			ОХЛАЖДАНЕ		
		E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	T_{np} К	E_n KJ/mol	E_k KJ/mol	T_{np} К
1	0,5	1,5/12,47	6,92/57,53	323-343	1,5/12,47	6,92/57,53	313-323
2	5	1,84/15,3	5,5/45,43	333-353	1,84/15,3	5,5/45,73	303-323
3	10	1,84/15,3	6,25/51,96	333-343	0,77/6,40	13,3/110,8	303-313
4	20	2,5/20,78	3,89/32,34	323-333	1/8,314	3,89/32,34	323-343
5	30	3,57/29,68	5/41,57	343-353	1,67/13,88	5/41,57	323-333
6	40	3,12/25,98	6,25/51,96	333-353	1,11/9,23	6,25/51,96	323-333
7	48	3,57/29,68	2,86/23,78	323-343	2,08/17,29	6,67/55,45	323-333
8	60	2,5/20,78	3,89/32,00	333-353	1,67/13,88	6/49,88	333-343
9	80	3,33/27,68	4/33,26	333-353	1,67/13,88	5,83/48,47	333-343

Най-общо, енергията на активация на електропроводимостта (табл. 5-8) е по-висока под температурата на прехода (T_n) на ПОЕ в сравнение с енергията на активация над тази температура. Концентрационни зависимости на електропроводимостта на изследваните бинерни системи на ПОЕ и NaCNS, KCNS, NaJ и KJ при 50-100°C са нелинейни. Електропроводимостта нараства нелинейно и екстремно при повишаване съдържанието на алкална сол. Най-висока електропроводимост се наблюдава при съдържание около 10 мас.% NaCNS, 15-20% NaJ, 20% KCNS, 15-20% KJ при състави, които съдържат молекулен комплекс от ПОЕ и съответната алкална сол и свободен ПОЕ. Тези системи се характеризират с по-ниска степен на кристалност (ПОЕ и NaCNS, KCNS, NaJ или са некристализиращи ПОЕ – KJ).

Вторичен галваничен елемент с твърд електролит на основа бинерни смеси на ПОЕ и соли на алкалните метали (NaCNS и NaJ).

Изработен е лабораторен модел на вторичен галваничен елемент с твърд електролит на основа бинерни смеси на ПОЕ и соли на алкалните метали (NaCNS и NaJ) и подходящо избрани материали за анод и катод (колектор). Като анод е използван метален Na, нанесен върху сплав на олово, кадмий и индий. Върху него е нанесен тънък слой 0,1-0,2 мм от твърд електролит на основа на ПОЕ и соли на NaCNS или NaJ с подходящ компонентен състав, характеризиращ се с висока електропроводимост. Използвани са три типа катода:

1. Смес от V_2O_5 , твърд електролит и въглероден прах върху Ni фолио.
2. Смес от MnO_2 , твърд електролит и въглероден прах върху Ni фолио.
3. Полиетилен – H-форма върху Ni фолио

Галваничните елементи бяха изработнени от ЕООД „Мусала”- гр. Самоков в суха стая и монтирани в стандартен метален корпус за Ni-Cd тип галванични елементи. Изпитанията са извършени в конструктивно технологичния отдел на същия завод. Най-добри резултати са получени при вторичен галваничен елемент с твърд електролит ПОЕ-NaCNS или NaJ и колектор полиацетилен-Н форма. Колекторна основа MnO₂ се оказва неподходяща за Na батерии. Направени бяха и изпитания на галванични елементи, изработени на основа твърди електролити на ПОЕ и Li соли с получаване на предварителни резултати за бъдещи изследвания в тази насока.

ИЗВОДИ

1. Калориметрично са изучени температурните преходи при нагряване на бинерни смеси от ПОЕ и NaCNS, NaJ, KCNS и KJ в широк концентрационен интервал. Определени са температурите на стопяване на кристализиращите йонни комплекси, които ПОЕ образува с NaCNS, NaJ, KCNS. Показано е, че ПОЕ образува с KJ некристализиращ комплекс.

2. Изучена е температурната зависимост на обемната електропроводимост при 800Hz на изследваните бинерни системи от ПОЕ и NaCNS, NaJ, KCNS и KJ. Показано е, че електропроводимостта се повишава линейно при повишаване на температурата и екстремно при повишаване съдържанието на алкална сол.

