

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОФАЗНОГО ПИРООСАЖДЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГРАФИТ

М.А. Хасков, В.А. Наумова, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054) *, Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Государственный научный центр Российской Федерации, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Центральная ул., 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840
E-mail: khaskov@tisnum.ru*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Вероника Алексеевна Наумова (ORCID 0000-0001-6773-2132)

Кафедра физики и химии наноструктур, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701

E-mail: naumova.v.a96@mail.ru

Интенсивное развитие электротранспорта и портативной электроники существенно активизировали исследования в области химических источников тока, в частности, литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и их составных компонентов, таких как электроды. В работе рассматривается использование термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в окислительной атмосфере для количественного определения содержания пиролитического углерода в продуктах гетерофазного пироосаждения из толуол-аргоновой смеси на сферолизированный графит, который широко используется в качестве активного материала анодов ЛИА. Показано, что использование удвоенной потери массы при температуре максимальной скорости сгорания пиролитического углерода позволяет при скорости нагревания 10 °С/мин определять содержание пироуглерода в диапазоне от 8 до 23 мас.% с точностью не менее 10%. В качестве максимальной скорости сгорания пиролитического углерода могут быть выбраны локальные экстремумы либо на кривых дифференциального термогравиметрического анализа, либо на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что дальнейшее повышение точности определения содержания пироуглерода может быть достигнуто путём уменьшения скорости нагревания, которое, однако, приводит к увеличению длительности измерений. Использование скоростей нагревания выше 10 °С/мин может приводить к существенному перекрытию процессов термоокислительной деструкции пиролитического углерода и сферолизованного графита, что приводит к повышению ошибки и возникновению трудностей при определении максимальной скорости сгорания пироуглерода. Отмечается, что данный подход может приводить к большим ошибкам для покрытий из пиролитического углерода, по свойствам близких к свойствам исходного сферолизованного графита.

Ключевые слова: термический анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, литий-ионные аккумуляторы, анод, сферолизированный графит, пиролитический углерод, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная микроскопия, низкотемпературная сорбция азота

THE USING OF THERMAL ANALYSIS FOR STUDY OF PRODUCTS OF HETEROPHASE PYROLYTIC DECOMPOSITION ON MODIFIED NATURAL GRAPHITE

M.A. Khaskov, V.A. Naumova, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich

Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054)*, Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

National Research Center of Russian Federation, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: khaskov@tisnum.ru*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Veronika A. Naumova (ORCID 0000-0001-6773-2132)

Department of Physics and Chemistry of Nanostructures, Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny Lane, 9, Moscow Region, 141701, Russia

E-mail: naumova.v.a96@mail.ru

The intensive development of electric vehicles and portable electronics significantly activated the research in the field of electric batteries, in particular, lithium-ion batteries (LIB) and their components such as electrodes. The application of differential thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry under oxidative atmosphere for quantitative determination of pyrolytic carbon in the products of heterophase decomposition of toluene-argon mixture on the spheroidized graphite, which is used as the active materials of the LIA anodes, is regarded. It was shown, that the using of double mass loss at the maximum combustion rate of pyrolytic graphite under the heating rate of 10 °C/min makes it possible to determine the content of pyrocarbon in the range from 8 to 23 wt.% with the precision of not less than 10%. The local extremums on the curves of either differential thermogravimetric analysis or differential scanning analysis can be chosen as the maximum combustion rate of pyrolytic carbon. It was established that further increasing of precision can be achieved by decreasing of heating rate which causes, however, increasing of the measurement duration. The using of heating rates higher than 10 °C/min can result in significant overlapping of thermooxidative destruction processes of pyrolytic carbon and spheroidized graphite, that can lead to increasing in an error and to appearance of difficulties under determination of maximal combustion rate of pyrolytic carbon. It was noted that such an approach can cause significant error if the properties of pyrolytic carbon coating are similar to those of spheroidized graphite.

Key words: thermal analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, lithium-ion battery, anode, spheroidized graphite, pyrolytic carbon, Raman spectroscopy, electron microscopy, nitrogen low-temperature sorption

Для цитирования:

Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Использование термического анализа для исследования продуктов гетерофазного пироосаждения на модифицированный природный графит. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 6–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.14y.

For citation:

Khaskov M.A., Naumova V.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. The using of thermal analysis for study of products of heterophase pyrolytic decomposition on modified natural graphite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 6–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710. 14y.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бурное развитие рынка портативной электроники и электротранспорта существенно активизировало исследования в области химических источников тока, в частности, литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), характеризую-

щихся высокой эффективностью по энергии, плотностью энергии и незначительным эффектом памяти [1]. В качестве активного материала анодов в ЛИА наиболее часто используются углеродные материалы, например, синтетические или природные чешуйчатые графиты, которые, при наличии таких положительных характеристик, как структурная

