

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «СФЕРИЧЕСКИЙ ГРАФИТ – Fe₂O₃»

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

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)

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

В данной работе проведено исследование процесса получения композиционного материала “сферический графит – оксид железа”, с целью его дальнейшего использования в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов. Получение композита проводили путем осаждения наночастиц оксида железа на поверхность сферического графита. В работе изучено влияние параметров процесса осаждения на физико-химические свойства композита. Было установлено, что существенное влияние на конечные свойства композита оказывают: природа осадителя, плотность загрузки графитом рабочего раствора осаждения, время состаривания системы, соотношение двух- и трехвалентного железа в растворе. В качестве осадителей были исследованы растворы аммиака и мочевины. В случае использования мочевины отмечено образование частиц оксида железа с меньшими размерами областей когерентного рассеивания, т.е. с меньшими размерами кристаллитов. Аморфные осадки Fe₂O₃ более предпочтительны с точки зрения использования их в качестве анодного материала. При увеличении плотности загрузки раствора осаждения графитом наблюдалось увеличение выхода наночастиц оксида железа, однако при плотностях загрузки выше 15 г/л происходило образование крупных агрегатов оксида железа. С увеличением продолжительности состаривания системы осаждения отмечено улучшение распределения наночастиц оксида железа по поверхности сферического графита и уменьшение агрегатов наночастиц. Аналогичное влияние оказывает и увеличение мольной доли Fe²⁺ в растворе осаждения. На основании полученных экспериментальных данных были определены оптимальные режимы процесса осаждения оксида железа. При данных условиях получен образец сферического графита, покрытый наночастицами Fe₂O₃ со средними размерами частиц 30-50 нм, содержание оксида в образце составило 3,7%. Электрохимические исследования макета литий-ионного аккумулятора показали, что сферический графит, модифицированный оксидом железа, показывает увеличенную до 370 мА·ч/г обратимую емкость и большую стабильность работы.

Ключевые слова: сферический графит, оксид железа, литий-ионный аккумулятор

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING A COMPOSITE MATERIAL "SPHERICAL GRAPHITE – Fe₂O₃"

I.V. Bratkov, A.D. Ivanov, A.D. Kolchin, I.A. Savitskiy

Ilya V. Bratkov (ORCID 0000-0002-2112-0824)*, Andrey D. Ivanov (ORCID 0000-0003-1342-2299), Artyom D. Kolchin (ORCID 0000-0002-4897-4651), Igor A. Savitskiy (ORCID 0000-0001-6335-4701)

Ivanovo State University of Chemical Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000 Russia

E-mail: bratkov37@bk.ru *, Z1piZup@yandex.ru, artkeylock@mail.ru, Ggoga.savitskiy@mail.ru

In this article, a study was conducted on the process of obtaining a composite material “spherical graphite – iron oxide”, with the aim of its further use as an anode material for lithium-

ion batteries. The composite was obtained by depositing iron oxide nanoparticles on the surface of spherical graphite. The influence of the deposition process parameters on the physico-chemical properties of the composite has been studied. It was found that the following factors have a significant effect on the final properties of the composite: the nature of the precipitator, the density of graphite loading of the precipitation working solution, the aging time of the system, the ratio of di- and trivalent iron in solution. Solutions of ammonia and urea were studied as precipitators. In the case of using urea, the formation of iron oxide particles with smaller coherent scattering regions, that is, with smaller crystallite sizes, was noted. Amorphous Fe_2O_3 precipitates are more preferable in terms of using them as an anode material. With an increase in the loading density of the graphite deposition solution, an increase in the yield of iron oxide nanoparticles was observed, however, at loading densities above 15 g/l, large iron oxide aggregates were formed. With an increase in the aging time of the deposition system, an improvement in the distribution of iron oxide nanoparticles over the surface of spherical graphite and a decrease in nanoparticle aggregates were noted. An increase in the molar fraction of Fe^{2+} in the precipitation solution has a similar effect. Based on the experimental data obtained, the optimal modes of the iron oxide deposition process were determined. Under these conditions, a sample of spherical graphite coated with Fe_2O_3 nanoparticles with average particle sizes of 30-50 nm was obtained. The oxide content in the sample was 3.7%. Electrochemical studies of the lithium-ion battery layout have shown that spherical graphite modified with iron oxide shows a reversible capacity increased to 370 mA·h/g and greater stability of work.

