

## СИНТЕЗ СУЛЬФИДА ЛИТИЯ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СУЛЬФАТА ЛИТИЯ НЕФТЯНЫМ КОКСОМ

© Е. В. Карасева, Л. В. Шеина, В. С. Колосницын

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69  
E-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в Редакцию 4 ноября 2019 г.  
После доработки 3 августа 2020 г.  
Принята к публикации 20 августа 2020 г.

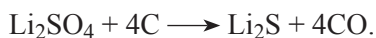
*Изучено влияние условий карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом на состав образующихся продуктов и степень конверсии сульфата лития. Установлено, что оптимальными условиями карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом являются температура 750°C и время 1–2 ч. Степень конверсии сульфата лития определяется способом приготовления реакционной смеси и составляет 80–90 мол%.*

Ключевые слова: сульфид лития; нефтяной кокс; карботермическое восстановление; катодные материалы; сульфидно-литиевые аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044461821010011

Сульфид лития является перспективным электродным материалом для энергоёмких электрохимических накопителей энергии — сульфидно-литиевых аккумуляторов [1, 2]. Преимуществом сульфидно-литиевых аккумуляторов является высокая удельная энергия (теоретическая удельная энергия системы углерод–сульфид лития 1400 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>), высокая безопасность из-за отсутствия металлического литиевого электрода и низкая стоимость вследствие использования дешёвых электродных материалов. Источником ионов лития является сульфид лития.

Наиболее простым и дешёвым методом получения Li<sub>2</sub>S является карботермическое восстановление недорогого сульфата лития [3, 4]:



Преимуществом этого метода является лёгкость масштабирования и возможность *in situ* получать активный материал положительного электрода суль-

фидно-литиевого аккумулятора — композит сульфид лития–углерод [5–11]. Применение этого метода позволяет исключить при изготовлении электродов технологические операции, связанные с использованием гигроскопичного и легко окисляющегося индивидуального Li<sub>2</sub>S.

В качестве восстановителей предложено использование самых разнообразных углеродных материалов — графитов, углеродных саж, углеродных нановолокон и нанотрубок, графенов [5–8, 12, 13] и некоторых полимеров [11, 14]. Однако для снижения стоимости катодных материалов на основе Li<sub>2</sub>S в качестве восстановителя целесообразно использовать дешёвые углеродные материалы, например такие, как нефтяной кокс.

Цель работы — изучение влияния условий (температуры и времени) карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом на состав образующихся продуктов — композитов Li<sub>2</sub>S–углерод.

### Экспериментальная часть

В работе использовали сульфат лития моногидрат  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-5299–86) и нефтяной кокс электродный (ТУ 38.1011320–90).

Для карботермического восстановления сульфата лития молярное соотношение  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ :углерод должно быть не менее 1:4. С учетом того что нефтяной кокс содержит летучие органические вещества и после полного восстановления сульфата лития полученный композит должен содержать углерод для обеспечения его электропроводности, мы использовали молярное соотношение  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ :C = 1:6.4.

Реакционную смесь  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и углерода готовили измельчением исходных компонентов в планетарной мельнице. После измельчения реакционную смесь подвергали термообработке в закрытых керамических тиглях в муфельной печи в атмосфере воздуха. Нагрев муфельной печи проводили со скоростью 10 град·мин<sup>-1</sup>. По истечении заданного времени синтеза тигель с полученным продуктом извлекали из горячей муфельной печи и переносили в перчаточный бокс, заполненный сухим воздухом. Полученные продукты гомогенизировали растиранием в агатовой ступке и хранили в стеклянных герметичных сосудах.

Время термолитической реакции смеси отсчитывали от времени достижения заданной температуры и до извлечения смеси из муфельной печи. Для установления оптимальных условий синтеза  $\text{Li}_2\text{S}$  (температуры и времени) карботермическое восстановление  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

проводили при температурах 650, 750 и 850°C в течение 1–10 ч.

Термогравиметрические исследования (ТГА) выполняли с использованием стандартных методик [15] на модернизированном дериватографе фирмы MOM (Венгрия). Термограммы снимали в воздушной атмосфере в закрытых корундовых тиглях, нагревая образцы до 1000°C со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup>.