устойчивость при циклировании, низкая стоимость, распространенность и высокая энергетическая емкость [2], обладают высокой анизотропией транспортных свойств [3]. Высокая анизотропия транспортных свойств, таких как электропроводность и диффузия лития при интеркалировании/деинтеркалировании в графитовой матрице с образованием интеркалированных соединений графита [4], являющихся основой механизма работы ЛИА на основе графита, существенно ухудшает кинетику электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции лития и увеличивает время зарядки, что ограничивает использование ЛИА, например, в электромобилях [3]. Для уменьшения анизотропии транспортных свойств природного чешуйчатого графита проводят дополнительное химическое травление его базальных плоскостей, селективное «вспенивание» структуры графита, модификацию торцевых поверхностей частиц графита и др. [5], но наиболее распространен метод механической сферолизации графита [6] в высокоскоростных и ударных мельницах. В процессе сферолизации плоские чешуйки графита скатываются в сферы [7], существенно понижая анизотропию транспортных свойств графитовой частицы, однако при этом увеличивается содержание различных структурных дефектов, которые при дальнейшей электрохимической интеркаляции лития являются причиной повышенной необратимой емкости анода ЛИА. Для уменьшения необратимой емкости сферолизованного графита, обусловленной образованием поверхностной пленки на границе раздела электрод/электролит (SEI) [8], его покрывают защитным покрытием, которое также улучшает структурную устойчивость частиц активного материала анода в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития, сопровождающихся изменением объема, и способствует равномерному образованию SEI. В качестве материала покрытия могут использоваться различные материалы, например, полимеры [9] или металлы [10], однако наиболее распространен метод нанесения углеродного покрытия [11], которое обычно наносят пироосаждением из газовой [12] или жидкой фазы [13]. Стоит отметить, что электрохимические характеристики сферолизованного графита, покрытого слоем пиролитического углерода, напрямую зависят от качества и количества углеродного пиролитического покрытия [14]. В этой связи разработка новых и оптимизация используемых физико-химических методов, позволяющих быстро определять содержание пиролитического углерода на сферолизованном гра-

фите, является важной и актуальной задачей для эффективной разработки активных материалов анодов ЛИА на основе природного графита.

В настоящее время для исследования покрытия из пиролитического углерода на сферолизованном графите используют различные методы, например, электронную микроскопию [15], спектроскопию комбинационного рассеяния [16], спектроскопию характеристических потерь энергии электронами [12], однако для оценки количественного содержания предложен только термический анализ, в частности, для этих целей используют исследование сгорания сферолизованного графита с покрытием с использованием дифференциального термического анализа [14] и термогравиметрии [17]. Стоит отметить, что в литературе встречаются работы по выбору характеристических температур для расчетов содержания пиролитического углерода только из полученных данных ДТА [14], при этом исследований по подбору оптимальных условий проведения термического анализа не приводится, тогда как правильно подобранные условия термического анализа позволяют, например, дифференцировать угли по различным месторождениям [18], оценивать долю углеродных нанотрубок в продуктах каталитического газофазного разложения углеводородов [19], оценивать микро- и мезопористую структуру углеродных матриц [20], оценивать дефектность углеродных матриц [21], подбирать оптимальные условия селективного термоокислительного удаления различных форм углерода, включающие различную степень гибридизации орбиталей атомов углерода sp^2/sp^3 [22] и т.д.

В этой связи целью данной работы являлось изучение процессов окислительной термодеструкции продуктов гетерофазного пироосаждения на сферолизованный графит с использованием термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для выбора оптимальных условий определения количественного содержания покрытия из пиролитического углерода на сферолизованном графите, используемом в качестве активного материала ЛИА.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали продукты пироосаждения на сферолизованный природный графит, полученные при 900 °С с использованием толуол-аргоновой смеси в течение различной продолжительности газофазного пиролиза. Пироосаждение проводили в горизонтальном кварцевом реакторе, в который помещалась ло-

дочка из графитовой фольги с равномерно распределенным в ней образцом сферолизованного графита (масса образца не более 250 мг, толщина слоя сферолизованного графита не более 150 мкм) для предотвращения диффузионных ограничений реакционного газа и для равномерного пироосаждения углерода по всей поверхности образца.

Маркировка образцов, время пироосаждения, полученный после пироосаждения привес образцов, удельная поверхность и суммарная пористость представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза и характеристики исследуемых образцов

Table 1. Synthesis condition and characteristics of samples under investigation

Маркировка образца	$t_{\text{пир}}^1$, мин	$\Delta m_{\text{пир}}^2$, %	$S_{\text{уд}}^3$, м ² /г	$V_{\text{пор}}^4$, см ³ /г
СФГ_0 (Исходный)	-	-	12,0	0,060
СФГ_1	32	7,9	6,9	0,028
СФГ_2	63	14,8	4,7	0,009
СФГ_3	73	17,7	5,5	0,008
СФГ_4	96	20,1	4,5	0,008
СФГ_5	111	22,5	4,5	0,013

Примечания: 1 время пироосаждения, 2 привес после пироосаждения, 3 удельная поверхность, 4 суммарный объем пор
Notes: 1- pyrolysis time, 2-weight gain after pyrolytic decomposition, 3-surface area, 4-total pore volume

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega 3. В качестве катода использовался вольфрамовый термокатод с рабочим ускоряющим напряжением – 5 кВ. В качестве детектора использовался внутрикамерный детектор вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в спектральном диапазоне от 900 до 3300 см⁻¹ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой.

