

На правах рукописи

**ЛАЗАРЕВА Елена Николаевна**

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРКАЛЯТОВ ЛИТИЯ  
В УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ  
ПО МЕТОДУ КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ**

Специальность 02.00.05 - Электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Саратов 2004

Работа выполнена в Технологическом институте Саратовского  
государственного технического университета

Научный руководитель доктор химических наук, профессор  
Ольшанская Любовь Николаевна

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор  
Скундин Александр Мордухаевич  
кандидат химических наук  
Иванова Светлана Борисовна

Ведущая организация ОАО "Литий-элемент", г. Саратов

Защита состоится " 25 " июня 2004 г. на заседании диссертационно-  
го совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном техническом уни-  
верситете по адресу: 413100, г.Энгельс, пл.Свободы, 17, Технологический  
институт СГТУ, ауд.237.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале научно-  
технической библиотеки СГТУ по адресу: 410054, г.Саратов,  
ул. Политехническая, 77.

Автореферат разослан " 24 " мая 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.В.Ефанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Соединения с анизотропными слоистыми структурами, в которых силы связи между частицами внутри слоя намного больше, чем между слоями, способны образовывать соединения нового типа за счет внедрения различных веществ в межслоевые пространства. Среди подобных соединений ведущее место занимают соединения внедрения (включения) металлов в графит (СВГ) и различные углеграфитовые материалы, называемые интеркалятами (слоистыми соединениями графита, межслоевыми соединениями). Они описываются формулой  $MC_n (n \geq 2)$  и привлекательны для различных отраслей народного хозяйства: при создании контейнерных материалов, обладающих повышенным содержанием металла; катализаторов химических реакций полимеризации, синтеза аммиака; обратимых сорбентов для аккумулялирования и хранения водорода и др. Интеркаляты щелочных металлов являются эффективными материалами для отрицательных электродов, используемых в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). Известны способы изготовления литий-графитовых электродов с высокой концентрацией металла в условиях высокого давления и температуры. Поиск новых способов получения энергоемких систем с высокой эффективностью циклирования является актуальной проблемой. Перспективным направлением создания отрицательных электродов (анодов) для ЛИА является метод катодного внедрения (КВ). Образование интеркалятов по методу КВ происходит при потенциалах, более положительных, чем равновесный потенциал внедряющегося металла, и при этом формируются электрохимически активные энергоемкие фазы. Использование метода КВ позволяет реализовать высокую циклируемость  $Li_xC_6$ -электродов в процессах заряда-разряда; обеспечить высокую емкость и надежность при эксплуатации.

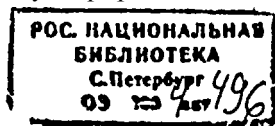
Актуальным в настоящее время является модифицирование углерод-содержащих матриц путем введения в структуру УГМ различных допирующих агентов (бор, кремний, олово, сажа и др.). Всестороннее исследование электрохимических свойств, термодинамических и электрохимических характеристик исходных веществ и образующихся продуктов реакций позволит целенаправленно производить подбор легирующих компонентов, прогнозировать характеристики создаваемых новых ЛИА и управлять процессами, протекающими в них.

**Цель работы.** Изучение кинетических закономерностей и механизма процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития по методу катодного внедрения в структуру прессованного графитового электрода (ПГЭ), а также ПГЭ, модифицированного сажей и фуллеренами.

Задачи исследования:

-изучить влияние величины потенциала катодной поляризации, тока и температуры на кинетику катодного внедрения лития в ПГЭ и ПГЭ, модифицированные сажей и фуллереном;

-изучить влияние природы и концентрации модифицирующего агента (сажа, фуллерены) в составе прессованного углеграфитового электрода на



кинетические закономерности и механизм процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития;

-исследовать влияние модифицирующих добавок на циклируемость  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ) электродов в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах;

-разработать технологические рекомендации по изготовлению  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электродов по методу катодного внедрения и провести макетные испытания системы  $\text{Li}_x\text{C}_6 / \text{C}_8\text{CrO}_3$  при различных температурах;

-разработать технологические рекомендации по извлечению лития из отработанных  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ) электродов и утилизации продуктов переработки.

Представленная диссертационная работа выполнена в рамках программы НИР лаборатории электрохимической технологии при кафедре ТЭП Энгельсского технологического института Саратовского государственного технического университета по тематике хозяйственного договора с институтом химии и химической технологии СО РАН (г.Красноярск) "Химические источники тока с неводным электролитом", а также в рамках инновационных научно-технических программ ПС РФ "Литиевые аккумуляторы", "Товары народного потребления".

Научная новизна. Впервые получены данные о кинетике и механизме катодного внедрения (экстракции) лития в структуру прессованного графитового электрода, модифицированного графитизированной сажей ПМ-100 В и фуллереном  $\text{C}_{60}$  - Установлен активирующий эффект сажи и фуллерена  $\text{C}_{60}$  на процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития; на кинетику диффузии лития в формирующемся поверхностном слое и в глубинных слоях электрода. Получены новые данные по влиянию величины потенциала катодной поляризации, природы и концентрации модифицирующего агента при различных температурах раствора электролита, которые позволили предложить оптимальные режимы, обеспечивающие более высокую литируемость УГМ и, соответственно, более высокие характеристики формируемых  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электродов. Установлено влияние степени интеркаляции "x" и концентрации лития в структуре  $\text{Li}_x\text{C}_6$  на величину коэффициента диффузии лития в электроде.

Практическая значимость. Полученные данные по влиянию величины потенциала катодной поляризации, природы и концентрации модифицирующих добавок (сажа, фуллерены) в составе прессованного графитового электрода на кинетику и механизм интеркаляции-деинтеркаляции лития вносят определенный вклад в практическое применение теории катодного внедрения. Полученные результаты циклирования модифицированных сажей и фуллереном  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ)-электродов указывают на возможность повышения циклируемости литий-ионных аккумуляторов. Разработаны технологические рекомендации по изготовлению отрицательных электродов и проведены их испытания в макетах литий-ионных аккумуляторов системы  $\text{Li}_x\text{C}_6 / \text{C}_8\text{CrO}_3$  с неводным органическим электролитом. Предложены эффективные экологически и экономически обоснованные способы извлечения лития из отрабо-

тайных  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ)-электродов и последующей утилизации продуктов их переработки.

**Степень обоснованности результатов и апробация работы.** Проведён комплекс экспериментальных исследований с использованием современных электрохимических и физико-химических методов исследования: потенциостатического, гальваностатического, потенциодинамического, бес-токовой хронопотенциометрии, циклической хроновольтамперометрии, импедансметрии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, химического анализа.

