

**ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ  
ПИРОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ**

**Братков И.В., Чагин О.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А.**

Илья Викторович Братков (ORCID 0000-0002-2112-0824)\*, Олег Вячеславович Чагин (ORCID 0000-0002-8921-0850), Андрей Дмитриевич Иванов (ORCID 0000-0003-1342-2299), Артем Дмитриевич Колчин (ORCID 0000-0002-4897-4651), Игорь Александрович Савицкий (ORCID 0000-0001-6335-4701) Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: bratkov37@bk.ru\*

*Работа посвящена исследованию процесса химической очистки порошков природного графита методом щелочного травления. Высокочистые графитовые материалы широко востребованы на сегодняшний день при производстве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов. Наличие в природных графитах зольных примесей, таких как оксиды кремния, железа и алюминия приводят к резкому снижению электрохимических свойств графита, а также быстрой потери работоспособности. Разработка новых эффективных способов очистки графита, позволяющих сократить удельные энерго- и материальные затраты, позволит значительно снизить себестоимость анодного материала. В настоящем исследовании проведено сравнение двух способов щелочной очистки графита, с термообработкой в муфельной печи и нагревом за счет СВЧ-излучения. Методами термogravиметрического анализа, электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа изучено влияние СВЧ-обработки системы графит – едкий натр на процессы удаления зольных примесей. Установлено, что при проведении термообработки в СВЧ поле наблюдается интенсификация процессов очистки. Применение СВЧ нагрева позволяет снизить продолжительность процесса очистки в 3 - 4 раза, при этом наблюдается более эффективная очистка от соединений алюминия и кремния. Также стоит отметить, что за счет меньшей продолжительности процесса очистки происходит меньшее окисление поверхности графита и соответственно меньшие его потери.*

**Ключевые слова:** графит, химическая очистка, термическая обработка, микроволновое излучение

**THE USE OF MICROWAVE RADIATION IN THE PROCESSES OF PYROHYDROMETALLURGICAL PURIFICATION OF NATURAL GRAPHITE**

**Bratkov I.V., Chagin O.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitskiy I.A.**

Ilya Viktorovich Bratkov (ORCID 0000-0002-2112-0824)\*, Oleg Vyacheslavovich Chagin (ORCID 0000-0002-8921-0850), Andrey Dmitrievich Ivanov (ORCID 0000-0003-1342-2299), Artyom Dmitrievich Kolchin (ORCID 0000-0002-4897-4651), Igor Alexandrovich Savitskiy (ORCID 0000-0001-6335-4701) Ivanovo State University of Chemical Technology, ave. Sheremetyevo, 7, Ivanovo, Russian Federation, 153000  
E-mail: bratkov37@bk.ru\*,

*The work is devoted to the study of the process of chemical purification of natural graphite powders by alkaline etching. High-purity graphite materials are widely in demand today in the production of anode materials for lithium-ion batteries. The presence of ash impurities in natural graphites, such as silicon, iron and aluminum oxides, leads to a sharp decrease in the electrochemical properties of graphite, as well as a rapid loss of performance. The development of new effective methods for cleaning graphite, which reduce specific energy and material costs, will significantly reduce the cost of the anode material. In this study, two methods of alkaline purification of graphite were compared, with heat treatment in a muffle furnace and heating by microwave radiation. The influence of*

*microwave processing of the graphite-caustic soda system on the processes of ash impurity removal has been studied using thermogravimetric analysis, electron microscopy and X-ray spectral microanalysis. It has been established that during heat treatment in the microwave field, an intensification of purification processes is observed. The use of microwave heating reduces the duration of the cleaning process by 3-4 times, while more effective cleaning of aluminum and silicon compounds is observed. It is worth noting that due to the shorter duration of the cleaning process, there is less oxidation of the graphite surface and, accordingly, less loss.*

**Keywords:** graphite, chemical purification, heat treatment, microwave radiation

#### ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – востребованные портативные устройства, обладающие высокой удельной мощностью и плотностью энергии. Ключевым элементом литий-ионного аккумулятора является анод. Современная промышленность выпускает ЛИА, в основном, с графитовыми анодами, что объясняется тем фактом, что графит обладает несравнимым сочетанием относительно низкой стоимости, количества разведанных запасов, высокой плотности энергии, а также широкими возможностями модификации [1-12]. В настоящее время чешуйчатый графит, который является наиболее распространенной формой графита, имеет высокую долю на мировом рынке [13-17].

Ключевым аспектом эффективности графитовых анодов является низкий уровень зольных примесей, таких как мелкие частицы силикатных минералов и химические элементы S, K, Na, Ca, Mg, Fe и Al. Присутствие этих примесей негативно сказывается на электропроводности, снижает продолжительность работы аккумулятора, занимает активные места на поверхности анода, что препятствует интеркаляции лития и, как следствие, уменьшает общую емкость аккумулятора [18].