Содержание  $\text{Li}_2\text{S}$  в продуктах синтеза устанавливали методом прямого кислотно-основного титрования с помощью автоматического титратора Titroline® 5000 (SI Analytics) и универсального электрода марки HANNA HI 1333 В, аналогично [16]. В качестве титранта использовали фиксальные растворы  $\text{HNO}_3$  (х.ч., ГОСТ 4461–77 «Азотная кислота»).

Кривая кислотно-основного титрования сульфида лития имеет две ступени (рис. 1, а), соответствующие нейтрализации  $\text{LiOH}$  и  $\text{LiHS}$ , образующихся в результате гидролиза  $\text{Li}_2\text{S}$ . Содержание  $\text{Li}_2\text{S}$  рассчитывали по уравнению (1).

При титровании синтезированных продуктов карботермического восстановления сульфата лития было обнаружено, что объем титранта, расходуемый на первой ступени титрования, больше, чем объем титранта, расходуемый на второй ступени (рис. 1, б). Этот факт свидетельствует о том, что в продуктах синтеза помимо  $\text{Li}_2\text{S}$  присутствует литийсодержащая примесь, растворимая в воде, например  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$  или  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Поскольку диапазон значений pH площадок на кривых титрования определяется кислотно-ос-

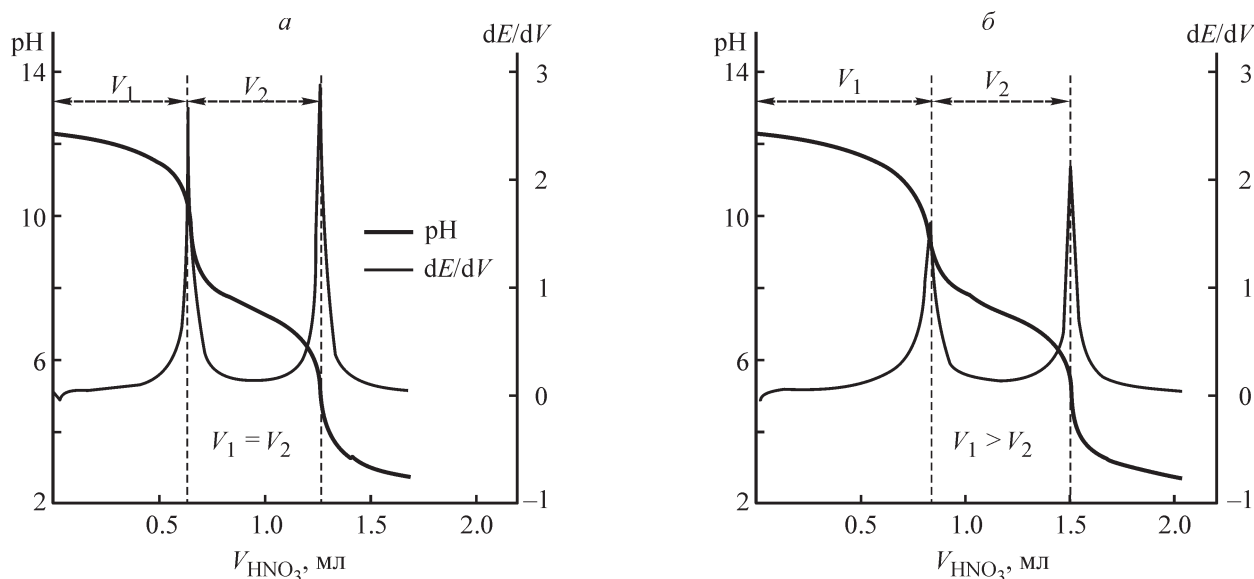


Рис. 1. Типичные кривые прямого кислотно-основного титрования индивидуального  $\text{Li}_2\text{S}$  (а) и композита  $\text{Li}_2\text{S}$ -нефтяной кокс (850°C, 6 ч) (б).

новными свойствами титруемых соединений, дополнительно в аналогичных условиях было проведено титрование  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ТУ 95.1951–89) и установлено, что значения рН площадок на кривых титрования лежат в диапазоне 11–7, что ниже по сравнению со значениями рН площадок на кривых титрования  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{S}$  (12.5–7.5). Полученные результаты позволили нам предположить, что литийсодержащей примесью в продуктах синтеза, вероятнее всего, является  $\text{Li}_2\text{O}$ . Поэтому в случае различия объема титранта, затрачиваемого на первой и второй ступенях на кривых

титрования, расчет содержания  $\text{Li}_2\text{S}$  в продуктах синтеза осуществляли по уравнению (2), а содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  — по уравнению (3).

