

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА «СФЕРИЧЕСКИЙ ГРАФИТ – SnO₂»**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, пр. 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 олова” с целью его дальнейшего использования в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов. Получение композита проводили путем пропитки сферического графита водно-спиртовым раствором SnCl₄ с последующей термической деструкцией. В работе изучено влияние параметров удельного расхода хлорида олова на физико-химические и электрохимические свойства композита. Методами рентгенофазового анализа и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии подтверждено включение диоксида олова в состав получаемых образцов. Термогравиметрическим способом установлено, что увеличение удельного расхода SnCl₄ с 1,7 до 3,5 г на грамм сферического графита приводит к росту содержания SnO₂ в образце с 2,6 до 6,9 масс%. Степень превращения хлорида олова в оксид при этом снижалась с 52 до 33%. Равномерность получаемой оболочки из диоксида олова на частицах сферического графита исследована с помощью построения энергодисперсионных карт распределения элементов. Данным способом подтверждено образование композиционного материала со структурой ядро-оболочка, где ядром служат частицы сферического графита, а оболочкой наночастицы SnO₂. Наблюдалось равномерное покрытие, отдельные незакрепленные на графите частицы оксида отсутствуют. Рентгеноструктурный анализ композитов показал, что при массовом соотношении SnCl₄:сферический графит более 3,5 наблюдается увеличение размеров областей когерентного рассеивания для частиц оксида олова, что свидетельствует о росте их размеров. Кроме того, модификация сферического графита оксидом олова приводит к увеличению площади удельной поверхности с 8,4 до 13,6 м²/г, что может привести к снижению начальной кулоновской эффективности композиционного материала. Проведенные электрохимические испытания макета литий-ионного аккумулятора показали, что при содержании в композите SnO₂ 6,9% наблюдается рост удельной емкости анодного материала на 111 мА·ч/г.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, анодный материал, сферический графит, оксид олова, композиционные материалы

OBTAINING A COMPOSITE MATERIAL "SPHERICAL GRAPHITE – SnO₂»**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 Chemistry and 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 – tin oxide”, with the aim of its further application as an anode material for lithium-ion batteries. The composite was obtained by impregnating spherical graphite with an aqueous alcohol solution of SnCl₄ followed by thermal destruction. The influence of the parameters

of the specific consumption of tin chloride on the physico-chemical and electrochemical properties of the composite is studied. The inclusion of tin dioxide in the composition of the obtained samples was confirmed by methods of X-ray phase analysis and X-ray energy dispersion spectroscopy. Thermogravimetric method has established that an increase in the specific consumption of SnCl₄ from 1.7 to 3.5 g per gram of spherical graphite leads to an increase in the content of SnO₂ in the sample from 2.6 to 6.9 wt%. The degree of conversion of tin chloride into oxide decreased from 52 to 33%. The uniformity of the resulting tin dioxide cover on spherical graphite particles has been studied by constructing energy dispersion maps of the distribution of elements. This method confirms the formation of a composite material with a core-shell structure, where spherical graphite particles serve as the core and SnO₂ nanoparticles serve as the shell. A uniform coating was observed, and there were no separate oxide particles loose on graphite. X-ray diffraction analysis of composites showed that at a specific consumption of SnCl₄ from 3.5 g/g, an increase in the size of coherent scattering regions for tin oxide particles is observed, which indicates an increase in their size. In addition, modification of spherical graphite with tin oxide leads to an increase in the specific surface area from 8.4 to 13.6 m²/g, which can lead to a decrease in the original Coulomb efficiency of the composite material. Electrochemical tests of the lithium-ion battery prototype have shown that when the SnO₂ content in the composite is 6.9%, there is an increase in the specific capacity of the anode material by 111 mA·h/g.

Keywords: lithium-ion batteries, anode material, spherical graphite, tin oxide, composite materials

Для цитирования:

Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А. Получение композиционного анодного материала «сферический графит – SnO₂». *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 1. С. 55–62. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7099.

For citation:

Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitskiy I.A. Obtaining a composite material "spherical graphite – SnO₂". *ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 1. P. 55–62. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7099.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена анодным материалам в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА), которые в настоящее время являются доминирующими источниками питания для портативных электронных устройств, электромобилей благодаря своим привлекательным характеристикам, таким как высокая плотность энергии, низкий саморазряд и длительный срок службы [1].