3. Изработен е лабораторен модел на вторичен галваничен елемент и е показано, че бинерните системи от ПОЕ и соли на алкалните метали (NaCNS, NaJ, KCNS и KJ) могат да се използват за твърди електролити при подходящо избрани материали за катод и анод.

Литература

- Lundberg R.D., Bailey F.E., Callagd R.W., J.Polym.Sci. A1, 1966 v.4, №6, 1563.
- Fenton D.E., Parker J.M. and Wright P.V. , Polymers, 1973, v.14, 589л
- Parker J.M., Wright P.V, Lee C.C., Polymer, 1981, v.22, № 10, 1305.
- Lee C.C., Wright P.V, Polymer, 1982, v.23, № 5, 681.
- Wright P.V, Lee C.C., Polymer, 1978, v.19, № 2, 1978.
- Michael Armand, Solid state ionics, 1983, 9-10, 745-754.
- Багатуров Е.А., Легкуниц Р.Е., Асоц. ролим. с мал. молек., Алма-Ата, Н., 1983, 155-163, 198
- Wright P.V, Br. Polymer J., 1975, 7, 319-327.
- Tada H., Figino K., Kawahara H., J.Polym.Sci., 1987, A27, №7, 1745.
- Masajoshi W., Karaky to kore, Chem. And Chem., Ind., 1987, 40, №1, 148.
- Masajoshi W., Polym Appl., 1987, 36, № 10, 501.
- Sun Fang Fend Linxian, Yang Shinin, Chin.J.Appl.Chem., 1987, 4, №4, 40.
- Eishin T., Norihisa K., Hiroyuki O., Macromolecules, 1988, 21, №1, 96-100.
- Katsumichi Ono, Konami H., Murakati K., J.Physical Chemistry, 1979, v.83, №20, 2665
- Hirishi Awano, K.Ono, Murakami K., Chemistry Letters, 1982, v.14, 152.
- Chatani Yozo, Kazaky Chemistry, 1985, 40, №12, 832.
- Yuankang H., Zhusheng C., Mater. Solid States Batteries, Proc.Reg. Workshop, Singapore, 1986, 333
- Armstrong R.D., Clarke M.D., Solid State Ionics, 1984, 11, №4, 301-303.
- West K., Zahau B., J.Electrochem.Soc.: Accelerated Brie Communication, 12, 1985, 3061-3062.
- Ito Y., Kanchori, Miyanchi K., Kudo T., J.Materiels Sci., 22, 1987, 1845-1849.
- Mehaute A., Grepuy G., Marcellin G., Hamaide T., Polymer Bulletin, 14, 1985, 233-237.
- Fauteux D., J.Electrochem. Soc., Electrochemical Sci. and Technology, 134, 11, 187, 2761-2766.
- Wong T., Brodwin M., Parke B.L., Shriver D.F., Solid State Ionics, 1981, 5, 689-692.

24. L.Charles Hardy and Duward F.Shriver, J.Am.Chem.Soc., v.108, №11, 1986, 2887-2893.
25. Tsuchida E., Kabayashi N., Ohno H., Single-Ion Conduction, Macromol., v.21, №1, 1988, 96-100.
26. Martins M.A. and Sequera C.A., Chemistry and Energy, 1991, 1, 163.
27. Armand M., Chabagno J.M., Duclot, Fastion Transport in Solids, Amsterdam, 1979, 131.
28. Niguy P.J., Maclines D., Nairns D.P., MacDiarmid A.G., J. Electrochem. Soc., 128, 1981, 1651.
29. Passiniemi P., Finn.Chem.Letters, 1985, №3-4, 94-95.
30. Glasse M.D., Latham R.I., Linford R.G., Patrick A.J., заявка 2157066, публ.16.10.85, N8508841.
31. A.Hooper, Chem. And Ind., 1986, №6, 198-201.
32. Aboyasi N., Ono H., Toda H., Kabinsi како, Polym. Appl., 1986, 35, №1, 7-13.
33. Bonino F., Scrosati B., Mater.Solid States Batteries, Proc. Reg. Workshop, Singapore, 1986, 41-52
34. Tofield B.C., Dell R.M., Jensen J., Engines and Batteries, v.2, VDI Verlag, Dusseldorf, 1984, 198.
35. Takehaza Z., J.Power Sources, 1989, 26, 257.