

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГРАФИТА

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 сверхтвердых 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, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701  
E-mail: naumova.v.a96@mail.ru

*Одним из самых востребованных технологий хранения электрической энергии в настоящее время остаются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), в которых в качестве активного материала анодов могут выступать различные углеродные материалы, в частности, природный графит, характеризующийся устойчивыми электрохимическими характеристиками при многократном циклировании процессов зарядки/разрядки. В работе рассматривается использование газовой хроматографии для оптимизации условий пироосаждения углеводородов на модифицированный (сферолизированный) природный графит, которое проводится для существенного улучшения кулоновской эффективности данных углеродных материалов при использовании их в ЛИА. Показано, что анализ выделяемых из реактора пиролиза газов методом газовой хроматографии позволяет подобрать углеродсодержащие прекурсоры и условия их пиролитического гетерофазного разложения для формирования равномерной пленки пиролитического углерода на поверхности модифицированного (сферолизированного) природного графита. Использование газовой хроматографии при анализе выделяемых газов позволяет также минимизировать процессы гомофазного пиролитического разложения углеродсодержащего прекурсора, приводящие к образованию обособленных углеродных фаз, которые могут характеризоваться крайне низкими значениями обратимой емкости по литию. Анализ соотношений концентраций продуктов в процессе пиролиза позволяет сделать вывод о неизменности механизма пироосаждения в процессе всей длительности процесса. Показано, что профиль изменения содержания водорода в газовой смеси, исходящей из реактора пиролитического разложения углеродсодержащих прекурсоров, коррелирует с тенденцией изменения удельной поверхности образцов сферолизированного графита. Полученные результаты позволяют предположить, что в случае неизменности механизма пиролитического разложения углеродсодержащего прекурсора, его неизменяющейся концентрации и гетерофазной природы пироразложения, анализ профиля изменения содержания водорода в исходящих из реактора может быть использован для выбора оптимальных условий пироосаждения. Например, он может быть использован для подбора продолжительности пиролиза, необходимой для насыщения структурных дефектов в графитовой матрице, наличие которых может приводить к высокой необратимой емкости при первых циклах интеркалирования и деинтеркалирования лития.*

**Ключевые слова:** газовая хроматография, пиролиз, литий-ионные аккумуляторы, анод, модифицированный природный графит, сферолизированный графит, пиролитический углерод, электронная микроскопия, низкотемпературная сорбция азота

## THE USING OF GAS CHROMATOGRAPHY FOR INVESTIGATION OF HYDROCARBON PYROLYTIC DEPOSITION 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, Russian Federation, 141701

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

*One of the most popular technologies for electrical energy storage currently remains lithium-ion batteries (LIB), in which various carbon materials can act as the active anode material, in particular natural graphite, characterized by stable electrochemical characteristics during repeated cycling of charging/discharging processes. The paper discusses the use of gas chromatography to optimize the conditions for the pyrolytic deposition of hydrocarbons onto modified (spheroidized) natural graphite, which is carried out to significantly improve the Coulomb efficiency of these carbon materials when used in LIBs. It was shown that the analysis of gases released from the pyrolysis reactor by gas chromatography makes it possible to choose carbon-containing precursors and the conditions of their pyrolytic heterophase decomposition for the formation of a uniform film of pyrolytic carbon on the surface of modified (spherolized) natural graphite. The using of gas chromatography in the analysis of released gases also makes it possible to minimize the processes of homophase pyrolytic decomposition of a carbon-containing precursor, leading to the formation of separate carbon phases, which can be characterized by extremely low values of reversible capacity for lithium. Analysis of the ratios of product concentrations during pyrolysis allows us to conclude that the pyrolysis mechanism remains unchanged throughout the entire duration of the process. It was shown that the profile of changes in the hydrogen content in the gas mixture coming from the reactor of the pyrolytic decomposition of carbon-containing precursors correlates with the trend of changes in the specific surface area of spheroidized graphite samples. The results obtained suggest that in the case of the unchanged mechanism of pyrolytic decomposition of a carbon-containing precursor, its unchanging concentration and the heterophasic nature of pyrodecomposition, analysis of the profile of changes in the hydrogen content emanating from the reactor can be used to select optimal conditions for pyrodeposition. For example, it can be used to select the pyrolysis duration necessary to saturate structural defects in the graphite matrix, the presence of which can lead to high irreversible capacity during the first cycles of lithium interclaring and deintercalation.*

**Key words:** gas chromatography, pyrolysis, lithium-ion battery, anode, modified natural graphite, spheroidized graphite, pyrolytic carbon, electron microscopy, nitrogen low-temperature sorption

### Для цитирования:

Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Использование газовой хроматографии при исследовании пиролизического осаждения углеводородов на поверхность модифицированного природного графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 65–72. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.13y.