Результаты работы докладывались на Международных, Всероссийских и региональных симпозиумах и конференциях: "Электрокатализ в электрохимической энергетике" (Москва, 2003), "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Саратов, 2002), "Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах" (Минск, 2002), "Современные электрохимические технологии" (Саратов, 2002), "Electrochemistry and Surface technology" (Moscow, 2001), "Приоритетные направления в развитии химических источников тока" (Иваново-Плёс, 2001), "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2001), "Актуальные проблемы электрохимической технологии" (Саратов, 2000).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи в центральной печати, 9 статей в сборниках научных трудов.

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка используемой литературы из 237 наименований и приложений. Работа изложена на 194 страницах машинописного текста и включает 64 рисунка и 28 таблиц.

**На защиту выносятся: -**

1. Экспериментальное обоснование влияния природы и концентрации модифицирующего агента (сажа, фуллерены) на кинетические закономерности и механизм процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития в углеродистые материалы.
2. Влияние различных физико-химических и электрохимических факторов (потенциал катодной поляризации, время, температура, модифицирующие добавки сажи и фуллерена) на кинетику и механизм катодного внедрения (растворения) лития в (из) УГМ и модифицированные УГМ.
3. Результаты циклирования  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ)-электродов без и при модифицировании сажей и фуллеренами.
4. Технологические рекомендации по изготовлению, эксплуатации и утилизации  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ)-электродов. Результаты макетных испытаний литий-ионных аккумуляторов системы  $\text{Li}_x\text{C}_6 / \text{C}_8\text{CrO}_3$ .

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, формулируются цель и задачи исследования, объекты исследования, рассмотрены научная новизна и практическая значимость работы.

### Глава 1. Литературный обзор

В первой главе представлен обзор литературных данных, состоящий из четырех разделов. В первом из них рассмотрен синтез и строение интеркалятов лития. Показано, что в настоящее время оптимальными материалами для формирования высокоэнергоемких обратимых электродов являются аморфные структуры, содержащие зародыши кристаллитов графита. Широкие перспективы в качестве матриц для интеркаляции лития имеют фуллерены. Сходство в особенностях строения фуллерена и графита говорит в пользу получения новых ЛИА на основе фуллеридов лития с высокими ЭДС и энергоемкостью.

Второй раздел посвящен проблемам образования поверхностного пассивирующего слоя (ПС) при литировании углеродных материалов. Показано, что состав ПС, его толщина, плотность, электропроводность и другие физико-химические свойства являются ответственными за электрохимическое поведение электродного материала. Рассмотрены основные направления работ по оптимизации составов электролитов и модифицированию УГМ с целью снижения необратимой емкости первого цикла, затрачиваемой на формирование ПС.

В третьем разделе проанализированы термодинамические, кинетические закономерности и механизм процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития в различные углеграфитовые материалы. Приведены наиболее надежные данные по зависимости величин скорости процесса массопереноса, коэффициентов активности лития от степени заряженности электрода, его предыстории.

Четвертый раздел посвящен экологическим проблемам литиевых химических источников тока (ЛХИТ). Показано, что проблема накопления выработавших свой ресурс ЛХИТ требует кардинального решения, так как отсутствие надежных технологий утилизации является сдерживающим фактором их производства и потребления.

### Глава 2. Методика эксперимента

Объектами исследования в данной работе служили отрицательные электроды на основе соединений внедрения (интеркаляты) лития с углеграфитовыми материалами (УГМ: прессованные графитовые электроды (ПГЭ) на основе ГСМ-1 (ГОСТ 17022-81) без добавок и с добавками графитизированной сажи марки ПМ-100В и фуллерена  $C_{60}$ ; макеты системы  $Li_xC_6/C_4CrO_3$  с неводным органическим электролитом  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ(1:1об) рулонной конструкции. Описаны методики получения  $Li_xC_6$ -электродов в структуре ПГЭ по методу электрохимического катодного внедрения лития из рабочего раствора электролита; методики очистки и осушки неводных органических растворителей (пропиленкарбонат ПК, ди-

метоксиэтан ДМЭ) путем перегонки и выдержки над молекулярными ситами марки NaX с размерами окон  $-0,3...0,4$  нм (при этом удалялись не только вода, но и газообразные примеси); способы очистки и осушки соли ( $\text{LiClO}_4$ ); методы приготовления электролитов, характеристики готовых электролитов. Содержание воды, контролируемое по методу К.Фишера, в растворах электролитов не превышало  $(3...5)10^{-3}\%$ . Качество используемых в работе электродных материалов и растворов отвечало требованиям, предъявляемым к компонентам литиевых ХИТ. Описаны используемые в работе герметичные трехэлектродные ячейки для проведения электрохимических измерений и испытаний макетов аккумуляторов.

Значения потенциалов в работе приведены относительно неводного хлорсеребряного электрода сравнения (нхсэ) и относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  электрода в рабочем растворе. Приведены данные по величинам потенциалов нхсэ относительно водного хсэ и литиевого электрода сравнения в диапазоне температур 293...323 К (шаг 5 К). При температуре 293 К потенциал нхсэ относительно водного хсэ составляет  $\sim -0,60$  В, относительно водородного эс  $\approx 0,163$  В, относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}^+$  электрода  $\sim 3,053$  В.

Для обоснования кинетических закономерностей и механизма процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития в исследуемых углеродистых материалах проведен комплекс экспериментальных исследований с использованием современного оборудования и надежных электрохимических (потенциостатический, потенциодинамический, гальваностатический, переменноточковый, метод измерения равновесного потенциала) и физико-химических методов (рентгенофазовый, микроструктурный, химический анализ). Проводимая на каждом этапе эксперимента статистическая обработка полученных экспериментальных данных по методу наименьших квадратов с учетом распределения Стьюдента и компьютерного моделирования позволила уменьшить общую погрешность до 2...3 % от измеряемой величины.

### **Глава 3. Кинетика и механизм интеркалирования лития в структуру прессованного графитового электрода**

#### **3.1. Влияние величины потенциала катодной поляризации**

Величина потенциала катодной поляризации ( $E_{\text{кп}}$ ) играет важную роль в процессах формирования электрохимически активных фаз и соединений; предопределяет скорость процесса внедрения, интеркаляционную емкость, состав, структуру и свойства образующихся материалов; потенциал связан с диффузионными процессами и инжекцией вакансий в электрод. Методами потенциостатического включения, циклической и анодной хронопотенциометрии и микроструктурного анализа установлено, что наиболее энергоемкие фазы с высоким и стабильным отрицательным потенциалом (0,10...0,15 В отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}^+$ ), отличающиеся высокой кулоновской эффективностью, удовлетворительными диффузионно-кинетическими характеристиками при циклировании, формируются в структуре прессованного графитового электрода при потенциале катодной поляризации  $-3,10$  В. При менее отрицательных ( $-3,05$  В) потенциалах образуются низкоэнергоемкие фазы, а при

более отрицательных -3,15 и -3,20 В, наряду с формированием интеркалятов  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , в структуре электрода происходит образование металлического лития, который промотирует процессы катодного восстановления электролита, способствуя формированию более плотного и толстого пассивирующего слоя на поверхности электрода. Это, в свою очередь, ведет к торможению скорости диффузии лития через этот слой в глубинные слои электрода и, соответственно, к снижению отдаваемой емкости с циклированием. Поэтому, несмотря на более высокие начальные диффузионно-кинетические характеристики, полученные для электродов, сформированных при  $E_{\text{кп}} = -3,15$  и  $-3,20$  В, с циклированием происходит их быстрое снижение (табл.1).

