

GRAPHITE CẦU PHỦ CARBON TỪ TIỀN CHẤT NHỰA PVP LÀM CỰC ÂM HIỆU NĂNG CAO CHO PIN LITHIUM-ION

CARBON-COATED SPHERICAL GRAPHITE FROM PVP RESIN PRECURSOR
IN HIGH-PERFORMANCE ANODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Vũ Trí Thiện¹, Lê Hữu Thành¹, Phạm Trung Kiên¹,
Lê Long Vũ¹, Nguyễn Trần Hùng¹, Lã Đức Dương^{1,*}

DOI: <http://doi.org/10.57001/huinh5804.2025.163>

TÓM TẮT

Cùng với sự phát triển của vật liệu tích trữ và chuyển hóa năng lượng, việc nghiên cứu các vật liệu anốt có hiệu suất cao đóng vai trò then chốt trong việc thúc đẩy tiến bộ của công nghệ pin lithium-ion (LIB). Trong nghiên cứu này vật liệu graphite cầu phủ carbon (SGCC) đã được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân sử dụng nhựa polyvinylpyrrolidone (PVP) làm tiền chất carbon để cải thiện hiệu suất điện hóa so với vật liệu graphite cầu ban đầu. Đặc trưng cấu trúc, hình thái, thành phần hóa học của vật liệu được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ Raman, quang phổ quang điện tử tia X (XPS), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua TEM và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Các đặc trưng điện hóa của vật liệu được xác định bằng phương pháp đo điện thế quét vòng (CV), phép đo phóng/ nạp dòng không đổi (GCD), phổ tổng trở (EIS). Kết quả cho thấy graphite cầu sau khi được phủ carbon giúp giảm thiểu sự giãn nở, tăng độ ổn định của graphite qua từng chu kỳ phóng/nạp, đồng thời làm tăng quá trình khuếch tán ion lithium. Dung lượng riêng của SGCC khoảng 380mAh/g ở mật độ dòng phóng 100mA/g trong 100 chu kỳ và hiệu suất Coulomb khoảng 99%.

Từ khóa: Graphite cầu phủ carbon, pin lithium-ion, nhựa PVP, vật liệu anốt.

ABSTRACT

Along with the development of energy storage and transformation materials, the study of high-performance anode materials plays a key role in driving the advancement of lithium-ion battery (LIB) technology. In this study, the carbon-coated spherical graphite material (SGCC) was synthesized by pyrolysis using polyvinylpyrrolidone (PVP) resin as a carbon precursor to improve the electrochemical performance. The structural characteristics, morphology, and chemical composition of materials are determined by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and electron microscopy through TEM. After material fabrication, SGCC samples were tested for the electrochemical properties with cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charging/discharging (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that carbon-coated post-spherical graphite increases the structural stability, conductivity, and diffusion kinetics of lithium ions in graphite. The specific capacity of the SGCC is about 380mAh/g at a discharge current density of 100mA/g for 100 cycles and the Coulomb efficiency is about 99%.

Keywords: Carbon-coated spherical graphite, lithium-ion battery, PVP resin, anode material.

¹Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

*Email: duc.duong.la@gmail.com

Ngày nhận bài: 25/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 21/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

1. GIỚI THIỆU

Sự phát triển nhanh chóng của kinh tế toàn cầu dẫn đến đòi hỏi nhu cầu ngày càng cao về năng lượng. Tuy nhiên nguồn năng lượng hóa thạch đang dần cạn kiệt và

gây ra thực trạng ô nhiễm môi trường nặng nề. Các nguồn năng lượng xanh, năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời, gió, thủy điện... dần thay thế các nguồn năng lượng hóa thạch hiện nay [1]. Tuy nhiên do tính

không liên tục của các nguồn năng lượng này nên cần thiết phải có hệ thống tích trữ năng lượng đủ lớn nhằm đảm bảo duy trì ổn định các nguồn năng lượng này [2, 3]. So với các loại nguồn tích trữ ắc quy truyền thống, pin lithium-ion (LIB) nổi lên như nguồn điện với nhiều ưu điểm vượt trội với mật độ năng lượng lớn, tuổi thọ cao, tốc độ tự phóng điện thấp, hoạt động trong phạm vi nhiệt độ rộng [4].