### For citation:

Khaskov M.A., Naumova V.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. The using of gas chromatography for investigation of hydrocarbon pyrolytic deposition on modified natural graphite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 65–72. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.13y.

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что графит обладает не самой высокой удельной емкостью по литию среди других углеродных материалов при использовании его в качестве активного вещества литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1], он сохраняет свои электрохимические характеристики при многократном циклировании процессов зарядки-разрядки (интеркалирования и деинтеркалирования лития), что делает его самым востребованным кандидатом активного вещества анода ЛИА в коммерческих аккумуляторах [2]. Стоит, однако, отметить, что процесс интеркалирования лития в графит при зарядке ЛИА и его деинтеркалирования при разрядке происходит только вдоль базальных плоскостей графита [3], поэтому кинетика процесса интеркаляции/деинтеркаляции существенно ограничена анизотропией этого углеродного материала. Для уменьшения анизотропии транспортных свойств графита и улучшения кинетических характеристик процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития проводят сферолизацию графита [4], которая заключается в обработке графита в ударных мельницах и превращению чешуек графита в овалоиды и эллипсоиды [5]. Однако, данная процедура способствует образованию значительного числа дефектов в структуре графита, что приводит к высокой необратимой емкости по литию [6]. Для уменьшения необратимой емкости по литию и понижению количества дефектов сферолизованного графита его поверхность покрывают тонким слоем полимеров [7], металлов [8], но наиболее часто ее покрывают слоем пиролитического углерода [9], осаждаемого либо из газовой фазы [10], либо из соответствующих жидких углеродсодержащих прекурсоров [11]. Покрытие сферолизованного графита пиролитическим углеродом из газовой фазы позволяет получать материалы с высокой удельной емкостью по литию и превосходными электрохимическими характеристиками при многократном циклировании, что делает этот метод одним из часто используемых [12]. Таким образом, разработка физико-химических методов контроля и выбор оптимальных условий пироосаждения из газовой фазы на сферолизованной графит является важной и актуальной задачей.

Метод хроматографии, открытый русским ученым Михаилом Семеновичем Цветом [13], в частности, газовая хроматография [14], основанная на различной растворимости исследуемого компонента в газовой подвижной фазе и стационарной твердой фазе, используется в различных отраслях

промышленности, сельском хозяйстве, медицине [15], разработке новых материалов [16] и т.д. В данной работе рассматривается использование газовой хроматографии при исследованиях и оптимизации газофазного пиролитического осаждения углерода на модифицированный (сферолизованный) природный графит.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали коммерческий модифицированный (сферолизованный) природный графит со средним размером частиц 19 мкм и зольностью ниже 0,1 мас.%, производства компании Qingdao (страна происхождения Китай). Пироосаждение проводили в трубчатом кварцевом реакторе из смеси углеродсодержащего прекурсора и аргона при температуре 900 °С. В качестве углеродсодержащего прекурсора использовали этилен, толуол и метаксилол с чистотой не менее 99,9%. Этилен подавался в систему подготовки реакционной смеси с использованием электронного расходомера, тогда как толуол и метаксилол – путем насыщения газа-носителя (аргона) в склянке Дрекслера с углеродсодержащим прекурсором, находящейся при термостатируемых условиях. Время пироосаждения рассчитывали исходя из массы навески, количества поступающего в реактор пиролиза прекурсора и выражали в значениях теоретического привеса (ТП), рассчитываемого по формуле (1):

$$\text{ТП} = \frac{V_{y-yp} \cdot t_{\text{синтеза}}}{m_{\text{сфг}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $V_{y-yp}$  – скорость поступающего в реактор углерода в приближении полного пиролитического разложения углеродсодержащего прекурсора (мг/мин),  $t_{\text{синтеза}}$  – время синтеза (мин),  $m_{\text{сфг}}$  – масса навески сферолизованного графита (мг). Использование значений теоретического привеса вместо времени пироосаждения позволяет нормализовать продолжительность синтеза с учетом навески сферолизованного графита, концентрации углеродсодержащего прекурсора в поступающей в реактор реакционной смеси, а также содержания в нем углерода.