На основании результатов кислотно-основного титрования рассчитывали состав продуктов синтеза. Массовое содержание  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и непрореагировавшего  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  рассчитывали по уравнениям (4)–(6), а массу углерода в продуктах синтеза — по разнице общей массы продуктов синтеза и суммы масс  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Степень конверсии сульфата лития (мол%) рассчитывали по уравнению (7):

$$\omega_{\text{Li}_2\text{S}} = \frac{V_{\text{титранта}} c_{\text{титранта}} M_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot 100}{2 \cdot 1000 m_{\text{пробы}}}, \quad (1)$$

$$\omega_{\text{Li}_2\text{S}} = \frac{2V_{\text{титранта на второй ступени}} c_{\text{титранта}} M_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot 100}{2 \cdot 1000 m_{\text{пробы}}}, \quad (2)$$

$$\omega_{\text{Li}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{титранта}} - 2V_{\text{титранта на второй ступени}} c_{\text{титранта}} M_{\text{Li}_2\text{O}} \cdot 100}{2 \cdot 1000 m_{\text{пробы}}}, \quad (3)$$

$$m_{\text{Li}_2\text{O}} = \frac{\omega_{\text{Li}_2\text{O}} m_{\text{продукта синтеза}}}{100}, \quad (4)$$

$$m_{\text{Li}_2\text{S}} = \frac{\omega_{\text{Li}_2\text{S}} m_{\text{продукта синтеза}}}{100}, \quad (5)$$

$$m_{\text{Li}_2\text{SO}_4} = M_{\text{Li}_2\text{SO}_4} (n_{\text{Li}_2\text{SO}_4} - n_{\text{Li}_2\text{S}} - n_{\text{Li}_2\text{O}}), \quad (6)$$

$$K_{\text{Li}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{Li}_2\text{S}}}{n_{\text{Li}_2\text{SO}_4}} \cdot 100, \quad (7)$$

где  $\omega_{\text{Li}_2\text{S}}$  и  $\omega_{\text{Li}_2\text{O}}$  — содержание  $\text{Li}_2\text{S}$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в продуктах синтеза (мас%);  $M_{\text{Li}_2\text{S}}$ ,  $M_{\text{Li}_2\text{O}}$  и  $M_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$  — молярные массы  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (г·моль<sup>-1</sup>);  $m_{\text{пробы}}$  — масса пробы образца, взятого для титрования (г);  $c_{\text{титранта}}$  — концентрация титранта (г·экв·л<sup>-1</sup>);  $V_{\text{титранта}}$  — объем титранта, пошедший на титрование пробы (мл);  $V_{\text{титранта на второй ступени}}$  — объем титранта на второй ступени кривой титрования (мл);  $n_{\text{Li}_2\text{S}}$ ,  $n_{\text{Li}_2\text{O}}$  и  $n_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$  — количество молей  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (моль);  $m_{\text{Li}_2\text{S}}$ ,  $m_{\text{Li}_2\text{O}}$  и  $m_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$  — масса  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в продуктах синтеза (г);  $m_{\text{продукта синтеза}}$  — масса продукта синтеза (г);  $K_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$  — степень конверсии сульфата лития (мол%).

### Обсуждение результатов

Термогравиметрические исследования показали, что термодеструкция нефтяного кокса начинается при

440°C, потеря массы при нагреве до 1000°C составила 80 мас% (рис. 2, а). На кривой потери массы сульфата лития моногидрата наблюдается одна ступень при 132°C, соответствующая удалению одной молекулы воды (14 мас%) (рис. 2, б). При температуре выше 300°C на кривой ТГ сульфида лития наблюдается увеличение массы образца до 160 мас% (рис. 2, в), что свидетельствует о частичном окислении  $\text{Li}_2\text{S}$  до  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [3].