Сегодня наиболее широко используемым анодным материалом в литий-ионных аккумуляторах является графит. Преимущества графита обусловлены его относительно низкой стоимостью, доступностью сырья и уникальным сочетанием свойств: высокой электропроводности, устойчивости к химическим воздействиям, низкого объемного расширения при заряде и других.

Однако основной проблемой использования графита в современных перспективных литий-ионных аккумуляторах является его недостаточная электрохимическая емкость [2]. В настоящий момент интенсифицируются работы по разработке и исследованию композитов, обладающих структурой "ядро-оболочка", которые могут существенно повысить удельную емкость графита.

В современном мире существует множество способов улучшения характеристик углеродного анода, например, модификация поверхности графита с помощью алюмината лития (LiAlO₂) [1, 3], оксидов металлов на основе титана TiO₂ [4], марганца MnO [5], железа Fe₃O₄ [2, 6] и Fe₂O₃ [2, 7], кобальта Co₃O₄ [8], никеля NiO [9], олова SnO₂ [10] и других соединений; усовершенствование связующего для приготовления углеродного анода [11] и др.

Потенциальный анодный материал следующего поколения, такой как SnO₂, привлек внимание благодаря своей высокой теоретической емкости (1494 mA·ч/г) для хранения ионов лития по сравнению с коммерческим графитовым анодом (372 mA·ч/г) [12], экологичности [13] и улучшенной цикличности [14].

Электрохимическое хранение лития в батареях улучшается за счет сокращения расстояния диффузии иона лития и изменения буферного объема за счет наличия пустот в наноструктуре анодов SnO₂. Различные морфологии наноструктур SnO₂, такие как нанотрубка, нанопроволока/наностержни, нанолист и полая наносфера рассматривались в качестве анодных материалов для ЛИА [12].

Механизм литиирования SnO₂ описывается двухстадийной реакцией. Первая стадия – восста-

новление SnO_2 с образованием Li_2O и элементарного Sn – обеспечивает удельную емкость $711 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. За этим следуют реакции легирования / раскисления, которые могут добавить $783 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ к общей обратимой теоретической емкости, которая может достигать $1494 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ (когда два процесса реакции полностью обратимы) [15].

Коммерческому использованию анодных материалов на основе SnO_2 по-прежнему в значительной степени препятствуют две основные проблемы: (1) большая начальная необратимая потеря емкости из-за постоянного образования твердого межфазного слоя электролита во время циклирования [16-19], (2) Значительное изменение объема в процессе зарядки/разрядки вызывает сильное внутреннее напряжение, приводящее к размельчению электрода и потере электрического контакта с токосъемником, так что при длительных циклах неизбежно снижение емкости и ухудшение производительности при циклировании [20-22].

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 [23-24].

Для окисления поверхности сферического графита использовалась 35% перекись водорода, квалификация реактивов – «х.ч.». Для нанесения модифицирующего покрытия использовали хлорид олова (IV) квалификации «х.ч.».

Получение наночастиц оксида олова (IV) на поверхности сферического графита проводили следующим образом. В начале проводили 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 стакан на 150 мл добавляли 50 мл деионизованной воды и выдерживали на магнитной мешалке 20 мин при температуре 70°C и перемешивании при 450 об/мин.

После добавляли хлорид олова и изопропиловый спирт. При перемешивании на магнитной мешалке выдерживали указанную систему в течение заданного времени (1-2 ч) при температуре 95°C и перемешивании при 650 об/мин (нагрев и скорость вращения мешалки прибавлялись постепенно) и

ждали до полного выпаривания. После выпаривания получали однородную пасту, которую сушили в течение 1 сут. По приведенной методике синтезировали 3 образца, с расчетным содержанием SnO_2 в композите 5%, 10%, и 20% (образцы C- SnO_2 5%, C- SnO_2 10% и C- SnO_2 20% соответственно). Полученный осадок просеивали через сито с размером ячеек 70 мкм. Полученный материал подвергали термической обработке в муфельной печи ЭКПС-5.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра «Powdix 600», $\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон съемки от 5 до 80° . Обработку экспериментальных дифрактограмм и идентификацию дифракционных максимумов проводили с помощью программы QualX v.2.0.