Адсорбционную низкотемпературную азотную порометрию проводили на приборе сорбционного анализа порошкообразных и гранулированных материалов Nova Touch LX2 (Quantachrome Instruments). Перед измерениями образцы дегазировались в вакууме при 300 °С в течение 1 ч.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию

(ДСК) проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 в тиглях из оксида алюминия со скоростью нагревания 2,5, 5, 10 и 20 °С/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (50 мл/мин) с пониженным парциальным содержанием кислорода (15 об.% O₂ в N₂). Перед измерениями прибор калибровался по температуре и чувствительности с использованием стандартных образцов: In, Bi, Zn, Al и Ag, имеющих фазовые переходы первого рода в температурном диапазоне от 156,6 до 961,8 °С. Для измерений, проводившихся при скорости нагревания 10 °С/мин, и сравнения образцов с различной продолжительностью пироосаждения использовали навеску 15±2 мг. Для кинетических измерений с использованием различных скоростей нагревания использовали навеску 6,8±0,2 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения гетерогенного осаждения толуола на сферолизованный графит использовали методы спектроскопии комбинационного рассеяния и электронной микроскопии. Одним из информативных методов физико-химического анализа, используемого для характеристики различных углеродных материалов, определения их структуры и даже позволяющего оценивать их свойства, включая термические и механические, является спектроскопия комбинационного рассеяния [23]. На КР-спектрах исходного сферолизованного графита фиксируется G-пик (~1580 см⁻¹), D-пик (~1350 см⁻¹), D'-пик (~1615 см⁻¹) в виде плеча на G-пике, D+D''-пик (~2745 см⁻¹), 2D-пик (~2715 см⁻¹) и 2D'-пик (~3245 см⁻¹), что характерно для сферолизованных природных графитов [24]. После пироосаждения КР-спектр представляет собой уже суперпозицию исходного спектра сферолизованного графита и уширенных D- и G-пигов, характерных для пиролитического аморфного углерода [25]. Согласно данным электронной микроскопии пироосаждение из толуол-аргоновой смеси при 900 °С не приводит к существенному изменению морфологии и размеров частиц сферолизованного графита.

Таким образом, данные КР-спектроскопии и электронной микроскопии подтверждают пиролитическое разложение толуола при 900 °С на поверхности сферолизованного графита, т.е. его гетерофазное пироосаждение, и указывают на отсутствие гомофазного пиролиза толуола, который проходил бы с образованием обособленных частиц пиролитического углерода.

На рис. 1 представлены данные термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциаль-

ного термогравиметрического анализа (ДТГ) исходного сферолитованного графита и графита после пироосаждения при 900 °С в течение 73 мин, полученные при нагревании образцов в атмосфере синтетического воздуха с пониженным содержанием кислорода при скорости нагревания 10 °С/мин.

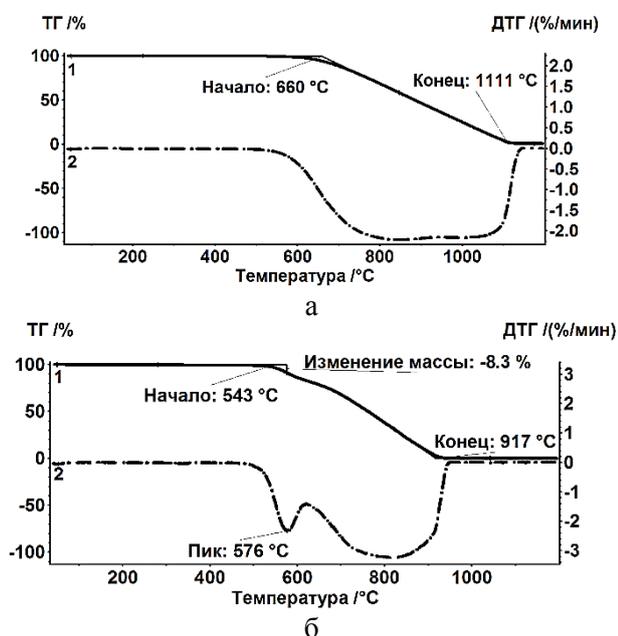


Рис. 1. Данные ТГА (кривая 1) и ДТГ (кривая 2) сгорания при скорости нагревания 10 °С/мин исходного сферолитованного графита (а) и графита после пироосаждения при 900 °С в течение 73 мин (б)

Fig. 1. TG (curve 1) and DTG (curve 2) results of combustion at heating rate of 10 °С/min of initial spherulized graphite (a) and graphite after pyrolytic decomposition at 900 °С during 73 min (б)

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из рис. 1, на ДТГ кривых после пироосаждения появляется низкотемпературное плечо, которое может соответствовать выгоранию пиролитического углерода, т.к. при выбранной температуре пироосаждения (900 °С) продуктами пироосаждения является преимущественно аморфный углерод, что подтверждается данными КР-спектроскопии. При этом известно, что аморфный углерод начинает окисляться при более низких температурах, чем упорядоченные и кристаллические формы элементного углерода, такие как графит [14], углеродные нанотрубки [26] и алмаз [22], что позволяет, разделяя вклад от каждой углеродной фазы на кривых ТГ и ДТГ, проводить количественное определения содержания различных форм углерода в образце [27].

