

Для цитирования:

Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В. Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 92–98.

For citation:

Nikolenko Yu.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V. Lignin, its graphitized and fluorinated derivatives. prospects of application as active component of lithium batteries. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 92–98.

УДК 544.643

Ю.М. Николенко, Д.П. Опра, А.К. Цветников, А.А. Соколов, А.М. Зиятдинов, С.В. Гнеденков

Юрий Михайлович Николенко (✉), Альберт Муктасимович Зиятдинов (✉)

Лаборатория электронных физических методов исследований, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022
E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru (✉)

Денис Павлович Опра, Александр Александрович Соколов, Сергей Васильевич Гнеденков

Отдел электрохимических систем и процессов модификации поверхности, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: ayacks@mail.ru, alexsokol90@mail.ru, svg21@hotmail.com

Александр Константинович Цветников

Лаборатория фторидных материалов, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

**ЛИГНИН, ЕГО ГРАФИТИЗИРОВАННЫЕ И ФТОРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ:
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛИТИЕВЫХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

В работе приведены результаты фторирования гидролизного лигнина и его графитизированных производных. Методами сканирующей электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены морфология, структура и химические связи в исходных, графитизированных и фторированных материалах. Для оценки перспектив практического применения полученных продуктов исследованы характеристики первичных литиевых источников тока на их основе.

Ключевые слова: литиевые источники тока, органический электродный материал, фторированный лигнин, РФЭС

Yu.M. Nikolenko, D.P. Opra, A.K. Tsvetnikov, A.A. Sokolov, A.M. Ziatdinov, S.V. Gnedenkov

Yuriy M. Nikolenko (✉), Albert M. Ziatdinov(✉)

Laboratory of Electronic-Physical Methods of Investigations, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, av. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia,
E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru (✉)

Denis P. Opra, Alexander A. Sokolov, Sergey V. Gnedenkov

Department of Electrochemical Systems and Surface Modification Processes, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, av. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia
E-mail: ayacks@mail.ru, alexsokol90@mail.ru, svg21@hotmail.com

Alexander K. Tsvetnikov

Laboratory of Fluoride Materials, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, av. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia
E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

LIGNIN, ITS GRAPHITIZED AND FLUORINATED DERIVATIVES. PROSPECTS OF APPLICATION AS ACTIVE COMPONENT OF LITHIUM BATTERIES

In this paper the data on fluorination of hydrolytic lignin as well as its graphitized derivatives are presented and discussed. The morphology, chemical bonds and structure of materials was investigated by means of the methods of SEM, XPS, Raman spectroscopy, and XRD. In order to evaluate of practical application of synthesized samples the parameters of primary lithium batteries were investigated.

Key words: lithium batteries, organic electrode material, fluorinated lignin, XPS

Современное общество немыслимо без использования в промышленности и повседневной жизни широкого круга электронных устройств различного назначения. Среди них важное место занимают и радиоэлектронная аппаратура разного применения, и бытовые портативные гаджеты, требующие независимых источников энергии, в качестве которых выступают литиевые источники тока (ЛИТ) различного типа, как первичные, так и вторичные. Типичными катодными материалами ЛИТ являются оксиды переходных металлов (MnO_2 , Ag_2O , CuO) [1, 2]. Широко эксплуатируются литиевые источники тока на основе неорганических фторуглеродных материалов [3].

Настоящее время характеризуется расширением зоны поиска новых активных компонентов электродов химических источников тока, получаемых из возобновляемых природных материалов, в том числе растительного происхождения [4, 5]. Одним из таких материалов является лигнин – побочный продукт глубокой переработки растительного сырья. Достоинством лигнина в сравнении с

прочими электродными материалами является огромный и не востребуемый мировой запас, постоянное его пополнение (более 70 млн. т в год [6]) и низкая себестоимость. Гидролизный лигнин (ГЛ), используемый в Российской Федерации в количестве не более 5% от ежегодно образующегося объема [7], является стойким, практически недеформируемым при нормальных условиях сложным природным полимером с разветвленными макромолекулами нерегулярной конфигурации. Это желто-коричневое вещество с молекулярной массой в пределах от 10^2 до 10^6 . В молекулах ГЛ присутствуют ароматические и алифатические углеродные фрагменты и связанные с ними различные кислородные группы (гидроксильные, карбонильные, эфирные) [7, 8]. Ранее был получен и исследован гидролизный лигнин, фторированный при температурах от -20 до $+19^\circ C$ в жидкой фазе BrF_3 [9]. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало наличие в образце различных фторуглеродных связей, в том числе связей полу-

