

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
В УДАРНО-ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ МЕЛЬНИЦЕ
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА**

И.В. Братков, А.Д. Иванов, А.Д. Колчин, И.А. Савицкий, Н.Н. Смирнов

Илья Викторович Братков (ORCID 0000-0002-2112-0824)*, Андрей Дмитриевич Иванов (ORCID 0000-0003-1342-2299), Артем Дмитриевич Колчин (ORCID 0000-0002-4897-4651), Игорь Александрович Савицкий (ORCID 0000-0001-6335-4701), Николай Николаевич Смирнов (ORCID 0000-0002-4774-1362)
Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: bratkov37@bk.ru*, Z1piZup@yandex.ru, artkeylock@mail.ru, Ggoga.savitskiy@mail.ru, nnsmi@mail.ru

В данной работе были выполнены исследования изменения кристаллической структуры природного графита Тайгинского месторождения в процессе сфероидизации. Процесс сфероидизации заключался в придании плоским частицам графита квазисферической формы за счет механохимической активации в центробежной мельнице ударно-отражательного принципа действия. Сферический графит, получаемый механохимической сфероидизацией, является на настоящий момент доминирующим на рынке анодным материалом литий-ионных аккумуляторов. В настоящее время становится актуальной проблема получения электродных материалов химических источников тока на основе отечественного сырья и с использованием отечественных технологий обработки. В ходе работы установлено, что исследуемый графит состоит из двух графитовых субструктур с большей и меньшей степенью графитации. При механохимической активации графита в центробежной мельнице ударно-отражательного принципа действия происходит значительное изменение кристаллической структуры обеих субструктур, заключающееся в уменьшении размера кристаллитов, снижению степени графитации и образованию ромбоэдрической фазы. Также отмечено, что изменения структуры носят волнообразный характер, а менее графитированная субструктура подвержена более сильным колебаниям. В процессе сфероидизации отмечено уменьшение доли более графитированной субструктуры и ее переход в менее графитированную. Кроме того, установлено, что процесс сфероидизации сопровождается снижением степени текстурированности кристаллической структуры, выраженной снижением соотношения интегральных интенсивностей рефлексов (002) и (110), соответствующих кристаллографическим плоскостям «с» и «а» соответственно. Увеличение интенсивности ударного воздействия с 55 м/с до 85 м/с позволяет интенсифицировать протекающие процессы, при этом значительно ухудшения степени графитации не отмечено.

Ключевые слова: сферический графит, литий-ионный аккумулятор

Для цитирования:

Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А., Смирнов Н.Н. Исследование влияния механохимической активации в ударно-отражательной мельнице на кристаллическую структуру природного графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 68–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.

For citation:

Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A., Smirnov N.N. Investigation of the effect of mechanochemical activation in a shock-reflective mill on the crystal structure of natural graphite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 68–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION IN A SHOCK-REFLECTIVE MILL ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF NATURAL GRAPHITE

I.V. Bratkov, A.D. Ivanov, A.D. Kolchin, I.A. Savitsky, N.N. Smirnov

Ilya V. Bratkov (ORCID 0000-0002-2112-0824)*, Andrey D. Ivanov (ORCID 0000-0003-1342-2299),
Artem D. Kolchin (ORCID 0000-0002-4897-4651), Igor A. Savitsky (ORCID 0000-0001-6335-4701),
Nikolay N. Smirnov (ORCID 0000-0002-4774-1362)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: bratkov37@bk.ru*, Z1piZup@yandex.ru, artkeylock@mail.ru, Ggoga.savitskiy@mail.ru, nnsmi@mail.ru