Для удаления зольных примесей из графита применяют термические и химические методы. Термическая очистка осуществляется путем дистилляции примесей при высоких температурах, а химическая — с использованием реагентов. Термическая очистка может быть периодической, в печи Ачесона, или непрерывной, что более экономично. Непрерывная очистка выполняется в вертикальных или горизонтальных установках, где графит нагревается до 2800°C для дистилляции примесей, оставляя чистый графит на дне [19]. Термическая очистка графита обеспечивает его очистку до уровня 99,99%, что является значительным достоинством этого метода. Тем не менее, этот процесс требует значительных затрат ресурсов и энергии [18].

В целом, содержание углерода в чешуйчатом графите может быть повышено примерно до 95% путем флотации [20], однако такой степени очистки недостаточно для применения графита в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов [18]. Дальнейшее повышение качества графита может быть достигнуто также химической очисткой, таким как кислотная обработка [21-23] или щелочное спекание [24-25]. После флотации метод химической очистки, является наиболее распространенным методом получения графита высокой чистоты [20]. Заявленная чистота чешуйчатого графита, достигаемая химической очисткой, достигает 99.9% [26-28]. Такой чистоты уже достаточно для используется в качестве материала анода литий-ионных аккумуляторов [29, 30]. Химический метод очистки, хотя и более выгоден с экономической точки зрения по сравнению с термическим, тем не менее, сопряжен с использованием значительного количества химических веществ, что делает его менее благоприятным для окружающей среды.

Активированный уголь, графит, графен и другие углеродные наноматериалы отличаются высокой эффективностью поглощения микроволн и превосходят свои объемные аналоги благодаря исключительным физико-химическим характеристикам. [31]. Это позволяет применять микроволновое излучение вместо термического при химическом методе обогащения, так как микроволновое излучение имеет ряд преимуществ, таких как быстрый и избирательный нагрев, быстрое включение и отключение, гибкая модульная конструкция, высокая эффективность в плане энергетических затрат и относительная экологическая безопасность [32]. Органический компонент графита – относительно слабый потребитель микроволновой энергии [33-34], в то время как некоторые минералы (например, пирит) и вода в их структуре быстро разогреваются в приложенном электрическом поле. Другие минералы прозрачны для излучения, например, кварц. Применяя микроволновую энергию различного уровня, пирит можно селективно разогреть и разложить, как пирротин

или сульфат железа. Более того, в ответ на микроволновое излучение связь S – C в органических сернистых соединениях разрушается и происходит высвобождение серы в газообразной [35].

Различия в диэлектрических свойствах минеральных составляющих в процессе микроволнового излучения увеличивает количество дефектов и трещин в структуре графита. Эти трещины увеличат доступность пространства внутри графитовой структуры для травильных растворов и понизят прочность самого графита [32, 34]. Травление в HCl и HNO<sub>3</sub> в сочетании с микроволновым излучением приводят к увеличению степени чистоты графита с 95 до 99,43%. SEM и XRD исследования продуктов показали, что форма (морфология) остаётся неизменной на протяжении всего процесса. Это особенно важно для многих промышленных отраслей, использующих графит [35]. Эти результаты показывают, что обработку микроволновым излучением можно рассматривать в качестве предварительной перед химическим травлением или измельчением графита.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали графитовый концентрат Ихальского месторождения с исходной зольностью 6,9 %. Выщелачивание зольных примесей проводили следующим образом. Навеску графита массой 10 граммов смешивали с заданным объемом 30-% раствора NaOH исходя из требуемого значения удельного расхода щелочи. Расход щелочи составлял 0,4 кг NaOH на 1 кг очищаемого графита. Полученную смесь сушили в сушильном шкафу при 200 °C в течении 60 мин и переносили в графитовый тигель. Далее проводили термообработку в муфельной печи ЭКПС-5 или в микроволновой печи с частотой излучения 2,4 ГГц и мощностью излучения до 600 Вт. После термообработки, спеченную массу охлаждали и промывали деионизированной водой на воронке Бюхнера с полипропиленовым фильтром до значения pH промывных вод равному 8. Очищенный таким образом графит сушили в сушильном шкафу при 120 °C в течении 180 мин.

Зольность порошков графита определяли термогравиметрически, согласно требованиям ГОСТ 17818.4-90. Выход летучих веществ определяли согласно требованиям ГОСТ 17818.3-90. Распределение зольных примесей в графите изучали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе TESCAN VEGA 3SBH в режиме детектирования обратно отраженных электронов. Состав зольных примесей изучали методом рентгеновского спектрального микроанализа.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс щелочной очистки графита основан на реакции зольных примесей с гидроксидом натрия (NaOH) при высоких температурах (порядка 500 °C), при этом часть из них переходит в растворимое в воде состояние. Растворение минералов в NaOH происходит по следующим уравнениям реакций:

