УДК 546.34+546.26+544.6.076.2

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.12

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА

© Е. В. Кузьмина*, Н. В. Чудова, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 58 00.

*Email: kuzmina@anrb.ru

Несмотря на значительные успехи в разработке активных материалов для электродов литий-ионных аккумуляторов, исследования, направленные на создание дешевых, безопасных и эффективных углеродных материалов для отрицательных электродов, продолжаются.

В данной работе изучены физико-химические и электрохимические характеристики нефтяного кокса, подвергнутого низкотемпературной термообработке (температура ниже 1 000 °С). Нефтяной кокс выдерживали при фиксированной температуре в атмосфере собственных паров в течение 10 ч. Температура была 450, 600, 800 и 1 000 °С.

Изучены физико-химические и электрохимические характеристики нефтяного кокса (НК), подвергнутого термической обработке при температурах ниже 1 000 °С. Низкотемпературная обработка нефтяного кокса приводит к существенному снижению удельного сопротивления (с $14 \cdot 10^6$ до $3 \cdot 10^2$ Ом·см), увеличению удельной поверхности в 30 раз (с 0.2 до 6.8 м²/г по метиловому оранжевому) и повышению электрохимической активности.

По мере возрастания температуры термообработки разрядная емкость нефтяного кокса увеличивается с 80 мАч/г(С) для исходного нефтяного кокса и достигает 260–270 мАч/г(НК) для кокса, подвергнутого термообработке при 1 000 °С, уменьшается необратимая потеря емкости на 1-м цикле с 85% для исходного нефтяного кокса до 43% для нефтяного кокса, выдержанного при 1 000 °С.

Показано, что нефтяной кокс является перспективным сырьем для получения активных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Однако для улучшения электрохимических характеристик углеродных материалов на основе нефтяного кокса необходимо проведение углубленных исследований.

Ключевые слова: нефтяной кокс, графит, литий-ионный аккумулятор, отрицательный электрод, интеркаляция лития.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) были коммерциализованы в 1991 г. Sony and Asahi Kasei teams [1]. В качестве активного материала отрицательного электрода был использован твердый углерод, а положительного – LiCoO₂ [1]. Позднее твердые углероды были заменены на графит. Основные причины этому были приемлемая удельная емкость графита (372 мАч/г), доступность, низкий потенциал электрохимической интеркаляции катионов лития относительно металлического литиевого электрода [2]. Однако из-за внутренних кристаллических дефектов, включений, а также ограниченного межслоевого расстояния (0.34–0.35 нм) как природный, так и синтетический графит в качестве отрицательного электрода ЛИА демонстрируют относительно низкую скорость интеркаляции/деинтеркаляции катионов лития и плохую стабильность зарядно-разрядного циклирования [2].

Следует также отметить, что достоинство графита – низкий потенциал электрохимической интеркаляции катионов лития – в ряде случаев становится его существенным недостатком. В силу действия ряда причин на графитовом электроде может увеличиваться поляризационное сопротивление,

например, при увеличении токов заряда, образовании дефектов, накоплении на графитовом электроде продуктов деструкции компонентов электролитной системы и прочее. Увеличение сопротивления графитовых электродов приводит к увеличению перенапряжения на нем вплоть до достижения величин, при которых происходит электрохимическое осаждение металлического лития. В этом случае на графитовом электроде образуются мелкодисперсные осадки металлического лития дендритной и мшистой структуры. Образование мелкодисперсных осадков лития может приводить к внутренним замыканиям, увеличению скорости восстановительной деструкции компонентов электролитных растворов и тем самым к выводу ЛИА из работоспособного состояния. В худших случаях образование мелкодисперсных осадков лития может привести к возгоранию, разгерметизации и даже взрыву ЛИА.

Напротив, по сравнению с графитом, многие углеродные материалы (такие как углеродные нанотрубки, графены, углеродные нановолокна, упорядоченный пористый углерод [3], коксы [4] и их композиты) обладают улучшенными электрохимическими свойствами: длительностью циклирования, способностью к более высоким скоростям интеркаляции /деинтеркаляции катионов лития.