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 SnO_2 на сферическом графите. Количество осажденных наночастиц оксида олова на поверхности сферического графита определяли по массе зольного остатка при сжигании материала. Для этого навеску графита массой 2 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 900°C 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 (этиленкарбонат:этилметилкарбонат в пропорции 1:1). Испытания осуществлялись в гальваностатическом режиме при плотности тока $37,2 \text{ mA/г}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди известных методов получения композитов со структурой «ядро-оболочка», способ термической деструкции представляется наиболее перспективным ввиду его простоты. Метод гетерогенного соосаждения [2] позволяет получать такие композиты, однако характеризуется применением больших объемов растворов, что увеличивает себестоимость конечного продукта. Кроме того, при

использовании метода соосаждения из растворов наблюдались включения осаждаемых наночастиц отдельно от их носителя. В данной работе рассматривается возможность получения композитов путем термической обработки сферического графита, предварительно пропитанного солью металла.

Ниже, на рис. 1, представлены рентгеновские дифрактограммы полученных композитов «сферический графит – SnO₂». Идентификацию фазы диоксида олова осуществляли по карточке № 00-077-0450 кристаллографической базы данных PDF-2.

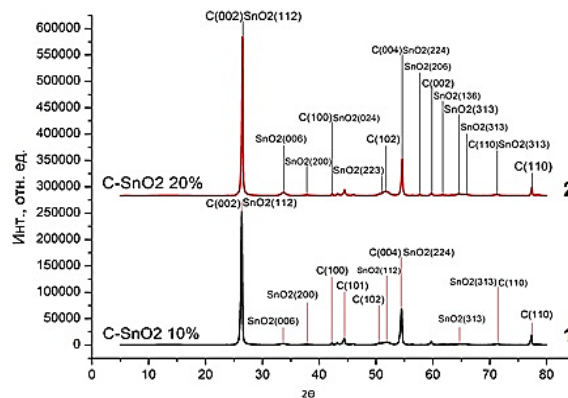


Рис. 1. Рентгенограммы композитов «сферический графит – SnO₂»: 1. Образец C–SnO₂ 10%; 2. Образец C–SnO₂ 20%
Fig. 1. X-ray images of composites «spherical graphite – SnO₂»: 1. Sample C–SnO₂ 10%; 2. Sample C–SnO₂ 20%

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры SnO₂ в композите
Table 1. Parameters of the crystal structure of SnO₂ in the composite

Название образца	2Θ, градусы	ПШПВ, градусы	S _{инт} , отн. ед	d ₀₀₆ , нм	D _{окр} , нм
C-SnO ₂ 5%	33,66	1,36	2855	0,266	6,85
C-SnO ₂ 10%	33,64	1,35	3301	0,266	6,90
C-SnO ₂ 20%	33,72	0,99	5981	0,266	9,50