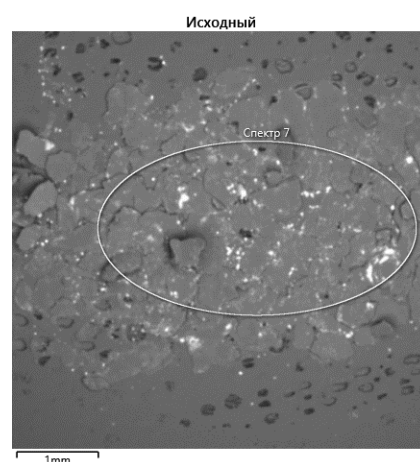
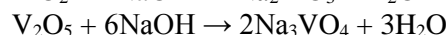
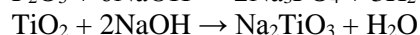
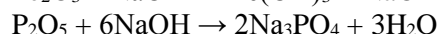
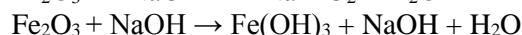
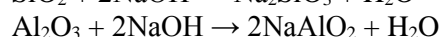
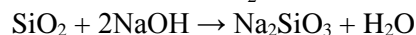
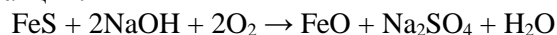


Рис. 1. Электронограмма исходного образца Ихальского графита. BSE-режим съемки  
Fig. 1. Electronogram of the initial sample of Ihala graphite. BSE-mode shooting

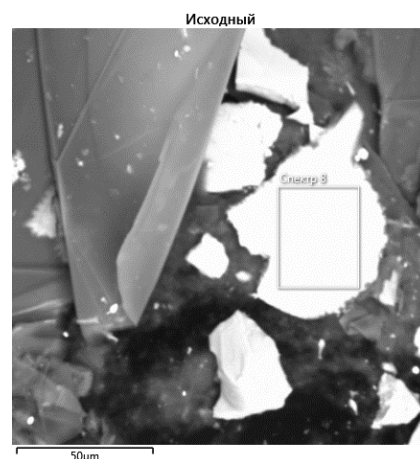


Рис. 2. Электронограмма исходного образца Ихальского графита. BSE-режим съемки. Крупный план зольных примесей  
Fig. 2. Electronogram of the initial sample of Ihala graphite. BSE-mode shooting. Close-up of ash impurities

На рис. 1 и 2 представлены электронограммы порошка Ихальского графита (ИхГ), полученные методом сканирующей электронной мик-

роскопии (СЭМ) в режиме обратно отраженных электронов (BSE). Данный режим работы позволяет судить о равномерности химического состава исследуемого образца, так для образцов графита зольные примеси будут выглядеть как светящиеся точки и пятна, а частицы графита будут темного цвета.

Полученные микрофотографии свидетельствуют о большом количестве зольных примесей,

находящихся как в виде отдельных частиц, неравномерно распределенных по объему порошка графита, так и виде частиц золы прикрепленных к кристаллам графита, т.е. не отделенных механически.

Элементный анализ зольных примесей осуществлен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав порошка Ихальского графита и его зольных примесей  
Table 1. The elemental composition of the powder of Ihala graphite and its ash impurities

Образец	Элемент, вес. %												
	C*	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu
ИхГ	98,11	-	-	0,09	0,43	0,91	0,08	-	-	0,07	-	0,32	-
Зола в ИхГ	27,43	40,75	0,54	1,43	4,61	14,79	0,12	0,07	1,25	0,53	0,12	8,40	0,16

\*Содержание углерода может быть несколько завышено, т.к. при накоплении спектра захватывается углеродная подложка, на которой располагается исследуемый образец

Анализ элементного состава исследуемого образца показывает, что основными примесями, содержащимися в ИхГ, являются: алюминий, кремний и железо. По результатам элементного анализа зольных включений можно предположить, что зольные включения в основном представлены оксидами алюминия, железа кремния, меди, магния, кальция, а также в виде небольших включений сульфидов и хлоридов.

Основываясь на результатах анализа современных работ по очистке природных графитов было предложено использование СВЧ-нагрева смеси графит/щелочь для интенсификации процесса и снижения как энергетических, так и временных затрат. Более того, СВЧ-нагрев должен улучшить степень очистки порошка графита за счет дополнительных факторов воздействия на систему графит/зольные примеси. Для оценки эффективности СВЧ-нагрева нами были проведены исследования процесса щелочного спекания как с использованием обычного нагрева в муфельной печи и в СВЧ-печи. Частота СВЧ-волн составляла 2,45 ГГц, мощность излучения регулировалась в диапазоне 250-800 Вт.

Влияние способов термической обработки на свойства очищенных порошков представлены в табл. 2.

Как видно, наиболее эффективным методом термической обработки при очистке порошка природного графита с точки зрения увеличения содержания углерода является СВЧ-нагрев, т.к. при меньшем энергопотреблении (мощность муфельной печи 3,5 кВт против 2,2 кВт СВЧ-печи) и значительно меньшем времени процесса (3-5 минут против 60 минут) удается получить порошки графита со значительно меньшим содержанием золы. Это подтверждает предположение о комби-

нированном воздействии СВЧ-излучения на систему графит/зольные примеси: из-за разности диэлектрической проницаемости графита и зольных примесей происходит возгонка сульфидов, откальвание от кристаллитов графита диоксида кремния, за счет более сильного нагрева зольных примесей интенсифицируется их взаимодействие со щелочью. При этом, за счет уменьшения времени термообработки снижаются потери графита на сгорание и окисление. Стоит отметить, что в процессе щелочного спекания наблюдается небольшое увеличение содержания летучих веществ, связанное с термическим окислением графита и образованием поверхностных кислородсодержащих групп. Наиболее сильное окисление наблюдается при термообработке графита в муфельной печи.