Kể từ khi được thương mại hóa vào năm 1991, vật liệu dựa trên gốc carbon đặc biệt là graphite chiếm phần lớn thị phần vật liệu anot cho cực âm do chi phí sản xuất thấp, dung lượng lý thuyết cao, các quá trình điện hóa xảy ra điện thế thấp [5]. Vật liệu graphite được chia thành hai nhóm chính bao gồm graphite nhân tạo và graphite tự nhiên. Graphite nhân tạo được chế tạo thông qua hai giai đoạn carbon hóa và graphite hóa ở nhiệt độ cao từ các tiền chất chứa carbon do đó dẫn đến chi phí sản xuất cao, và gây ô nhiễm môi trường, thường không phù hợp cho quá trình công nghiệp. Graphite tự nhiên thường tồn tại dưới dạng vảy, tuy nhiên việc sử dụng graphite vảy làm điện cực anot trong LIB thường gặp một số các hạn chế như dung lượng giảm nhanh chóng, tốc độ phóng nạp chỉ đạt mức độ trung bình do graphite vảy là vật liệu dị hướng, việc phân bố đồng đều vật liệu dạng vảy này trên các lá thu dòng (current collector) là khá khó khăn [6]. Điều này làm cản trở quá trình cài và giải cài của các ion lithium trong các lớp graphene vì quá trình xem kẽ ion lithium thường diễn ra ở cạnh của tấm graphite. Bên cạnh đó, diện tích làm việc của loại vật liệu dạng vảy này thấp để vấn đề này vật liệu graphite vảy được chế tạo thành vật liệu cấu trúc đẳng hướng graphite cầu thông qua quá trình nghiền tạo cầu và tinh chế [7, 8]. Sau khi cầu hóa, những nhược điểm này đều đã được cải thiện đáng kể. Dẫu vậy, trong mỗi chu kỳ phóng nạp, các hạt luôn có sự thay đổi thể tích dẫn đến hiện tượng nứt vỡ và co ngót. Hơn nữa, trong quá trình chế tạo điện cực anode cho LIB, hình dạng của graphite cầu dễ bị thay đổi do áp suất nén bột điện cực lên vật liệu nền do đó làm giảm độ xốp và độ dẫn ion, dẫn đến chất lượng ắc quy thấp, đặc biệt ở tốc độ nạp phóng cao. Ngoài ra đối với chu kỳ nạp đầu tiên thường gây ra phản ứng không thuận nghịch trên bề mặt graphite cầu. Sản phẩm của phản ứng này sẽ bám trên bề mặt của vật liệu điện cực graphite và một phần không thể chuyển hóa lại cho quá trình phóng

vì thể dung lượng của LIB sẽ giảm đáng kể theo thời gian [9, 10].

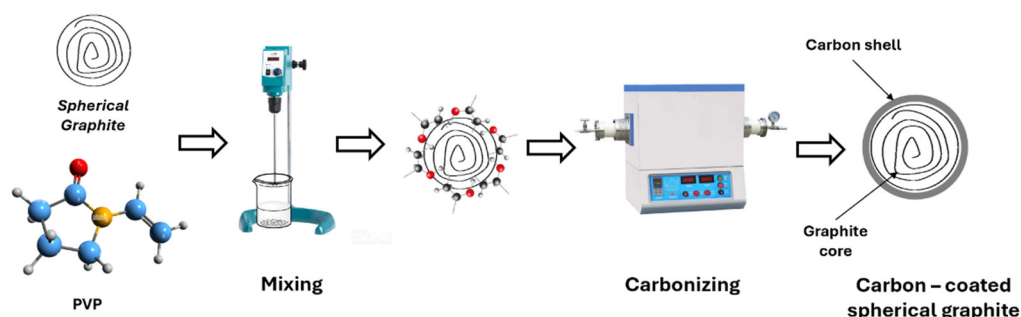
Để giải quyết vấn đề này các hướng nghiên cứu tập trung vào biến tính thông qua việc phủ các lớp bảo vệ lên bề mặt graphite cầu bao gồm lớp phủ carbon, lớp giao diện rắn (SEI) chẳng hạn như lớp phủ vô cơ hoặc hữu cơ [11-13]. Trong các thiết kế này lớp phủ carbon thể hiện tính năng vượt trội về độ dẫn ion và ổn định cấu trúc, giảm thiểu sự phân hủy chất điện ly. Lớp phủ carbon vô định thường được phủ bằng phương pháp nhiệt phân các tiền chất chứa carbon ở nhiệt độ cao [14, 15]. Trong nghiên cứu này, graphite cầu được phủ lớp carbon vô định bằng phương pháp nhiệt phân sử dụng nhựa polyvinylpyrrolidone (PVP) làm tiền chất carbon. Lớp phủ carbon pha tạp nitơ ngoài giúp bảo vệ cấu trúc hạt graphite cầu còn giúp ngăn chặn các phản ứng phụ của chất điện ly trên bề mặt graphite do đó làm tăng hiệu suất điện hóa của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Graphite cầu (99.95 %) kích thước trong dải từ 10 ÷ 20µm (Hongxiang, Trung Quốc), polyvinylpyrrolidone (PVP, 99,9%) trọng lượng phân tử trung bình 900000 (Xilong, Trung Quốc). Hóa chất và vật liệu chế tạo điện cực anot cho LIB và đo điện hóa bao gồm: tấm lithium kim loại (99,9%) đường kính 11mm, polyvinylidene fluoride (PVDF, 99,6%) có trọng lượng phân tử 600.000, dung môi hữu cơ N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) (99,9%), carbon dẫn điện Super P, dung dịch chất điện ly bao gồm LiPF₆ 1M trong hỗn hợp ethylene carbonate (EC) 1v: 1v, dimethyl carbonate (DMC) và diethyl carbonate (DEC), lá đồng bọc carbon được sử dụng làm bộ thu dòng điện, tấm polypropylene tròn (PP) có đường kính 19mm và dày 25µm (Celgard) vỏ pin CR2032 tiêu chuẩn.