Растровую электронную микроскопию (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  $\text{см}^{-1}$  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.

Для анализа выделенных газов в процессе синтеза использовали газовый хроматограф Кристаллюкс 4000М с двумя колонками: насадочной металлической, наполненной цеолитом NaX, и капиллярной, наполненной полидивинилбензолом. Колонки термостатировали при 50 °С. Хроматограф был оснащен тремя детекторами: одним пламенно-ионизационным (ПИД-детектор) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП-детекторы). В качестве газа-носителя в хроматографе использовались гелий и аргон. В процессе синтеза через каждые 2,5 мин по системе подачи газов в хроматограф подавалась газовая смесь из реактора, которая анализировалась в течение 2 мин. Углеводороды анализировались на ПИД-детекторе, аргон на ДТП-детекторе с использованием в качестве газа-носителя гелия и водород на ДТП-детекторе с использованием в качестве газа-носителя аргона. Для обработки данных использовали программное обеспечение Netchrom v.2.1. for Windows.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты растровой электронной микроскопии пироосаждения различных прекурсоров на сферолизированный графит при 900 °С представлены на рис. 1.

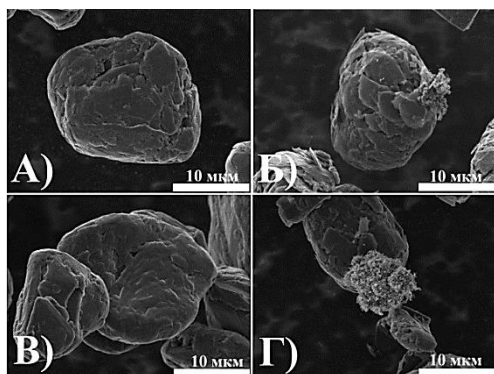


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ исходного образца модифицированного (сферолизованного) графита (А) и после пироосаждения при 900 °С и времени, соответствующем ТП=100%, этилена (Б), толуола (В) и метаксилола (Г)  
 Fig. 1. SEM images of initial modified (spheroidized) graphite (А) and after pyrolytic decomposition at 900 °С and time corresponding to ТП=100%, of ethylene (Б), toluene (В) and meta-xylene (Г)

Как можно видеть из микрофотографий РЭМ, в случае пиролитического разложения этилена (рис. 1Б) и метаксилола (рис. 1Г) на поверхности образца сферолизованного графита образуются обособленные частицы углерода, что указывает на

наличие гомофазного пиролиза. Стоит отметить, что наличие таких частиц может приводить к существенному ухудшению кулоновской эффективности углеродного материала [17].

В случае пиролитического разложения толуола морфология частиц остается практически неизменной, что может указывать на отсутствие пироосаждения.

Для подтверждения факта гетерофазного пироосаждения толуола, при котором углеродсодержащий прекурсор разлагается преимущественно на поверхности сферолизованного графита с образованием пленки пиролитического углерода, были проведены исследования с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Этот метод является одним из информативных методов физико-химического анализа, используемых для характеристики различных углеродных материалов, определения их структуры и оценки их свойств, включая термические и механические [18].

Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния представлены на рис. 2.