Таблица 2

Показатели качества очищаемых порошков  
Table 2. Quality indicators of the powders to be cleaned

Способ получения образца	C, % (LOI)*	Зольность, %	Летучие вещества, %
		ГОСТ 17818.4-90	ГОСТ 17818.3-90
Исходный графит	93,10	6,90	0,20
СВЧ-нагрев 800 Вт 3 мин	97,64	2,36	0,80
СВЧ-нагрев 800 Вт 5 мин	98,22	1,78	0,61
Обычный нагрев 300 °C 1 ч	96,83	3,32	0,74
Обычный нагрев 500 °C 1 ч	95,56	4,44	0,63
Обычный нагрев 900 °C 1 ч	96,75	3,25	0,78

\*LOI (Lost on ignition) – количество углерода определяется как потери при сгорании порошка графита до постоянной массы

## Инженерно-технические науки – машиностроение и технологии

С целью определения влияния процесса щелочного спекания на распределение зольных примесей в объеме порошка графита, а также на

их состав выполнен энергодисперсионный анализ полученных образцов (рис. 3-4, табл. 3-4).

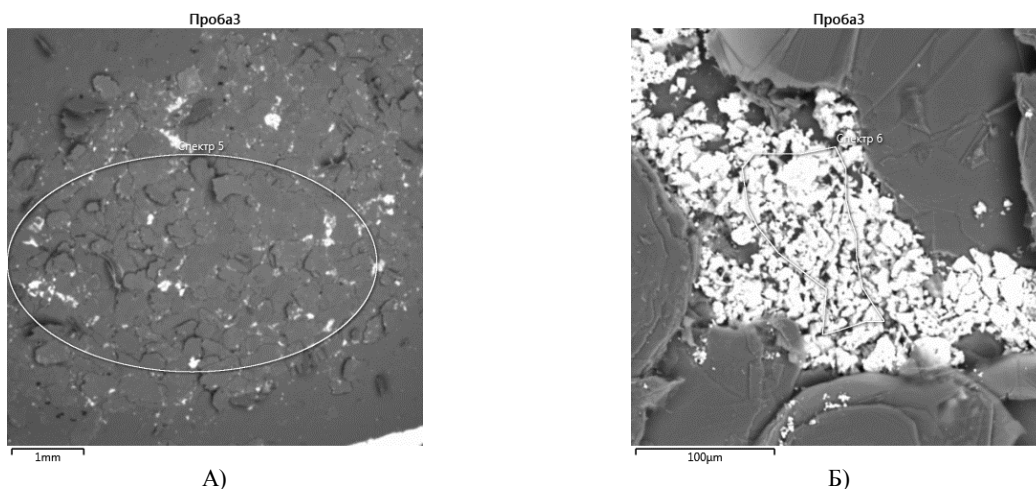


Рис. 3. Электронограмма образца (Обычный нагрев 900 °С, 1 ч) ИхГ. BSE-режим съемки: А) общий вид; Б) зольные примеси крупным планом  
 Fig. 3. Electronogram of the sample (Normal heating of 900 °С, 1 h) of Ihala graphite. BSE-mode shooting: А) general view; Б) ash impurities close-up

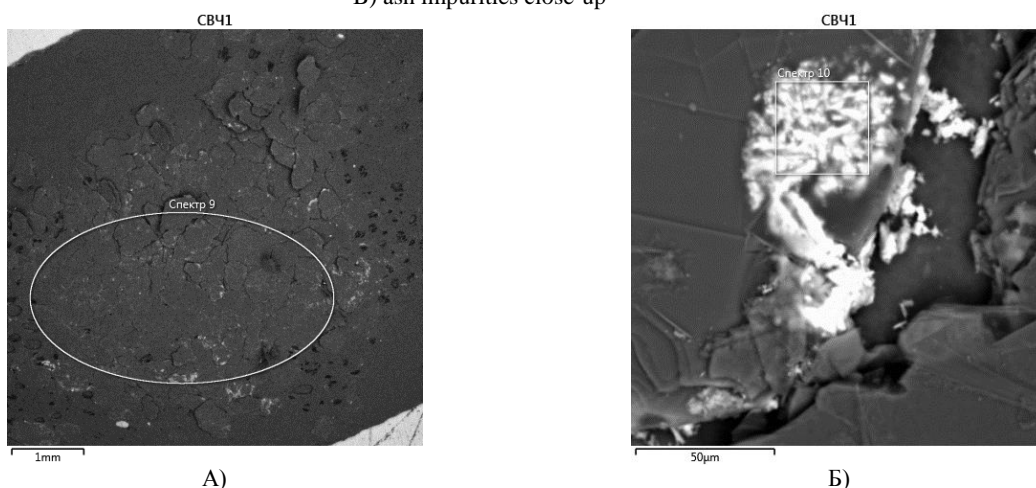


Рис. 4. Электронограмма образца (СВЧ нагрев 800 Вт, 5 мин) ИхГ. BSE-режим съемки: А) общий вид; Б) зольные примеси крупным планом  
 Fig. 4. Electronogram of the sample (microwave heating 800 W, 5 min) Ihala graphite. BSE-mode shooting: А) general view; Б) ash impurities close-up