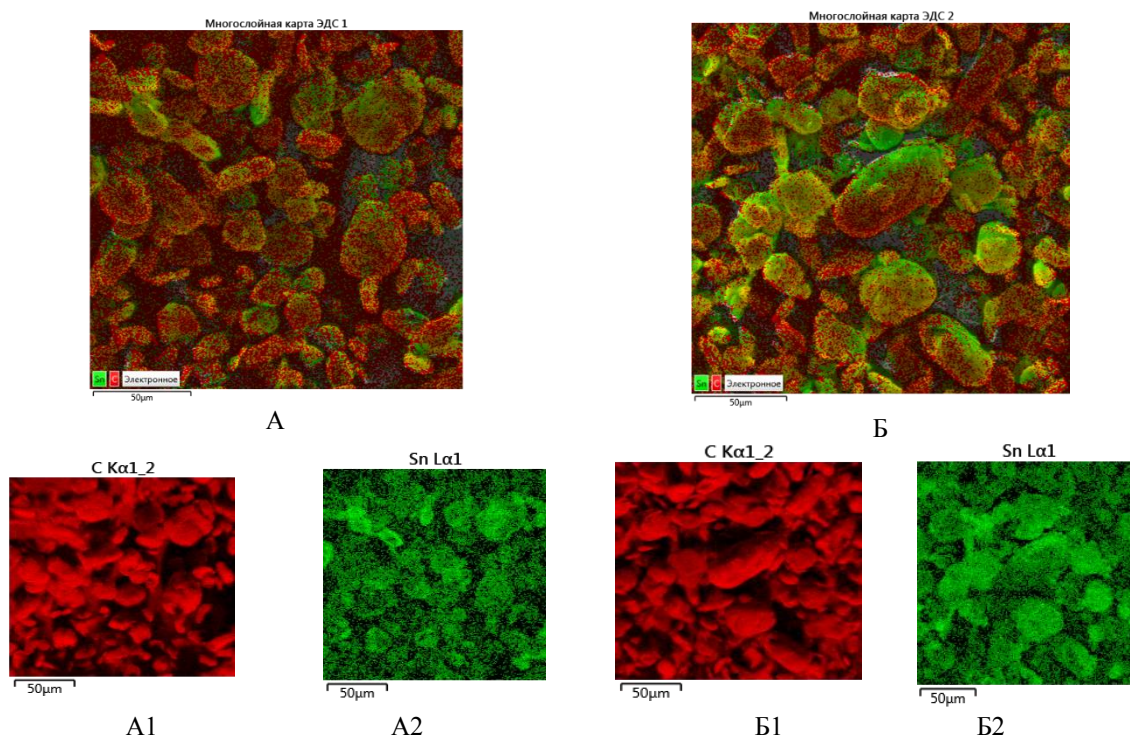


Рис. 2. Элементное картирование поверхности полученных композитов: А) Многослойная карта распределения элементов в образце C-SnO₂ 10%; А1) Распределение углерода в образце C-SnO₂ 10%; А2) Распределение олова в образце C-SnO₂ 10%; Б) Многослойная карта распределения элементов в образце C-SnO₂ 20%; Б1) Распределение углерода в образце C-SnO₂ 20%; Б2) Распределение олова в образце C-SnO₂ 20%

Fig. 2. Elemental mapping of the surface of the obtained composites: А) Multilayer map of the distribution of elements in the sample C-SnO₂ 10%; А1) Carbon distribution in the sample C-SnO₂ 10%; А2) Tin distribution in the sample C-SnO₂ 10%; Б) Multilayer map of the distribution of elements in the sample C-SnO₂ 20%; Б1) Carbon distribution in sample C-SnO₂ 20%; Б2) Sn distribution in sample C-SnO₂ 20%

На полученных рентгенограммах наблюдаются дифракционные максимумы, характерные для кристаллической фазы диоксида олова. С увеличением удельного расхода SnCl_4 при пропитке сферического графита наблюдается закономерный рост интенсивности дифракционных пиков фазы SnO_2 , свидетельствующий об увеличении содержания оксида олова в получаемом композите. В табл. 1 приведены данные рентгеноструктурного анализа для кристаллографической плоскости 006 диоксида олова.

Согласно полученным данным с увеличением удельного расхода SnCl_4 при пропитке сферического графита наблюдается тенденция к увеличению размера получаемых наночастиц диоксида олова. О равномерности капсулирования сферического графита наночастицами диоксида олова судили по картам плотности распределения элементов, полученных методом энергодисперсионной спектроскопии (рис. 2).

Таблица 2

Элементный состав композиционного материала по данным энергодисперсионной спектроскопии
Table 2. The elemental composition of the composite material according to energy dispersive spectroscopy data

Название образца	Элемент, вес. %			Содержание SnO_2 , масс%
	C	O	Sn	
C- SnO_2 5%	27,19	72,51	0,31	0,39
C- SnO_2 10%	27,14	72,42	0,44	0,56
C- SnO_2 20%	27,02	72,19	0,80	1,02

Полученные карты распределения элементов по поверхности образца ясно указывают на образование сплошной и равномерной оболочки из

SnO_2 на поверхности частиц сферического графита. С увеличением концентрации SnCl_4 наблюдается увеличение плотности оболочки и рост содержания олова в образцах (табл. 2). О содержании диоксида олова в образце судили по результатам термогравиметрического анализа (табл. 3), т.к. энергодисперсионный анализ мог показать заниженные значения по олову и завышенные по углероду ввиду использования углеродного скотча в качестве подложки.

Согласно данным термогравиметрического анализа, увеличение удельного расхода SnCl_4 при синтезе композита приводит к увеличению содержания SnO_2 с 2,6 до 6,9%, однако степень превращения хлорида олова в оксид при этом значительно снижается. Удельная поверхность сферического графита при нанесении оболочки из наночастиц SnO_2 возрастает с 8,4 m^2/g до 13,6 m^2/g . По разнице значений удельной поверхности исходного графита и композита можно оценить удельную поверхность частиц диоксида олова. Наиболее развитой поверхностью обладает образец C- SnO_2 10%, другие образцы сравнимы между собой.

