

# Ключевая роль поверхности раздела NiS-электрод/электролит в редокс-реакции с литием

\* Р. Д. Апостолова<sup>a</sup>, Е. М. Шембель<sup>a</sup>, Б. Марковский<sup>b</sup>, Д. Орбах<sup>b</sup>

<sup>a</sup>УГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, 49005, Украина, \*e-mail: [apostolova.rd@gmail.com](mailto:apostolova.rd@gmail.com)

<sup>b</sup>Департамент химии, Бар-Иланский университет, Рамат-Ган, 52900, Израиль

Поступила 12.11.2019

После доработки 23.12.2019

Принята к публикации 25.12.2019

Электрохимически синтезированные тонкослойные NiS-электроды исследовали в литий-перхлоратных электролитах с растворителем 1,3-диоксолан и смесью 1,3-диоксолан+тетрагидрофуран. В электролите 1,3-диоксолан 1 М LiClO<sub>4</sub> необратимая емкость была снижена на 20% относительно стартовой емкости, однако стабильность электрохимических характеристик NiS-электрода в редокс-реакции с литием при циклировании неудовлетворительная. Значительно лучшие результаты зарядно-разрядного циклирования NiS-электрода получены при апробации его в электролите 1,3-диоксолан, ТГФ, 1 М LiClO<sub>4</sub>. Стабильная обратимая емкость достигает 400–450 мАч/г в течение 50–75 циклов. С привлечением методов электронной микроскопии и ИК спектров с Фурье-преобразованием установлена причина падения разрядной емкости NiS-электрода, связанная с формированием поверхностной пленки, которая снижает адгезию и когезию частиц NiS, приводя к потере механической прочности электрода.

*Ключевые слова:* литиевый аккумулятор, NiS-электрод, электрохимические характеристики, диоксолан/LiClO<sub>4</sub>, диоксолан, тетрагидрофуран/LiClO<sub>4</sub>, поверхностная пленка

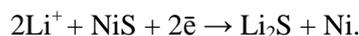
УДК 544.643-621.157

DOI: 10.5281/zenodo.3970446

## ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды переходных металлов находят применение в пигментах, полупроводниках, суперконденсаторах, магнитных, флуоресцентных устройствах и как катализаторы в различных технологических промышленных процессах [1, 2]. Заслуживают также внимания металлосульфиды, в частности сульфиды никеля, как электродный материал для литиевых батарей (ЛБ). Синтезирован ряд сульфидов никеля (Ni<sub>3+x</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>4</sub>S<sub>3+x</sub>, Ni<sub>6</sub>S<sub>5</sub>, Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, NiS<sub>2</sub>) при использовании различных технологических приемов. Из них в ЛБ наиболее исследованы сульфиды NiS, NiS<sub>2</sub>.

Сульфид NiS на начальных стадиях развития литиевых батарей был исследован в первичных батареях в реакции [3]:



Авторы [3] показали, что NiS разряжается с использованием 35% теоретической емкости в электролите 1 моль/л LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате (ПК) при комнатной температуре. В дальнейшем NiS, полученный механохимическим сплавлением порошков никеля и серы в планетарной шаровой мельнице, показал лучшие разрядные характеристики. В электролите триглим (триэтиленгликоль диметилового эфира) 1 моль/л LiTFSI его разрядная емкость в первом цикле (580 мАч/г) приближается к теоретической (590 мАч/г) при среднем

напряжении 1,4 В, а после 100 циклов приравнивается 400 мАч/г [4, 5].

В электрохимических исследованиях гексагонального сульфида никеля NiS (P63/mmc) в пределах 3,0–1,1 В относительно Li/Li<sup>+</sup>-электрода на циклических вольтамперограммах было выявлено два пика тока при разряде (вблизи 1,75 и 1,30 В) и два пика во время заряда (1,90 и 2,30 В) [6].

Процесс электрохимического взаимодействия оксидов/сульфидов переходных металлов (MeO/MeS) с литием в интервале напряжения 3,00–0,01В рассматривается как двухстадийный [7]. На первой стадии до напряжения 1,0 В происходит разложение оксида/сульфида с образованием Li<sub>2</sub>O, Me/Li<sub>2</sub>S, Me. В случае разряда сульфида NiS в литиевых химических источниках тока ХИТ до 1,1 В, по данным рентгенофазового анализа, продуктами разряда являются Ni, Li<sub>2</sub>S, а исходный сульфид никеля отсутствует [8]. Механизм второй стадии разрядно-зарядного процесса (ниже 1,0 В) связывают с высокой химической активностью образующегося нанометрового переходного металла, взаимодействующего с электролитом с образованием твердофазного полимерного раствора.

Показана возможность получения тонкослойных NiS<sub>x</sub>-электродов и их композиций для миниатюрных литиевых аккумуляторов [9, 10]. Электрохимическое поведение этих электродов в редокс-реакции с литием зависит в числе прочих

факторов от состава неводного электролита. Стартовая емкость NiS-электрода в алкилкарбонатном электролите в смеси этиленкарбоната (ЭК), диметилкарбоната (ДМК), 1 моль/л LiClO<sub>4</sub> достигает значений, близких к теоретической удельной емкости [11], однако в последующих циклах емкость может снижаться на 50%.

В данной публикации представлены результаты исследования тонкослойного электрохимически полученного NiS-электрода в редокс-реакции с литием в неводных литий-перхлоратных электролитах в композиции с растворителем 1,3-диоксолан (1,3-ДОЛ), а также смесью растворителей 1,3-ДОЛ, тетрагидрофуран (ТГФ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфидов никеля проводили в режиме стационарного электролиза по схеме: 1) подготовка поверхности основы из нержавеющей стали 12X18H9T, 2) гальваническое осаждение на катоде, 3) термообработка при температуре 300°C в атмосфере воздуха (7,0 ч) [10].