Таблица 3

Элементный состав порошка ИхГ после очистки  
 Table 3. Elemental composition of Ihala graphite powder after purification

Образец	Элемент, вес. %												
	С	О	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu
ИхГ	98,11	-	-	0,09	0,43	0,91	0,08	-	-	0,07	-	0,32	-
300 °С, 1ч	98,43	-	-	0,17	0,23	0,50	-	-	-	0,30	-	0,38	-
500 °С, 1ч	98,35	-	-	0,19	0,36	0,59	-	-	0,03	0,06	-	0,33	0,08
900 °С, 1ч	98,75	-	-	-	0,22	0,54	-	-	-	0,10	-	0,38	-
800 Вт, 3 мин	99,03	-	-	-	-	0,51	-	-	-	0,10	-	0,36	-
800 Вт, 5 мин	99,3	-	-	-	-	0,35	-	-	-	0,10	-	0,24	-

Элементный состав зольных включений в порошке ИхГ после очистки  
Table 4. The elemental composition of ash inclusions in Ihala graphite powder after purification

Образец	Элемент, вес. %															
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu	Ti	Zn	Mn
ИхГ	27,43	40,75	0,54	1,43	4,61	14,79	0,12	0,07	1,25	0,53	0,12	8,40	0,16	-	-	-
300 °С, 1ч	14,24	47,91	0,37	2,68	2,88	12,26	-	-	-	16,75	-	2,50	-	-	-	-
500 °С, 1ч	36,93	44,84	1,62	1,49	4,54	7,63	-	-	0,29	0,68	-	1,54	-	0,10	0,34	-
900 °С, 1ч	21,20	45,23	7,77	1,46	7,37	9,04	-	-	0,07	0,91	-	6,45	-	0,26	-	0,24
800 Вт, 3 мин	55,01	26,68	2,35	1,12	3,95	6,02	-	-	0,07	0,80	-	3,94	-	-	-	0,06
800 Вт, 5 мин	78,92	-	1,21	0,46	1,44	3,31	-	-	-	12,14	-	2,15	-	-	0,19	0,17

Полученные результаты показали, что основная масса зольных примесей в порошке очищаемого графита находится отдельно от чешуек графита. Увеличение температуры термической обработки в муфельной печи при щелочном спекании снижает содержание алюминия с 0,4 до 0,2%, кремния с 0,91 до 0,54%, количество связанных с поверхностью чешуек зольных примесей снижается. Общая зольность порошка графита мало зависит от температуры термообработки. СВЧ-нагрев смеси графит/щелочь позволяет практически полностью удалить алюминий с поверхности чешуек, эффективность удаления кремния несколько выше по сравнению с термообработкой в муфельной печи, увеличение времени обработки незначительно сказывается на общей зольности порошка графита. СВЧ-нагрев позволяет более интенсивно и качественно очищать порошок графита от алюминия и отделять зольные примеси от поверхности чешуек графита. Элементный состав зольных примесей практически не зависит от условий щелочного спекания, как и в исходном порошке графита, основные примеси представлены оксидами алюминия, кремния и железа, увеличение содержания натрия после щелочного спекания может говорить о не полном завершении гидролиза продуктов щелочного спекания.

Резюмируя вышесказанное можно заключить, что СВЧ-нагрев смеси графит/щелочь позволяет более эффективно удалять примеси алюминия по сравнению с термообработкой в муфельной печи, кроме того нагрев смеси за счет микроволнового излучения позволяет резко повысить скорость нагрева и на порядок сократить продолжительность процесса щелочного спекания. Далее проведено исследование влияния ре-

жимов СВЧ-обработки на свойства очищаемого графита.

Обработку проводили при мощности СВЧ-излучения 250-360 Вт в течение 10-20 минут. Увеличение мощности излучения свыше 360 Вт опасно, т.к. при этом высока вероятность образования дугового разряда между навеской графита, тиглем и стенками камеры печи.

Свойства очищенных порошков ИхГ приведены в табл. 5 и 6, на рис.8.

Полученные результаты показывают, что увеличение мощности и продолжительности СВЧ-обработки способствует общему снижению зольности и удалению соединений алюминия, кремния и кальция, которые являются наиболее трудноудаляемыми соединениями. Увеличение продолжительности обработки более 15- 20 мин не приводит к дальнейшему снижению зольности.