Key words: spherical graphite, iron oxide, lithium-ion battery

Для цитирования:

Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А. Исследование процесса получения композиционного материала «сферический графит – Fe_2O_3 ». *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 127–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.

For citation:

Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitskiy I.A. Study of the process of obtaining a composite material "spherical graphite – Fe_2O_3 ". *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 127–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа ориентирована на литиевые аккумуляторы, которые являются наиболее востребованными и имеют множество различных модификаций в настоящее время. Во время разряда литиевых аккумуляторов ионы лития встраиваются в структуру материала катода, что позволяет повторно использовать сохраненную энергию в ячейке. Однако на первых "формировочных" циклах происходит необратимая потеря емкости из-за образования слоя твердого электролита на границе зерна активного вещества и электролита. Этот слой выполняет защитную функцию, предотвращая электрохимическое разложение растворителя электролита. В некоторых случаях данный слой может быть нестабильным и приводить к деградации материала [1-3].

Каждая электрохимическая ячейка представляет собой тщательно подобранную комбинацию из анодного материала, катодного материала, электролита и сепаратора. Конкретный материал

не может одновременно обеспечивать сразу все важные для ХИТ характеристики вследствие того, что каждый элемент ячейки взаимодействует с остальными и значительно влияет на их работу. Поэтому в современном мире ведутся работы по коммерциализации анодных материалов, таких как металлический литий и его сплавы (Li/Al, Li/B, Li/Si), углеродные материалы (графит, кокс) и титанат лития [4].

На сегодняшний день наиболее распространенным анодным материалом в ЛИА является графит. Доминирование графита связано с его относительно низкой стоимостью, доступностью сырья и уникальным сочетанием свойств: высокой электропроводностью, химической стойкостью, малому объемному расширению и т.д. Главной проблемой использования графита в современных перспективных ЛИА является его недостаточная электрохимическая емкость [5-7]. В настоящий момент актуальны работы по повышению удельной емкости графита за счет создания композита по типу "ядро-оболочка".

Существуют различные способы улучшения характеристик углеродного анода, такие как модификация поверхности графита с помощью алюмината лития (LiAlO_2) [8], оксида олова (SnO_2) [9] и других соединений; усовершенствование связующего для приготовления углеродного анода [10]; образование пассивирующего слоя из Li_2CO_3 на поверхности углеродного анода путем воздействия на графит паров металлического лития [7] и др.

Но чаще всего с помощью разнообразных углеродных материалов улучшают электрохимические свойства другого анодного материала – титаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ или LTO). Несмотря на то, что титанат лития уступает графиту в удельной теоретической емкости (для графита она равна $372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ [7], для титаната лития – $175 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ [11]), он имеет потенциал в 1,55 В против металлического лития, при таком потенциале не происходит рост слоя твердого электролита и его разрушение. Поэтому в сравнении с углеродным, анод из титаната лития является более безопасным [12]. Также, изменение объема при заряде/разряде титаната лития – меньше одного процента [13], что позволяет циклировать его десятки тысяч раз без значительной потери емкости. Но он имеет низкую электронную проводимость (в зависимости от метода синтеза она находится в диапазоне от 10^{-13} до 10^{-7} См/см [14, 15]).

Сегодня изучаются и другие материалы, которые в перспективе могут применяться в качестве анодных, например, оксиды железа – Fe_2O_3 и Fe_3O_4 [16]. Основными свойствами, которые позволяют выделить оксиды железа в качестве альтернативы для существующих сегодня анодных материалов, являются их высокие теоретические емкости (для Fe_2O_3 – 1005, для Fe_3O_4 – $928 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), широкая распространенность в природе, относительная простота синтеза, а также их нетоксичность [17].