Первая ступень потери массы реакционной смеси (рис. 2, з) при 130°C соответствует удалению кристаллогидратной воды из сульфата лития. Вторая ступень потери массы начинается при температуре 440°C, что соответствует температуре начала термодеструкции углерода. Изменение массы реакционной смеси прекращается при 700°C. Потеря массы реакционной смеси в интервале 440–700°C сопровождается двумя экзотермическими эффектами, интенсивность ко-

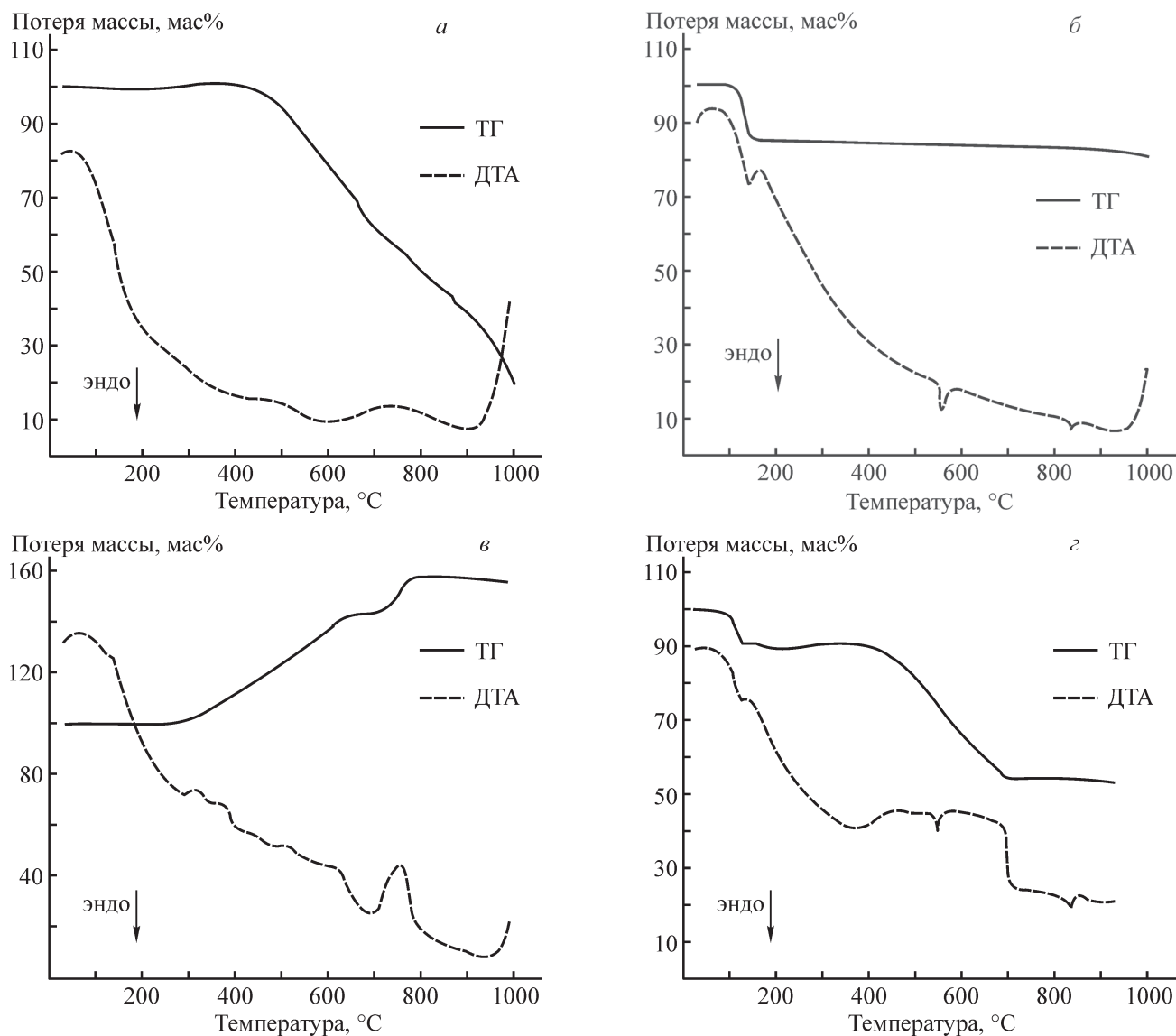


Рис. 2. Кривые потери массы и тепловых эффектов нефтяного кокса (а), сульфата лития моногидрата (б), сульфида лития (в) и реакционной смеси  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :нефтяной кокс (62.5:37.5 мас%) (з).

Условия анализа: тигель закрытый корундовый, скорость нагрева 5 град·мин<sup>-1</sup>.

торых выше, чем при термодеструкции нефтяного кокса. Общая потеря массы реакционной смеси при нагревании до 1000°C составила 46.8 мас%.