Таблица 5  
Влияние режимов СВЧ-обработки на показатели качества очищаемых порошков  
Table 5. The effect of microwave processing modes on the quality indicators of the powders to be cleaned

Способ получения образца	C, % (LOI)*	Зольность, % ГОСТ 17818.4-90	Летучие вещества, % ГОСТ 17818.3-90
Исходный графит	93,10	6,90	0,20
СВЧ-нагрев 250 Вт 10 мин	95,38	4,62	0,44
СВЧ-нагрев 360 Вт 10 мин	96,89	3,76	0,33
СВЧ-нагрев 360 Вт 15 мин	96,36	3,64	0,83
СВЧ-нагрев 360 Вт 20 мин	96,36	3,64	0,64

Элементный состав порошка Ихальского графита после щелочной очистки в СВЧ-печи  
Table 6. The elemental composition of Ikhal graphite powder after alkaline purification in a microwave oven

Образец	Элемент, вес. %											
	C	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	V	Fe	Cu
ИхГ	98,11	-	0,09	0,43	0,91	0,08	-	-	0,07	-	0,32	-
СВЧ-нагрев 250 Вт 10 мин	99,07	-	0,05	0,18	0,32	-	-	-	-	-	0,24	0,13
СВЧ-нагрев 360 Вт 10 мин	99,30	-	-	0,19	0,24	-	-	-	0,04	-	0,22	-
СВЧ-нагрев 360 Вт 15 мин	99,39	-	-	0,12	0,19	-	-	-	0,09	-	0,21	-
СВЧ-нагрев 360 Вт 20 мин	99,32	-	-	0,13	0,17	-	-	-	-	-	0,37	-

## ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показала эффективность применения СВЧ-излучения в процессах пирогидрометаллургической очистки природных графитов от зольных примесей. По сравнению с обычным нагревом, применение СВЧ-нагрева позволяет снизить удельные энергозатраты и продолжительность процесса очистки.

## ЛИТЕРАТУРА

- Насрауи М., Урванов С.А., Филимоненков И.С., Мордкович В.З. Гибридные углеродные материалы для анодов натрий-ионных аккумуляторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 89-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y
- Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Гришук С.В. Получение углеродных наноструктур из полимерных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 99-106. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6957
- Ноздрихин А.Д., Потапов И.С., Пойлов В.З., Черепанова М.В. Повышение термостойкости изделий из терморасширенного графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 49-56. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6404
- Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M.R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 170-192. DOI: 10.1002/adma.201000717.
- Larcher D., Beattie S., Morcrette M., Edstrom K., Jumas J.-C., Tarascon J.-M. Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 3759-3772. DOI: 10.1039/B705421C.
- Obrovac M.N., Chevrier V.L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N. 23. P. 11444-11502. DOI: 10.1021/cr500207g.
- Bresser D., Passerini S., Scrosati B. Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes. *En. Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 3348-3367. DOI: 10.1039/C6EE02346K.
- Guo Y.-G., Hu J.-S., Wan L.-J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 2878-2887. DOI: 10.1002/adma.200800627.
- Nitta N., Yushin G. High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles. *Part. Part. Syst. Charact.* 2014. V. 31. P. 317-336. DOI: 10.1002/ppsc.201300231.
- Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 5364-5457. DOI: 10.1021/cr3001884.
- Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А., Смирнов Н.Н. Исследование влияния механохимической активации в ударно-отражательной мельнице на кристаллическую структуру природного графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 68-74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.
- 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.
- Lin D., Liu Y., Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.* 2017. V. 12. P. 194-206. DOI: 10.1038/nnano.2017.16.
- Cheng X., Zhang R., Zhao C., Zhang Q. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 10403-10473. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.
- Albertus P., Babinec S., Litzelman S., Newman A. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat. Energy.* 2017. V. 3. P. 16-21. DOI: 10.1038/s41560-017-0047-2.
- Zhang Y., Zuo T., Popovic J., Lim K., Yin Y., Maier J., Guo Y. Towards better Li metal anodes: challenges and strategies. *Mater. Today.* 2019. V. 33. P. 56-74. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.09.018.
- Goodenough J.B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
- Xiangning B., Zheng T., Xiaobing R., Muhammad B., Chao N. Leaching kinetics of ash impurities from aphanitic graphite by combining dual-ultrasound and hydrochloric acid-potassium hydrogen fluoride. *Miner. Eng.* 2024. V. 213. 108731. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.108731.
- Hu X., Tang X., Zhou Y., Dai Y., Huang Q. A continuous high-temperature purification reactor for graphite using Freon-12. *Carbon.* 2016. V. 114. P. 753-754. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.078.
- Chehreh Chelgani S., Rudolph M., Kratzsch R., Sandmann D., Gutzmer J. A review of graphite beneficiation techniques. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2016. V. 37. N. 1. P. 58-68. DOI: 10.1080/08827508.2015.1115992.