Quy trình phủ carbon



Hình 1. Quy trình phủ carbon cho graphite cầu bằng PVP

PVP dạng bột được hòa tan trong nước thành dung dịch PVP 5%, sau đó thêm từ từ graphite cầu vào dung dịch

PVP 5% với tỷ lệ khối lượng graphite cầu và PVP là 95:5 và được phân tán đều bằng khuấy từ trong vòng 1 giờ. Hỗn hợp sau đó đem sấy khô ở 90°C trong vào 6 giờ. Sau khi sấy khô, hỗn hợp được carbon hóa trong môi trường khí argon qua 2 giai đoạn: giai đoạn 1 gia nhiệt đến 550°C và giữ trong thời gian 1 giờ, tiếp đó tiếp tục nâng nhiệt độ lên 900°C và giữ trong thời gian 1 giờ, toàn bộ quá trình được thực hiện với tốc độ gia nhiệt 5 độ/phút.

Đánh giá đặc trưng vật liệu

Hình thái học vật liệu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM 2100). Đặc trưng của vật liệu được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8 Advance) and quang phổ Raman (Raman microscope, Thermo scientific DXR3), quang phổ quang điện tử tia X (XPS/HAXPES). Thành phần hóa học được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX, Hitachi S-4800).

Đánh giá đặc trưng tính chất điện hóa của vật liệu

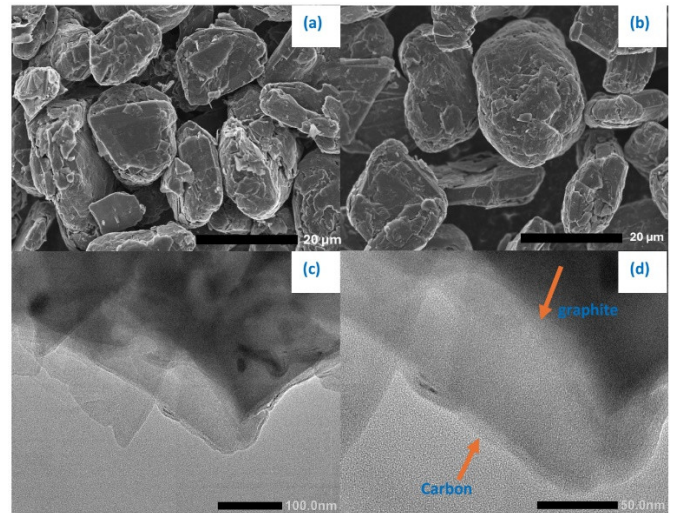
Vật liệu graphite cầu phủ carbon được dùng làm vật liệu hoạt động để chế tạo điện cực anot. Hỗn hợp SGCC, PDVF, bột carbon đen Super P được trộn theo tỷ lệ khối lượng 8:1:1 bằng phương pháp nghiền bi cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Sau đó phủ hỗn hợp này lên tấm lá đồng phủ carbon bằng doctor blade và sấy chân không ở 80°C trong 24 giờ. Các tấm điện cực được cán bằng con lăn để tăng mật độ sau đó cắt thành các tấm hình tròn có đường kính 10mm. Các điện cực sau đó được lắp thành bán pin (half cell) CR2032 với điện cực lithium là điện cực so sánh. Hai điện cực trong half cell được ngăn cách bằng tấm PP xốp đã được ngâm trong dung dịch chất điện ly LiPF₆ 1M. Các đặc trưng điện hóa của vật liệu được xác định bằng phương pháp đo điện thế quét vòng (CV), phép đo phóng/ nạp dòng không đổi (GCD) trên thiết bị WonATech-WBCS 3000L32, phép đo phổ tổng trở EIS được thực hiện trên thiết bị Metrohm Autolab PGSTAT302N trong dải tần số từ 100kHz đến 100mHz với điện áp mạch hở với biên độ điện áp là 10mV. Dung lượng và mật độ dòng điện được tính toán trên khối lượng thực tế vật liệu điện cực sử dụng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng vật liệu SGCC