Как видно из табл. 2, потеря массы при низкотемпературном локальном минимуме на кривой ДТГ ($T_{п-дтг}$), который можно отнести к максимальной

скорости сгорания аморфного углерода, увеличивается с повышением продолжительности пироосаждения. Также можно отметить тенденцию повышения начальной температуры уменьшения массы (T_A) с увеличением продолжительности пироосаждения. Стоит отметить, что окисление углерода происходит на поверхности частиц [28], поэтому повышение температуры начала потери массы может быть связано с уменьшением удельной поверхности образцов (табл. 1). Можно сделать предположение, что в приближении равномерного сгорания пироуглерода и симметричности пика его сгорания на ДТГ кривой, а также незначительного сгорания сферолитованного графита до температуры минимума пика на ДТГ кривой ($T_{п-дтг}$), удвоенная потеря массы при температуре минимума ($\Delta m(T_{п-дтг})$) может служить возможным критерием для определения содержания пиролитического углерода на поверхности сферолитованного графита при гетерофазном пироосаждении из толуол-аргоновой газовой смеси.

Удвоенная потеря массы при температуре минимума на пике ДТГ ($\Delta m(T_{п-дтг})$) для различных образцов, а также экспериментально измеренный привес, наблюдаемый при получении данных образцов, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, метод определения содержания пиролитического углерода в продуктах пироосаждения на сферолитованный графит, основанный на определении локального минимума на кривой ДТГ с расчетом удвоенной потери массы при данной температуре, дает ошибку, не превышающую 10%.

Таблица 2

Данные ТГА и ДТГ, полученные при скорости нагревания 10 °С/мин исходного сферолитованного графита и образцов после пироосаждения
Table 2. TG and DTG results, obtained under heating rate of 10 °С/min of initial spherulized graphite and the samples after pyrolytic decomposition

Образец	T_A^1 , °С	T_B^2 , °С	$T_{п-дтг}^3$, °С	$\Delta m(T_{п-дтг})^4$, %
СФГ_0	660	1111	-	-
СФГ_1	530	946	560	4,2
СФГ_2	539	947	572	6,9
СФГ_3	543	917	576	8,3
СФГ_4	561	895	599	9,1
СФГ_5	549	927	596	11,0

Примечания: 1-начальная точка потери массы по ГОСТ Р 56721 - 2015, 2-конечная точка потери массы по ГОСТ Р 56721 – 2015, 3-температура локального минимума на кривой ДТГ при сгорании пиролитического углерода, 4-потеря массы при ТП-ДТГ

Notes: 1- starting point in accordance with ISO 11358-1, 2 - end point in accordance with ISO 11358-1, 3-temperature of local minimum on DTG curve during combustion of pyrolytic carbon, 4-weight loss at TG-DTG

Таблица 3

Удвоенная потеря массы при температуре минимума на кривой ДТГ и экспериментальный привес образцов

Table 3. Double weight loss at the minimum temperature of DTG curve and experimental weight gain of the samples

Образец	$t_{\text{по}}^1$, мин	Привес ² , %	$2 \cdot \Delta m(T_{\text{п}})^3$, %	$\varepsilon(\Delta m)^4$, %
СФГ 1	32	7,9	8,4	6
СФГ 2	63	14,8	13,8	7
СФГ 3	73	17,7	16,6	6
СФГ 4	96	20,1	18,2	9
СФГ 5	111	22,5	22,0	2

Примечания: 1-время пироосаждения, 2-привес образца после пироосаждения, 3-удвоенная потеря массы при температуре локального минимума на кривой ДТГ при сгорании пиролизического углерода ТП, 4-ошибка метода с использованием $2 \cdot \Delta m$

Notes: 1-duration of pyrolytic decomposition, 2-sample weight gain after pyrolytic decomposition, 3-double weight loss at the temperatures of local minimum on DTG curve during combustion of pyrolytic carbon TG, 4- error of the method using $2 \cdot \Delta m$

Стоит отметить, что основной причиной ошибки определения содержания пироуглерода по минимуму на кривой ДТГ, возможно, является перекрывание по температуре процессов сгорания пиролизического углерода и сферолизованного графита, что может быть минимизировано с использованием меньших скоростей нагревания. Необходимо подчеркнуть, что как видно из рис. 1, сгорание пиролизического углерода протекает до 700 °С, где, например, термоокислительная деструкция графита переходит из кинетически-контролируемого в диффузионно-контролируемый режим [29], поэтому увеличение скорости нагревания не должно привести к затруднению массопереноса молекул кислорода к поверхности углеродной матрицы.

На рис. 2 представлены кривые ТГА сгорания образца СФГ_4, полученные при различных скоростях нагревания.

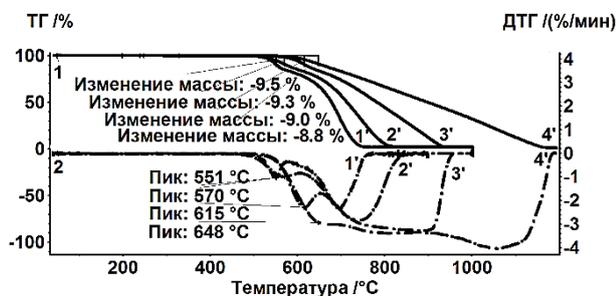


Рис. 2. ТГА (Кривые 1) и ДТГ (Кривые 2) кривые сгорания образца СФГ_4, снятые при различных скоростях нагревания: 1' – 2,5 °С/мин, 2' – 5 °С/мин, 3' – 10 °С/мин, 4' – 20 °С/мин
Fig. 2. TG (curves 1) and DTG (curves 2) curves during combustion of the sample СФГ_4 obtained at different heating rates: 1' – 2.5 °С/min, 2' – 5 °С/min, 3' – 10 °С/min, 4' – 20 °С/min

Как видно из рис. 2, температура минимума пика ДТГ сгорания образца СФГ_4 увеличивается с повышением скорости нагревания, что указывает на протекание химической реакции с конечной эффективной энергией активации [30], при этом при 20 °С/мин минимум на кривой ДТГ сгорания аморфного углерода практически сливается с основной кривой.