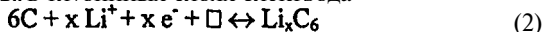
Таблица 1  
Влияние величины  $E_{\text{кп}}$  и длительности циклирования на изменение  $c_{\text{Л}}^0$  и  $D_{\text{Л}}$  в структуре  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ)-электродов в 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1);  $T=293$  К  
(2, 5, 20 - номера циклов)

$-E_{\text{кп}}, \text{В}$	3,05			3,10			3,15			3,20		
Цикл	2	5	20	2	5	20	2	5	20	2	5	20
$c_{\text{Л}}^0 \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$	1,7	1,6	1,5	1,8	1,7	1,8	2,0	1,9	1,8	1,9	2,0	1,8
$D_{\text{Л}} \cdot 10^{10}, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	3,1	3,7	3,7	4,3	4,7	5,4	4,3	3,4	3,1	6,0	4,4	4,1

Согласно полученным данным, независимо от величины потенциала катодной поляризации, температуры, введения активирующих добавок и других условий эксперимента, начальные участки ПСК  $j, t$ -кривых (при времени  $\sim 0 \dots 10$  с) в координатах  $j-1/\sqrt{t}$  (рис.1, 2) линеаризуются в прямые линии с изломом, что согласуется с ранее полученными данными о двухстадийном механизме процесса интеркаляции лития в УГМ: на первой стадии (уч.1) на поверхности электрода формируются соединения анионного типа, образующие пассивирующий слой (ПС:  $\text{LiClO}_4, \text{Li}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{LiOCH}_3$  и др.). Процесс протекает по схеме:



На второй стадии (уч.П) при более длительной поляризации формируются собственно интеркаляты  $\text{Li}_x\text{C}_6$  в глубинных слоях электрода



### 3.2. Влияние температуры

Проведенные температурные исследования показали, что зависимость констант скоростей процессов внедрения лития на I (0-3 с) и II (4-10 с) участках от температуры в аррениусовских координатах (рис.2) характеризуются коэффициентами наклона  $\Delta \lg K_p / \Delta(1/T)$ , равными 0,63 (I) и 1,22 (II), для которых эффективная энергия активации, определенная по уравнению  $\lg K_p = \lg K_p^0 - \frac{A}{2,3 \cdot RT}$ , соответственно, оказалась равной  $\sim 12$  и  $\sim 23$  кДж/моль.

Это доказывает, что лимитирующей стадией обоих процессов



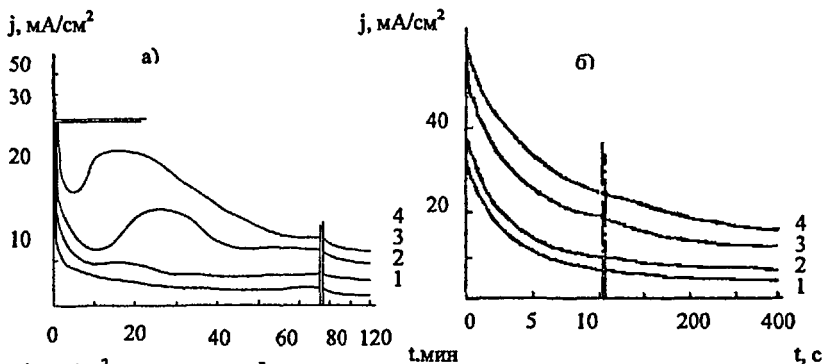


Рис.1. ПСК внедрения лития в ПГЭ-электроды из 1М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ (1:1), T=293 К, -E<sub>кп</sub>, В: 1-3,05, 2-3,10, 3-3,15, 4-3,20 (а); начальные участки в координатах j-t (б) и j-1/√t (в)

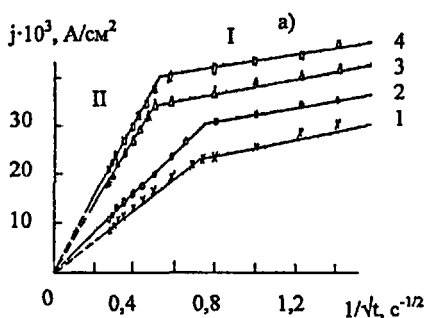
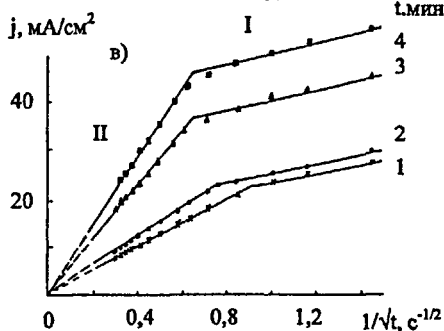


Рис.2. Зависимости j-1/√t (а) и -lg K<sub>а</sub> · 10<sup>3</sup>/T (б), полученные на основе ПСК внедрения лития в ПГЭ-электроды из 1М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ при E<sub>кп</sub> = -3,10 В и различных температурах T, К: 1 - 293, 2 - 303, 3 - 313, 4 - 323

является диффузия лития: на первом этапе в образующейся поверхностной пленке и далее в формирующемся слое интеркалята Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>. При этом на втором этапе процесс интеркаляции испытывает затруднения. Полученные нами результаты находятся в согласии с литературными данными о том, что процесс формирования поверхностного слоя протекает без значительных энергетических затрат. Оценка влияния температуры на диффузионно-кинетические параметры внедрения лития в ПГЭ при анализе ПС<sub>j,t</sub>-кривых

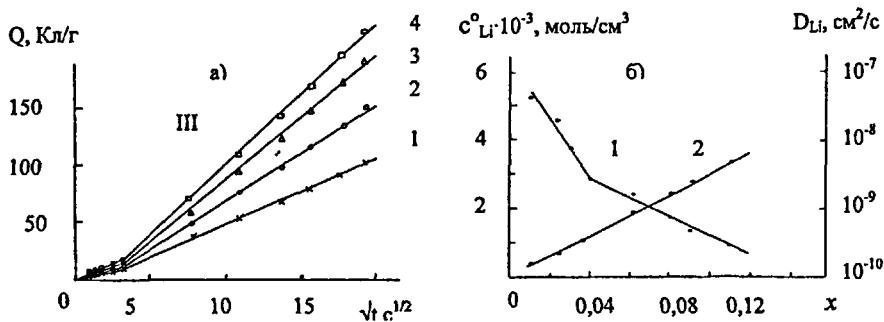


Рис.3. ПСК внедрения лития в ПГЭ-электроды в координатах  $Q-\sqrt{t}$  из 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при  $E_{кп}=-3,10$  В и различных температурах  $T, K$ : 1-293, 2-303, 3-313, 4-323 (а); изменение величин  $c_{\text{Li}}^0$  (1) и  $D_{\text{Li}}$  (2) от степени интеркаляции  $x$  при температуре 303 К (б)