Однако они обладают рядом недостатков, такими как значительное изменение объема материала при циклировании, что приводит к необратимой потере емкости, а также низкая скорость в ходе заряда/разряда. Резкое изменение объема может приводить и к физическому разрушению и растрескиванию электродов, и вследствие этого, к потере контакта с токосъемником [18].

Целью настоящей работы было получение композиционного материала, сочетающего положительные стороны графита (высокая электропроводность, стабильность) и оксида железа (высокая емкость) и обладающего повышенной емкостью по сравнению с исходным сферическим графитом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сферического графита использовали природный чешуйчатый графит марки «ГТ» Тайгинского месторождения, который предварительно химически очищали от зольных примесей. Зольность очищенного графита не превышала 0,025%. Порошок очищенного графита подвергали механохимической обработке с помощью центробежной ударно-отражательной мельницы по методике, описанной в предыдущих работах [19–20].

Для окисления поверхности сферического графита использовалась 35% перекись водорода, квалификация реактивов – «х.ч.». Для нанесения модифицирующего покрытия использовали: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч», $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ «ч.д.а.», NH_4OH 25% раствор «ч.д.а.».

Получение наночастиц оксида железа (III) на поверхности сферического графита проводили следующим образом. В начале проводили мягкое окисление поверхности графита в 35% H_2O_2 при 60°C в течение 1 ч. Затем осадок промывали и сушили при комнатной температуре в течение 1 сут. Далее 10 г окисленного сферического графита перемещали в плоскодонную колбу на 2 л, наливали 1500 мл дистиллированной воды, нагревали до 70°C . В отдельном стакане на 50 мл растворяли 1,4 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 2,7 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После нагрева рабочего раствора до 70°C в него по каплям добавлялся указанный раствор. После этого в рабочий раствор вводили навеску мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) массой 9,0 г. При перемешивании на магнитной мешалке выдерживали указанную систему при 70°C в течение заданного времени (от 2 до 6 ч). После завершения процесса соосаждения отделяли графит от раствора на нутч-филт্রে на целлюлозном филт্রে и многократно промывали дистиллированной водой, затем проводили промывку абсолютным изопропиловым спиртом. Осадок сушили при комнатной температуре в течение 12 ч, затем при 60°C в течение 3 ч. Полученный материал подвергали термической обработке в муфельной печи ЭКПС-5. Для этого навеску графита размещали в тигле и устанавливали в печь. Скорость нагрева образца составляла 3°C/мин . Температура обработки 400°C . Продолжительность обработки 180 мин.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра «ДРОН-3М», CuK_α -излучение, диапазон съемки от 5 до 80° . Обработку экспериментальных дифрактограмм и идентификацию дифракци-

онных максимумов проводили с помощью программы Match! и кристаллографической базы данных NOVA-2 PDF.

Электронная микроскопия. Морфологию поверхности и элементный состав образцов исследовали с помощью электронного микроскопа TESCAN Vega3 с модулем энергодисперсионной спектроскопии.

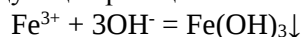
Удельная поверхность образцов. Удельную поверхность образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ, прибор «СОРБИ-MS».

Определение количества осадка наночастиц на сферическом графите. Количество осажденных наночастиц оксида железа на поверхности сферического графита определяли по массе зольного остатка при сжигании материала. Для этого навеску графита массой 1 г взвешивали на аналитических весах с точностью 0,1 мг и переносили в лодочку для сжигания типа ЛЗ №2. Сжигание проводили в муфельной печи ЭКПС-5 при 950 °С до постоянной массы образца.