Если в условиях ТГА реакция восстановления сульфата лития углеродом не протекает, то потеря массы реакционной смеси должна составить 39.4 мас%. Реальная потеря массы реакционной смеси на 7.4 мас% больше, что может свидетельствовать о частичном протекании реакции карботермического восстановления  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в условиях ТГА. Подтверждением протекания реакции карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом является и присутствие интенсивных экзотермических эффектов на кривой ДТА.

Из кривых потери массы реакционных смесей в процессе термолитиза при различных температурах (рис. 3) следует, что увеличение температуры термолитиза приводит к более быстрому уменьшению массы реакционной смеси. При температуре 650°C скорость и глубина термолитиза реакционной смеси существенно ниже, чем при температурах 750 и 850°C.

При температурах 750 и 850°C интенсивное уменьшение массы реакционной смеси происходит в первые 1–2 ч. Затем уменьшение массы реакционной смеси стабилизируется и практически прекращается. Из анализа состава твердых продуктов синтеза (см. таблицу) следует, что при 650°C реакция карботермического восстановления  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  не протекает.

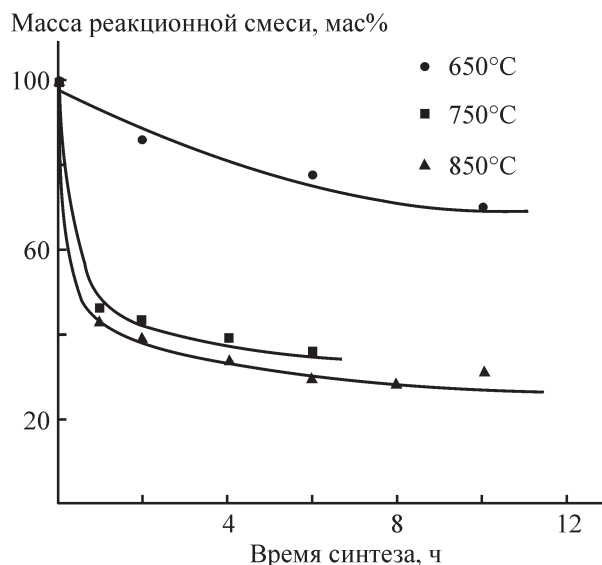


Рис. 3. Влияние температуры и времени термолиза на изменение массы реакционной смеси.

Состав реакционной смеси (мас%):  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — 62.5, нефтяной кокс — 37.5.

Содержание сульфида лития в продуктах синтеза не превышает 0.05 мас%. При 750°C в течение первых 2 ч термолиза конверсия сульфата лития составила в среднем 80 мол%. Увеличение времени термолиза не приводит к существенному повышению степени конверсии сульфата лития, но увеличивает его содержание в продуктах синтеза. Увеличение содержания

$\text{Li}_2\text{S}$  в продуктах синтеза объясняется не повышением конверсии сульфата лития, а снижением содержания углерода. Повышение температуры синтеза от 750 до 850°C приводит к небольшому, на 2–3 мол%, повышению степени конверсии.

Результаты проведенного исследования показали, что карботермическое восстановление сульфата лития начинается при температурах выше 650°C. При 750 и 850°C степень конверсии сульфата лития при восстановлении нефтяным коксом составляет  $80 \pm 2$  мол%.

Исходя из уравнения карботермического восстановления сульфата лития и мольного соотношения исходных реагентов, состав продуктов синтеза при условии 100%-ной конверсии сульфата лития должен быть 61.3 мас%  $\text{Li}_2\text{S}$  и 38.7 мас% углерода. Однако содержание  $\text{Li}_2\text{S}$  и углерода в продуктах синтеза ниже теоретического значения. Это свидетельствует о том, что в условиях синтеза углерод расходуется не только в реакции восстановления сульфата лития, но и в реакциях его термодеструкции и окисления кислородом воздуха.