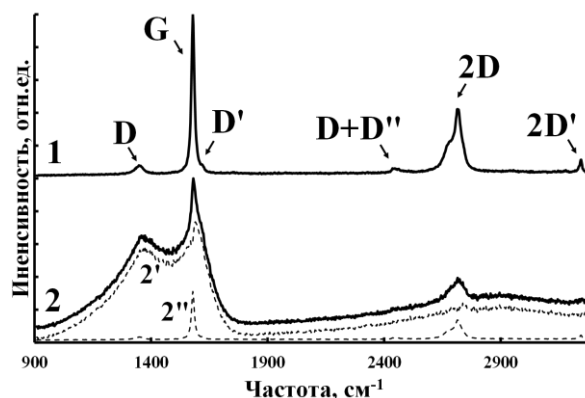


Рис. 2. КР-спектры исходного модифицированного (сферолизованного) графита (1) и графита после пироосаждения толуола при 900 °С в течение времени, соответствующем ТП=100% (2)

Fig. 2. Raman spectra of initial modified (spheroidized) graphite (1) and after pyrolytic decomposition of toluene at 900 °С and time corresponding to ТП=100% (2)

Как видно из рис. 2, на КР-спектре исходного сферолизованного графита (спектр 1) фиксируются 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 [19]. После пироосаждения КР-спектр (спектр 2) представляет собой уже суперпозицию исходного спектра сферолизованного графита (спектр 2'') и уширенных D- и G-пииков, характерных для пиролитического аморфного углерода (спектр 2') [20].

Таким образом, данные КР подтверждают практически полное гетерофазное разложение толуола с образованием тонкой пленки пиролитического графита на поверхности сферолизованного графита, тогда как в случае пиролитического разложения этилена и метаксилола помимо гетерофазного разложения, фиксируется также и гомофазное разложение, сопровождающееся образованием обособленных частиц пиролитического углерода.

Для выяснения возможной причины гомофазного разложения при данных экспериментальных условиях был проведен анализ выделенных газов с использованием газовой хроматографии. Полученные хроматограммы с использованием ПИД-детектора представлены на рис. 3.

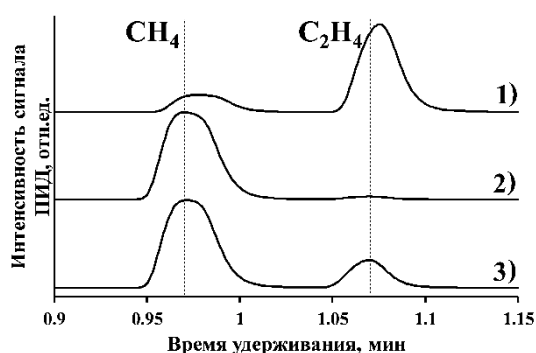
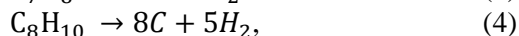
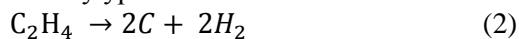


Рис. 3. Хроматограммы на ПИД-детекторе газовой смеси на выходе из реактора, полученные при пироосаждении при 900 °С этилена (1), толуола (2) и мета-ксилола (3)

Fig. 3. Chromatograms resulted from PID-detector of gas mixture from the exit of reactor, obtained under pyrolytic decomposition at 900 °C of ethylene (1), toluene (2) and meta-xylene (3)

Как видно из рис. 3, на хроматограммах в различных соотношениях фиксируются пики при временах удерживания  $0,97 \pm 0,01$  мин и  $1,07 \pm 0,01$  мин, которые соответствуют выходу метана и этилена, соответственно.

Таким образом, пиролитическое разложение исследуемых углеродсодержащих прекурсоров, происходит при 900 °С не согласно механизму, представленному уравнениями:



а с выделением метана во всех случаях и с выделением этилена в случае толуола и метаксилола, причем в последнем случае его выделяется существенно больше, чем при разложении толуола.

Сравнивая полученные результаты с данными электронной микроскопии, можно предположить, что образование в реакторе пиролиза этилена способствует образованию в продуктах

реакции обособленных углеродных фаз, не приводящих к равномерному покрытию модифицированного (сферолизованного) графита.

Таким образом, метод газовой хроматографии может быть использован для выбора оптимального углеродсодержащего прекурсора при пироосаждении на сферолизованный графит. Стоит подчеркнуть, что неизменность соотношений продуктов пиролитического разложения в исходящей газовой смеси может служить косвенным доказательством неизменности механизма пироосаждения углеводородного прекурсора в течение всего времени пиролиза, как это наблюдалось, например, для случая с толуолом.