ионного типа [10]. Недавно в [11, 12] было показано, что лигнин, образующийся при сульфитном способе делигнификации древесины, может быть использован в качестве активной составляющей органического катодного материала электрохимического источника тока. Применение в ЛИТ гидролизного лигнина предложено в работах [5, 13]. В то же время достигнутые результаты выявили проблемы, возникающие при создании ЛИТ на основе ГЛ. В частности, низкая удельная энергия вследствие невысокого действующего напряжения ЛИТ.

Цель представленного исследования – изучение возможности использования в ЛИТ графитизированных производных ГЛ, полученных в результате отжига в условиях высокого вакуума при различных температурах ($T_{отж}$). Также рассматриваются пути оптимизации способов функционализации гидролизного лигнина фтором, активным к ионам Li^+ и перспективы применения полученных материалов при изготовлении ЛИТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катодных материалов при изготовлении ЛИТ использовали тщательно отмытый и механически измельченный ГЛ, продукты его отжига (ОГЛ) в условиях высокого вакуума при различных $T_{отж}$. (далее ОГЛ- $T_{отж}$) и продукты их фторирования.

Фторирование ГЛ и ОГЛ проводили в герметичном никелевом контейнере методом озонного газотранспортного синтеза в газовой фазе трифторида брома при различных температурах ($T_{синт.}$). Полученные материалы обозначены далее ГЛ-Ф- $T_{синт.}$ и ОГЛ- $T_{отж}$ -Ф- $T_{синт.}$, соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных веществ и образцов сравнения проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (Германия) с фокусировкой излучения CuK_{α} ($\lambda = 0,15417$ нм) в установке Брегга-Брентано. Микроизображения исследуемых веществ получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Япония). Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на спектрометре Bruker RFS 100/S ($\lambda = 1064$ нм), (Германия). Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры записывали с использованием спектрометра SPECS (Германия) с возбуждением электронов MgK_{α} излучением (1253,6 эВ).

Изготовление источника тока производили в сухом боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона. В качестве ячейки использовали двухэлектродное устройство MTI STC-19 (США), соответствующее стандартному типоразмеру

CR2025. Анодом элемента служил диск металлического лития толщиной 0,1 мм. Катодный материал представлял собой смесь активного компонента (55 мас.%), связующего вещества (15 мас.%) и электропроводной добавки (30 мас.%), в качестве которых использовались поливинилиденфторид в *N*-метилпирролидоне и ацетиленовая сажа Super P, соответственно. Компоненты катодной смеси дозировали на аналитических весах Shimadzu AUW120D (Япония), после чего перемешивали. Готовую катодную пасту наносили на медный токосъемник. Изготовленный таким образом электрод подвергали сушке в печи MTI DZF-6020-110P (США) при 60 °С в течение 10 ч. В качестве электролита использовали 1 М раствор $LiBF_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 3:1. Сепаратор, изготовленный из полипропиленового нетканого материала, прокладывали между литиевым анодом и катодом для предотвращения короткого замыкания. Релаксация ЛИТ после сборки для стабилизации напряжения разомкнутой цепи элемента составляла не менее 12 ч.

Испытание ЛИТ проводили при стандартных климатических условиях с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимических систем оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,5 В при плотности тока 100 мкА/см². За основные критерии качества катодного материала были приняты удельная емкость и рабочее напряжение. Для получения достоверных результатов измерения проводили на 6 однотипных ячейках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроизображения, рентгенограммы и РФЭ спектры исходного ГЛ приведены на рис. 1а, 2(1), 4(1), соответственно. Структурная организация и химический состав исходного ГЛ меняются при воздействии на него высокой температуры и вакуума. На рис. 2(2-4) представлены рентгенограммы ОГЛ, демонстрирующие эти изменения. При $T_{отж} \approx 1000^{\circ}C$ происходит практически полная графитизация материала. Микроизображения показывают формирование в образце слоистой структуры (рис. 1б). Линия C1s РФЭ спектра ОГЛ-1000 принимает асимметричную форму, характерную для проводящих материалов (рис. 4(2)). При этом количество кислорода в образце уменьшается практически на порядок.