21. **Kaya Ö., Canbazoğlu M.** Chemical demineralization of three different graphite ores from Turkey. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2009. V. 26. N. 3. P. 158-162. DOI: 10.1007/BF03402229.
  22. **Sarıcı-Özdemir Ç., Önal Y., Akmil-Başar C.** The effects of demineralization and swelling in producing active carbon from Turkish lignites. *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. N. 11. P. 979-986. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.07.006.
  23. **Lu X.J., Forsberg E.** Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Miner. Eng.* 2002. V. 15. N. 10. P. 755-757. DOI: 10.1016/S0892-6875(02)00172-3.
  24. **Bhima Rao R., Patnaik N.** Preparation of high pure graphite by alkali digestion method. *Scand. J. Metall.* 2004. V. 33. N. 5. P. 257-260. DOI: 10.1111/j.1600-0692.2004.00697.x.
  25. **Ge P., Wang H.J., Zhao J., Xie L., Zhang Q.** Preparation of high purity graphite by an alkaline roasting-leaching method. *Carbon*. 2010. V. 48. N. 7. P. 2123-2124. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.039.
  26. **Li J., Hou S., Su J., Li K., Wei L., Ma L., Shen W., Kang F., Huang Z.** Beneficiation of ultra-large flake graphite and the preparation of flexible graphite sheets from it. *New Carbon Mater.* 2019. V. 34. N. 2. P. 205-210. DOI: 10.1016/S1872-5805(19)60012-0.
  27. **Yoshio M., Wang H., Fukuda K., Umeno T., Abe T., Ogumi Z.** Improvement of natural graphite as a Lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. N. 11. P. 1754-1758. DOI: 10.1039/B316702J.
  28. **Hu X., Tang X., Zhou Y., Dai Y., Huang Q.** A continuous high-temperature purification reactor for graphite using Freon-12. *Carbon*. 2016. V. 114. P. 753-754. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.078.
  29. **Shen K., Chen X., Shen W., Huang Zh.-H., Liu B., Kang F.** Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications. *Carbon*. 2021. V. 173. P. 769-781. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.11.062.
  30. **Dubey A., Dube C.L.** Microwave processing of carbon-based materials: A review. *Nano-Struct. Nano-Objects*. 2024. V. 38. 101136. DOI: 10.1016/j.nanoso.2024.101136.
  31. **Chandrasekaran S., Basak T., Srinivasan R.** Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2013. Vol. 48. P. 22-27. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.09.008.
  32. **Menéndez J. A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E. G., Bermúdez J. M.** Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. N. 1. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.08.021.
  33. **Menéndez J. A., Juárez-Pérez E. J., Ruisánchez E., Bermúdez J. M., Arenillas A.** Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. *Carbon*. 2011. Vol. 49. N. 1. P. 346-349. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.09.010.
  34. **Mesroghli Sh., Yperman J., Jorjani E., Carleer R., Noaparast M.** Evaluation of microwave treatment on coal structure and sulfur species by reductive pyrolysis-mass spectrometry method. *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 131. P. 193-202. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.11.005.
  35. **Li H., Feng Q., Ou L., Long S., Cui M., Weng X.** Study on washability of microcrystal graphite using float-sink tests. *Int. J. of Min. Sci. Tech.* 2013. Vol. 23. N. 6. P. 855-861. DOI: 10.1016/j.ijmst.2013.10.012.
- REFERENCES
1. **Nasraoui M., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z.** Hybrid carbon materials for sodium-ion battery anodes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 89-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y
  2. **Zaritovsky A.N., Kotenko E.N., Grischuk S.V.** Preparation of carbon nanostructures from polymer materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 99-106. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6957
  3. **Nozdryukhin A.D., Potapov I.S., Poilov V.Z., Cherepanova M.V.** Increasing the heat resistance of products made from thermally expanded graphite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 49-56. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6404
  4. **Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacrn M.R.** Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 170-192. DOI: 10.1002/adma.201000717.
  5. **Larcher D., Beattie S., Morcrette M., Edstrom K., Jumas J.-C., Tarascon J.-M.** Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 3759-3772. DOI: 10.1039/B705421C.
  6. **Obrovac M.N., Chevrier V.L.** Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. N. 23. P. 11444-11502. DOI: 10.1021/cr500207g.
  7. **Bresser D., Passerini S., Scrosati B.** Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium anodes. *En. Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 3348-3367. DOI: 10.1039/C6EE02346K.
  8. **Guo Y.-G., Hu J.-S., Wan L.-J.** Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 2878-2887. DOI: 10.1002/adma.200800627.
  9. **Nitta N., Yushin G.** High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles. *Part. Part. Syst. Charact.* 2014. V. 31. P. 317-336. DOI: 10.1002/ppsc.201300231.
  10. **Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R.** Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 5364-5457. DOI: 10.1021/cr3001884.
  11. **Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitskiy I.A., Smirnov N.N.** Investigation of the effect of mechanochemical activation in a shock-reflective mill on the crystal structure of natural graphite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 68-74. DOI: 10.60/ivkkt.20236604.6795.
  12. **Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitskiy I.A.** Investigation 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. DOI: 10.60/ivkkt.20246703.7041.
  13. **Lin D., Liu Y., Cui Y.** Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.* 2017. V. 12. P. 194-206. DOI:10.1038/nnano.2017.16.
  14. **Cheng X., Zhang R., Zhao C., Zhang Q.** Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 10403-10473. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.
  15. **Albertus P., Babinec S., Litzelman S., Newman A.** Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat. Energy*. 2017. V. 3. P. 16-21. DOI: 10.1038/s41560-017-0047-2.
  16. **Zhang Y., Zuo T., Popovic J., Lim K., Yin Y., Maier J., Guo Y.** Towards better Li metal anodes: challenges and strategies. *Mater. Today*. 2019. V. 33. P. 56-74. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.09.018.