Đặc trưng hình thái học của graphite cầu trước và sau khi phủ được xác định bằng kính hiển vi SEM và TEM trong hình 1. Hình 1a là hình ảnh của graphite cầu ban đầu dạng hình cầu kích thước nằm trong dải từ 10 ÷ 20μm với bề mặt thô bao gồm các lớp vảy graphite. Hình

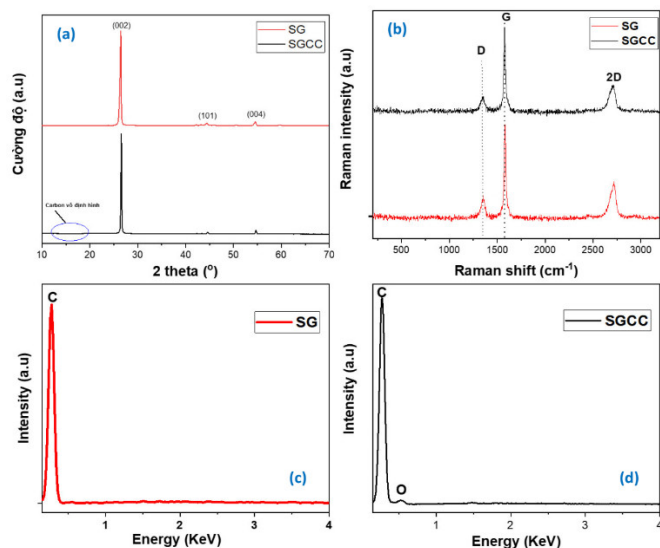
1b là vật liệu graphite cầu sau khi phủ carbon cho thấy sau quá trình phủ ở nhiệt độ cao vẫn giữ nguyên được cấu trúc hạt cầu, bề mặt hạt graphite cầu trơn nhẵn hơn so với trước khi phủ. Để xác định rõ chiều dày của lớp phủ trên bề mặt hạt graphite cầu bằng ảnh TEM trong hình 1c và 1d. Kết quả cho thấy trên bề mặt hạt graphite cầu hình thành một lớp carbon vô định hình với chiều dày trong khoảng từ 40 đến 60nm, bao bọc lớp graphite có cấu trúc tinh thể phía bên trong.



Hình 2. Hình ảnh SEM graphite cầu (a) trước khi phủ, (b) sau khi phủ và TEM (c và d) xác định chiều dày lớp phủ carbon

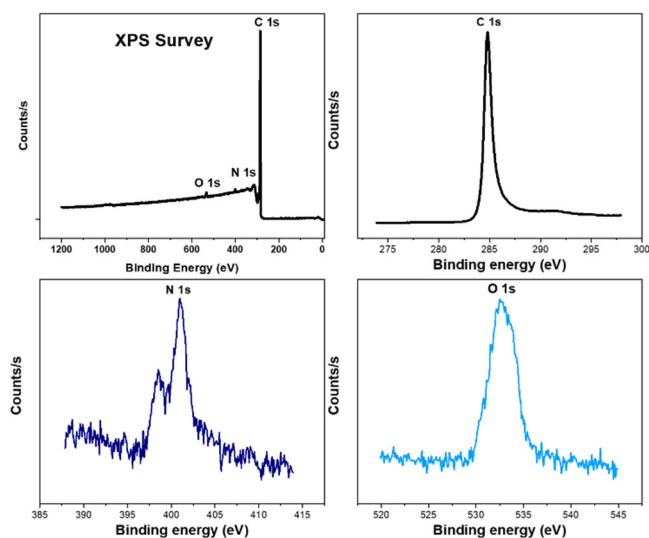
Đặc trưng thành phần pha của vật liệu SGCC