Стоит отметить, что метод газовой хроматографии позволяет определять и оптимальную продолжительность пироосаждения углеродсодержащего прекурсора на сферолизованный графит с целью получения равномерной поверхностной пленки пиролитического углерода. Так, согласно работе [21] необратимая емкость по литию при использовании углеродного материала в качестве активного материала анода ЛИА пропорциональна суммарной площади его поверхности, поэтому в качестве критерия оптимизации времени продолжительности пироосаждения могут быть использованы значения удельной поверхности образцов до и после пироосаждения.

Изменения значений удельной поверхности и суммарного объема пор модифицированного (сферолизованного) графита после пироосаждения при 900 °С с различным временем пироосаждения, соответствующем различным значениям теоретического привеса, представлены в таблице.

Таблица

Значения удельной поверхности и суммарного объема пор образцов модифицированного (сферолизованного) графита после пироосаждения толуола при 900 °С и различных значениях теоретического привеса  
Table. Surface area and total pore volume of modified (spheroidized) graphite samples after pyrolytic decomposition of toluene at 900 °C and different ТП

ТП <sup>1</sup> , %	S <sub>уд</sub> <sup>2</sup> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /мг
0	10	44
45	7	28
50	6	16
75	5	9
100	5	8
125	5	8
150	5	13

Примечания: 1-теоретический привес, 2-удельная поверхность, 3-суммарный объем пор

Notes: 1-theoretical weight gain, 2-specific surface area, 3-total pore volume

Как видно из таблицы, при увеличении времени пироосаждения, характеризующегося изменением значений теоретического привеса от 0 до 75% удельная поверхность образцов уменьшается, причем значения теоретического привеса от 100 до 125% характеризуются также наименьшими значениями суммарного объема пор.

Можно предположить, что уменьшение значений удельной поверхности при увеличении времени синтеза обусловлено насыщением поверхностных дефектов в углеродной матрице, характеризующихся более сильными адсорбционными силами [22]. С другой стороны, начиная со значений времени, соответствующих теоретическому привесу 125%, пористость образцов начинает возрастать, что может указывать на начало монотонного роста поверхностной пленки пиролитического углерода на поверхности сферолизованного графита. Полученные результаты позволяют предположить, что оптимальным временем пиролиза для насыщения всех дефектов в углеродной матрице являются значения теоретического привеса, равного 100-125%.

Аналогичные выводы можно сделать и с использованием газовой хроматографии.

Как видно из уравнения (3), разложение толуола сопровождается значительным выделением водорода, что позволяет предположить о том, что мониторинг его содержания в газовой смеси, выходящей из реактора пиролиза, позволяет проследить основные этапы процесса пироосаждения.

На рис. 4 представлен профиль изменения содержания водорода в выходящей из реактора пиролиза газовой смеси при пиролитическом разложении толуола при 900 °С над модифицированным (сферолизованным) графитом.

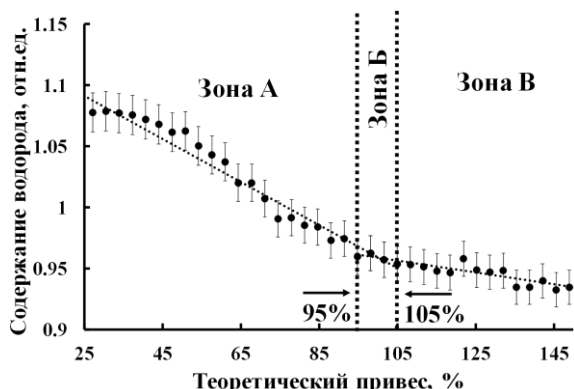


Рис. 4. Профиль изменения содержания водорода в газовой смеси, выходящей из реактора пиролиза при разложении толуола при 900 °С над модифицированным (сферолизованным) графитом

Fig. 4. Profile of hydrogen content changes in the gas mixture releasing from reactor during pyrolysis of toluene at 900 °C over modified (spheroidized) graphite

На профиле изменения содержания водорода в газовой смеси, выходящей из реактора пиролиза толуола над сферолизованным графитом (рис. 4), можно выделить три основные зоны: Зону А, расположенную в интервале значений теоретического привеса ТП от 25 до 95%, где наблюдается относительно быстрое уменьшение содержание водорода с увеличением времени пироосаждения; Зону В, расположенную от ТП = 105%, где изменения содержания водорода незначительны; и Зону Б, являющейся граничной зоной Зон А и В. Стоит отметить, что профиль кривой изменения водорода в исходящих из реактора пиролиза газах (рис. 4) совпадает с тенденцией изменения удельной поверхности образца, измеренного низкотемпературной сорбцией азота (табл. 1).