In this work, studies the changes in the crystal structure of the natural graphite of the Taiga deposit were carried out in the process of spheroidization. The spheroidization process consisted in giving the flat graphite particles of a quasi-spherical shape due to mechanochemical activation in a centrifugal mill of the shock-reflective principle of action. Spherical graphite obtained by mechanochemical spheroidization is currently the dominant anode material of lithium-ion batteries on the market. Currently, the problem of obtaining electrode materials based on domestic raw materials and using domestic processing technologies is becoming urgent. In the course of the work, it was found that the graphite under study consists of two graphite substructures with a greater and lesser degree of graphitization. During mechanochemical activation of graphite in a centrifugal mill of the shock-reflective principle, a significant change in the crystal structure of both substructures occurs, consisting in a decrease in the size of the crystallites, a decrease in the degree of graphitization and the formation of a rhombohedral phase. It is also noted that the changes in the structure are wave-like, and the less graphitized substructure is subject to stronger fluctuations. In the process of spheroidization, a decrease in the proportion of a more graphitized substructure and its transition to a less graphitized one was noted. In addition, it was found that the spheroidization process is accompanied by a decrease in the degree of texture of the crystal structure, expressed by a decrease in the ratio of the integral intensities of reflexes (002) and (110) corresponding to the crystallographic planes "c" and "a", respectively. An increase in the intensity of the impact from 55 m/s to 85 m/s makes it possible to intensify the ongoing processes, while no significant deterioration in the degree of graphitization was noted.

Key words: spherical graphite, lithium-ion battery

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – востребованные портативные устройства, обладающие высокой удельной мощностью и плотностью энергии. Современная промышленность выпускает ЛИА, в основном, с графитовыми анодами [1-7]. Это объясняется тем фактом, что графит обладает несравнимым сочетанием относительно низкой стоимости, количества разведанных запасов, высокой плотности энергии (высокая производительность при низком потенциале де-/литации), плотности мощности и очень длительного срока службы. Хотя за последние 20 лет были попытки создания анодов большой емкости [2-6] из многих материалов, таких как Si [8], SiO_x, металлический литий [9-10], сульфиды, оксиды, но лишь немногие из них демонстрируют конкурентоспособные общие характеристики для коммерческих применений в ЛИА [11-15].

В основе работы ЛИА лежит принцип, называемый «кресло-качалка», основанный на внедрении и извлечении катионов лития в упорядоченные кристаллические структуры. Такие структуры являются «хозяином», предоставляющим свое межплоскостное пространство «гостю», в качестве которого служит ион лития. Покидая одного хозяина, ион лития осуществляет трансфер через проводящий электролит и внедряется в кристаллическую структуру другого «хозяина». О способности образовывать интеркалирующие соединения лития с графитом (ИСГ) до максимального содержания лития LiC₆ с использованием расплавленного лития или сжатого порошка лития было известно, фактически, с 1975 года [16-18]. Процесс де-/интеркаляции, в общих чертах, заключается в последовательном заполнении межплоскостного пространства графита катионами Li⁺ с образованием ИСГ от 5 до 1 степени внедрения, с 1 ступенью в качестве за-

ключительного этапа для интеркаляции ионов лития, т. е. максимально достижима общая стехиометрия LiC_6 , определяющая теоретическую удельную и объемную емкость 372 мА ч/г и 850 мА ч/см³ соответственно [19]. Для размещения такого высокого содержания лития отдельные слои графена слегка смещаются относительно друг друга, что приводит к изменению симметрии по сравнению с укладкой в исходном графите к укладке А1А1А в полностью литированном состоянии (LiC_6 при этом является промежуточным слоем) [20]. Одновременно расстояние между слоями графена умеренно увеличивается примерно на 10,4%, т.е. с 0,335 нм для графита, не содержащего лития, до 0,370 нм для LiC_6 [21].

Анод литиевой вторичной батареи в общем случае состоит из коллектора тока (например, медной фольги) и тонкого графитового слоя, распределенного по поверхности коллектора и уплотненного каландрированием. Для снижения эффекта ориентации плоских частиц графита при каландрировании, повышения скорости и полноты интеркаляции лития в малые кристаллические слои, независимо от ориентации частицы на токосъёмнике, проводят предварительную механическую обработку частиц графита с целью получения частиц квазисферической формы. В процессе сфероидизации графита происходит уменьшение размеров частиц, увеличение насыпной плотности порошка, также возможно изменение кристаллической структуры графита, что может оказывать существенную роль на процессы образования ИСГ с литием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сырья в работе использован природный чешуйчатый графит Тайгинского месторождения с размером частиц 80 МЕШ. Графит был предварительно очищен от зольных примесей химическим способом, конечная зольность графита составляла 0,03%.