Электрохимические испытания. Исследования проводились в полуэлементах CR2032 с литиевой фольгой в качестве катода и электролитом 1M LiPF₆ в смеси растворителей EC:EMC (в пропорции 1:1). Испытания осуществлялись в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,1 С (37,2 мА/г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод соосаждения наночастиц оксидов металлов основывается на осаждении гидроксидов соответствующих металлов из слабо концентрированных растворов. Осадитель необходим для обеспечения раствора OH^- ионами. Осаждение происходит по следующей реакции:



Процесс будет протекать во всем объеме раствора при отсутствии примесей. Для получения осадка на частицах графита необходимы высокая концентрация покрываемых частиц в растворе, быстрая диффузия осаждаемых ионов к центрам нуклеации и удаление перенасыщенных участков в растворе. Для этого была использована следующая стратегия синтеза: загрузка рабочего раствора частицами графита с концентрацией не менее 5 г/л и интенсивное перемешивание. В качестве осадителя были использованы водный раствор аммиака и мочевины, причем мочевина предпочтительнее из-за своей экологической природы и буферных свойств.

Работа была основана на получении наночастиц оксида железа осаждением из раствора, содержащего Fe(II) и Fe(III) в мольном соотношении 1:2. Двухвалентное железо Fe(II) оказывает большое влияние на структуру получаемых осадков.

В первых исследованиях изучались зависимости свойств получаемого материала от природы осадителя. Ниже представлены дифрактограммы образцов (рис. 1).

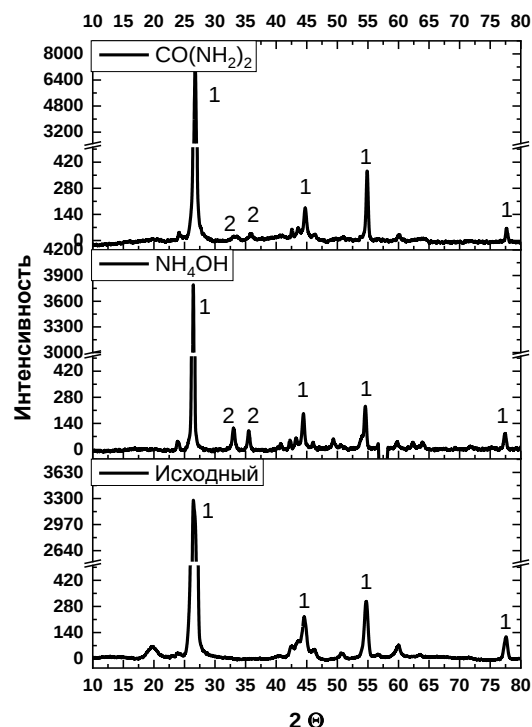


Рис. 1. Рентгенограммы образцов сферического графита после осаждения Fe_2O_3 . 1 – фаза 2H графита, 2 – фаза α -гематита
Fig. 1. XRD of spherical graphite samples after deposition of Fe_2O_3 . 1 - phase 2H graphite, 2 – phase α -hematite

Фаза Fe_2O_3 образуется при использовании обоих осадителей. Однако при осаждении аммиаком наблюдаются более выраженные дифракционные максимумы с большей интенсивностью и меньшим уширением, что указывает на больший размер первичных частиц оксида железа. В отличие от этого, осадок, полученный при использовании мочевины, обладает аморфизированной структурой, что обычно характерно для наночастиц. Поэтому мочевина выбрана в качестве осадителя для дальнейших исследований, так как главная цель заключается в получении наночастиц с минимальными размерами. Это связано с тем, что уменьшение размеров частиц металлических оксидов приводит к повышению их электрохимической активности.

Далее исследовано влияние продолжительности процесса осаждения на различные свойства получаемого материала. Были получены образцы с временем осаждения 2, 4 и 6 ч.

Увеличение времени соосаждения приводит к увеличению содержания и количества осажденного оксида железа. Однако, процесс замедляется со временем из-за его кинетики. Для полного осаждения железа необходимо не менее 12 ч, но из-

за ограничений было установлено время в 6 ч. Повышение содержания железа с 3,7% до 4,0% может привести к снижению производительности в 2 раза.