Для оценки влияния модификации сферического графита оксидом олова на его электрохимические свойства (табл. 4) в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора был выбран образец C- SnO_2 20%, т.к. обладает наибольшим содержанием оксида олова и средним значением удельной поверхности. Такое сочетание свойств должно обеспечить максимальный прирост удельной емкости, но при этом незначительно снизить кулоновскую эффективность анода.

Таблица 3

Влияние удельного расхода SnCl_4 на параметры композита
Table 3. The effect of the specific consumption of SnCl_4 on the parameters of the composite

Название образца	Содержание SnO_2 , масс%	Выход SnO_2 , %	Удельная поверхность композита, m^2/g	Удельная поверхность частиц SnO_2 , m^2/g
C- SnO_2 5%	2,6	52,0	10,2	69,2
C- SnO_2 10%	3,3	33,4	12,5	124,4
C- SnO_2 20%	6,9	34,5	13,6	75,4

Таблица 4

Электрохимические свойства образцов
Table 4. Electrochemical properties of samples

Название образца	$Q_{\text{необр}}$, $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{g}$	$Q_{\text{разр}}$, $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{g}$	Кулоновская эффективность, %
Не модифицированный	6,3	265,3	97,7
C- SnO_2 20%	8,2	376,3	97,9

Модификация сферического графита оксидом олова приводит к существенному росту разрядной емкости ($Q_{\text{разр}}$), однако необратимая емкость ($Q_{\text{необр}}$) при этом увеличивается незначительно. Исходя из содержания SnO_2 в образце С-SnO₂ 20%, равного 6,9 масс.%, ожидаемое увеличение удельной емкости составляло 103,5 мА·ч/г. Согласно полученным результатам, рост обратимой удельной емкости составил 111 мА·ч/г, что хорошо согласуется с расчетными значениями и подтверждает участие диоксида олова в электрохимической реакции. При этом значительного снижения кулоновской эффективности композиционного анодного материала не наблюдалось.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало возможность применения метода термического разложения для получения композитов «сферический графит – оксид олова (IV)» со структурой ядро-оболочка. Данный метод позволяет управлять содержанием SnO_2 в композите, наблюдается прямая

зависимость между удельным расходом прекурсора (SnCl_4) и количеством оксида в композите. Выход наночастиц составил порядка 33%. Удельная емкость анода увеличивается в соответствии с содержанием SnO_2 , что говорит о работе композита как гибридного электродного материала, т.е. сочетающего интеркаляционный и конверсионный механизмы протекающих процессов накопления электрической энергии.

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. **Zhen Chen, Dominic Bresser.** The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sust. Energy Fuels*. 2020. N 4. P. 5387–5416. DOI: 10.1039/d0se00175a.
2. **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.
3. **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. *J. Sci. China Tech. Sci.* 2015. V. 58. N 11. P. 1809–1828. DOI: 10.1007/s11431-015-5933-x.
4. **Yao W, Wu S, Zhan L, Wang Y.** Two-dimensional porous carboncoated sandwich-like mesoporous SnO_2 /graphene/mesoporous SnO_2 nanosheets towards high-rate and long cycle life lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.* 2019. V. 361. P. 329–341. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.217.
5. **Sorensen E.M., Barry S.J., Jung H.-K., Rondinelli J.R., Vaughan J.T., Poeppelmeier K.R.** MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 195. N 10. P. 3303-3308. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.133.
6. **Reddy A.L.M., Shaijumon M.M., Gowda S.R., Ajayan P.M.** Coaxial MnO_2 /carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 3. P. 1002-1006. DOI: 10.1021/nl803081j.
7. **Zhang W.M., Wu X.L., Hu J.S., Guo Y.G., Wan L.J.** Carbon coated Fe_3O_4 nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. N 24. P. 3941-3946. DOI: 10.1002/adfm.200801386.