в координатах  $Q-\sqrt{t}$  во временном диапазоне 10...300 с (рис.3, а, уч.Ш) позволила подтвердить (табл.2) обнаруженный факт увеличения скорости диффузии ионов лития при размещении их на вакансионных местах на начальных этапах процесса интеркаляции (рис.3, б), когда концентрация внедренного лития невелика. С ростом  $x_{\text{Li}}$  и  $c_{\text{Li}}^0$  (рис.3, б, кр.1) усиливаются деформационные взаимодействия между частицами лития, внедряющимися в межслоевое пространство графита, что отражается на изменении скорости диффузии:  $D_{\text{Li}}$  уменьшается при увеличении концентрации лития в структуре электрода (рис.3, б, кр.2).

Полученные нами результаты по влиянию температуры на ход гальваностатических разрядных  $E_p, x$ -кривых показали, что с увеличением температуры от 293 до 313 К наблюдается увеличение отдаваемой электродами емкости, растет степень интеркаляции  $x$  лития, происходит стабилизация разрядного напряжения. Дальнейшее повышение температуры до 323 К сопро-

Таблица 2

Влияние температуры на диффузионно-кинетические параметры процесса внедрения лития в ПГЭ при  $E_{кп}=-3,1$  В из 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1)

T, K	$K_p \cdot 10^3$ А·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1/2</sup>		$c_{\text{Li}}^0 \sqrt{D_{\text{Li}}} \cdot 10^8$ моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1/2</sup>			$x \cdot 10^{-2}$ 10'' 300''	$c_{\text{Li}}^0$ моль·см <sup>-3</sup>		$D_{\text{Li}}$ см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	
	I	II	I	II	III		III	III	III	III
							10'' 300''	10'' 300''	10'' 300''	10'' 300''
293	4,8	28,1	8,8	51,4	6,9	1,1- 7,1	3,2·10 <sup>-4</sup> 1,9·10 <sup>-3</sup>	3,7·10 <sup>-8</sup> 13,0·10 <sup>-10</sup>		
303	6,2	40,3	11,3	73,7	12,5	1,1- 11,0	3,9·10 <sup>-4</sup> 3,4·10 <sup>-3</sup>	10,3·10 <sup>-8</sup> 13,6·10 <sup>-10</sup>		
313	6,9	66,2	12,8	121,1	17,0	1,2- 14,0	4,0·10 <sup>-4</sup> 4,3·10 <sup>-3</sup>	18,1·10 <sup>-8</sup> 15,6·10 <sup>-10</sup>		
323	7,5	74,1	13,7	135,6	15,6	2,1- 15,0	5,0·10 <sup>-4</sup> 4,5·10 <sup>-3</sup>	9,7·10 <sup>-8</sup> 12,0·10 <sup>-10</sup>		

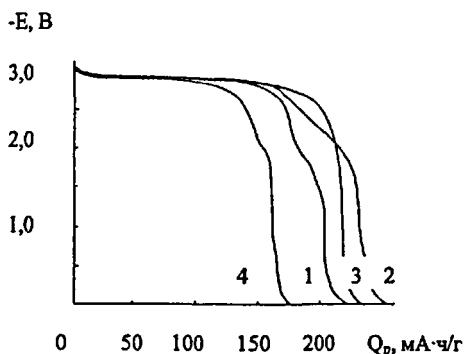
вождается ростом скорости процесса, уменьшением переходного времени, что сказывается на снижении электрохимических и диффузионно-кинетических характеристик. Это может быть связано с тем, что при более высоких температурах ускоряются процессы саморазряда и происходит эрозия активной массы, на что расходуется дополнительная энергия.

### 3.3. Влияние добавок графитизированной сажи

Роль добавок сажи и ее влияние на кинетику и механизм интеркаляции-деинтеркаляции лития в различные УГМ в научных публикациях оценивается весьма неоднозначно. Приведенные в литературе данные о емкостных, энергетических характеристиках, кулоновской эффективности углеродных электродов, модифицированных сажей, зачастую противоречивы. Это предопределило необходимость постановки дополнительных экспериментов и получения более полной информации, касающейся данного вопроса.

Проведенные нами комплексные исследования кинетических закономерностей и механизма процессов внедрения и (или) анодного растворения лития в (из) активируемые сажей УГМ с использованием потенциостатического, гальваностатического, потенциодинамического методов, измерений импеданса электродов, рентгенофазового и микроструктурного анализа показали, что формирование необходимой структуры может быть достигнуто введением добавки 5 мас.% графитизированной сажи в состав прессованного графитового электрода. При добавлении сажи увеличивается контактная поверхность межзернистых границ, что, согласно литературным данным, приводит к образованию в структуре электрода наряду с фазой  $\text{Li}_x\text{C}_6$  кластеров и ковалентных молекул лития со связями, подобными металлическим. Это повышает проводимость углеродного материала, интенсифицирует процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития и способствует формированию наиболее энергоемких электродов с низкой величиной необратимой емкости (рис.4), отличающихся высокой скоростью диффузии лития  $D_{\text{Li}}(3...6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  (рис.5). Наиболее высокие значения  $c_{\text{Li}}^0$  получены для электродов с 5 мас.% сажи, а  $D_{\text{Li}}$  - с 15 мас.% сажи. Рост содержания сажи, с одной стороны, влияет на уменьшение количества поверхностных вакансий (частично занятых

Рис.4. Сравнительные ГСК разряда (20 цикл)  $\text{Li}_x\text{C}_6$ -электродов, сформированных из 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при потенциале  $E_{\text{ан}} = -3,10 \text{ В}$  в структуре ПГЭ-электродов, содержащих различные добавки сажи ПМ-100 В, мас.-%: 1-б/д, 2-5, 3-10, 4-15;  $j_p = 0,5 \text{ мА/см}^2$ ;  $T = 293 \text{ К}$