Несмотря на существенные достижения в области разработки углеродных активных материалов для отрицательных электродов ЛИА, продолжают исследования, направленные на поиск дешевых и доступных источников углерода, позволяющих путем несложных химических или термических воздействий синтезировать материалы, обладающие комплексом необходимых электрохимических свойств.

Нефтяной кокс (НК) является крупнотоннажным продуктом вторичной переработки нефти. Он доступен, относительно дешев. Ранее было показано, что нефтяные коксы могут быть использованы в качестве материалов отрицательных электродов ЛИА после их активации тем или иным способом [5]. Чаще всего нефтяной кокс модифицируют путем термообработки при высоких температурах. Так, например, нефтяной кокс графитируют при температурах порядка 2500–2700 °С [6–7].

Следует отметить, что даже при относительно невысоких температурах происходят химические и структурные превращения нефтяного кокса, однако информация о физико-химических и электрохимических свойствах нефтяного кокса после его термообработки при относительно низких температурах ($t \leq 1000$ °С) отрывиста и разрознена: есть только несколько работ, описывающих электрохимические свойства нефтяного кокса, термообработанного при температурах ниже 1000 °С [8–9].

Целью работы было исследование влияния температуры обработки на физико-химические и электрохимические свойства нефтяного кокса.

Экспериментальная часть

Нефтяной кокс электродный (ТУ 0258-098-00151807-98 с изм. 1-4, ТУ 38.1011320-90 с изм. 1-4 Новоуфимский НПЗ г. Уфа, Россия) подвергали термической обработке в собственных парах, выдерживая образцы при 450, 600, 800 и 1000 °С в течение 10 ч в закрытых керамических тиглях, заполненных на 2/3 от их объемов. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. По достижении заданной температуры образцы выдерживали в течение 10 ч, выключали нагрев не открывая тигель, переносили в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. Графит (Dianshi, Китай) использовали без предварительной обработки.

Удельную площадь поверхности исходного и термообработанного НК оценивали методом сорбции красителей (по метиловому оранжевому, МО) [10–11]. Удельное объемное сопротивление образцов нефтяного кокса измеряли в кондуктометрических ячейках с блокирующими электродами, изготовленных из нержавеющей стали, при фиксированном давлении $6.4 \cdot 10^4$ кг/см². Ошибка эксперимента не превышала 3%.

КР-спектры углеродных материалов регистрировали с помощью конфокального рамановского микроспектрометра HoribaJobinYvonXploraPlus (HORIBA) в

диапазоне волновых чисел 500–3500 см⁻¹, длина волны лазерного излучения составляла 532 нм. Для каждого образца исследуемого материала регистрировали 3–5 КР-спектров в различных точках, затем полученные спектры усредняли.

Все электрохимические эксперименты проводили в двухэлектродных дисковых разборных ячейках типа Swagelok® cell. Давление поджима электродного блока составляло 0.3 кг/см².

Углеродные электроды представляли собой слой смеси, состоящей из 94% масс. активного материала (нефтяной кокс или графит), 1% масс. сажи (Super P) и 5% масс. связующего LA-132 (Китай), нанесенные на медную фольгу толщиной 16 мкм. Содержание НК или графита в электродах составляло 5.7 мг/см².

Литиевые электроды изготавливали напресовкой металлической литиевой фольги, толщиной 100 мкм (China Lithium Energy Ltd., Китай), на диск из нержавеющей стали.

В качестве сепаратора использовали 2 слоя нетканого полипропилена и 1 слой микропористого полипропилена Celgard®3501.

Электролитом был 1М раствор LiPF₆ в смеси диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и этиленкарбоната (EC) (20:45:20 % мас.) с добавкой винилкарбоната (VC, 1%). Количество электролита в ячейках составляло 30 мкл/см².

Все операции по сборке электрохимических ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 2 ppm).