Đặc trưng của vật liệu graphite cầu trước và sau khi phủ lớp carbon được thể hiện bằng kết quả XRD trong hình 3a. Vật liệu trước và sau khi phủ đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở góc 2θ lần lượt 26,4°; 44,4°; 54,4° tương ứng với mặt (002), (101) và (004) của tinh thể graphite, kết quả này cho thấy graphite cầu sau khi phủ carbon vẫn giữ nguyên được cấu trúc tinh thể so với graphite ban đầu. Tuy nhiên trong mẫu graphite cầu sau khi phủ carbon có sự hiện diện của lớp carbon vô định hình tương ứng với tương ứng với góc nhiễu xạ trong khoảng từ 13° đến 17°. Kết quả này cũng được minh chứng bằng kết quả đo quang phổ Raman trong hình 3b, cường độ đỉnh carbon của mẫu graphite cầu phủ carbon thấp hơn graphite cầu ban đầu, điều này là do ảnh hưởng của lớp carbon vô định hình bao bọc bên ngoài. Thành phần hóa học của mẫu SG và SGCC được xác định bằng kết quả EDX, hình 3c là phổ EDX của mẫu SG với độ tinh khiết cao hàm lượng carbon lớn hơn 99,9%. Hình 3d là phổ EDX của SGCC, ngoài thành phần carbon thì trong mẫu sau khi phủ còn có sự xuất hiện nguyên tố oxi ở đỉnh đặc trưng 0,52KeV được cho là xuất hiện cùng với lớp phủ carbon vô định hình.



Hình 3. Kết quả đặc trưng vật liệu của SG và SGCC (a) XRD, (b) Raman, EDX (c) trước khi phủ (d) sau phủ carbon

Kết quả đo XPS của mẫu SGCC được thể hiện trong hình 4 cho thấy sự hiện diện của các nguyên tố C, N và O với các đỉnh đặc trưng tương ứng ở 284,8eV; 401,3eV và 531eV. Sự xuất hiện của nguyên tố N trên bề mặt SGCC tương ứng với các liên kết C-N của graphite với nitơ, các nhóm chức chứa nitơ ưa chất điện ly sẽ giúp tăng khả năng thẩm thấu chất điện ly vào trong vật liệu điện cực hoạt động, ngoài ra còn tạo ra các điểm khuyết tật điều này kỳ vọng sẽ làm tăng dung lượng của SGCC [16].