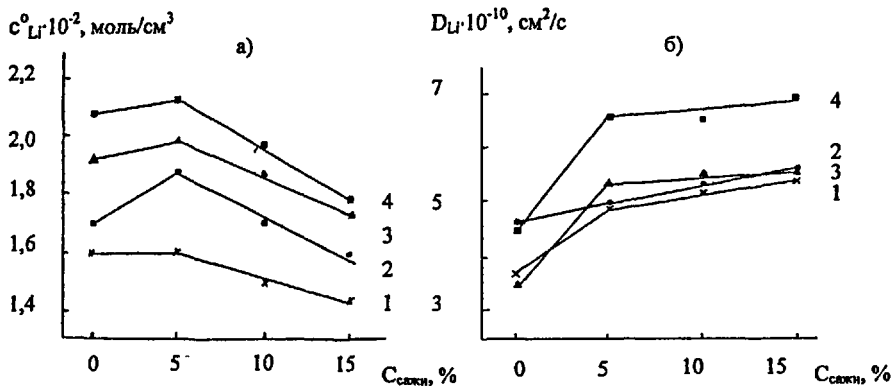


Рис.5. Влияние величин  $E_{ки}$  и добавки сажи ПМ-100 В в составе ПГЭ-электродов на пятом цикле на величины  $c_{Li}^{\circ}$  (а) и  $D_{Li}$  (б); -Екп, В: 1-3,05; 2-3,10; 3-3,15; 4-3,20;  $T=293$  К

или закрытых сажей), а с другой - повышает каталитические свойства активной массы; обеспечивая переток электронов к внедряющимся ионам лития и ускоряя процессы массопереноса.

Рассмотренная выше схема процессов на основе поляризационных измерений хорошо согласуется с результатами импедансных измерений. Годографы импеданса  $Li_xC_6$  (ПГЭ)-электродов без и с добавками сажи, снятые в частотном диапазоне 200...0,1 кГц, показали наличие двух соприкасающихся полуокружностей (рис.6).

В соответствии с современными представлениями малая полуокружность в области высоких частот отвечает за процессы образования пассивирующего слоя на поверхности электрода, а большая полуокружность - за формирование  $Li_xC_6$  в глубинных слоях УГМ. Процесс описывается эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления электролита ( $R_e$ ) и двух параллельных схем, соединенных последовательно (рис.6,б). Проведенный графоаналитический расчет позволил определить параметры эквивалентной схемы и диффузионно-кинетические характеристики свежизготовленных электродов и после их хранения в течение недели (~ 200 часов) (табл. 3). Полученные экспериментальные данные показали, что с течением времени характеристики исследуемых электродов претерпевают изменения (рис.6, табл.3). Для электрода без добавки сажи (рис.6,а) сопротивление электролита  $R_e$  с течением времени растет; полуокружностей в начальный период практически повторяют форму для свежеприготовленного, а затем вторая (большая) полуокружность преобразуется в прямую линию, резко поднимающуюся вверх. Для электродов с добавками сажи  $R_e$  после хранения электродов, напротив, уменьшается (рис.6,б), что свидетельствует о повышении проводимости ПС; полуокружности малой и большой полуокружностей увеличиваются, что указывает на изменение емкостной и омической составляющих импеданса. Как следует из анализа полученных данных, для электродов, ко-

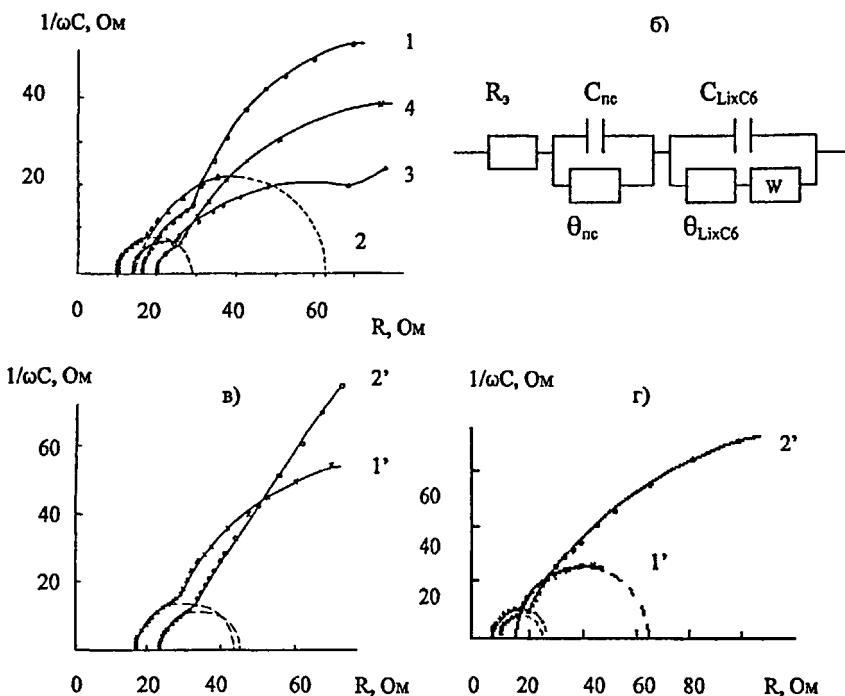


Рис.6. Годографы импеданса  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ)-электродов без и с добавками сажи ПМ-100 В (а), мас. %: 1-б/д, 2-5, 3-10, 4-15, сформированных в 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при  $E_{\text{пл}} = -3,10 \text{ В}$ ,  $T = 293 \text{ К}$  в течение 2 часов; (б)-эквивалентная схема; (в)-электрод без добавок; (г)-электрод с 5мас.% сажи. На графиках 1'-свежеизготовленные электроды, 2'-электроды через неделю

которые хранились в течение недели, в целом, наблюдается тенденция к ухудшению физико-химических и электрохимических характеристик.

Проведенные рентгенофазовые и микроструктурные исследования хорошо согласуются с результатами электрохимических измерений. Микроструктурный анализ  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ)-электродов без и с добавками сажи позволил установить, что концентрация сажи оказывает влияние на состав и структуру формируемых соединений. Фаза  $\text{Li}_x\text{C}_6$  имеет выраженную кристаллическую структуру, ее количество в глубинных слоях электрода ( $h \approx 20 \text{ мкм}$ ) растет с увеличением добавки сажи (мас. %) в ряду:  $5 > 10 \geq 15 > 0$ .

Рентгенофазовые исследования (табл.4) позволили: оценить влияние добавок сажи на изменение характеристических параметров фаз; установить состав фаз ( $\text{LiC}_{24}$ ,  $\text{LiC}_{12}$ ,  $\text{LiC}_6$ ); проследить появление новых максимумов, которые обусловлены образованием фаз внедрения лития в графитизированной саже.