Полученные результаты и данные по содержанию аморфного углерода, полученные на их основе, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Данные ТГА, ДТГ и ДСК сгорания образца СФГ_4, измеренные при различных скоростях нагревания
Table 4. TG, DTG and DSC results of СФГ_4 sample combustion, obtained at different heating rates

Скорость нагревания, °С/мин	2,5	5	10	20
$T_{\text{п-дтг}}^1$, °С	551	570	619	648
$T_{\text{п-дск}}^2$, °С	551	569	617	671
$\Delta m(T_{\text{п-дтг}})^3$, %	9,5	9,3	9,0	8,8
$\Delta m(T_{\text{п-дск}})^4$, %	9,5	9,1	9,3	12,4
$2 \cdot \Delta m(T_{\text{п-дтг}})^5$, %	19,0	18,6	18,0	17,6
$2 \cdot \Delta m(T_{\text{п-дск}})^6$, %	19,0	18,2	18,6	24,8
$\varepsilon(\text{ДТГ})^7$, %	5	7	10	12
$\varepsilon(\text{ДСК})^8$, %	5	9	7	23

Примечания: 1-температура минимума пика ДТГ сгорания пироуглерода, 2-температура минимума пика ДСК сгорания пироуглерода, 3-потеря массы при ТП-ДТГ, 4-потеря массы при ТП-ДСК, 5-удвоенная потеря массы при ТП-ДТГ, 6-удвоенная потеря массы при ТП-ДСК, 7-ошибка метода с использованием $2 \cdot \Delta m$ и данных ДТГ, 8-ошибка метода с использованием $2 \cdot \Delta m$ и данных ДСК

Notes: 1-temperature of DTG curve peak minimum of pyrolytic carbon combustion, 2-temperature of DSC curve peak minimum of pyrolytic carbon combustion, 3-weight loss at TG-DTG, 4-weight loss at TG-DSC, 5-double weight loss at TG-DTG, 6-double weight loss at TG-DSC, 7- the error of the method with the using of $2 \cdot \Delta m$ and DTG data, 8-the error of the method with the using of $2 \cdot \Delta m$ and DSC data

Как видно из табл. 4, уменьшение скорости нагревания приводит к уменьшению ошибки определения, возможно, за счет лучшего разрешения по температуре пиков сгорания аморфного углерода и сферолизованного графита.

Стоит отметить, что определение температуры для расчета содержания пиролизического углерода в продуктах гетерофазного пироосаждения на сферолизованный графит может быть сделана и на основании данных ДСК сгорания образца.

ДСК кривые термоокислительной деструкции образца СФГ_4, снятые при различных скоростях нагревания в атмосфере синтетического воздуха с пониженным парциальным давлением кис-

лорода, и соответствующие им кривые ТГА представлены на рис. 3. Результаты обработки кривых представлены в табл. 4.



Рис. 3. ТГА (Кривые 1) и ДСК (Кривые 2) кривые сгорания образца СФГ_4, снятые при различных скоростях нагревания: 1' – 2,5 °С/мин, 2' – 5 °С/мин, 3' – 10 °С/мин, 4' – 20 °С/мин
Fig. 3. TG (Curves 1) and DSC (Curves 2) curves during combustion of the sample СФГ_4 obtained at different heating rates: 1' – 2.5 °C/min, 2' – 5 °C/min, 3' – 10 °C/min, 4' – 20 °C/min

Как видно из данных табл. 4, выбор в качестве максимальной скорости потери массы при сгорании пиролитического углерода экстремума на кривой ДСК при скоростях нагревания ниже 10 °С/мин, также приводит к оценке содержания аморфного углерода в продуктах пироосаждения на сферолитизованный графит с ошибкой не более 10%.

Стоит отметить, что, как и в случае данных ДТГ, скорости нагревания выше 10 °С/мин приводят к перекрытию процессов сгорания аморфного углерода и сферолитизованного графита, что в свою очередь приводит к высокой ошибке измерения.

Также стоит отметить, что при использовании данных ДСК необходимо брать небольшие навески образца, т.к. большие навески образца могут привести к возникновению температурного градиента внутри тигля [31] и приводить к увеличению ошибки определения содержания аморфного углерода.

Таким образом, на основании полученных результатов можно рекомендовать метод термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в окислительной атмосфере для количественного определения содержания пиролитического углерода на сферолитизованном графите, при этом скорости нагревания выше 10 °С/мин не рекомендуются вследствие плохого разрешения по температуре областей сгорания пиролитического углерода и сферолитизованного графита, а для повышения точности определения необходимо понижать скорости нагревания, что, однако, будет приводить к увеличению длительности измерений.