Далее рассматривается влияние плотности загрузки раствора соосаждения графитом. Для этого получены дополнительные образцы с плотностью загрузки 15 и 20 г/л. Свойства образцов приведены ниже (табл. 2).

Таблица 1

Свойства получаемого материала в зависимости от времени состаривания системы
Table 1. Properties of the obtained material depending on the aging time of the system

Продолжительность состаривания, ч	C, %	Fe, %	O, %	Зола, %	Выход наночастиц, %	Наличие агломератов
Исходный	100	-	-	≤0,05	-	-
2	92,44	1,31	6,14	3,5	87,5	да
4	92,91	1,85	5,14	3,6	90,0	да
6	90,78	1,98	7,23	3,7	92,5	незначит.

Таблица 2

Свойства получаемого материала в зависимости от плотности загрузки раствора соосаждения
Table 2. Properties of the obtained material depending on the density of the co-deposition solution loading

Плотность загрузки, г/л	C, %	Fe, %	O, %	Зола, %	Выход наночастиц, %	Наличие агломератов
10	92,91	1,85	5,14	3,6	90,0	да
15	94,09	0,98	4,94	2,7	100,0	незначит.
20	94,48	0,86	4,66	2,0	100,0	незначит.

Таблица 3

Свойства получаемого материала в зависимости от мольного соотношения $Fe^{2+}:Fe^{3+}$
Table 3. Properties of the obtained material depending on the molar ratio of $Fe^{2+}:Fe^{3+}$

$Fe^{2+}:Fe^{3+}$	C, %	Fe, %	O, %	Зола, %	Наличие агломератов
0,85	92,91	1,85	5,14	3,6	да
0,25	91,33	2,16	7,51	3,7	большие
0,5	92,97	1,97	5,18	3,7	да

При добавлении графита в рабочий раствор без изменения концентрации других компонентов происходит снижение содержания оксида железа в получаемых образцах. Увеличение плотности загрузки графитом оказывает положительное воздействие на выход наночастиц, но при чрезмерной загрузке возможно перенасыщение зон нуклеации, что может привести к росту размеров наночастиц, так как концентрация ионов Fe^{3+} должна увеличиваться пропорционально плотности загрузки. Оптимальная плотность загрузки составляет 10-15 г/л.

Также важным фактором является присутствие в растворе ионов Fe^{2+} , а также их соотношение с Fe^{3+} . Для исследования данного влияния получены образцы с разным мольным соотноше-

нием $Fe^{2+}:Fe^{3+}$, составляющим 1:4 и 1:2, результаты представлены ниже (табл. 3).

Из полученных данных выявлено, что увеличение доли Fe^{2+} в соотношении $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ приводит к уменьшению размеров и количества агломератов наночастиц. Это связано с тем, что наличие Fe^{2+} замедляет процесс роста наночастиц, увеличивая количество зон для их формирования, что повышает равномерность осаждения. Торможение процесса осаждения наблюдается и по снижению содержания железа в образце с 2,16% до 1,85% при увеличении соотношения $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ с 0,25 до 0,85. Оптимальное соотношение $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ для процесса получения наночастиц равно 1:2.

Важной характеристикой анодного материала литий-ионного аккумулятора является величина удельной поверхности. В ходе работы исследовано влияние различных факторов синтеза на изменение величины поверхности получаемого материала (табл. 4).

После покрытия поверхности сферического графита оксидом железа образуются наночастицы, что приводит к увеличению удельной поверхности графита. Из этого можно сделать вывод, что увели-

чение удельной поверхности связано только с присутствием оксида железа, поскольку сама поверхность графита остается неизменной. Чем выше удельная поверхность частиц оксида железа, тем более они диспергированы. Если плотность графитового раствора выше или содержание двухвалентного железа в растворе ниже, то осаждаемые ча-

стицы становятся крупнее, причем мольное соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ оказывает наибольшее влияние на этот процесс.