После сборки все электрохимические ячейки выдерживали при 30 °С 1 ч до установки на гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование. Точность стабилизации температуры составляла ± 0.1 °С.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование осуществляли с помощью батарейного тестера BT-05PG (УФИХ УФИЦ РАН) [12]. Результаты циклирования обрабатывали с помощью специального программного обеспечения ElChemLab, Data Analyzer [13].

Условия циклирования литий-углеродных полу-ячеек: диапазон напряжений циклирования ячеек с электродами на основе графита 0.01–0.5 В и на основе НК – 0.05–1.0 В относительно металлического литиевого электрода. Плотность тока – 0.1 мА/см² или 17.5 мА/г(С). Температура – +30 °С.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что в процессе термообработки происходит уменьшение массы нефтяного кокса (табл. 1) почти на 20%, что может быть вызвано отщеплением углеводородных заместителей от конденсированных углеродных структур.

Температура термообработки нефтяного кокса оказывает существенное влияние на его физико-химические и электрохимические свойства (табл. 1). С ростом температуры термообработки удельное

сопротивление НК существенно, на 8 порядков, уменьшается, а величина его удельной поверхности увеличивается в 30 раз. Следует отметить, что удельное сопротивление НК, выдержанного при 800 и 1 000 °С 10 ч в собственных парах, ниже удельного сопротивления коммерческого графита (0.5–0.6 Ом·см), используемого при производстве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов.

Таблица 1

Влияние условий термической обработки нефтяного кокса на его физико-химические свойства

Температура, °С	Потеря массы, % масс.	Удельное объемное сопротивление, Ом·см	Удельная площадь поверхности по метиловому оранжевому, м ² /г
Исходный НК		$14 \cdot 10^6$	0.2
450	6	$3.6 \cdot 10^5$	0.3
600	9	$2.5 \cdot 10^3$	0.3
800	18	$1.3 \cdot 10^{-1}$	0.6
1000	19	$0.3 \cdot 10^{-1}$	6.8

Низкотемпературная (до 1 000 °С) обработка нефтяного кокса, как и следовало ожидать, не приводит к его графитизации. Спектры комбинационного рассеяния исходного и термообработанного нефтяного кокса подобны (рис. 1), но имеют некоторые различия. В КР-спектрах как исходного, так и термообработанного нефтяного кокса наблюдаются две широкие перекрывающиеся полосы с максимумами при 1 332 и 1 582 см⁻¹, относящиеся к D и G полосам углеродной решетки [14–16]. После термообработки ширина D и G полос уменьшается и несколько изменяется соотношение их интенсивностей (рис. 1 и табл. 2). Соотношение интенсивности полос НК до термообработки составляет $I_D/I_G = 0.8$, а после несколько увеличивается и достигает 1.1. Наблюдаемое увеличение соотношения интенсивностей G и D полос может указывать на некоторое увеличение доли sp³-гибридизованных атомов углерода по

сравнению с sp²-гибридизованными атомами углерода в исходных образцах [17–18].

Рис. 1. КР-спектры нефтяного кокса, выдержанного 10 ч при температуре 450–1 000 °С (указано в легенде), и искусственного графита.

Формы зарядных и разрядных кривых (рис. 2) полу-ячеек с электродами на основе нефтяного кокса, подвергнутого термообработке, подобны зарядно-разрядным кривым полу-ячеек с электродами на основе структурно-неупорядоченных углеродов.

Существенное отличие форм зарядно-разрядных кривых, зарегистрированных для литий-углеродных полу-ячеек с электродами на основе термообработанного нефтяного кокса, от аналогичных кривых для графитовых электродов также указывает на то, что в процессе термической обработки графитизации нефтяного кокса не произошло.