Таблица 3

Параметры эквивалентной схемы и диффузионно-кинетические характеристики для  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (ПГЭ) электродов без и с добавками сажи ПМ-100 В, полученные из 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1);  $E_{\text{кп}} = -3,1$  В,  $T = 293$  К

Параметр	б/д		5 мас.%		10 мас.%		15 мас.%	
	ПС	$\text{Li}_x\text{C}_6$	ПС	$\text{Li}_x\text{C}_6$	ПС	$\text{Li}_x\text{C}_6$	ПС	$\text{Li}_x\text{C}_6$
Свежеизготовленный электрод								
$R_2, \text{Ом}$	17	22	10	12	15	20	20	24
$\theta, \text{Ом}$	355	77	16	33	29	56	30	67
$C_{\text{дв}}, \mu\text{F}$	1,5	3,8	6,0	15,5	4,9	11,3	4,0	9,5
$W, \text{Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	877	830	347	269	505	417	766	672
$c_{\text{Li}}^0 \sqrt{D_{\text{Li}} \cdot 10^7},$ моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1/2</sup>	3,0	3,2	7,6	9,7	5,2	6,3	3,4	3,9
$D_{\text{Li}} \cdot 10^9, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$	0,6	0,7	3,9	6,3	1,8	2,7	0,8	1,0
$j_0 \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	0,73	0,33	1,56	0,76	0,88	0,45	0,8	0,38
Через неделю (через ~200 часов)								
$R_2, \text{Ом}$	23	26	6	13	6	8	14	17
$\theta, \text{Ом}$	36	85	147	26	32	63	31	78
$C_{\text{дв}}, \mu\text{F}$	1,1	2,5	7,2	18,8	5,2	11,0	4,5	10,1
$W, \text{Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	1000	1336	425	333	608	505	811	746
$c_{\text{Li}}^0 \sqrt{D_{\text{Li}} \cdot 10^7},$ моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1/2</sup>	2,6	1,9	6,2	7,9	4,3	5,2	3,2	3,5
$D_{\text{Li}} \cdot 10^9, \text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$	0,5	0,3	2,6	4,2	1,2	1,8	0,7	0,8
$j_0 \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	0,71	0,30	1,84	0,96	0,79	0,4	0,81	0,33

Таблица 4

Результаты рентгенофазового анализа образцов графитовых электродов без и с добавками сажи после катодной поляризации при  $E_{\text{кп}} = -3,1$  В в электролите 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1),  $T = 293$  К

Электрод	2 $\theta$ , град	d, нм	I/I <sub>0</sub>	hkl	фаза
1	2	3	4	5	6
б/д	26,02	0,3497	196	002	$\text{LiC}_{24}$
	31,92	0,2885	16	201	$\text{Li}_x\text{C}_6$
	42,84	0,2129	28	100	$\text{Li}_x\text{C}_6$
	43,92	0,2030	15	101	С
	53,96	0,1792	8	004	$\text{LiC}_{12}$
	78,01	0,1233	4	110	С
	94,17	0,1049	6	202	С
5 мас.%	101,83	0,09993	8	114	С
	20,86	0,4184	7	020	$\text{Li}_x\text{C}_6$
	26,42	0,3476	131	002	$\text{LiC}_{24}$
	33,94	0,2637	6	220	$\text{Li}_x\text{C}_6$
	36,85	0,2448	5	121	$\text{Li}_x\text{C}_6$
	42,81	0,2135	24	100	С
	44,57	0,2041	41	101	С
	54,62	0,1765	43	004	$\text{LiC}_{12}$
	77,61	0,1234	5	110	С
	101,79	0,0994	18	004	$\text{LiC}_6$

1	2	3	4	5	6
10 мас.%	21,17	0,4173	8	020	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	26,23	0,3489	108	002	LiC <sub>24</sub>
	30,04	0,2941	13	011	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	31,89	0,2801	7	101	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	33,56	0,2672	12	220	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	37,03	0,2448	8	121	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	42,61	0,2137	21	100	C
	44,39	0,2038	31	101	C
	54,28	0,1786	58	004	LiC <sub>12</sub>
	77,46	0,1234	6	110	C
	101,69	0,0997	6	114	C
15 мас.%	21,12	0,4232	18	020	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	22,97	0,3872	11	110	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	24,98	0,3576	15	-	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	26,13	0,3446	118	002	LiC <sub>24</sub>
	31,28	0,2868	14	201	Li <sub>3</sub> C <sub>6</sub>
	32,81	0,2634	11	002	LiC <sub>24</sub>
	42,39	0,2137	22	100	C
	44,50	0,2041	21	101	C
	54,69	0,1762	35	004	LiC <sub>12</sub>
	77,46	0,1235	5	100	C
	102,17	0,0991	6	114	C

### 3.4. Влияние добавок фуллерена C<sub>60</sub>

Методами потенциостатического включения, циклической и анодной хронопотенциометрии, циклической хроновольтамперометрии, бестоковой потенциометрии проведено исследование влияния добавок фуллерена C<sub>60</sub> в составе Li<sub>3</sub>C<sub>6</sub> (ПГЭ)-электродов на кинетику и механизм внедрения лития. Установлено, что бестоковый потенциал исходного рабочего электрода мало зависит от количества вводимой добавки C<sub>60</sub> и колеблется в пределах 0,2±0,06 В (по результатам трех параллельных опытов). Катодное внедрение проводили при потенциале -3,10 В в течение 2 ч. Затем электрод подвергали циклированию в потенциодинамическом режиме. Циклические потенциодинамические кривые показали хорошую кулонометрическую обратимость и работоспособность модифицированных литий-графитовых электродов. Ход E<sub>j</sub>-кривых мало зависел от скорости развертки потенциала, максимальные значения тока достигались при введении C<sub>60</sub> в состав Li<sub>3</sub>C<sub>6</sub> (ПГЭ)-электрода в количестве 20 мас.%. Полученные нами результаты показали, что при введении добавки C<sub>60</sub> наблюдается рост константы (K<sub>v</sub>) внедрения при увеличении содержания фуллерена в составе активного материала от 3 до 50 мас.%. Процесс внедрения катионов лития в чистый C<sub>60</sub> характеризуется более низкими параметрами (табл.5).

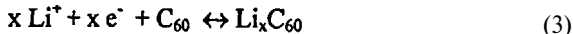
Можно предположить, что достижение оптимального состояния токопроводящих путей для Li<sup>+</sup> связано с изменением микроструктуры улегграфит-

Таблица 5

Влияние концентрации добавки фуллера  $C_{60}$  в ПГЭ на константу внедрения  $K_0$  и величину  $c_{Li}^0 \sqrt{D_{Li}}$  при формировании фазы  $Li_x C_{60}$  в потенциостатическом режиме ( $E_{кп} = -3,1$  В,  $T = 293$  К)

Концентрация $C_{60}$ , мас%	0	3	5	10	15	20	50	100
$K_0 \cdot 10^3$ , $mA \cdot cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$	4,8	73,4	50,0	77,5	55,0	84,0	115,0	25,0
$c_{Li}^0 \sqrt{D_{Li}}$ , $mol \cdot cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$	0,88	6,60	4,60	7,10	5,10	7,60	14,00	2,30

товой матрицы (увеличение протяженности границ зерен, измельчение их структуры). Снятие анодных хронопотенциограмм позволило зафиксировать две задержки потенциала в области  $-2,98 \dots -2,87$  и  $-1,85 \dots -1,60$  В. Первая задержка отвечает процессу деинтеркаляции лития из  $Li_x C_{60}$  (ПГЭ)-электрода и, в основном, определяет время разряда электрода, его разрядную емкость ( $120 \dots 160$  мА·ч/г). Вторая задержка по времени составляет  $\sim 15 \dots 30$  мин, и, как свидетельствуют литературные данные, связана с разрядом фазы, содержащей меньшее количество лития. Реакция образования соединения лития с фуллереном  $C_{60}$  имеет вид:



Из литературных данных известно, что внедренные атомы лития практически не изменяют решетку  $C_{60}$  и не влияют на симметричность молекулы фуллера. Однако возможен переход статически распределенных по тетраэдрическим пустотам атомов лития в октаэдрическую пустоту, что сопровождается сближением молекул фуллера и отражается на росте диффузионно-кинетических и емкостных характеристик соединений  $Li_x C_{60}$ .