Следует отметить, что в продуктах синтеза, полученных при 750 и 850°C, всегда присутствует  $\text{Li}_2\text{O}$ , содержание которого составляет от 2 до 3.5 мас% и не зависит от длительности и температуры термолиза. Присутствие  $\text{Li}_2\text{O}$  в продуктах синтеза предположительно обусловлено разложением карбоната лития, образовавшегося при повышенной температуре в

Состав продуктов синтеза  $\text{Li}_2\text{S}$  карботермическим восстановлением  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  нефтяным коксом

Условия синтеза		Состав продукта синтеза, мас%				$K_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$ , мол%
$T$ , °C	время, ч	$\text{Li}_2\text{S}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2\text{O}$	C	
650	2	0.05	62.5	0	37.5	0.2
	6	0.05	69.1	0	30.9	0.2
	10	0.05	77.1	0	22.9	0.2
750	1	39.0	14.4	2.3	44.3	80.3
	2	41.1	16.6	2.5	39.9	79.3
	4	46.3	12.8	3.4	28.4	81.4
	6	50.8	18.1	2.6	17.6	81.4
850	1	42.3	14.9	1.8	41.1	82.5
	2	47.6	12.0	2.3	38.2	84.8
	4	53.7	19.4	2.4	24.5	82.1
	4	54.8	6.7	0.8	37.7	93.2*
	6	59.6	24.9	3.5	12.2	79.1
	8	66.3	21.7	2.6	9.4	83.5
	10	55.9	32.5	1.7	9.9	77.6

\* Синтез из реакционной смеси, полученной «растворным методом».



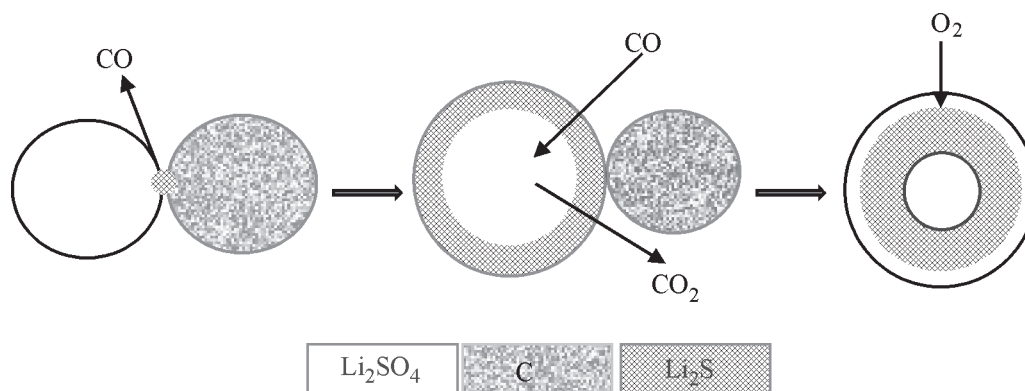


Рис. 4. Схема карботермического восстановления сульфата лития.

присутствии  $\text{CO}_2$  [17, 18]. Это предположение согласуется с выводами других авторов, которые методом рентгеноструктурного анализа качественно обнаруживали примеси  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в продуктах карботермического восстановления сульфата лития [7, 8] и в композитах  $\text{Li}_2\text{S}$ –углерод, полученных методом плазменного спекания [17, 18].

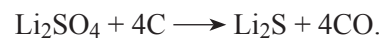
Присутствие примесей сульфата лития в составе продуктов синтеза (см. таблицу) может быть объяснено двумя причинами — неполным восстановлением  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  вследствие блокировки частицами  $\text{Li}_2\text{S}$ , образовавшимися в процессе синтеза, и окислением поверхностного слоя  $\text{Li}_2\text{S}$  кислородом воздуха. Факторами, определяющими степень конверсии сульфата лития, вероятно, являются размер частиц исходных сульфата лития и углерода и их реакционная доступность. Эффективным методом уменьшения размера реагирующих частиц и увеличения площади контакта является смешивание исходных реагентов так называемым «растворным способом» [8, 19].

С целью проверки данной гипотезы мы провели синтез композита  $\text{Li}_2\text{S}$ –углерод термолизом смеси сульфата лития с нефтяным коксом, полученной «растворным» методом. В водный раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $c_{\text{Li}_2\text{SO}_4} = 24\%$ ) порционно вводили пасту углерода с этанолом (этанол применяли для улучшения смачиваемости нефтяного кокса водным раствором сульфата лития), перемешивая суспензию на магнитной мешалке в течение 5–6 ч. Затем растворитель удаляли испарением при 80–100°C и образовавшуюся твердую фазу подвергали термолизу при 850°C в течение 4 ч. Было установлено, что конверсия сульфата лития при использовании реакционной смеси, полученной «растворным» методом, увеличилась с 82 до 93 мол%, а содержание углерода в составе продуктов синтеза было близко к теоретическому значению (см. таблицу).

Процесс карботермического восстановления сульфата лития в воздушной атмосфере состоит из

нескольких одновременно протекающих реакций и может быть представлен схемой (рис. 4).