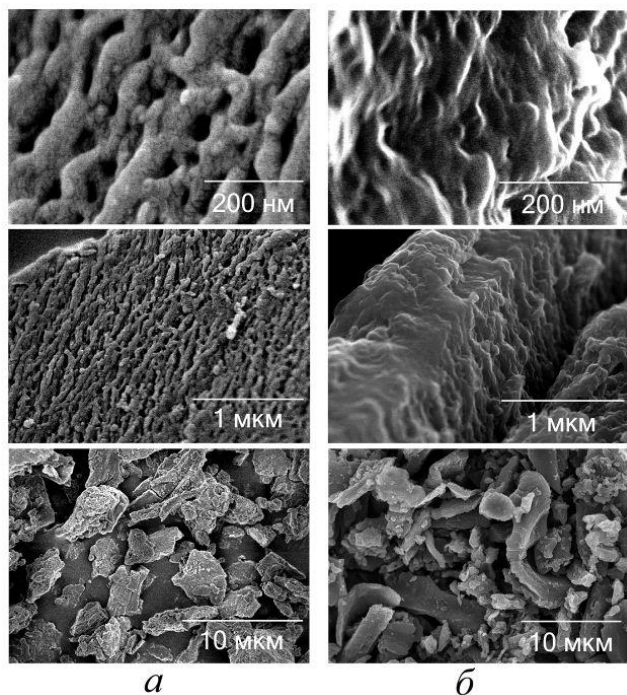


Рис. 1. СЭМ изображения (в различных масштабах): а – ГЛ, б – ОГЛ-1000
 Fig.1. SEM images (at different magnification) of hydrolytic lignin (a) and GL treated at 1000 °C (б)

Рентгенограммы ОГЛ, получаемых при $T_{отж.} \geq 900$ °С схожи с рентгенограммами, наблюдавшимися ранее от активированных углеродных волокон (рис. 2(5)), состоящих из нанографитов [14], что позволяет предположить возможное присутствие в ОГЛ подобных структурных единиц. Так, спектры КР активированного углеродного волокна (АУВ) и ОГЛ-1000 в диапазоне частот 900-2000 $см^{-1}$ представлены набором ряда характерных линий (рис. 3). Пик, наблюдаемый в образцах при 1598 ± 2 $см^{-1}$, по-видимому, представляет собой неразрешенную суперпозицию графитовой компоненты G и инициированной внутрислоевыми дефектами компоненты D'. Пик D (≈ 1300 $см^{-1}$) обусловлен разупорядоченностью и дефектностью графитовой структуры. Пик D'' (≈ 1520 $см^{-1}$) инициирован присутствующим в исследованных объектах аморфным углеродом [15]. Предполагается [16], что пик в области ≈ 1200 $см^{-1}$ иницируется нарушением планарности графеновых слоев, в том числе из-за изменения типа гибридизации валентных электронов краевых атомов углеродных плоскостей.

Установлено [17], что латеральный размер кристаллитов графита L_a обратно пропорционален соотношению интенсивностей D и G полос (I_D/I_G) спектров КР. Сравнение спектров комбинацион-

ного рассеяния АУВ и ОГЛ-1000 (рис. 3) показывает, что для каждого из них $I_D/I_G > 1$. Принимая во внимание результаты анализа данных РФА для исходного АУВ [14], можно заключить, что в структуре ОГЛ-1000, так же как и в АУВ, могут присутствовать схожие структурные блоки нанометрических размеров.