Стоит отметить, что условия пироосаждения, такие как углеводородный прекурсор и темпе-

ратура пироосаждения, могут приводить к образованию продуктов с другими физико-химическими свойствами и термоокислительной устойчивостью, что позволяет сделать предположение о возможном ограниченном применении данного подхода к более структурированному пиролитическому углероду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии в окислительной атмосфере позволяет достаточно точно количественно оценивать содержание аморфного углерода в продуктах пироосаждения из толуол-аргоновой смеси на сферолитизованный графит. В качестве возможного критерия оценки количественного содержания пиролитического графита на сферолитизованном графите может быть выбрана удвоенная потеря массы при максимуме скорости (минимуме на пиках ДТГ или ДСК) сгорания аморфного углерода. Использование данного критерия и скорости нагревания 10 °С/мин позволяет определять содержание пиролитического углерода с ошибкой, не превышающей 10%, причем понижение ошибки возможно за счет уменьшения скорости нагревания, однако при этом возрастает длительность эксперимента. Использование скоростей выше 10 °С/мин не рекомендуется, т.к. области процессов термоокисления аморфного углерода и сферолитизованного графита перекрываются, что приводит к трудностям определения максимума скорости сгорания аморфного углерода и ошибке, существенно превышающей 10%.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием оборудования отделения структурных исследований ФГБНУ ТИСНУМ. Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № ФНРВ-2022-0002.

Авторы выражают благодарность Дроздовой Т.Е. за проведение исследований с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния и Грязновой М.И. за проведение исследований с использованием растровой электронной микроскопии.

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

The work was carried out using the equipment of FSBI TISNCM SUEC "Structural Measurements in the Laboratory of the Department of Structural Research". The research was supported by State Assignment FNRW-2022-0002.

The authors gratefully acknowledge Drozdova T.E. for Raman spectroscopy measurements and Gryaznova M.I. for SEM measurements.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Daya A., Paul S.** Review on Li-Ion Based Battery Chemistry: Challenges and Opportunities. *Sathiyam 2022 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 1258. 012041. DOI: 10.1088/1757-899X/1258/1/012041.
2. **Zhang H., Yang Y., Ren D., Wang L., He X.** Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Stor. Mater.* 2021. V. 36. P. 147-170. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.12.027.
3. **Fischer S., Doose S., Müller J., Höfels C., Kwade A.** Impact of Spheroidization of Natural Graphite on Fast-Charging Capability of Anodes for LIB. *Batteries.* 2023. V. 9. 305. DOI: 10.3390/batteries9060305.
4. **Хасков М.А., Архангельский И.В., Авдеев В.В.** Исследование температурной зависимости изобарной теплоемкости интеркалированных соединений графита с литием. *Рос. хим. ж.* 2006. Т. 50. № 1. С. 110-113.
5. **Mukhan O., Yun J.-S., Munakata H., Kanamura K., Kim S.-S.** Quantification of the Carbon-Coating Effect on the Interfacial Behavior of Graphite Single Particles. *ACS Omega.* 2024. V. 9. P. 4004–4012. DOI: 10.1021/acsomega.3c08681.
6. **Biber B., Sander S., Martin J. Wohlfahrt-Mehrens M., Mancini M.** Improved production process with new spheroidization machine with high efficiency and low energy consumption for rounding natural graphite for Li-ion battery applications. *Carbon.* 2023. V. 201. P. 847-855. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.09.073.
7. **Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А.** Исследование процесса получения композиционного материала «сферический графит – Fe₂O₃». *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 127-134. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.
8. **An S.J., Li J., Daniel C., Mohanty D., Nagpure S., Wood D.L.** The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon.* 2016. V. 105. P. 52–76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
9. **Carter R., Parker J.F., Sassini M.B., Klein E.J., Wolak M.A., Love C.T., Long J.W.** Initiated Chemical Vapor Deposition of Ultrathin Polymer Coatings at Graphite Electrodes for Enhanced Performance in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. 060510. DOI: 10.1149/1945-7111/ab7f22.
10. **Wu N.-L., Weng Y.-T., Li F.-S., Yang N.-H., Kuo C.-L., Li D.-S.** Polymeric artificial solid/electrolyte interphases for Li-ion batteries. *Prog. Nat. Sci.* 2015. V. 25. N 6. P. 563–571. DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.11.009.
11. **Sharova V., Moretti A., Giffin G., Carvalho D., Passerini S.** Evaluation of Carbon-Coated Graphite as a Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries. *C. J. Carbon Res.* 2017. V. 3. 22. DOI: 10.3390/c3030022.
12. **Ding Y.-S., Li W.-N., Iaconetti S., Shen X.-F., DiCarlo J., Galasso F.S., Suib S.L.** Characteristics of graphite anode