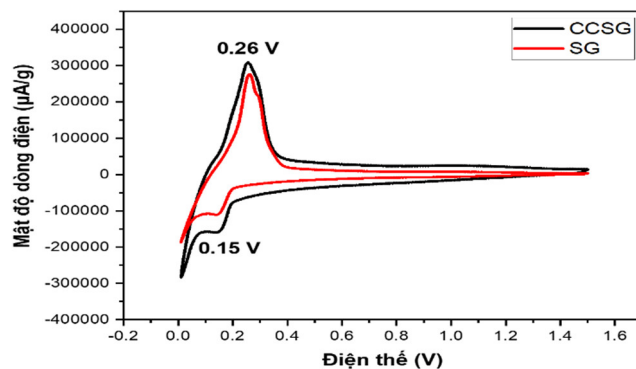


Hình 4. Phổ XPS của vật liệu SGCC

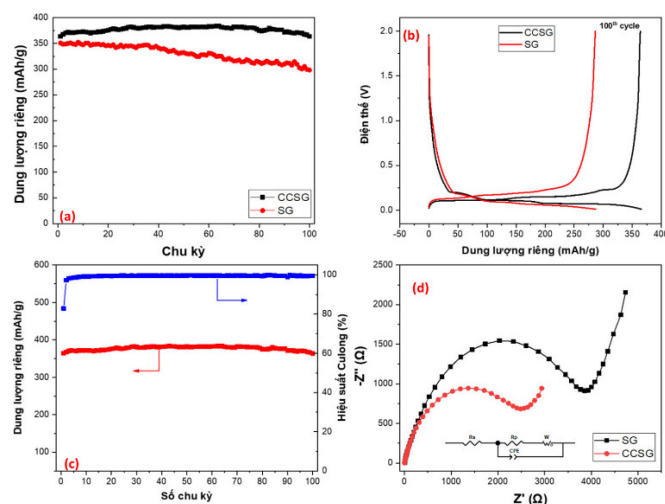
Đặc trưng điện hóa của SGCC

Đặc trưng điện hóa của mẫu trước và sau khi phủ carbon được phân tích bằng phương pháp quét điện thế vòng (CV) với tốc độ quét 0,1mV/s trong dải điện áp từ 0,01 đến 1,5V. Kết quả chỉ ra trong hình 5 cho thấy cả hai mẫu SG và SGCC đều thể hiện các đỉnh oxy hóa và đỉnh

khử đặc trưng ở 0,25V và 0,15V tương ứng với quá trình cài và giải cài của ion lithium trong tinh thể graphite. Cường độ tín hiệu của các đỉnh oxy hóa và khử trong mẫu SGCC cao hơn so với mẫu SG chứng tỏ vật liệu sau khi phủ có độ dẫn điện tốt hơn [17].



Hình 5. Đặc trưng quét điện thế vòng (CV) của SG và SGCC



Hình 6. Dung lượng riêng của SG và SGCC (a), đường cong phóng nạp của SG và SGCC ở chu kỳ thứ 100, dung lượng riêng và hiệu suất Coulomb của SGCC (c), phổ tổng trở của SG và SGCC

Sau khi phân tích đường đặc tính đường CV, SG và SGCC được chế tạo thành các điện cực lắp dạng half cell để đánh giá dung lượng điện hóa thông qua phép đo phóng/nạp ở mật độ dòng không đổi tại 100mA/g với khoảng điện áp từ 0,01 đến 2V trong 100 chu kỳ. Hình 6a cho thấy dung lượng riêng của SG trước khi phủ chỉ khoảng 350mAh/g và có sự suy giảm đáng kể sau 100 chu kỳ, còn đối với mẫu SGCC sau khi được phủ lớp carbon bên ngoài cho dung lượng trong khoảng 380mAh/g và duy trì sự ổn định trong 100 chu kỳ. Điều này được quan sát rõ hơn trong hình 6b của đường cong phóng nạp ở chu kỳ thứ 100, dung lượng riêng của mẫu SGCC vẫn đạt khoảng 360mAh/g với hiệu suất Coulomb sau chu kỳ đầu đạt 82%, tuy nhiên đã ổn định trên 99% ở những chu kỳ tiếp theo (hình 6c).

Phổ tổng trở (EIS) của SG và SGCC trước chu trình phóng - nạp (hình 6d) cho thấy mẫu SG có cung bán nguyệt lớn hơn, phản ánh điện trở chuyển điện tích (Rp) cao hơn so với SGCC. Bên cạnh đó, đoạn khuếch tán kéo dài hơn ở SG chỉ ra quá trình khuếch tán ion Li⁺ bị cản trở nhiều hơn. Giá trị Rp được tính toán cho SG là 3,60kΩ, cao hơn đáng kể so với SGCC (2,34kΩ). Kết quả này cho thấy mẫu SGCC có độ dẫn điện và khả năng khuếch tán ion vượt trội, điều này có thể bắt nguồn từ sự hiện diện của nguyên tố N trong lớp phủ carbon, giúp tăng tương tác của vật liệu với chất điện ly, từ đó thúc đẩy quá trình vận chuyển điện tích cũng như khuếch tán ion.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, vật liệu graphite cầu đã được phủ lớp carbon bằng phương pháp nhiệt phân sử dụng nhựa polyvinylpyrrolidone (PVP) làm tiền chất carbon. Các kết quả phân tích đặc trưng vật liệu bằng XRD, XPS, Raman, SEM, TEM và EDX cho thấy rằng graphite cầu đã được phủ lớp carbon với chiều dày khoảng 40 đến 60nm, lớp phủ carbon được pha tạp nguyên tố nitơ từ tiền chất PVP, vật liệu sau khi được phủ lớp carbon giữ nguyên được cấu trúc và đặc tính graphite cầu. Kết quả đánh giá đặc trưng điện hóa cho thấy lớp phủ carbon pha tạp nguyên tố nitơ làm tăng dung lượng riêng từ 350mAh/g SG ban đầu lên 380 mAh/g của SGCC, cũng như làm tăng độ ổn định của vật liệu trong 100 chu kỳ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài khoa học công nghệ cấp quốc gia MSĐT: (001.2023.ĐT.CNKK.QG).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Chen, et al., "Natural graphite anode for advanced lithium-ion Batteries: Challenges, Progress, and Perspectives," *Chemical Engineering Journal*, 503, 158116, 2025. doi: 10.1016/j.cej.2024.158116.
- [2]. J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, D. Bresser, "The success story of graphite as a lithium-ion anode material - fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites," *Sustainable Energy Fuels*, 4, 11, 5387-5416, 2020. doi: 10.1039/D0SE00175A.
- [3]. K. T. Pham, et al., "Comparative Study on Architecture-Dependent Electrochemical Properties of Aluminum Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *ChemistrySelect*, 9, 43, e202404889, 2024. doi: 10.1002/slct.202404889.
- [4]. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review," *Energy Environ. Sci.*, 4, 9, 3243, 2011. doi: 10.1039/c1ee01598b.
- [5]. T. Insinna, E. N. Basse, K. Märker, A. Collauto, A.L. Barra, C. P. Grey, "Graphite Anodes for Li-Ion Batteries: An Electron Paramagnetic Resonance Investigation," *Chem. Mater.*, 35, 14, 5497-5511, 2023. doi: 10.1021/acs.chemmater.3c00860.