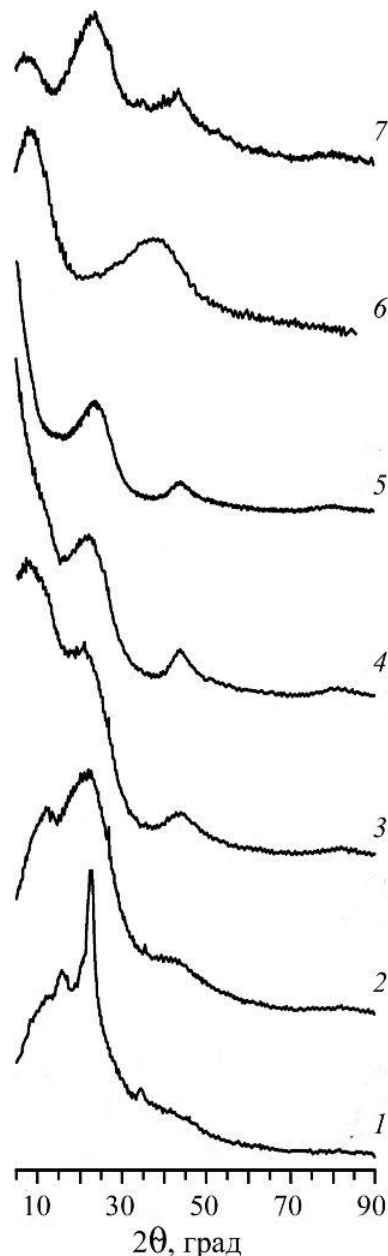


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции: 1 – ГЛ, 2 – ОГЛ-350, 3 – ОГЛ-600, 4 – ОГЛ-1000, 5 – активированное углеродное волокно, 6 – ОГЛ-350-Ф-300, 7 – ОГЛ-1000-Ф-300
 Fig. 2. XRD patterns of GL (1) and GL treated at 350 °C (2), 600 °C (3), 1000 °C (4), activated carbon fibers (5), GL treated at 350 °C and fluorinated at 300 °C (6), GL treated at 1000 °C and fluorinated at 300 °C (7)

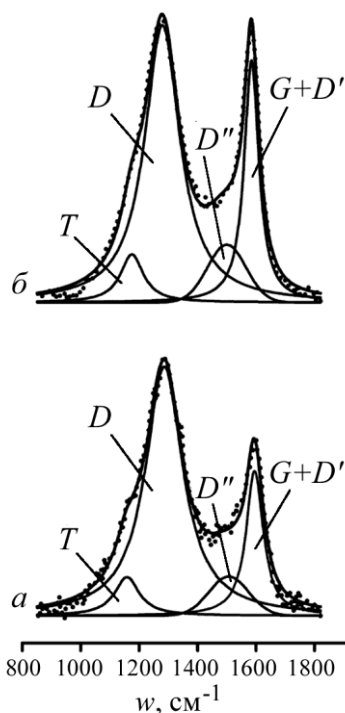


Рис. 3. КР спектры: а – ОГЛ-1000, б – активированное углеродное волокно
Fig. 3. Raman spectra of GL treated at 1000 °C (a), activated carbon fibers (б)

На рис. 4 приведены примеры аппроксимации РФЭ спектров углерода ГЛ и ОГЛ-1000 и некоторых фторированных образцов, синтезированных при различных $T_{\text{синт.}}$. В полосе C_{1s} наблюдаются линии углерода, ковалентно связанного с разным количеством атомов фтора. Установлено, что степень фторирования образцов зависит от температуры и времени синтеза. Примечательно, что Оже-параметр α' спектра фтора ОГЛ-1000-Ф-300 ($1342,3 \pm 0,1$ эВ) отличается от α' других приведенных образцов ($1341,4 \pm 0,3$ эВ). Основная линия спектра C_{1s} этого образца сохраняет асимметричную форму, что указывает на сохранение sp^2 -гибридизации углерода (рис. 4(б)). Можно предположить, что при выбранных условиях синтеза в этом образце фтором декорированы протяженные открытые края углеродных плоскостей, а связь между углеродом и фтором можно отнести к полуионному типу ($C \cdots F$). В других фторированных продуктах связь C–F является ковалентной. Согласно данным РФА, в отличие от сильно фторированного ОГЛ-350-Ф-300 (рис. 2(б)), в ОГЛ-1000-Ф-300 присутствует лишь незначительное количество фазы фторированного углерода (рис. 2(7)).

Результаты гальваностатического разряда электрохимических литиевых систем на основе ГЛ и ОГЛ (рис. 5) показывают перспективность

термообработки лигнина. В частности, в диапазоне напряжений 3-0,5 В удельная емкость возрастает со 190 мА·ч/г (ГЛ) до 265 мА·ч/г (ОГЛ-350), 465 мА·ч/г (ОГЛ-600) и 845 мА·ч/г (ОГЛ-1000). Кроме того, рабочее напряжение ячейки на основе ОГЛ, а, следовательно, энергоемкость системы существенно выше. Повышение разрядных характеристик ОГЛ с ростом $T_{\text{отж.}}$ по сравнению с исходным ГЛ обусловлено, вероятно, повышением графитизации материала, и, как следствие, увеличением его электропроводности.