Для изучения морфологии осаждаемых наночастиц были проведены исследования на электронном микроскопе Supra 25. Микрофотография представлена ниже (рис. 2).

Таблица 4

Значения удельной поверхности образцов сферического графита
Table 4. Values of the specific surface area of spherical graphite samples

Время синтеза, мин	Соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$	Плотность загрузки, г/л	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{уд}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, $\text{м}^2/\text{г}$
			0	9,1	-
240	0,85:1	10	3,7	14,7	160,5
240	0,85:1	20	2,0	11,9	149,1
240	0,25:1	10	3,7	12,8	109,1

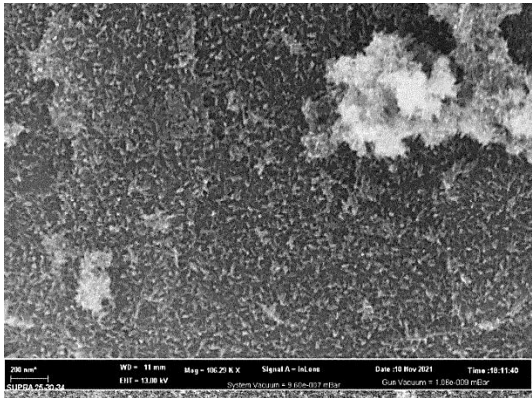


Рис. 2. Микрофотография образца сферического графита, покрытого Fe_2O_3 . Содержание Fe_2O_3 6,7%. Увеличение 106290 крат
Fig. 2. Micrograph of a sample of spherical graphite coated with Fe_2O_3 . The Fe_2O_3 content is 6.7%. The magnification is 106290

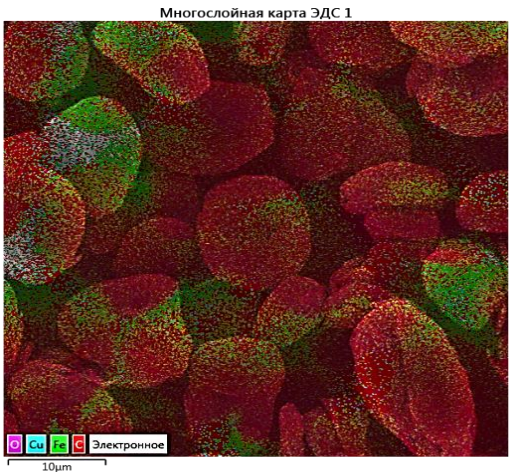


Рис. 3. Элементное картирование поверхности композита «сферический графит – Fe_2O_3 (6,7%)»
Fig.3. Elemental mapping of the surface of the composite "spherical graphite – Fe_2O_3 (6.7%)"

Анализ микрофотографий показывает, что все сферические частицы графита имеют оболочку из частиц оксида железа, а отдельных частиц оксида железа не обнаружено. На поверхности графита наблюдаются агломераты наночастиц железа, которые скапливаются на дефектных участках поверхности из-за повышенной поверхностной энергии. При более высоком увеличении, до $\times 106000$, видны отдельные наночастицы оксида железа, которые имеют форму трубок и размеры 100×10 нм.

Анализ картограмм показывает равномерное распределение частиц железа во всем объеме. Это указывает на то, что все частицы графита покрыты оболочкой из оксида железа.

Для подтверждения эффективности модификации образцов сферического графита и определения их свойств в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов были проведены электрохимические испытания. Результаты представлены ниже (рис. 4).

Электрохимические исследования показали, что необработанный сферический графит показывает неудовлетворительную ресурсоемкость. Модификация поверхности графита путем нанесения защитных пленок из наночастиц оксида железа или углерода позволяет увеличить емкость и стабильность работы материала. Материал с содержанием оксида железа, равным 3,7%, демонстрирует удельную емкость на уровне $370 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, сохраняющуюся в течение 50 циклов заряда/разряда. Кулоновская эффективность модифицированного материала незначительно снижается.