Таким образом, в наблюдающихся условиях неизменности механизма пироосаждения, гетерофазной природы пироосаждения, происходящей только на поверхности частиц сферолизованного графита, и неизменной концентрации поступающего углеродсодержащего прекурсора, можно предположить, что в Зоне А пиролитическое разложение происходит преимущественно над поверхностными дефектами графитовой матрицы, обладающими повышенным химическим потенциалом и, как следствие, повышенной реакционной способностью [23]. В Зоне В происходит равномерный рост пленки, что сопровождается равномерным выделением водорода. В качестве критерия оптимального времени пироосаждения для насыщения всех дефектов в графитовой матрице, которые могут способствовать высокой необратимой емкости по литию в литий-ионных аккумуляторах [24], на основании данных газовой хроматографии может быть предложено время, соответствующее теоретическому привесу, равному 95-105%. Стоит отметить, что согласно [25] окисление углеродной матрицы в окислительной атмосфере также позволяет различать различные углеродные материалы вследствие их строения и наличия дефектов.

Стоит отметить, что оптимальное время пироосаждения, характеризующееся ТП равным 100±5% является оптимальным только для выбранного модифицированного (сферолизованного) графита и экспериментальных условий пиропропитки. При изменении конструкции реактора, условий пиропропитки и типа сферолизованного графита, характеризующегося другими значениями исходной удельной поверхности и пористости, время пиропропитки может быть другим, но его можно будет легко определить с использованием профиля изменения концентрации водорода в исходящей из реакционной зоны газовой смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод газовой хроматографии может быть чрезвычайно полезным при оптимизации условий пиролитического осаждения поверхностной пленки пиролитического графита на сферолизированный графит. Показано, что проводя анализ выделенных газов, выходящих из реактора пироосаждения, можно выбрать углеродсодержащий прекурсор, разлагающийся при выбранных экспериментальных условиях преимущественно гетерофазно, что позволяет предотвратить гомофазное пиролитическое разложение и образование обособленных частиц пиролитического углерода, которые могут характеризоваться высокой необратимой емкостью по литию, при использовании сферолизованного графита в качестве активного материала анодов литий-ионных аккумуляторов. Анализ профиля изменения содержания водорода в исходящих из реактора пиролиза газах позволяет выбрать оптимальные условия пиронасыщения для насыщения структурных дефектов в графитовой матрице, выступающих основными источниками появления необратимой емкости по литию, при использовании сферолизованного графита в качестве активного материала анодов ЛИА.