Процесс сфероидизации исследован на самостоятельно изготовленной ударно-центробежной мельнице с частотно-регулируемым приводом. Линейная скорость ударного воздействия составляла 55 и 85 м/с [22]. Операцию механохимической активации многократно повторяли, отбирая пробы после каждой итерации активации.

* Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Исследования изменения кристаллической структуры в процессе сфероидизации проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре POWDIX-600 (CuK_α -излучение, $\lambda = 0,15406$ нм) в Центре коллективного пользования ФГБОУ ВО ИГХТУ*.

Идентификацию фаз осуществляли по дифракционным данным графита (карта №00-025-0284 базы PDF-2).

Рентгеноструктурные характеристики рассчитывали по кристаллографическим плоскостям 004, согласно формулам [23]:

Межплоскостное пространство:

$$d_{00l} = \lambda / 2 \sin \theta_{00l},$$

где λ – длина волны излучения; θ_{00l} – угол отражения рефлекса (00l)

Толщина кристаллитов по кристаллографической плоскости «с»:

$$L_c = 0,9 \cdot \lambda / (\beta_{00l} \cdot \cos \theta_{00l}),$$

где β_{00l} – интегральное уширение рефлекса 00l;

Степень графитации 2H-фазы графита (γ):

$$\gamma = \frac{3,440 - d_{002}}{3,440 - 3,354},$$

где 3,440 и 3,354 межплоскостное расстояние в углероде турбостратного и бездефектного строения соответственно;

Содержание 2H и 3R фаз в образцах графита определяли методом внутреннего стандарта по соотношению интенсивностей рефлекса плоскости 101 для 2H и 3R структуры [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при механохимическом воздействии порошковых материалов происходят структурные и фазовые изменения частиц [25].

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного и сфероидизированного графита, рентгенограммы остальных образцов обладают схожим видом, отличаясь соотношением интенсивностей рефлексов. В процессе ударного воздействия наблюдается значительное снижение текстурированности поверхности, выраженное в снижении интегральной интенсивности рефлекса (002) и (004) плоскости «с», также разрешаются рефлексы от других кристаллографических плоскостей, появляется рефлекс плоскости (101) ромбоэдрической фазы.

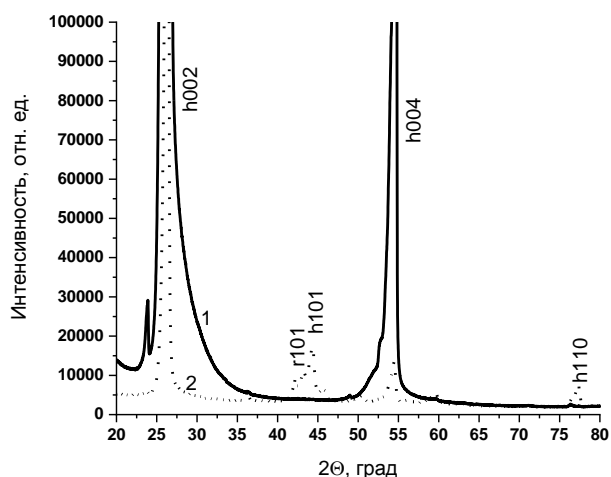


Рис. 1. Рентгенограммы графитов: 1- Исходный графит; 2- Сфероидизированный при 85 м/с (9 итераций активации)
Fig. 1. XRD of graphites: 1- Initial graphite; 2- Spheroidized at 85 m/s (9 activation iterations)

Стоит отметить, что рефлексы на рентгенограммах проявляют ассиметричный вид, что свидетельствует о наличии в образце нескольких кристаллических фаз. Согласно работе [23], графит представляет собой смесь кристаллитов с различной степенью графитации. Для более точного определения параметров кристаллической структуры авторы предлагают проводить разложение рефлекса на составляющие, а также использовать для

расчетов рефлексы дальнего порядка. С целью определения параметров кристаллической структуры данных фаз и их содержания в образцах, с помощью программы Origin 2018 проведено разложение рефлексов плоскости (004) на составляющие, описываемые Гауссовым распределением. На рис. 2 представлен пример обработки экспериментальных данных.