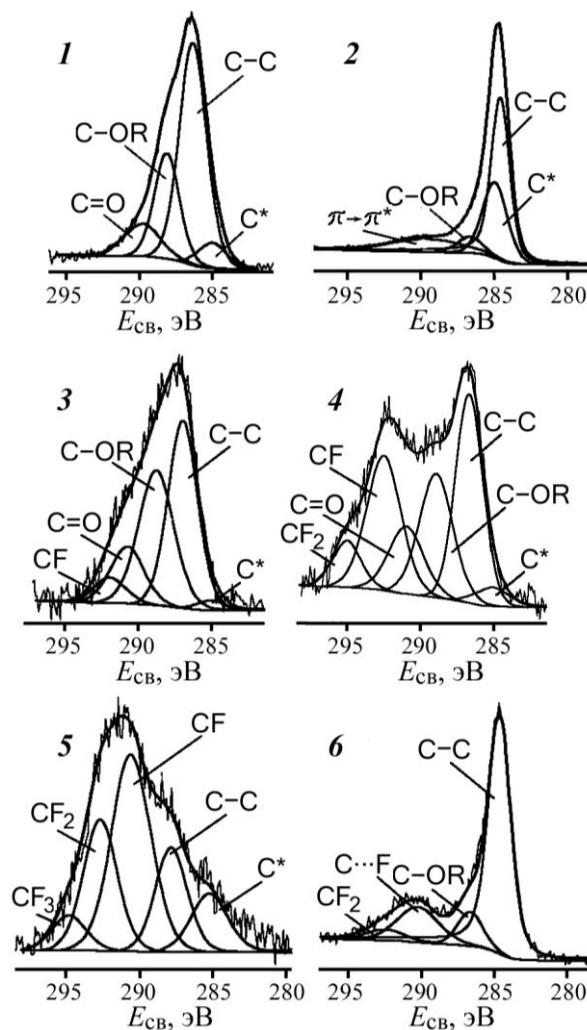
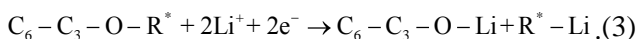
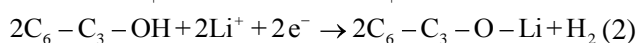
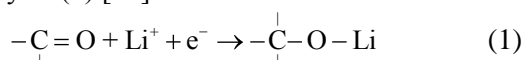


Рис. 4. Спектры C_{1s} : 1 – исходный ГЛ, 2 – ОГЛ-1000, 3 – ГЛ-Ф-50, 4 – ГЛ-Ф-150, 5 – ОГЛ-350-Ф-300, 6 – ОГЛ-1000-Ф-300; C* – аморфный углерод, R – углеводородный радикал или H
Fig. 4. XPS(C_{1s}) spectra of initial GL (1), GL treated at 1000 °C (2), GL fluorinated at 50 °C (3) and 150 °C (4); GL treated at 350 °C and fluorinated at 300 °C (5), GL treated at 1000 °C and fluorinated at 300 °C (6). C* – amorphous carbons, R – hydrocarbon radical or H

На разрядных кривых систем Li/ГЛ и Li/ОГЛ можно выделить три отличающихся по наклону участка. Подобный характер разрядных кривых,

свидетельствующий о стадийности токообразующего процесса, определяется значениями потенциала реакций взаимодействия ионов лития с кислородом различных функциональных групп, входящих в состав лигнина. В частности, диапазон напряжений 2,1-1,7 В соответствует протеканию электрохимической реакции между катионами Li^+ и $\text{C}=\text{O}$ группами (1) [18], в то время как при напряжениях, близких к 1 В, наблюдается взаимодействие Li^+ с кислородом гидроксильных групп (2) [18]. В диапазоне ниже 0,7 В возможно протекание реакции между катионами Li^+ и кислородом $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп (3) [19].



где C_6-C_3 – фенилпропановая структурная единица лигнина, R^* : C_6-C_3 ; CH_3 .