Зависимость разрядной емкости от содержания  $C_{60}$  в активном материале электрода (рис.7) характеризуется двумя максимумами, отвечающими 5 и 20 мас.%  $C_{60}$ , и указывает на то, что ответственными за величину  $Q_p$  являются структурные изменения, обусловленные взаимодействием в системе графит-фуллерен-фторопласт. Рассчитанные по методу тонкослойной хронопотенциометрии величины  $c_{Li}^0$ ,  $D_{Li}$  и  $c_{Li}^0 \sqrt{D_{Li}}$  (табл.6) находятся в хорошем соответствии с вышеприведенными результатами и с данными, полученными для модифицированных сажей электродов.

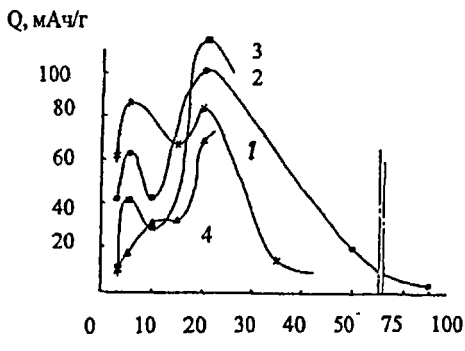


Рис.7. Зависимость разрядной емкости  $Q_p$   $Li_x C_{60}$  электрода, модифицированного фуллереном  $C_{60}$ , от концентрации модифицирующей добавки при разряде различными токами, мА: 1-0,5, 2-0,75, 3-1,00, 4-1,25



Таблица 6

Значения  $c_{Li}^0$ ,  $D_{Li}$  и  $c_{Li}^0 \sqrt{D_{Li}}$  для процесса деинтеркаляции ионов лития из модифицированных фуллереном  $C_{60}$   $Li_xC_6$  (ПГЭ)-электродов в растворе 1 М  $LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при разряде током 0,5 мА

Концентрация $C_{60}$ , мас%	0	3	5	10	15	20	50
$q_c \cdot 10^3$ , Кл/см <sup>2</sup>	1,6	7,0	9,6	4,6	7,5	6,8	1,4
$c_{Li}^0 \cdot 10^2$ , моль/см <sup>3</sup>	1,7	7,2	9,9	4,8	7,8	7,0	1,5
$D_{Li} \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup> /с	4,7	1,3	1,0	3,3	1,6	4,4	9,4
$c_{Li}^0 \sqrt{D_{Li}} \cdot 10^7$ , моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	3,7	8,1	9,8	8,7	9,9	14,6	4,6

#### Глава 4. Технологические рекомендации по изготовлению, эксплуатации и утилизации $Li_xC_6$ электродов

Проведенные макетные испытания изготовленных  $Li_xC_6$  (ПГЭ)-электродов в матрицах углеграфитовых материалов по методу электрохимического катодного внедрения ( $E_{кп} = -3,1$ В, добавка сажи 5 мас.% или фуллерена  $C_{60}$  20 мас.%) в макетах ЛИА рулонной конструкции системы  $Li_xC_6/1$  М  $LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1об.) /  $C_8CrO_3$  в диапазоне температур 283...323 К позволили установить их высокую энергоёмкость, эффективность при циклировании, низкий саморазряд. С увеличением температуры процессы интеркаляции-деинтеркаляции лития стабилизируются и характеризуются более пологими зарядно-разрядными кривыми: возрастает среднее напряжение при разряде, удельные ёмкость, энергия и мощность (табл.7). Это, вероятнее всего, обусловлено более быстрым проникновением электролита в глубь электрода по поровому пространству УГМ матрицы, накопление носителей заряда на межфазной границе в двойном электрическом слое, что способствует ускорению протекания основного процесса интеркаляции лития.

Таблица 7

Влияние температуры на удельные электрические характеристики макета системы  $Li_xC_6/1$  М  $LiClO_4$  в ПК+ДМЭ /  $C_8CrO_3$  типоразмера А-316 (разряд при  $J_p = 1$  мА вели до  $U_p = 2,0$  В, данные пятого цикла)

Параметр	Температура Т, К						
	283	293	303	308	313	318	323
Среднее напряжение разряда $U_p$ , В	3,04	3,15	3,20	3,25	3,20	3,36	3,41
$Q_{уд}$ , А·ч/кг	82	88	95	98	108	117	123
$W_{уд}$ , Вт·ч/кг	249	280	304	319	346	393	419
$N$ , Вт/кг	30,4	31,5	32,0	32,5	32,0	33,6	34,1

\* - электроды  $Li_xC_6$  (ПГЭ), модифицированные сажей (5 мас.%).

Расчеты даны без учета конструкционных материалов.

Мировой опыт промышленного производства ЛХИТ показывает, что вопросы их **утилизации** целесообразно решать уже на стадии разработки изделий. Это позволяет принимать конструктивные и технологические решения, позволяющие наиболее эффективно перерабатывать изделия после завершения рабочего цикла.

Предложена экологически и экономически обоснованная схема процесса извлечения лития из отработанных  $\text{Li}_{x,0,1}\text{C}_6$  электродов путем выщелачивания водой с последующей обработкой образующейся щелочи ( $\text{LiOH}$ ) в токе углекислого газа (или карбонатом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Проведенные расчеты показали, что из 2 кг литийсодержащих отходов можно получить ~1 кг товарной щелочи  $\text{LiOH}$  или ~1,5 кг товарного карбоната  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Остаток после выщелачивания, содержащий, в основном, сажеграфитовую композицию с ингредиентами связующего - фторопласта, можно использовать в качестве добавки в битумно-асфальтовые композиции или в технологии производства резино-технических изделий. Учитывая, что ПДК по литию составляет 0,02-0,03 мг/м<sup>3</sup>, несложно показать, что при утилизации 1 кг отходов  $\text{Li}_{x,0,1}\text{C}_6$  незагрязненными окажутся 250...400 м<sup>3</sup> (250000...400000 л) воздуха или воды.