Увеличение температуры термической обработки способствует улучшению обратимой интеркаляции катионов лития в решетку нефтяного кокса (рис. 2 и табл. 2). Так, повышение температуры термообработки с 450 до 1 000 °С увеличивает разрядную емкость нефтяного кокса с 80 до 268 мАч/г(НК). При этом необратимая потеря емкости, затрачиваемая на формирование барьерного слоя твердого электролита на поверхности частиц нефтяного кокса, уменьшается с 85 до 43%.

Таблица 2

Влияние условий термической обработки нефтяного кокса на удельную емкость и ее необратимую потерю на 1-м цикле при циклировании литий-углеродных полу-ячеек при 30 °С

Температура, °С	Соотношение I_D/I_G в КР-спектрах	Удельная емкость на 1-ом цикле, мАч/г(С)		Необратимая потеря емкости на 1 цикле	
		Заряд	Разряд	мАч/г	%
нет	0.7	519	80	439	85
450	0.7	507	81	426	84
600	0.7	544	178	366	67
800	1.0	491	252	239	49
1000	1.1	474	268	206	43
Графит	0.1	408	366	42	10

Рис. 2. Зарядные (а) и разрядные (б) кривые литий-углеродных полу-ячеек на 1-м цикле.

В легенде указаны: материал отрицательного электрода (нефтяной кокс и графит), температура обработки нефтяного кокса.

Заключение

Проведенные исследования показали, что низкотемпературная обработка нефтяного кокса ($\leq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к существенному снижению удельного сопротивления (с $14 \cdot 10^6$ до $3 \cdot 10^{-2}$ Ом·см), увеличению удельной поверхности в 30 раз (с 0.2 до $6.8\text{ м}^2/\text{г}$) и повышению электрохимической активности. Интеркаляционная емкость термообработанного нефтяного кокса по отношению к ионам лития увеличивается по мере возрастания температуры термообработки и достигает 260–270 мАч/г(НК).

Электрохимическая интеркаляция катионов лития осуществляется в диапазоне потенциалов, значительно выше потенциалов электрохимического осаждения металлического лития, что исключает возможность электрохимического выделения металлического лития.

Использование термообработанного нефтяного кокса в качестве активного компонента отрицательного электрода вместо графита позволит увеличить безопасность литий-ионных аккумуляторов.

Таким образом нефтяной кокс является перспективным сырьем для получения активных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью. Для улучшения электрохимических характеристик углеродных материалов на основе нефтяного кокса необходимо проведение углубленных исследований.

Авторы выражают благодарность начальнику отдела физико-химических методов исследования департамента химии и технологий АО «Институт нефтехимпереработки» (г. Уфа) С. Г. Карчевскому и с. н. с. отдела физико-химических методов исследования департамента химии и технологий АО «Институт нефтехимпереработки» (г. Уфа) Р. Р. Халилову за регистрацию КР-спектров углеродных материалов.

Работа выполнена по темам №АААА-А20-120012090022-1 Госзадания.

ЛИТЕРАТУРА

- Reddy M. V., Mauger A., Julien C. M., Paoletta, Zaghbi K. Brief history of early lithium-battery development // Materi-