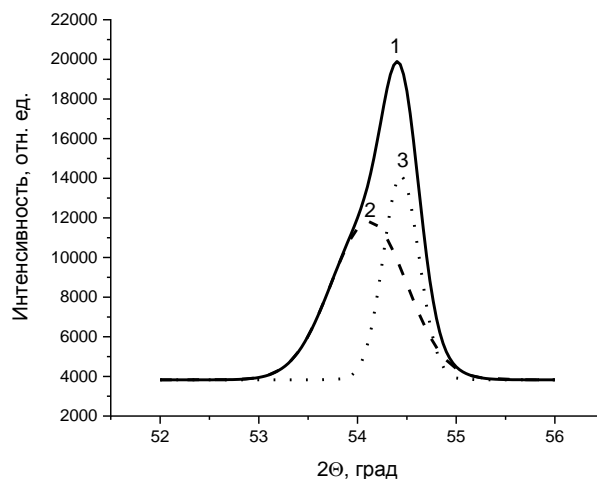


Рис. 2. Разложение рефлекса (004) исходного графита. 1 – экспериментальная кривая, 2 – менее упорядоченная фаза, 3 – более упорядоченная фаза

Fig. 2. Decomposition of the reflex (004) of the initial graphite. 1- experimental curve, 2 - less ordered phase, 3 - more ordered phase

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры образцов сферического графита, полученного при 55 м/с
Table 1. Parameters of the crystal structure of spherical graphite samples obtained at 55 m/s

№ итерации	Субструктура	Содержание суб-структуры, %	d001, нм	Lc, нм	γ, %	2H, %	3R, %	I ₀₀₂ /I ₁₁₀
Исходный	1	41	0,3361	70,57	91,8	100	-	1231
	2	59	0,3374	19,87	76,5			
1	1	30	0,3364	64,91	88,5	36	64	241
	2	70	0,3392	18,99	76,4			
2	1	21	0,3358	57,92	90,8	31	69	211
	2	79	0,3372	18,78	78,5			
3	1	20	0,3362	51,03	90,5	56	44	169
	2	80	0,3379	17,07	70,5			
4	1	15	0,3366	30,18	86,5	59	41	150
	2	85	0,3395	15,58	70,3			
5	1	40	0,3367	31,65	84,5	59	41	130
	2	60	0,3396	14,94	51,7			
6	1	17	0,337	26,04	81,2	59	41	118
	2	83	0,3405	15,7	40,8			
7	1	41	0,3369	33,11	82,5	59	41	113
	2	59	0,3395	16,15	52,3			
8	1	39	0,3367	32,18	82,5	60	40	110
	2	61	0,3393	15,6	54,4			
9	1	17	0,3368	27,27	83,2	60	40	109
	2	83	0,3401	15,02	44,9			

Параметры кристаллической структуры образцов сферического графита, полученного при 85 м/с
 Table 2. Parameters of the crystal structure of spherical graphite samples obtained at 85 m/s

№ итерации	Субструктура	Содержание суб-структуры, %	d00l, нм	Lc, нм	γ , %	2H, %	3R, %	I_{002}/I_{110}
Исходный	1	41	0,3361	70,57	91,8	100	-	1231
	2	59	0,3374	19,87	76,5			
1	1	17	0,3367	29,49	84,5	34	66	234
	2	83	0,3399	15,74	47,6			
2	1	40	0,3367	30,15	84,5	30	70	209
	2	60	0,3398	13,79	48,3			
3	1	47	0,3366	45,64	85,8	49	51	157
	2	53	0,3382	14,34	67,2			
4	1	41	0,3364	33,18	88,5	51	49	142
	2	59	0,339	15,8	58,4			
5	1	41	0,3368	30,83	83,2	52	48	126
	2	59	0,3397	14,25	49,6			
6	1	45	0,336	30,58	83,1	53	47	109
	2	55	0,3374	19,59	77,2			
7	1	40	0,337	30,13	81,9	55	45	81
	2	60	0,3398	14,55	49			
8	1	27	0,3371	26,03	79,9	55	45	75
	2	73	0,341	11,11	34,7			
9	1	21	0,3368	26,07	83,9	55	45	72
	2	79	0,3401	16,71	44,9			