### Основные выводы

1. Проведено комплексное исследование процесса электрохимического катодного внедрения лития в прессованный графитовый электрод без и при модифицировании его добавками сажи и фуллерена  $\text{C}_{60}$  в диапазоне потенциалов -3,05...-3,20 В и температур 293...323 К. Подтверждено, что в исследуемом интервале независимо от величины потенциала катодной поляризации, тока, температуры, модифицирующих добавок процесс протекает по двухстадийному механизму: на первой стадии происходит образование пассивирующего слоя ( $\text{Li}_x\text{C}_6\text{A}_y$ ), проводящего по ионам лития; на второй - формирование собственно интеркалята  $\text{Li}_x\text{C}_6$  в глубинных слоях материала электрода.

2. Установлено, что кинетика и механизм процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития в углеграфитовые материалы определяются величиной потенциала катодной поляризации. Выбраны оптимальные условия ( $E_{\text{кат}} = 3,1$  В) для формирования энергоемких фаз  $\text{Li}_x\text{C}_6$  с устойчивым отрицательным потенциалом и высокой кулонометрической обратимостью.

3. Показано, что при введении в состав электрода 5 мас.% сажи и 20 мас.% фуллерена  $\text{C}_{60}$  формируются структуры, отличающиеся низкими диффузионными ограничениями в твердой фазе, облегчающие подвод катионов лития и электронов в зону реакции. Это способствует росту величины начальной концентрации литиевых дефектов ( $\text{c}_{\text{Li}}^0$ ) при внедрении лития и достижению высоких электрохимических характеристик модифицированных  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электродов.

4. Сопоставление рассчитанных диффузионно-кинетических параметров процесса ( $K_b$ ,  $\text{c}_{\text{Li}}^0$ ,  $D_{\text{Li}}$  и  $\text{c}_{\text{Li}}^0\sqrt{D_{\text{Li}}}$ ) внедрения лития в различные УГМ из

результатов потенциостатических, потенциодинамических, гальваностатических, переменного-токовых измерений с литературными данными позволило установить зависимость  $D_{Li}$  от степени интеркаляции "х" в составе  $Li_xC_6$  электрода и от концентрации лития в структуре электрода.

5. Предложены технологические рекомендации по изготовлению, эксплуатации и утилизации  $Li_xC_6$  (ПГЭ)-электродов для литий-ионных аккумуляторов рулонной конструкции. Испытания макетов источников тока системы  $Li_xC_6/C_8CrO_3$  показали, что они отличаются высокой емкостью, эффективностью при циклировании, не склонны к саморазряду.

6. Предложена экологически и экономически обоснованная схема процессов извлечения лития из отработанных  $Li_{x \approx 0,1}C_6$  электродов путем выщелачивания с получением товарных продуктов (щелочи LiOH или карбоната  $Li_2CO_3$ ).

#### Список публикаций по теме диссертации

1. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Влияние фуллеренов на электрохимические характеристики  $Li_xC_6$  электрода / С.С.Попова, А.В.Денисов и др. // Электрохимическая энергетика-2003.- Т.3, №1. - С.26-32.
2. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Влияние фуллеренов на электрохимические характеристики  $Li_xC_6$  электродов / СС.Попова, Н.С.Куюнко, В.Е.Мурадян // Электрокатализ в электрохимической энергетике: Материалы Междунар. конф., Москва, 15-17 апреля 2003. - М., 2003. - С.26.
3. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Кинетика анодного растворения лития из  $Li_xC_6$  электродов в неводных растворах перхлората лития / Л.Н.Олыпанская, С.С.Попова, Т.В.Поминова // Электрохимия.-2002.-Т.38, №4. - С.406-411.
4. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Термодинамика интеркалятов лития в карбонизованной ткани / Л.Н.Олыпанская // ЖПХ.-2002. - Т.74, №6. - С.759-762.
5. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Циклируемость  $Li_xC_6$  электродов, модифицированных фуллеренами  $C_{60}$  / С.С.Попова // Современные электрохимические технологии: Сборник статей по материалам Всерос. конф. СЭХТ-2002/ Саратов. гос. техн. ун-т. - Саратов, 2002. - С.115-117.
6. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Модифицирование  $Li_xC_6$  электродов фуллеренами / С.С.Попова, Н.С.Куюнко и др.// Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы V Междунар. конф., Саратов, 24-28 июня 2002.- Саратов: СГУ, 2002. - С.143-145.
7. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Влияние предварительной магнитной обработки активной массы углеграфитового электрода на интеркаляционную ёмкость / Л.Н.Олыпанская, А.П. Слепиков, В.Н.Студенцов // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы V Междунар. конф., Саратов, 24-28 июня 2002.- Саратов: СГУ, 2002.-С15-17.
8. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Влияние фуллеренов на электрохимические характеристики  $Li_xC_6$  электродов / С.С.Попова, Т.В.Поминова, А.В.Денисов//

Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Материалы докл. - Минск: УЛ "ТЕХНОпринт", 2002. - С.200-201.

9. Astafyeva (Lazareva) E.N. Cycling of  $\text{Li}_x\text{C}_6$  electrodes under galvanostatic and potentiodynamic conditions/ L.N.Olshanskaya, S.S.Popova, et.al.// Electrochemistry and Surface technology: Mater. Int Conference and Exhibition, Moscow, June 4-8,2001. - Moscow, 2001. - P. 188.

10. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Физико-химические основы активации отрицательного электрода литиевого аккумулятора, работающего по принципу электрохимического внедрения / Л.Н.Ольпанская, С.С.Попова, Т.В.Поминова // Приоритетные направления в развитии химических источников тока: Материалы II Междунар. симпозиума, Иваново-Плёт, 20-24 сент. 2001. - Иваново, 2001. - С.58-59.

11. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Активация  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электрода добавками графитизированной сажи / А.П.Клепиков, Л.Н.Ольпанская, С.С.Лопова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Материалы III Всерос. конф. молодых ученых. Саратов, 3-5 сент. 2001 г. - Саратов: СГУ, 2001.- С.223.

12. Астафьева (Лазарева) Е.Н. Импедансные измерения на  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электроде / Л.Н.Ольпанская // Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сборник статей молодых ученых. - Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2000.-С. 17-19.

Лазарева Елена Николаевна

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРКАЛЯТОВ ЛИТИЯ  
В УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ  
ПО МЕТОДУ КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ

Автореферат

Корректор О.А.Панина

Лицензия ИД №06268 от 14.11.01

Подписано в печать 1805.04

Формат 60x84 1/16

Бум.тип.

Усл.печ.л.1,0

Уч.-издл.1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 223

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г.Саратов, ул.Лолитехическая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054 г.Саратов, ул.Лолитехическая, 77