- als. 2020. Vol. 13. No. 8. Pp. 1884–1892. DOI: 10.3390/ma13081884
- Liu Y., Li W., Zhou X. An investigation of Li_2TiO_3 -coke composite anode material for Li-ion batteries // RSC Adv. 2019. Vol. 9. Pp. 17835–17840. DOI: 10.1039/C9RA02611H
- Zhong M., Yan J., Wu H., Shen W., Zhang J., Yu C., Li L., Hao Q., Gao F., Tian Y., Huang Y., Guo S. Multilayer graphene spheres generated from anthracite and semi-coke as anode materials for lithium-ion batteries // Fuel Processing Technology. 2020. Vol. 198. Pp. 106241. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106241>
- Shi H. Coke vs. graphite as anodes for lithium-ion batteries // J. Power Sources. 1998. Vol. 75. Pp. 64–72. URL: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00093-7)
- Чуриков А. В., Гридина Н. А., Чурикова Н. В., Солопова Т. А., Форостянский С. А., Левин Ф. Ю. Разработка углеродного материала для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. №3. С. 9–16.
- Qiu W., Zhou R., Yang L., Liu Q. Lithium-ion rechargeable battery with petroleum coke anode and polyaniline cathode // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86–88. Pp. 903–906. URL: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00211-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00211-1)
- Nakajima T., Shibata S., Naga K., Ohzawa Y., Tressaud A., Durand E., Groult H., Warmont F. Surface structure and electrochemical characteristics of plasma-fluorinated petroleum cokes for lithium ion battery // J. Power Sources. 2007. Vol. 168. Pp. 265–271. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.008>
- Alcántara R., Lavela P., Ortiz G. F., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E., Jiménez Mateos J. M. Modification of petroleum coke for lithium-ion batteries by heat-treatment with iron oxide // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151. No. 12. Pp. A2113–A2119. DOI: 10.1149/1.1814031
- Concheso A., Santamaría R., Menéndez R., Jiménez-Mateos J. M., Alcántara R., Ortiz G. F., Lavela P., Tirado J. L. // Effect of oxidation on the performance of low-temperature petroleum cokes as anodes in lithium ion batteries // J. Appl. Electrochem. 2009. Vol. 39. Pp. 899–906. DOI: 10.1007/s10800-008-9735-8
- Li W., Li Z., Zhang C., Liu W., Han C., Yan B., An S., Qiu X. Hard carbon derived from rice husk as anode material for high performance potassium-ion batteries // Solid State Ionics. 2020. Vol 351. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115319>
- Кузьмина Е. В., Дмитриева Л. Р., Карасева Е. В., Колосницын В. С. О возможности применения метода сорбции красителей для определения удельной поверхности углеродных материалов для литий-серных аккумуляторов // Известия Уфимского научного центра РАН. 2020. №2. С. 29–34. DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-2-29-34
- Мочалов С. Э., Антипин А. В., Нурғалиев А. Р., Колосницын В. С. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохи-

- мических ячеек // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15. №1. С. 45–50.
13. Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В. Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19. № 4. С. 186-197. DOI: 10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197
14. Cuesta A., Dhamelin court P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascón J. M. D. Raman microprobe studies on carbon materials // Carbon. 1994. Vol. 32. No. 8. Pp. 1523–1532. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1)
15. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. 2011. Т. 1. №1. С. 28–32.
16. Kuz'mina E. V., Karaseva E. V., Chudova N. V., Ivanov A. L., Kolosnitsyn V. S. Petroleum coke as the active material for negative electrodes in lithium–sulfur batteries // Russian Journal of Electrochemistry. 2021. Vol. 57. No. 3. P. 255–263. DOI: 10.1134/S102319352103006X
17. Хабибуллина И. А., Ситников Н. Н., Казаков В. А., Сигаев С. К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. №8. С. 34–39.
18. Пантелеева М. В. Описание спектроскопии комбинационного рассеяния света в разупорядоченной структуре углерода // Образование и наука в России и за рубежом. 2018. Т. 42. №7. С. 130–132.

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

**EFFECT OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE
ON PHYSICOCHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES OF PETROLEUM COKE**

© E. V. Kuzmina*, N. V. Chudova, E. V. Karaseva, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 58 00.