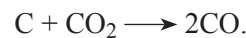
Первоначально в результате прямого взаимодействия между твердыми частицами сульфата лития и углерода образуются сульфид лития и монооксид углерода:



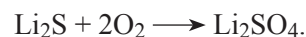
Затем роль восстанавливающего агента выполняет монооксид углерода. Это согласуется с выводами Kohl с соавт. [6], термодинамические расчеты которых показали, что карботермическое восстановление  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  при температуре выше 725°C, наиболее вероятно, протекает с образованием  $\text{Li}_2\text{S}$  и  $\text{CO}$ :



Образующийся диоксид углерода в свою очередь реагирует с твердым углеродом с генерацией  $\text{CO}$ , который возвращается в реакцию восстановления сульфата лития, замыкая восстановительный цикл:



В условиях проведения синтеза (выше 300°C) возможно частичное окисление сульфида лития кислородом воздуха:



Таким образом, карботермическое восстановление сульфата лития осуществляется как углеродом, входящим в состав исходных реакционных смесей, так и монооксидом углерода, образующимся при взаимодействии сульфата лития и углерода, что согласуется с предположениями других авторов [7, 8]. Аналогичные реакции протекают при карботермическом восстановлении оксидов других металлов, например железа, марганца, титана и ванадия [20–23].

### Выводы

Карботермическое восстановление сульфата лития нефтяным коксом является эффективным способом получения композитов сульфид лития–углерод. Оптимальными условиями карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом являются: температура 750°C и продолжительность процесса 1–2 ч, конверсия сульфата лития в данных условиях составляет  $80 \pm 2$  мол%. Повышение температуры синтеза выше 750°C и длительности синтеза более 3–4 ч не увеличивает степень конверсии сульфата лития, но приводит к существенному снижению содержания углерода в продуктах синтеза за счет его термодеструкции.

Изменением условий смешивания исходных реагентов удастся повысить конверсию сульфата лития с  $80 \pm 2$  до  $93 \pm 2$  мол%.

### Финансирование работы

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 (АААА-А20-120012090022-1) государственного задания.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Карасева Елена Владимировна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Шейна Людмила Владимировна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9156-0139>

Колосницын Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

### Список литературы

- [1] Su D., Zhou D., Wang C., Wang G. Lithium-sulfur batteries: Toward high performance lithium-sulfur batteries based on  $\text{Li}_2\text{S}$  cathodes and beyond: Status, challenges, and perspectives // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. N 38. ID 1800154. <https://doi.org/10.1002/adfm.201870273>
- [2] Pat. US 8,361,652 B2 (publ. 2013). Lithium sulphide battery and method of producing the same.
- [3] Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. С. 16.
- [4] Pat. US 2011/0200882 A1 (publ. 2011). Lithium containing transition metal sulfide compounds.
- [5] Yang Z., Guo J., Das S. K., Yu Y., Zhou Z., Abruna H. D., Archer L. A. In situ synthesis of lithium sulfide-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. N 4. P. 1433–1440. <https://doi.org/10.1039/C2TA00779G>
- [6] Kohl M., Brückner J., Bauer I., Althues H., Kaskel S. Synthesis of highly electrochemically active  $\text{Li}_2\text{S}$  nanoparticles for lithium-sulfur batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 16307–16312. <https://doi.org/10.1039/C5TA04504E>
- [7] Liu J., Nara H., Yokoshima T., Momma T., Osaka T. Micro-scale  $\text{Li}_2\text{S}$ -C composite preparation from  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  for cathode of lithium ion battery // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 183. P. 70–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.116>
- [8] Li Z., Zhang S., Zhang C., Ueno K., Yasuda T., Tatara R., Dokko K., Watanabe M. One-pot pyrolysis of lithium sulfate and graphene nanoplatelet aggregates: In situ formed  $\text{Li}_2\text{S}$ /graphene composite for lithium-sulfur batteries // *Nanoscale.* 2015. V. 7. P. 14385–14392. <https://doi.org/10.1039/C5NR03201F>
- [9] Wang D. H., Xie D., Yang T., Zhong Y., Wang X. L., Xia X. H., Gu C. D., Tu J. P. Conversion from  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  to  $\text{Li}_2\text{S}@C$  on carbon paper matrix: A novel integrated cathode for lithium-sulfur batteries // *J. Power Sources.* 2016. V. 331. P. 475–480. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.033>
- [10] Wang D. H., Xia X. H., Xie D., Niu X. Q., Ge X., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Rational in-situ construction of three-dimensional reduced graphene oxide supported  $\text{Li}_2\text{S}/C$  composite as enhanced cathode for rechargeable lithium-sulfur batteries // *J. Power Sources.* 2015. V. 299. P. 293–300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.002>
- [11] Ye F., Noh H., Lee J., Lee H., Kim H.-T.  $\text{Li}_2\text{S}$ /carbon nanocomposite strips from a low-temperature conversion of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  as high-performance lithium-sulfur cathodes // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. N 15. P. 6617–6624. <https://doi.org/10.1039/C8TA00515J>
- [12] Peng Y., Zhang Y., Wen Z., Wang Y., Chen Z., Hwang B.-J., Zhao J. Constructing fast electron and ion conductive framework for  $\text{Li}_2\text{S}$  as advanced lithium sulfur battery // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 346. P. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.049>
- [13] Chen Y., Lu S., Zhou J., Qin W., Wu X. Synergistically assembled  $\text{Li}_2\text{S}/\text{FWNTs}@$ reduced graphene oxide nanobundle forest for free-standing high-performance  $\text{Li}_2\text{S}$  cathodes // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. ID 1700987. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700987>
- [14] Zhang J., Shi Y., Ding Y., Peng L., Zhang W., Yu G. A Conductive molecular framework derived  $\text{Li}_2\text{S}/N$ , P codoped carbon cathode for advanced lithium-sulfur batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7. ID 1602876.