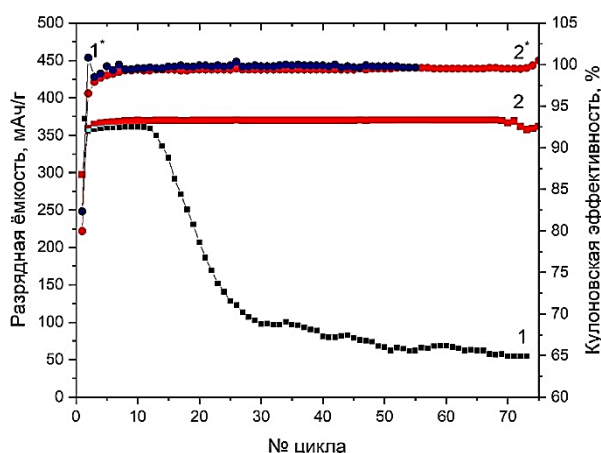


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной емкости и кулоновской эффективности при 0,1 С. 1 – Разрядная емкость немодифицированного графита; 2 – Разрядная емкость графита, модифицированного Fe_2O_3 ; 1* – Кулоновская эффективность немодифицированного графита; 2* – Кулоновская эффективность графита, модифицированного Fe_2O_3

Fig. 4. Dependence of the specific discharge capacity and Coulomb efficiency at 0.1C. 1 – discharge capacity of unmodified graphite; 2 – Discharge capacity of graphite modified with Fe_2O_3 ; 1* – Coulomb efficiency of unmodified graphite; 2* – Coulomb efficiency of graphite modified with Fe_2O_3

ВЫВОДЫ

В исследованиях были изучены процессы окисления поверхности графита, осаждения гидратов оксида железа на него и их термической деструкции. Установлено, что для осаждения наночастиц оксида железа наиболее предпочтительно использовать мочевины как осадители, что позволяет получать наночастицы меньшего размера по сравнению с использованием аммиака.

На соосаждение оксида железа влияют плотность загрузки графитом рабочего раствора, время соосаждения и соотношение двух- и трехвалентного железа в растворе. Изменение этих параметров позволяет контролировать количество осажденного оксида железа, равномерность распределения осадка и размеры получаемых наночастиц. Увеличение плотности загрузки графитом, содержания двухвалентного железа в растворе и продолжительности процесса способствует повышению равномерности осадка и уменьшению размеров частиц. Образцы сферического графита, модифицированные наночастицами оксида железа, становятся более стабильными, однако повышение содержания оксида железа ведет к снижению эффективности материала.