**Email: kuzmina@anrb.ru*

Despite significant advances in the development of active materials for electrodes for lithium-ion batteries, the studies aimed to design and develop cheap, safe, and effective carbon materials for negative electrodes are carrying out. The authors of the work studied the physicochemical and electrochemical characteristics of petroleum coke that was subjected to low-temperature heat treatment (temperature below 1000 °C). The petroleum coke was kept at the fixed temperature under its own vapors for 10 hours. The temperature was 450, 600, 800, and 1000 °C. It is shown that low-temperature treatment of petroleum coke (≤ 1000 °C) leads to a significant decrease in the specific resistance (from $14 \cdot 10^6$ to $3 \cdot 10^{-2}$ Ohm-cm), an increase of the specific surface area by 30 times (from 0.2 to 6.8 m²/g(C) by methyl orange), and an increase of electrochemical activity. As the heat treatment temperature rises, the discharge capacity of the petroleum coke increases from 80 mAh/g(C) for original petroleum coke and reaches 260–270 mAh/g(C) for the coke that was under heat treatment at 1000 °C. The irreversible capacity loss at the 1st cycle decreases from 85% for original coke and reaches 43% for the coke heated at 1000 °C. It is shown that petroleum coke is a promising raw material for active materials for negative electrodes of lithium-ion batteries. However, in order to improve the electrochemical characteristics of carbon materials based on petroleum coke, it is necessary to carry out in-depth studies.

Keywords: petroleum coke, graphite, lithium-ion battery, negative electrode, lithium intercalation.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Reddy M. V., Mauger A., Julien C. M. *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 8. Pp. 1884–1892. DOI: 10.3390/ma13081884
2. Liu Y., Li W., Zhou X. *RSC Adv*. 2019. Vol. 9. Pp. 17835–17840. DOI: 10.1039/C9RA02611H
3. Zhong M., Yan J., Wu H., Shen W., Zhang J., Yu C., Li L., Hao Q., Gao F., Tian Y., Huang Y., Guo S. *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 198. Pp. 106241. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.1062>
4. Shi H. Coke vs. graphite as anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 1998. Vol. 75. Pp. 64–72. URL: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00093-7)
5. Churikov A. V., Gridina N. A., Churikova N. V., Solopova T. A., Forostyanyi S. A., Levin F. Yu. *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2001. Vol. 1. No. 3. Pp. 9–16.
6. Qiu W., Zhou R., Yang L., Liu Q. *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86–88. Pp. 903–906. URL: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00211-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00211-1)
7. Nakajima T., Shibata S., Naga K., Ohzawa Y., Tressaud A., Durand E., Groult H., Warmont F. J. *Power Sources*. 2007. Vol. 168. Pp. 265–271. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.008>
8. Alcántara R., Lavela P., Ortiz G. F., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E. J. *Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. No. 12. Pp. A2113–A2119. DOI: 10.1149/1.1814031
9. Concheso A., Santamaría R., Menéndez R. Effect of oxidation on the performance of low-temperature petroleum cokes as anodes in lithium ion batteries. *J. Appl. Electrochem.* 2009. Vol. 39. Pp. 899–906. DOI: 10.1007/s10800-008-9735-8
10. Li W., Li Z., Zhang C., Liu W., Han C., Yan B., An S., Qiu X. *Solid State Ionics*. 2020. Vol. 351. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115319>
11. Kuz'mina E. V., Dmitrieva L. R., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2020. No. 2. Pp. 29–34. DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-2-29-34
12. Mochalov S. E., Antipin A. V., Nurgaliev A. R., Kolosnitsyn V. S. *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2015. Vol. 15. No. 1. Pp. 45–50.

13. Kolosnitsyn D. V., Kuz'mina E. V., Karaseva E. V. *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2019. Vol. 19. No. 4. Pp. 186-197. DOI: 10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197
14. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J. *Carbon*. 1994. Vol. 32. No. 8. Pp. 1523–1532. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1)
15. Tikhomirov S., Kimstach T. *Analitika*. 2011. Vol. 1. No. 1. Pp. 28–32.
16. Kuz'mina E. V., Karaseva E. V., Chudova N. V., Iva-nov A. L., Kolosnitsyn V. S. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021. Vol. 57. No. 3. Pp. 255–263. DOI: 10.1134/S102319352103006X
17. Khabibullina I. A., Sitnikov N. N., Kazakov V. A., Sigalaev S. K. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*. 2016. Vol. 59. No. 8. Pp. 34–39.
18. Panteleeva M. V. *Obrazovanie i nauka v Rossii i za rubezhom*. 2018. Vol. 42. No. 7. Pp. 130–132.

Received 12.10.2021.