REFERENCES

1. **Daya A., Paul S.** Review on Li-Ion Based Battery Chemistry: Challenges and Opportunities. *Sathiyam 2022 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 1258. 012041. DOI: 10.1088/1757-899X/1258/1/012041.
2. **Zhang H., Yang Y., Ren D., Wang L., He X.** Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Stor. Mater.* 2021. V. 36. P. 147-170. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.12.027.
3. **Fischer S., Doose S., Müller J., Höfels C., Kwade A.** Impact of Spheroidization of Natural Graphite on Fast-Charging Capability of Anodes for LIB. *Batteries.* 2023. V. 9. 305. DOI: 10.3390/batteries9060305.
4. **Khaskov M.A., Arkhangelskiy I.V., Avdeev V.V.** The investigation of the temperature dependence of the specific heat capacity of graphite intercalation compounds with lithium. *Ros. Khim. Zhurn.* 2006. V. 50. N 1. P. 110-113 (in Russian).
5. **Mukhan O., Yun J.-S., Munakata H., Kanamura K., Kim S.-S.** Quantification of the Carbon-Coating Effect on the Interfacial Behavior of Graphite Single Particles. *ACS Omega.* 2024. V. 9. P. 4004–4012. DOI: 10.1021/acsomega.3c08681.
6. **Biber B., Sander S., Martin J. Wohlfahrt-Mehrens M., Mancini M.** Improved production process with new spheroidization machine with high efficiency and low energy consumption for rounding natural graphite for Li-ion battery applications. *Carbon.* 2023. V. 201. P. 847-855. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.09.073.
7. **Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A.** Study of the process of obtaining a composite material "Spherical graphite – Fe₂O₃". *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2024. V. 67. N 3. P. 127-134 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.
8. **An S.J., Li J., Daniel C., Mohanty D., Nagpure S., Wood D.L.** The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon.* 2016. V. 105. P. 52–76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
9. **Carter R., Parker J.F., Sassini M.B., Klein E.J., Wolak M.A., Love C.T., Long J.W.** Initiated Chemical Vapor Deposition of Ultrathin Polymer Coatings at Graphite Electrodes for Enhanced Performance in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. 060510. DOI: 10.1149/1945-7111/ab7f22.
10. **Wu N.-L., Weng Y.-T., Li F.-S., Yang N.-H., Kuo C.-L., Li D.-S.** Polymeric artificial solid/electrolyte interphases for Li-ion batteries. *Prog. Nat. Sci.* 2015. V. 25. N 6. P. 563–571. DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.11.009.
11. **Sharova V., Moretti A., Giffin G., Carvalho D., Passerini S.** Evaluation of Carbon-Coated Graphite as a Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries. *C. J. Carbon Res.* 2017. V. 3. 22. DOI: 10.3390/c3030022.

- modified by CVD carbon coating. *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. P. 3041–3048. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.040.
13. **Kim B.-R., Kim J.-H., Im, J.-S.** Effect and Mechanism of Pitch Coating on the Rate Performance Improvement of Lithium-Ion Batteries. *Materials*. 2022. V. 15. 4713. DOI: 10.3390/ma15134713.
 14. **Wang H., Fukuda K., Yoshio M., Abe T., Ogumi Z.** Measurement of Carbon Amount in Carbon-coated Graphite by Thermal Analysis. *Chem. Lett.* 2002. V. 31. P. 238–239. DOI: 10.1246/cl.2002.238.
 15. **Hoshi K., Ohta N., Nagaoka K., Bitoh S., Yamanaka A., Nozaki H., Inagaki M.** Production and advantages of carbon-coated graphite for the anode of lithium ion rechargeable batteries. *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1322. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.003.
 16. **Wu Y.-S., Wang Y.-H., Lee Y.-H.** Performance enhancement of spherical natural graphite by phenol resin in lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2006. V. 426. P. 218–222. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.11.093.
 17. **Kim I.-T.** Capacity Improvement of Tin-Deposited on Carbon-Coated Graphite Anode for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 5807–5818. DOI: 10.20964/2016.07.15.
 18. **Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S., Misz M., Morawski A.W.** Oxyreactive thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 77. P. 201–206. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000033204.53768.bb.
 19. **Хасков М.А., Караева А.Р., Денисов В.Н., Кульницкий Б.А., Мордкович В.З.** Физико-химические свойства волоконистого депозита на основе углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 76–79.
 20. **Хасков М.А.** Исследование открытой пористости углеродных материалов методом термoporометрии. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2020. Т. 86. С. 28–35. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-11-28-35.
 21. **Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu., Zelenina I.V.** Synthesis of carbon matrix with tunable carbide formation ability for reactive infiltration techniques. *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 21632–21637. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.269.
 22. **Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S. O., Gogotsi Y.** Control of sp²/sp³ Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11635–11642. DOI: 10.1021/ja063303n.
 23. **Li Z., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J.** Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Prog. Mater. Sci.* 2023. V. 135. 101089. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089.
 24. **Ruggeri I., Martin J., Wohlfahrt-Mehrens M., Mancini M.** Interfacial kinetics and low-temperature behavior of spheroidized natural graphite particles as anode for Li-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2021. V. 26. P. 73–83. DOI: 10.1007/s10008-021-04974-2.
 25. **Kaplas T., Svirko Y.** Direct deposition of semitransparent conducting pyrolytic carbon films. *J. Nanophotonics.* 2012. V. 6. 061703. DOI: 10.1117/1.JNP.6.061703.
 12. **Ding Y.-S., Li W.-N., Iaconetti S., Shen X.-F., DiCarlo J., Galasso F.S., Suib S.L.** Characteristics of graphite anode modified by CVD carbon coating. *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. P. 3041–3048. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.040.
 13. **Kim B.-R., Kim J.-H., Im, J.-S.** Effect and Mechanism of Pitch Coating on the Rate Performance Improvement of Lithium-Ion Batteries. *Materials*. 2022. V. 15. 4713. DOI: 10.3390/ma15134713.
 14. **Wang H., Fukuda K., Yoshio M., Abe T., Ogumi Z.** Measurement of Carbon Amount in Carbon-coated Graphite by Thermal Analysis. *Chem. Lett.* 2002. V. 31. P. 238–239. DOI: 10.1246/cl.2002.238.
 15. **Hoshi K., Ohta N., Nagaoka K., Bitoh S., Yamanaka A., Nozaki H., Inagaki M.** Production and advantages of carbon-coated graphite for the anode of lithium ion rechargeable batteries. *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1322. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.003.
 16. **Wu Y.-S., Wang Y.-H., Lee Y.-H.** Performance enhancement of spherical natural graphite by phenol resin in lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2006. V. 426. P. 218–222. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.11.093.
 17. **Kim I.-T.** Capacity Improvement of Tin-Deposited on Carbon-Coated Graphite Anode for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 5807–5818. DOI: 10.20964/2016.07.15.
 18. **Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S., Misz M., Morawski A.W.** Oxyreactive thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 77. P. 201–206. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000033204.53768.bb.
 19. **Khaskov M.A., Karaeva A.R., Denisov V.N., Kul'nitskiy B.A., Mordkovich V.Z.** Physical chemical properties of fibrous composite based on carbon nanotubes. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 7. P. 76–79 (in Russian).
 20. **Khaskov M.A.** Study of the open porosity of carbon materials using thermoporometry. *Zavodskaya laboratoriya. Diagn. Mater.* 2020. V. 86. P. 28–35 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-11-28-35.
 21. **Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu., Zelenina I.V.** Synthesis of carbon matrix with tunable carbide formation ability for reactive infiltration techniques. *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 21632–21637. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.269.
 22. **Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S. O., Gogotsi Y.** Control of sp²/sp³ Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11635–11642. DOI: 10.1021/ja063303n.
 23. **Li Z., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J.** Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Prog. Mater. Sci.* 2023. V. 135. 101089. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089.
 24. **Ruggeri I., Martin J., Wohlfahrt-Mehrens M., Mancini M.** Interfacial kinetics and low-temperature behavior of spheroidized natural graphite particles as anode for Li-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2021. V. 26. P. 73–83. DOI: 10.1007/s10008-021-04974-2.