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 REFERENCES

1. Скундин А.М. Воронков Г.Я. Химические источники тока 210 лет. М.: Поколение. 2010. 352 с. Skundin A.M., Voronkov G.Ya. Chemical current sources: 210 years. M.: Pokoleniye. 2010. 352 p. (in Russian).
2. Menkin S. Golodnitsky D. Peled E. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications. *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. N 9. P. 1789–1791. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.07.019.
3. Luo Fei, Chu Geng, Xia Xiaoxiang, Liu Bonan, Zheng Jieyun, Li Junjie, Li Hong, Gua Changzhi, Chen Liquan. Thick Solid Electrolyte Interphase Grown on Silicon Nancones Anodes during Slow Cycling and Their Negative Effects on Performance for Li-ion Batteries. *Nanoscale*. 2015. V. 7. N 17. P. 7651–7658.
4. Zhang Yi Di, Li Yi, Xia Xin Hui, Wang Xiu Li, Gu Chang Dong, Tu Jiang Ping. Highenergy cathode materials for Li-ion batteries: A review of recent developments. *Sci. China Technol. Sci.* 2015. V. 58. N 11. P. 1809–1828. DOI: 10.1007/s11431-015-5933-x.
5. Loeffler B.N. Bresser D. Passerini S. Copley M. Secondary Lithium-Ion Battery Anodes: From First Commercial Batteries to Recent Research Activities. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 2015. V. 59. N 1. P. 34–44. DOI: 10.1595/205651314X685824.
6. Xu Wu, Wang Jiulin, Ding Fei, Chen Xilin, Nasybulin E, Zhangad Yaohui, Zhang Ji Guang. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. N 2. P. 513–537. DOI: 10.1039/C3EE40795K.
7. Choi S., Jung G., Kim J.E., Kim T., Suh K.S. Lithium Intercalated Graphite with Preformed Passivation Layer as Superior Anode for Lithium Ion Batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 455. P. 637–372. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.05.229.
8. Wu Y., Li Y.-F., Wang L.-Y., Bai Y.-J., Zhao Z.-Y., Yin L.-W., Li H. Enhancing the Liion storage performance of graphite anode material modified by LiAlO_2 . *Electrochim. Acta*. 2017. V. 235. P. 463–470. DOI: 10.1149/2.0351713jes.
9. Chang Chia-Chin, Chen Li-Chia, Hung Tai-Ying, Su Yuh-Fan, Su Huang-Kai, Lin Jarrn-Horng, Hu Chih-Wei. Saravanan Lakshmanan. Chen Tsan-Yao. Nano-sized Tin OxideModified Graphite Composite as Efficient Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 11762–11776. DOI: 10.20964/2018.12.28.
10. Wang Y., Zheng H., Qu Q., Zhang L., Battaglia V.S., Zheng H. Enhancing electrochemical properties of graphite anode by using poly(methylmethacrylate)–poly(vinylidene fluoride) composite binder. *Carbon*. 2015. V. 92. P. 318–326. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.04.084.
11. Sun X., Radovanovic P.V., Cui B. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. *New J. Chem.* 2015. V. 39. N 1. P. 38–63. DOI: 10.1039/C4NJ01390E.

12. **Jiang J., Chen J., Dahn J.R.** Comparison of the Reactions Between $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$ or LiC_6 and Nonaqueous Solvents or Electrolytes Using Accelerating Rate Calorimetry. *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. N 12. P. A2082-A2087. DOI: 10.1149/1.1817698.
13. **Ohzuku T., Ueda A., Yamamota N.** Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. N 5. P. 1431-1435. DOI: 10.1149/1.2048592.
14. **Vikram Babu B., Vijaya Babu K., Tewodros Aregai G., Seeta Devi L., Madhavi Latha B., Sushma Reddi M., Samatha K., Veeraiah V.** Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries. *Results Phys.* 2018. V. 9. P. 284–289. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.02.050.
15. **Wolfenstine J., Lee U., Allen J.L.** Electrical conductivity and rate-capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a function of heat-treatment atmosphere. *J. Power Sources*, 2006. V. 154. N 1. P. 287–289. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.044.
16. **Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R.** Metal Oxides and Oxyalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 5364–5457. DOI: 10.1021/cr3001884.
17. **Jiang Yu, Jiang Zhong-Jie, Yang Lufeng, Cheng Shuang, Liu Meilin.** A High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries: Fe_3O_4 Microspheres Encapsulated in Hollow Graphene Shells. *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. N 22. P. 5364–5457. DOI: 10.1039/C5TA01848J.
18. **Pelegov D.V., Koshkina A.A., Pryakhina V.I., Gorshkov V.S.** Efficiency Threshold of Carbon Layer Growth in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composites. *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 166. N 3. P. A5019–A5024. DOI: 10.1149/2.0031903jes.
19. **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. **Yudina T.F., Blinichev V.N., Bratkov I.V., Gushchina T.V., Melnikov A.G.** Study of the process of spheroidization 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.
20. **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. **Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A., Smirnov N.N.** Study of the influence of mechanochemical activation in an im-pact-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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.

Поступила в редакцию 21.08.2023

Принята к опубликованию 19.09.2023

Received 21.08.2023

Accepted 19.09.2023