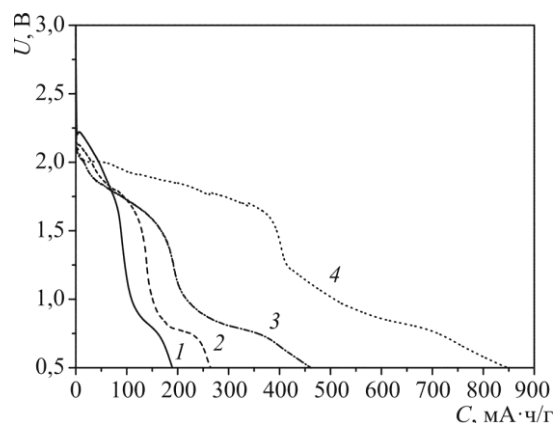


Рис. 5. Электрохимическое поведение ГЛ (1), ОГЛ-350 (2), ОГЛ-600 (3), ОГЛ-1000 (4) относительно Li^+/Li
Fig. 5. Electrochemical behavior (vs. Li^+/Li) of hydrolytic lignin (1), GL treated at 350 °C (2), 600 °C (3), 1000 °C (4)

Таким образом, максимальное значение удельной разрядной емкости системы $\text{Li}/\text{ОГЛ}$ в результате непрерывного гальваностатического разряда до 0,9 В (типичное значение конечного напряжения первичных 1,5-вольтовых элементов [1, 2]) при плотности тока $100 \text{ мкА}/\text{см}^2$ составило $560 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Рабочее напряжение ЛИТ – около 1,7 В. Энергоемкость – $950 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$. Полученные данные позволяют судить об эффективности термообработки лигнина при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью получения энергоемких электродных материалов для ЛИТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: МЭИ. 2003. 740 с.
2. Linden D., Reddy T.B. Handbook of batteries. NY: McGraw-hill. 2002. 1450 p.

В ряду исследованных фторированных образцов только ОГЛ-1000-Ф-300 показал перспективность использования при изготовлении ЛИТ. При сохранении общей практической емкости, фторированный ОГЛ-1000 показывает более высокое напряжение ($\approx 2,4 \text{ В}$) на начальном этапе разряда, что указывает на возможное протекание в электрохимических процессах реакции между катионами Li^+ и $\text{C}-\text{F}$ группами, количество которых в синтезированном образце оказалось невелико.

ВЫВОДЫ

В работе синтезированы производные гидролизного лигнина посредством его термообработки в условиях высокого вакуума при $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Данные РФА свидетельствуют о практически полной графитизации материала при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализ спектров КР позволяет предположить, что в нем присутствуют структурные блоки нанометрических размеров. В РФЭ спектрах $\text{C}1\text{s}$ фторированных образцов регистрируются линии углерода, связанного с разным количеством атомов фтора. Значение Оже-параметра α' ($1342,3 \pm 0,1 \text{ эВ}$) спектра фтора лигнина, графитизированного при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, указывает на полуионный тип связи $\text{C}-\text{F}$.

Получены данные, показывающие перспективность использования элемента $\text{Li}/\text{ОГЛ}$ для питания различных устройств малой мощности. В частности установлено, что емкость графитизированного гидролизного лигнина после его обработки при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ достигает $560 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (относительно Li^+/Li), в то время как емкость исходного образца лишь $190 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$. При этом напряжение электрохимической системы возрастает до 1,7 В, энергия до $950 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$. Исследование ЛИТ с использованием фторированных продуктов показало чувствительность электрохимических характеристик к типу фтор-углеродной связи.

Электрохимические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-29-04072). Авторы выражают признательность сотрудникам Института химии ДВО РАН за участие в проведении исследований, а именно д.ф.-м.н. А.Ю. Устинову, к.х.н. В.Г. Курявому, Ю.В. Сушкову, Л.А. Матвеевко.

REFERENCES

1. Korovin N.V., Skundin A.M. Chemical current sources. M.: MEI. 2003. 740 p. (in Russian).
2. Linden D., Reddy T.B. Handbook of batteries NY: McGraw-hill. 2002. 1450 p.