На основании полученных данных проведен рентгеноструктурный анализ образцов сферического графита, полученного при различной интенсивности ударного воздействия (табл. 1 и 2).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, исследуемый образец графита содержит две фазы графита с межплоскостным расстоянием, равным 0,336-0,337 нм, различающихся между собой степенью графитации. При механохимической активации происходит значительное изменение структуры графита, причем изменения носят нелинейный характер. В начале процесса сфероидизации наблюдаются колебания в значении межплоскостного расстояния, толщины кристаллитов и соотношения фаз с разной степенью упорядоченности. Кроме того, на начальном этапе процесса сфероидизации наблюдается резкое увеличение доли 3R фазы графита. По мере увеличения продолжительности ударного воздействия наблюдается линейное уменьшение доли 3R фазы, уменьшение толщины кристаллитов, а также снижение доли более упорядоченной субструктуры. Наблюдаемые эффекты позволяют предположить следующую модель процесса: на начальном этапе происходит разрушение кристаллитов и подвижка полиареновых слоев со сменой их упаковки с АВ АВ на АВ-СА ВС, при накоплении достаточной энергии интенсивность разрушения кристаллитов снижается,

а подводимая энергия тратится в основном на образование частиц квазисферической формы. Образование частиц квазисферической формы и образование 3D-структуры подтверждается уменьшением соотношения интегральных интенсивностей рефлексов плоскостей (002) и (110) (I_{002}/I_{110}).

Полученные зависимости изменения кристаллической структуры от продолжительности обработки имеют схожий вид для скорости ударного воздействия 55 и 85 м/с. Однако, с увеличением скорости ударного воздействия интенсивность протекающих процессов растет. Необходимо отметить, что при большей интенсивности ударного воздействия удалось снизить соотношение I_{002}/I_{110} , при этом степень графитации схожа с образцом, полученным при 55 м/с.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что при сфероидизации графита с помощью ударно-центриробежной мельницы протекают нелинейные процессы изменения кристаллической структуры. Наблюдается уменьшение доли более графитированной субструктуры и снижение степени графитации материала. Одновременно с этим происходит образование ромбоэдрической фазы, связанное со сдвигом полиареновых слоев и частичной сменой

типа их упаковки. С увеличением линейной скорости удара, т.е. ростом интенсивности воздействия на частицы графита, происходит интенсификация процессов измельчения и перестройки структуры, достигается большее снижение текстурированности кристаллической структуры.

Таким образом, уменьшение толщины кристаллитов и снижение текстурированности структуры должны способствовать интенсификации процесса де-/интеркалирования лития, что позволит применять более высокие плотности тока заряда и разряда литий-ионных аккумуляторов. Для образования частиц сферического графита требуется многократная активация материала, не менее 6-8 раз, что связано с недостаточным временем пребывания графита в устройстве. Дальнейшее