17. **Goodenough J.B., Kim Y.** Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
18. **Xiangning B., Zheng T., Xiaobing R., Muhammad B., Chao N.** Leaching kinetics of ash impurities from aphanitic graphite by combining dual-ultrasound and hydrochloric acid-potassium hydrogen fluoride. *Miner. Eng.* 2024. V. 213. 108731. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.108731.
19. **Hu X., Tang X., Zhou Y., Dai Y., Huang Q.** A continuous high-temperature purification reactor for graphite using Freon-12. *Carbon.* 2016. V. 114. P. 753-754. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.078.
20. **Chehreh Chelgani S., Rudolph M., Kratzsch R., Sandmann D., Gutzmer J.** A review of graphite beneficiation techniques. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2016. V. 37. N. 1. P. 58-68. DOI: 10.1080/08827508.2015.1115992.
21. **Kaya Ö., Canbazoglu M.** Chemical demineralization of three different graphite ores from Turkey. *Mining, Metallurgy & Exploration.* 2009. V. 26. N. 3. P. 158-162. DOI: 10.1007/BF03402229.
22. **Sarıcı-Özdemir Ç., Önal Y., Akmil-Başar C.** The effects of demineralization and swelling in producing active carbon from Turkish lignites. *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. N. 11. P. 979-986. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.07.006.
23. **Lu X.J., Forssberg E.** Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Miner. Eng.* 2002. V. 15. N. 10. P. 755-757. DOI: 10.1016/S0892-6875(02)00172-3.
24. **Bhima Rao R., Patnaik N.** Preparation of high pure graphite by alkali digestion method. *Scand. J. Metall.* 2004. V. 33. N. 5. P. 257-260. DOI: 10.1111/j.1600-0692.2004.00697.x.
25. **Ge P., Wang H.J., Zhao J., Xie L., Zhang Q.** Preparation of high purity graphite by an alkaline roasting-leaching method. *Carbon.* 2010. V. 48. N. 7. P. 2123-2124. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.039.
26. **Li J., Hou S., Su J., Li K., Wei L., Ma L., Shen W., Kang F., Huang Z.** Beneficiation of ultra-large flake graphite and the preparation of flexible graphite sheets from it. *New Carbon Mater.* 2019. V. 34. N. 2. P. 205-210. DOI: 10.1016/S1872-5805(19)60012-0.
27. **Yoshio M., Wang H., Fukuda K., Umeno T., Abe T., Ogumi Z.** Improvement of natural graphite as a Lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. N. 11. P. 1754-1758. DOI: 10.1039/B316702J.
28. **Hu X., Tang X., Zhou Y., Dai Y., Huang Q.** A continuous high-temperature purification reactor for graphite using Freon-12. *Carbon.* 2016. V. 114. P. 753-754. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.078.
29. **Shen K., Chen X., Shen W., Huang Zh.-H., Liu B., Kang F.** Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications. *Carbon.* 2021. V. 173. P. 769-781. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.11.062.
30. **Dubey A., Dube C.L.** Microwave processing of carbon-based materials: A review. *Nano-Struct. Nano-Objects.* 2024. V. 38. 101136. DOI: 10.1016/j.nanos.2024.101136.
31. **Chandrasekaran S., Basak T., Srinivasan R.** Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2013. Vol. 48. P. 22-27. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.09.008.
32. **Menéndez J. A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E. G., Bermúdez J. M.** Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. N. 1. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.08.021.
33. **Menéndez J. A., Juárez-Pérez E. J., Ruisánchez E., Bermúdez J. M., Arenillas A.** Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons. *Carbon.* 2011. Vol. 49. N. 1. P. 346-349. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.09.010.
34. **Mesroghli Sh., Yperman J., Jorjani E., Carleer R., Noaparast M.** Evaluation of microwave treatment on coal structure and sulfur species by reductive pyrolysis-mass spectrometry method. *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 131. P. 193-202. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.11.005.
35. **Li H., Feng Q., Ou L., Long S., Cui M., Weng X.** Study on washability of microcrystal graphite using float-sink tests. *Int. J. of Min. Sci. Tech.* 2013. Vol. 23. N. 6. P. 855-861. DOI: 10.1016/j.ijmst.2013.10.012.