- <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201602876>
- [15] Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа. СПб: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. С. 17–22.
- [16] Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Шеина Л. В., Карасева Е. В., Яковлева А. А. Определение содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в апротонных растворителях методом кислотно-основного титрования // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 3. С. 22–26.
- [17] Takeuchi T., Kageyama H., Nakanishi K., Tabuchi M., Sakaebe H., Ohta T., Senoh H., Sakai T., Tatsumi K. All-solid-state lithium secondary battery with Li<sub>2</sub>S–C composite positive electrode prepared by spark-plasma-sintering process // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. N 11. P. A1196–A1201. <https://doi.org/10.1149/1.3486083>
- [18] Takeuchi T., Sakaebe H., Kageyama H., Senoh H., Sakai T., Tatsumi K. Preparation of electrochemically active lithium sulfide–carbon composites using spark-plasma-sintering process // J. Power Sources. 2010. V. 195. N 9. P. 2928–2934. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.011>
- [19] Shunxin J., Xiuping C., Fan P., Zhao Z., Chen F., Zhong M. A simple solution-based method to prepare honeycomb-like Li<sub>2</sub>S/graphene composite for lithium-sulfur batteries // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. N 4. P. 3407–3419. <https://doi.org/10.20964/2018.04.44>
- [20] Kato Y. Hydrogen utilization for carbon recycling iron making system // ISIJ Int. 2012. V. 52. N 8. P. 1433–1438. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.52.1433>
- [21] Turkuova K., Slizovskiy D., Tangstad M. CO reactivity and porosity of manganese materials // ISIJ Int. 2014. V. 54. N 6. P. 1204–1208. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.54.1204>
- [22] Блохина И. А., Иванов В. В., Кирик С. Д., Николаева Н. С. Карботермический синтез микронных порошков TiB<sub>2</sub> // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 601–608. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16060014>  
[Blokhina I. A., Ivanov V. V., Kirik S. D., Nikolaeva N. S. Carbothermal synthesis of TiB<sub>2</sub> powders of micron size // Inorg. Mater. 2016. V. 52. N 6. P. 550–557. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060017>].
- [23] Крутский Ю. Л., Максимовский Е. А., Крутская Т. М., Попов М. В., Нецкина О. В., Никулина А. А., Черкасова Н. Ю., Квашина Т. С. Синтез высокодисперсного диборида ванадия с использованием нановолокнистого углерода // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 9. С. 1121–1127 [Krutskii Yu. L., Maksimovskii E. A., Krutskaya T. M., Popov M. V., Netskina O. V., Nikulina A. A., Cherkasova N. Yu., Kvashina T. S. Synthesis of highly dispersed vanadium diboride with the use of nanofibrous carbon // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1379–1385. <https://doi.org/10.1134/S1070427217090014>].
-