- [6]. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi, "Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere Electronic supplementary information (ESI) available: colour versions of Figs. 6, 8 and 9. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b3/b316702j/>," *J. Mater. Chem.*, 14, 11, 1754, 2004. doi: 10.1039/b316702j.
- [7]. T. T. Vu, et al., "Purification of Spherical Graphite as Anode for Li-Ion Battery: A Comparative Study on the Purifying Approaches," *Micromachines*, 15, 7, 827, 2024. doi: 10.3390/mi15070827.
- [8]. A. D. Jara, J. Y. Kim, "Chemical purification processes of the natural crystalline flake graphite for Li-ion Battery anodes," *Materials Today Communications*, 25, 101437, 2020. doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101437.
- [9]. M. Weiss, et al., "Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects," *Advanced Energy Materials*, 11, 33, 2101126, 2021. doi: 10.1002/aenm.202101126.
- [10]. X. Wu, et al., "Structural Evolution and Transition Dynamics in Lithium Ion Battery under Fast Charging: An Operando Neutron Diffraction Investigation," *Advanced Science*, 8, 21, 2102318, 2021. doi: 10.1002/advs.202102318.
- [11]. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, "Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material," *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4, 245, 2000. doi: 10.1149/1.1393344.
- [12]. Y. Zhou, et al., "Spherical-graphite/nano-Mn2O3 composites as advanced anode materials for lithium half/full batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157109, Feb. 2021. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157109.
- [13]. X. Yan, et al., "A simple, low-cost and scale-up synthesis strategy of spherical-graphite/Fe2O3 composites as high-performance anode materials for half/full lithium ion batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153719, 2020. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153719.
- [14]. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, "Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material," *Angewandte Chemie*, 115, 35, 4335-4338, 2003. doi: 10.1002/ange.200351203.
- [15]. H.J. Kwon, S.W. Woo, Y.J. Lee, J.Y. Kim, S.M. Lee, "Achieving High-Performance Spherical Natural Graphite Anode through a Modified Carbon Coating for Lithium-Ion Batteries," *Energies*, 14, 7, 1946, 2021. doi: 10.3390/en14071946.
- [16]. X. Yang, et al., "Nitrogen-doped hollow graphite granule as anode materials for high-performance lithium-ion batteries," *Journal of Solid State Chemistry*, 303, 122500, Nov. 2021. doi: 10.1016/j.jssc.2021.122500.
- [17]. J. Xu, X. Wang, N. Yuan, B. Hu, J. Ding, S. Ge, "Graphite-based lithium ion battery with ultrafast charging and discharging and excellent low temperature performance," *Journal of Power Sources*, 430, 74-79, 2019. doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.024.

AUTHORS INFORMATION

Vu Tri Thien, Le Huu Thanh, Pham Trung Kien, Le Long Vu, Nguyen Tran Hung, La Duc Duong

Institute of Chemistry and Material, Academy of Military Science and Technology, Vietnam