## 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  
REFERENCES

1. **Deng L., Wei T., Liu J., Zhan L., Chen W., Cao J.** Recent Developments of Carbon-Based Anode Materials for Flexible Lithium-Ion Batteries. *Crystals*. 2022. V. 12. N 9. 1279. P. 1-18. DOI: 10.3390/cryst12091279.
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. **Martin J., Axmann P., Wohlfahrt-Mehrens M., Mancini M.** Lithium Intercalation Kinetics and Fast-Charging Lithium-Ion Batteries: Rational Design of Graphite Particles Via Spheroidization. *Energy Technol.* 2023. 2201469. P. 1-13. DOI: 10.1002/ente.202201469.
4. **Weiss M., Ruess R., Kasnatscheew J., Levartovsky Y., Levy N. R., Minnmann P., Janek J.** Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects. *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. N 33. 2101126. P. 1-37. DOI: 10.1002/aenm.202101126.
5. **Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А.** Исследование процесса получения композиционного материала «сферический графит – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>». *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 127-134. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.
6. **Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А.** Study of the process of obtaining a composite material "Spherical graphite – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 66. N 3. P. 127-134 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.
6. **Mundszinger M., Farsi S., Rapp M., Golla-Schindler U., Kaiser U., Wachtler M.** Morphology and texture of spheroidized natural and synthetic graphites. *Carbon*. 2017. V. 111. P. 764-773. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.060.
7. **Abdollahifar M., Molaiyan P., Perovic M., Kwade A.** Insights into Enhancing Electrochemical Performance of Li-Ion Battery Anodes via Polymer Coating. *Energies*. 2022. V. 15. N 23. 8791. P. 1-28. DOI: 10.3390/en15238791.
8. **Nobili F., Mancini M., Stallworth P.E., Croce F., Greenbaum S.G., Marassi R.** Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior. *J. Power Sources*. 2012. V. 198. P. 243-250. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.075.
9. **Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.** Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Surf. Innov.* 2020. V. 9. N 2-3. P. 92-110. DOI: 10.1680/jsuin.20.00044.
10. **Odusanya A., Rahaman I., Sarkar P. K., Zkria A., Ghosh K., Haque A.** Laser-Assisted Growth of Carbon-Based Materials by Chemical Vapor Deposition. *C-J. Carbon Res.* 2022. V. 8. N 2. 24. P. 1-11. DOI: 10.3390/c8020024.
11. **Shi C., Zhang S., Jiang Z., Sun H., Zhang C., Xue F.** Enhanced electrochemical performance of the fluidization separation graphite powders from waste power lithium-ion batteries by phenolic resin carbon coated. *Powder Technol.* 2022. V. 411. 117921. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117921.
12. **Li H., Zhou H.** Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future. *Chem. Comm.* 2012. V. 48. N 9. P. 1201-1217. DOI: 10.1039/c1cc14764a.
13. **Altova E.P., Hargittai I.** Mikhail S. Tsvet—pioneer of chromatography—150 years from his birth. *Struct Chem.* 2022. V. 33. P. 1-3. DOI: 10.1007/s11224-021-01804-z.

14. **Zuo H.-L., Yang F.-Q., Huang W.-H., Xia Z.-N.** Preparative Gas Chromatography and Its Applications. *J. Chromatogr. Sci.* 2013. V. 51. N 7. P. 704-715. DOI: 10.1093/chromsci/bmt040.
15. **Chen X., Wang L.** Analysis of the Application of Gas Chromatographic Analysis Technology. *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1549. 022016. DOI: 10.1088/1742-6596/1549/2/022016.
16. **Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A.** The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – ethylene glycol – p-toluenesulfonyl chloride. *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 233. P. 236-241. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.05.060.
17. **Tang Z., Zhou S., Huang Y., Wang H., Zhang R., Wang Q., Sun D., Tang Y., Wang H.** Improving the Initial Coulombic Efficiency of Carbonaceous Materials for Li/Na-Ion Batteries: Origins, Solutions, and Perspectives. *Electrochem. Energy Rev.* 2023. V. 6. 8. DOI: 10.1007/s41918-022-00178-y.
18. **Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M.** Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. *C. J. Carbon Res.* 2015. V. 1. P. 77–94. DOI: 10.3390/c1010077.
19. **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. 1322. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.003.
20. **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.
21. **Son Y., Lee T., Wen B., Ma J., Jo C., Cho Y.-G., Boies A., Cho J., Volder M.** High energy density anodes using hybrid Li intercalation and plating mechanisms on natural graphite. *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. N 10. P. 3723–3731. DOI: 10.1039/D0EE02230F.
22. **Zhao Z., Chen H., Zhang W., Yi S., Chen H., Su Z., Niu B., Zhang Y., Long D.** Defect engineering in carbon materials for electrochemical energy storage and catalytic conversion. *Mater. Adv.* 2023. V. 4. P. 835-867. DOI: 10.1039/d2ma01009g.
23. **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. N 13. P. 21632-21637. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.269.
24. **Wu Y.P., Jiang C., Wan C., Holze R.** Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources.* 2002. V. 111. N 2. P. 329-334. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00349-X.
25. **Хасков М.А.** Термопорометрия и окислительный термический анализ при исследовании углеродных матриц. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 24-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.  
**Khaskov M.A.** Thermoporometry and oxyreactive thermal analysis for study of carbon matrices. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. P. 24-31 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Принята к опубликованию 04.06.2024

Received 24.04.2024

Accepted 04.06.2024