3. Митькин В.Н. Новейшие электродные материалы для литиевой химической энергетики. Новосибирск: Новосибир. завод химконцентратов. 2001. 162 с.
4. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. *J. Energ. Chem.* 2015. V. 24. N 3. P. 346–352. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
5. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Solid State Electrochem.* 2013. V. 17. P. 2611–2621. DOI 10.1007/s10008-013-2136-x.
6. Nevarez L.A.M., Casarrubias L.B., Celzard A., Fierro V., Munoz V.T., Davila A.C., Lubian J.R.T., Sanchez G.G. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. V. 12. P. 1–16. DOI:10.1088/1468-6996/12/4/045006.
7. Грибков И.В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина. Дис. ... к.х.н. СПб.: С.-Петерб. гос. лесотехн. акад. им. С.М. Кирова. 2008. 142 с.
8. Agarval U.P., Reiner R.S. *J. Raman Spectrosc.* 2009. V. 40. P. 1527–1534. DOI: 10.1002/jrs.2294.
9. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. Патент РФ № 2036135. 1995.
10. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 340. P. 399–404. DOI: 10.1080/105872500080255200.
11. Milczarek G., Inganas O. *Science.* 2012. V. 335. P. 1468–1471. DOI: 10.1126/science.1215159.
12. Nagaraju D.H., Rebis T., Gabrielsson R., Elfving A., Milczarek G., Inganas O. *Adv. Energ. Mater.* 2013. V. 4. P. 1300443. DOI: 10.1002/aenm.201300443.
13. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Ind. and Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 903–910. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
14. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Solid State Phenom.* 2016. V. 247. P. 17–23. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.247.17.
15. Jawhari T., Roid A., Casado J. *Carbon.* 1995. V. 33. N 11. P. 1561–1565. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00117-v.
16. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. *Рос. хим. ж. (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. 1. № 1. С. 83–91.
17. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Phys. Chem.* 1970. V. 53. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
18. Zhao L., Wang W., Wang A., Yuan K., Chen S., Yang Y. *J. Power Sources.* 2013. V. 233. P. 23–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.103.
19. Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advances in lithium-ion batteries*. Berlin: Springer science+business media. 2002. 513 p.
3. Mitkin V.N. The newest electrode materials for lithium chemical power industry. Novosibirsk: Novosib. Factory of Chemical Concentrates. 2001. 162 p. (in Russian).
4. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. *J. Energ. Chem.* 2015. V. 24. N 3. P. 346–352. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
5. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Solid State Electrochem.* 2013. V. 17. P. 2611–2621. DOI 10.1007/s10008-013-2136-x.
6. Nevarez L.A.M., Casarrubias L.B., Celzard A., Fierro V., Munoz V.T., Davila A.C., Lubian J.R.T., Sanchez G.G. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. V. 12. P. 1–16. DOI:10.1088/1468-6996/12/4/045006.
7. Gribkov I.V. The chemical composition and structure of technical hydrolytic lignin. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. SPb: SPSFTA. 2008. 142 p. (in Russian).
8. Agarval U.P., Reiner R.S. *J. Raman Spectrosc.* 2009. V. 40. P. 1527–1534. DOI: 10.1002/jrs.2294.
9. Tsvetnikov A.K., Nazarenko T.Yu. RF Patent N 2036135. 1995 (in Russian).
10. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 340. P. 399–404. DOI: 10.1080/105872500080255200.
11. Milczarek G., Inganas O. *Science.* 2012. V. 335. P. 1468–1471. DOI: 10.1126/science.1215159.
12. Nagaraju D.H., Rebis T., Gabrielsson R., Elfving A., Milczarek G., Inganas O. *Adv. Energ. Mater.* 2013. V. 4. P. 1300443. DOI: 10.1002/aenm.201300443.
13. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Ind. and Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 903–910. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
14. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Solid State Phenom.* 2016. V. 247. P. 17–23. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.247.17..
15. Jawhari T., Roid A., Casado J. *Carbon.* 1995. V. 33. N 11. P. 1561–1565. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00117-v.
16. Bukalov S.S., Mikhailitsyn L.A., Zubavitchus Ya.V., Leites. L.A., Novikov Yu. N. *Ross. Khim. Zhurn.* 2006. V. 1. N 1. P. 83–91 (in Russian).
17. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Phys. Chem.* 1970. V. 53. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
18. Zhao L., Wang W., Wang A., Yuan K., Chen S., Yang Y. *J. Power Sources.* 2013. V. 233. P. 23–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.103.
19. Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advances in lithium-ion batteries*. Berlin: Springer science+business media. 2002. 513 p.

Поступила в редакцию 21.06.2016
 Принята к опубликованию 22.07.2016

Received 21.06.2016
 Accepted 22.07.2016