увеличение времени пребывания графита в мельнице также нецелесообразно, т.к. приводит к росту энергозатрат и снижению графитации.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00053, <https://rscf.ru/project/22-73-00053/>».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-73-00053, https://rscf.ru/project/22-73-00053.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M.R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 170–192. DOI: 10.1002/adma.201000717.
2. Larcher D., Beattie S., Morcrette M., Edstrom K., Jumas J.-C., Tarascon J.-M. Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 3759–3772. DOI: 10.1039/B705421C.
3. Obrovac M.N., Chevrier V.L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014. 114. 23. P. 11444–11502. DOI: 10.1021/cr500207g.
4. Bresser D., Passerini S., Scrosati B. Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes. *En. Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 3348–3367. DOI: 10.1039/C6EE02346K.
5. Guo Y.-G., Hu J.-S., Wan L.-J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 2878–2887. DOI: 10.1002/adma.200800627.
6. Nitta N., Yushin G. High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles. *Part. Part. Syst. Character.* 2014. V. 31. P. 317–336. DOI: 10.1002/ppsc.201300231.
7. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 5364–5457. DOI: 10.1021/cr3001884.
8. Chan C., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X., Huggins R., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotech.* 2008. V. 3. P. 31–35. DOI: 10.1038/nnano.2007.411.
9. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. Art. 16013. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.13.
10. Goodenough J.B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *En. Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 14–18. DOI: 10.1039/C3EE42613K.
11. Lin D., Liu Y., Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.* 2017. V. 12. P. 194–206. DOI: 10.1038/nnano.2017.16.

REFERENCES

1. Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M.R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 170–192. DOI: 10.1002/adma.201000717.
2. Larcher D., Beattie S., Morcrette M., Edstrom K., Jumas J.-C., Tarascon J.-M. Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 3759–3772. DOI: 10.1039/B705421C.
3. Obrovac M.N., Chevrier V.L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014. 114. 23. P. 11444–11502. DOI: 10.1021/cr500207g.
4. Bresser D., Passerini S., Scrosati B. Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes. *En. Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 3348–3367. DOI: 10.1039/C6EE02346K.
5. Guo Y.-G., Hu J.-S., Wan L.-J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 2878–2887. DOI: 10.1002/adma.200800627.
6. Nitta N., Yushin G. High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles. *Part. Part. Syst. Character.* 2014. V. 31. P. 317–336. DOI: 10.1002/ppsc.201300231.
7. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 5364–5457. DOI: 10.1021/cr3001884.
8. Chan C., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X., Huggins R., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotech.* 2008. V. 3. P. 31–35. DOI: 10.1038/nnano.2007.411.
9. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. Art. 16013. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.13.
10. Goodenough J.B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *En. Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 14–18. DOI: 10.1039/C3EE42613K.
11. Lin D., Liu Y., Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.* 2017. V. 12. P. 194–206. DOI: 10.1038/nnano.2017.16.