REFERENCES

1. **Zhen Chen, Dominic Bresser.** The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sust. Energy Fuels*. 2020. N 4. P. 5387–5416. DOI: 10.1039/d0se00175a.
2. **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.
3. **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. *J. Sci. China Tech. Sci.* 2015. V. 58. N 11. P. 1809–1828. DOI: 10.1007/s11431-015-5933-x.
4. **Yao W, Wu S, Zhan L, Wang Y.** Two-dimensional porous carboncoated sandwich-like mesoporous SnO_2 /graphene/mesoporous SnO_2 nanosheets towards high-rate and long cycle life lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.* 2019. V. 361. P. 329–341. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.217.
5. **Sorensen E.M., Barry S.J., Jung H.-K., Rondinelli J.R., Vaughan J.T., Poeppelmeier K.R.** MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 195. N 10. P. 3303-3308. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.133.
6. **Reddy A.L.M., Shaijumon M.M., Gowda S.R., Ajayan P.M.** Coaxial MnO_2 /carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 3. P. 1002-1006. DOI: 10.1021/nl803081j.
7. **Zhang W.M., Wu X.L., Hu J.S., Guo Y.G., Wan L.J.** Carbon coated Fe_3O_4 nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. N 24. P. 3941-3946. DOI: 10.1002/adfm.200801386.

8. **Reddy M.V., Yu T., Sow C.H., Shen Z.X., Lim C.T., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R.** α -Fe₂O₃ Nanoflakes as an anode material for li-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. N 15. P. 2792-2799. DOI: 10.1002/adfm.200601186.
9. **Kang Y.M., Song M.S., Kim J.H., Kim H.S., Park M.S., Lee J.Y., Liu H.K., Dou S.X.** A study on the charge–discharge mechanism of Co₃O₄ as an anode for the Li ion secondary battery. *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. P. 3667-3673. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.012.
10. **Liu H., Wang G., Liu J., Qiao S., Ahn H.** Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance. *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 9. P. 3046-3052. DOI: 10.1039/C0JM03132A.
11. **Sun X., Radovanovic P.V., Cui B.** Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries. *New J. Chem.* 2015. V. 39. N 1. P. 38–63. DOI: 10.1039/C4NJ01390E.
12. **Mohd Asyadi Azam, Nur Ezyanie Safie, Aina Syuhada Ahmad, Nor Aqilah Yuza, Nor Syazana Adilah Zulkifli.** Recent advances of silicon, carbon composites and tin oxide as new anode materials for lithium-ion battery: A comprehensive review. *J. Energy Storage.* 2021. V. 33. N 7. A. 102096. DOI: 10.1016/j.est.2020.102096.
13. **Chen J.S., Lou X.W.** Small. SnO₂-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries. *J. Small.* 2013. V. 9. N 11. P. 1877-1893. DOI: 10.1002/sml.201202601.
14. **Courtney I.A., Dahn J.R.** Electrochemical and in situ X–ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites. *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. N 6. P. 2045-2052. DOI: 10.1149/1.1837740.
15. **Mesfin A. Kebede.** Tin oxide–based anodes for both lithium-ion and sodium-ion batteries. *Curr. Opinion Electrochem.* 2020. V. 21. P. 182-187. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.02.003.
16. **Wang X., Cao X., Bourgeois L., Guan H., Chen S., Zhong Y., Tang D.-M., Li H., Zhai T., Li L., Bando Y., Golberg D.** N-Doped graphene-SnO₂ sandwich paper for high-performance lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. N 9. P. 2682-2690. DOI: 10.1002/adfm.201103110.
17. **Paek S.M., Yoo E.J., Honma I.** Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 1. P. 72-75. DOI: 10.1021/nl802484w.
18. **Zhang H.X., Feng C., Zhai Y.C., Jiang K.L., Li Q.Q., Fan S.S.** Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 22. P. 2299-2304. DOI: 10.1002/adma.200802290.
19. **Kim H., Ok Park G., Kim Y., Muhammad S., Yoo J., Balasubramanian M., Cho Y.H., Kim M.G., Lee B., Kang K., Kim H., Kim J.M., Yoon W.S.** New insight into the reaction mechanism for exceptional capacity of ordered mesoporous SnO₂ electrodes via synchrotron-based X ray analysis. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. N 22. P. 6361-6370. DOI: 10.1021/cm5025603.
20. **Brousse T., Retoux R., Herterich U., Schleic D.M.** Thin-film crystalline SnO₂-lithium electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. N 1. P. 1-4. DOI: 10.1149/1.1838201.
21. **Jian Yu Huang, Li Zhong, Chongmin Wang, John P Sullivan, Wu Xu, Liqiang Zhang, Scott X Mao, Nicholas**
8. **Reddy M.V., Yu T., Sow C.H., Shen Z.X., Lim C.T., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R.** α -Fe₂O₃ Nanoflakes as an anode material for li-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. N 15. P. 2792-2799. DOI: 10.1002/adfm.200601186.
9. **Kang Y.M., Song M.S., Kim J.H., Kim H.S., Park M.S., Lee J.Y., Liu H.K., Dou S.X.** A study on the charge–discharge mechanism of Co₃O₄ as an anode for the Li ion secondary battery. *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. P. 3667-3673. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.012.
10. **Liu H., Wang G., Liu J., Qiao S., Ahn H.** Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance. *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 9. P. 3046-3052. DOI: 10.1039/C0JM03132A.
11. **Sun X., Radovanovic P.V., Cui B.** Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries. *New J. Chem.* 2015. V. 39. N 1. P. 38–63. DOI: 10.1039/C4NJ01390E.
12. **Mohd Asyadi Azam, Nur Ezyanie Safie, Aina Syuhada Ahmad, Nor Aqilah Yuza, Nor Syazana Adilah Zulkifli.** Recent advances of silicon, carbon composites and tin oxide as new anode materials for lithium-ion battery: A comprehensive review. *J. Energy Storage.* 2021. V. 33. N 7. A. 102096. DOI: 10.1016/j.est.2020.102096.
13. **Chen J.S., Lou X.W.** Small. SnO₂-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries. *J. Small.* 2013. V. 9. N 11. P. 1877-1893. DOI: 10.1002/sml.201202601.
14. **Courtney I.A., Dahn J.R.** Electrochemical and in situ X–ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites. *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. N 6. P. 2045-2052. DOI: 10.1149/1.1837740.
15. **Mesfin A. Kebede.** Tin oxide–based anodes for both lithium-ion and sodium-ion batteries. *Curr. Opinion Electrochem.* 2020. V. 21. P. 182-187. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.02.003.
16. **Wang X., Cao X., Bourgeois L., Guan H., Chen S., Zhong Y., Tang D.-M., Li H., Zhai T., Li L., Bando Y., Golberg D.** N-Doped graphene-SnO₂ sandwich paper for high-performance lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. N 9. P. 2682-2690. DOI: 10.1002/adfm.201103110.
17. **Paek S.M., Yoo E.J., Honma I.** Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 1. P. 72-75. DOI: 10.1021/nl802484w.
18. **Zhang H.X., Feng C., Zhai Y.C., Jiang K.L., Li Q.Q., Fan S.S.** Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO₂ nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 22. P. 2299-2304. DOI: 10.1002/adma.200802290.
19. **Kim H., Ok Park G., Kim Y., Muhammad S., Yoo J., Balasubramanian M., Cho Y.H., Kim M.G., Lee B., Kang K., Kim H., Kim J.M., Yoon W.S.** New insight into the reaction mechanism for exceptional capacity of ordered mesoporous SnO₂ electrodes via synchrotron-based X ray analysis. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. N 22. P. 6361-6370. DOI: 10.1021/cm5025603.
20. **Brousse T., Retoux R., Herterich U., Schleic D.M.** Thin-film crystalline SnO₂-lithium electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. N 1. P. 1-4. DOI: 10.1149/1.1838201.