26. **Хасков М.А.** Термопорометрия и окислительный термический анализ при исследовании углеродных матриц. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. P. 24-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.
27. **Picheau E., Amar S., Derré A., Pénicaud A., Hof F.** An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. e202200117. DOI: 10.1002/chem.202200117.
28. **Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., De V.V., Naumova V.A., Karaeva A.R.** Thermo-oxidative degradation of carbon nanotubes and related nanostructures: role of acidic environment and chloride ions. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2024. 32(7). P. 676–683. DOI: 10.1080/1536383X.2024.2320800.
29. **Lu W., Li X., Wu X., Sun L., Li Z.** Investigation on the oxidation behavior and multi-step reaction mechanism of nuclear graphite SNG742. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2019. V. 57. N 3. P. 1–13. DOI: 10.1080/00223131.2019.1671910.
30. **Khaskov M.A., Leonov A.A., Trofimov N.V., Duyunova V.A.** Choice of Conditions for Drying Fluxes for Magnesium Alloys Based on Thermal Analysis Data. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 653–659. DOI: 10.1134/S0040579523040164.
31. **Menczel J.D., Prime R.B.** Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. John Wiley & Sons. 2009. 688 p. DOI: 10.1002/9780470423837.
25. **Kaplas T., Svirko Y.** Direct deposition of semitransparent conducting pyrolytic carbon films. *J. Nanophotonics*. 2012. V. 6. 061703. DOI: 10.1117/1.JNP.6.061703.
26. **Khaskov M.A.** Thermoporometry and oxyreactive thermal analysis for study of carbon matrices. *ChemChemTech [Изв. Высш. Учебн. Завед. Хим. Хим. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 24-31 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.
27. **Picheau E., Amar S., Derré A., Pénicaud A., Hof F.** An Introduction to the Combustion of Carbon Materials. *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. e202200117. DOI: 10.1002/chem.202200117.
28. **Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., De V.V., Naumova V.A., Karaeva A.R.** Thermo-oxidative degradation of carbon nanotubes and related nanostructures: role of acidic environment and chloride ions. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2024. 32(7). P. 676–683. DOI: 10.1080/1536383X.2024.2320800.
29. **Lu W., Li X., Wu X., Sun L., Li Z.** Investigation on the oxidation behavior and multi-step reaction mechanism of nuclear graphite SNG742. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2019. V. 57. N 3. P. 1–13. DOI: 10.1080/00223131.2019.1671910.
30. **Khaskov M.A., Leonov A.A., Trofimov N.V., Duyunova V.A.** Choice of Conditions for Drying Fluxes for Magnesium Alloys Based on Thermal Analysis Data. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 653–659. DOI: 10.1134/S0040579523040164.
31. **Menczel J.D., Prime R.B.** Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. John Wiley & Sons. 2009. 688 p. DOI: 10.1002/9780470423837.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Принята к опубликованию 04.06.2024

Received 24.04.2024

Accepted 04.06.2024