12. **Cheng X., Zhang R., Zhao C., Zhang Q.** Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 10403-10473. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.
13. **Albertus P., Babinec S., Litzelman S., Newman A.** Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat. Energy.* 2017. V. 3. P. 16–21. DOI: 10.1038/s41560-017-0047-2.
14. **Zhang Y., Zuo T., Popovic J., Lim K., Yin Y., Maier J., Guo Y.** Towards better Li metal anodes: challenges and strategies. *Mater. Today.* 2019. V. 33. P. 56-74. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.09.018.
15. Goodenough J.B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
16. **Guerard D., Herold A.** Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon.* 1975. V. 13. P. 337–345. DOI: 10.1016/0008-6223(75)90040-8.
17. **Zanini M., Basu S., Fischer J.E.** Alternate synthesis and reflectivity spectrum of stage 1 lithium—graphite intercalation compound. *Carbon.* 1978. V. 16. P. 211–212. DOI: 10.1016/0008-6223(78)90026-X.
18. **Basu S., Zeller C., Flanders P.J., Fuerst C.D., Johnson W.D., Fischer J.E.** Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds. *Mater. Sci. Eng.* 1979. V. 38. P. 275–283. DOI: 10.1016/0025-5416(79)90132-0.
19. **Bresser D., Paillard E., Passerini S.** Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage. Elsevier. 2014. P. 125–211. DOI: 10.1016/b978-1-78242-013-2.00006-6.
20. **McKinnon W.R., Haering R.R.** Modern Aspects of Electrochemistry. Boston, MA: Springer US. 1983. P. 235–304. DOI: 10.1007/978-1-4615-7461-3.
21. **Song X.Y., Kinoshita K., Tran T.D.** Microstructural Characterization of Lithiated Graphite. *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. N 6. L120. DOI: 10.1149/1.1836896.
22. **Юдина Т.Ф., Блиничев В.Н., Братков И.В., Гущина Т.В., Мельников А.Г.** Исследование процесса сфероидизации природных графитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 48-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5883.
23. **Барнаков Ч.Н., Хохлова Г.П., Малышева В.Ю., Попова А.Н., Исмагилов З.Р.** Рентгенофазовый анализ кристаллической структуры графитов разной природы. *Химия тверд. топлива.* 2015. № 1. С. 28–32. DOI: 10.7868/S0023117715010041.
24. **Mohindar S. Seehra, Usha K. Geddam, Diane Schwegler-Berry, Aleksandr B. Stefaniak.** Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials. *Carbon.* 2015. V. 95. P. 818-823. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.109.
25. **Кульницкий Б.А., Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.** Фазовые превращения элементов IV группы: углерод, кремний, германий при воздействии циклических напряжений до 6 ГПа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 10-15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.8y.
12. **Cheng X., Zhang R., Zhao C., Zhang Q.** Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 10403-10473. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.
13. **Albertus P., Babinec S., Litzelman S., Newman A.** Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat. Energy.* 2017. V. 3. P. 16–21. DOI: 10.1038/s41560-017-0047-2.
14. **Zhang Y., Zuo T., Popovic J., Lim K., Yin Y., Maier J., Guo Y.** Towards better Li metal anodes: challenges and strategies. *Mater. Today.* 2019. V. 33. P. 56-74. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.09.018.
15. Goodenough J.B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
16. **Guerard D., Herold A.** Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon.* 1975. V. 13. P. 337–345. DOI: 10.1016/0008-6223(75)90040-8.
17. **Zanini M., Basu S., Fischer J.E.** Alternate synthesis and reflectivity spectrum of stage 1 lithium—graphite intercalation compound. *Carbon.* 1978. V. 16. P. 211–212. DOI: 10.1016/0008-6223(78)90026-X.
18. **Basu S., Zeller C., Flanders P.J., Fuerst C.D., Johnson W.D., Fischer J.E.** Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds. *Mater. Sci. Eng.* 1979. V. 38. P. 275–283. DOI: 10.1016/0025-5416(79)90132-0.
19. **Bresser D., Paillard E., Passerini S.** Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage. Elsevier. 2014. P. 125–211. DOI: 10.1016/b978-1-78242-013-2.00006-6.
20. **McKinnon W.R., Haering R.R.** Modern Aspects of Electrochemistry. Boston, MA: Springer US. 1983. P. 235–304. DOI: 10.1007/978-1-4615-7461-3.
21. **Song X.Y., Kinoshita K., Tran T.D.** Microstructural Characterization of Lithiated Graphite. *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. N 6. L120. DOI: 10.1149/1.1836896.
22. **Yudina T.F., Blinichev V.N., Bratkov I.V., Gushchina T.V., Melnikov A.G.** Investigation of the spheroidization process of natural graphites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 9-10. P. 48-52 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5883.
23. **Barnakov Tsch.N., Khokhlova G.P., Malysheva V.Y., Popova A.N., Ismagilov Z.R.** X-ray phase analysis of the crystal structure of graphites of different nature. *Khim. Tverd. Topl.* 2015. N 1. P. 28–32 (in Russian). DOI: 10.7868/S0023117715010041.
24. **Mohindar S. Seehra, Usha K. Geddam, Diane Schwegler-Berry, Aleksandr B. Stefaniak.** Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials. *Carbon.* 2015. V. 95. P. 818-823. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.109.
25. **Kulnitskiy B.A., Gordееva T.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Blank V.D.** Phase transformations of group IV elements: carbon, silicon, germanium after treatment under cyclic stresses up to 6 GPa. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 12. P. 10-15 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.8y.

Поступила в редакцию 27.12.2022
Принята к опубликованию 17.01.2023

Received 27.12.2022
Accepted 17.01.2023