- Hudak, Xiao Hua Liu, Arunkumar Subramanian, Hongyou Fan, Liang Qi, Akihiro Kushima, Ju Li.** In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO₂ nanowire electrode. *J. Science*. 2010. V. 330. P. 1515-1520. DOI: 10.1126/science.1195628.
22. **Courtney I.A., McKinnon W.R., Dahna J.R.J.** On the aggregation of tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium. *Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. N 1. P. 59-68. DOI: 10.1149/1.1391565.
23. **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.
24. **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.
21. **Jian Yu Huang, Li Zhong, Chongmin Wang, John P Sullivan, Wu Xu, Liqiang Zhang, Scott X Mao, Nicholas Hudak, Xiao Hua Liu, Arunkumar Subramanian, Hongyou Fan, Liang Qi, Akihiro Kushima, Ju Li.** In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO₂ nanowire electrode. *J. Science*. 2010. V. 330. P. 1515-1520. DOI: 10.1126/science.1195628.
22. **Courtney I.A., McKinnon W.R., Dahna J.R.J.** On the aggregation of tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium. *Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. N 1. P. 59-68. DOI: 10.1149/1.1391565.
23. **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.
24. **Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A., Smirnov N.N.** Study of the influence of mechanochemical activation in an impact-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 26.04.2024

Принята к опубликованию 06.06.2024

Received 26.04.2024

Accepted 06.06.2024