Конечный продукт синтеза получали в виде компактного осадка массой (0,5–5,0 мг/см<sup>2</sup>) на гладких пластинках или сетке из нержавеющей стали размером 10×10 мм. Электрохимическое осаждение сульфидов никеля осуществляли в растворе, г/л: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 10,0; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O – 3,0; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25,0; pH 4,0–4,5. Аноды – пластины из технического титана ВТ-1.

Технологические параметры электролиза:  $i_{\text{катод}} = 2,5\text{--}10,0$  мА/см<sup>2</sup>,  $S_{\text{катод}} \cdot S_{\text{анод}} = (1\text{--}5)\text{--}(1\text{--}10)$ ,  $t_{\text{электролит}} = 20\text{--}80^\circ\text{C}$ . Электролиз проводили в термостатированном стеклянном сосуде объемом 300 см<sup>3</sup>.

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных соединений на подложке из нержавеющей стали регистрировали на установке ДРОН-2,0 с использованием монокристалла LiF в качестве монохроматора (CoK<sub>α</sub>-излучение). Режим работы установки: 35 кВ, 20 мА. Интенсивность дифракционного отражения измерена в интервале  $2\theta = 10\text{--}80$  градусов.

Исследование полученных осадков по методам микроскопии высокого разрешения было проведено с использованием электронных микроскопов JEOL-JEM-2011 (200 кВ) и JEOL-JSM-7000F. Морфологию поверхности продуктов синтеза анализировали в изображениях атомно-силового микроскопа (АСМ) Dimension 3000, Digital Instruments. Использовались кремниевые зонды производства фирмы NT-MDT NSG01 (Ultrasharp noncontact «Golden» Silicon Cantilevers). Инфракрасные (ИК) спектры поглощения с Фурье-преобразованием (FTIR)

получали, используя спектрометр Magma FTIR (Nicolet Inc.) в атмосфере, свободной от CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, в перчаточном боксе с очистителем воздуха (Balston, Inc.).

Электрохимические характеристики синтезированных электродов определяли в гальваностатическом разрядно-зарядном процессе.

Электрохимические свойства сульфидов никеля исследовали при комнатной температуре в макетах литиевого источника тока 2325 с безбалластными тонкослойными синтезированными электродами (масса NiS 1,0–4,3 мг/см<sup>2</sup>), литиевым противоэлектродом (толщина 0,3 мм), сепаратором из пористого стекловолокна толщиной 100 мкм. Макеты заполняли электролитами, в которых использовали реагенты LiClO<sub>4</sub> («Йодобром», Саки, Украина), 1,3-диоксолан (Sigma-Aldrich), тетрагидрофуран (Sigma-Aldrich).

Сборку макетов и ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. Гальваностатическое циклирование исследуемых объектов осуществляли на испытательном стенде с программным обеспечением.

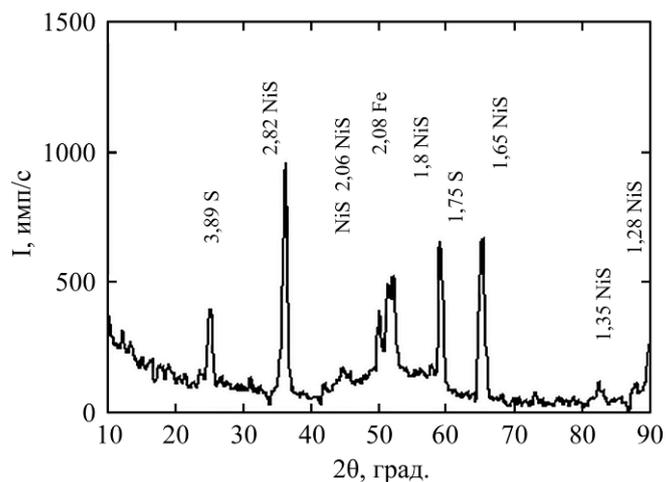
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Однофазный мелкодисперсный кристаллический NiS, содержащий в отдельных случаях примесь серы, идентифицирован в синтезированных осадках после нагревания при 300°C в течение 7 ч (рис. 1). Индексы дифрактограммы сульфида никеля отнесены к гексагональной фазе P63/mm с параметрами решетки  $a = 3,416$  Å,  $c = 5,23$  Å и пиковыми позициями, соответствующими JCPDS 75-0613.

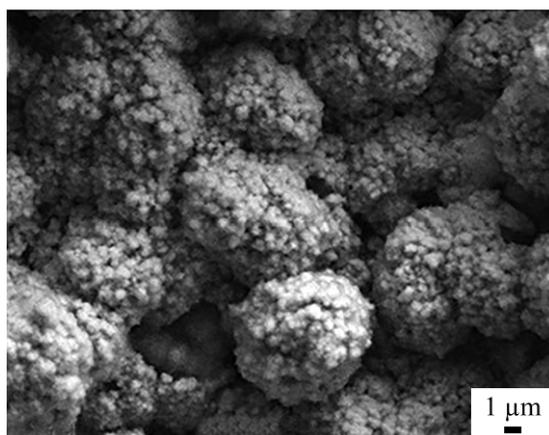
Изображение морфологии поверхности осадка NiS в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения (рис. 2) свидетельствует о том, что осадок состоит из частиц микронного и субмикронного уровня. Осадок формируется в виде глобул субмикронного масштаба (200–300 нм), которые, в свою очередь, образуют агрегаты большего размера (3–10 мкм).

Изображения поверхности образцов NiS-электродов без термической обработки и после нагревания их при 300°C (7 ч) в АСМ представлены в трехмерном и двухмерном форматах наряду с секционным анализом (рис. 3–7).

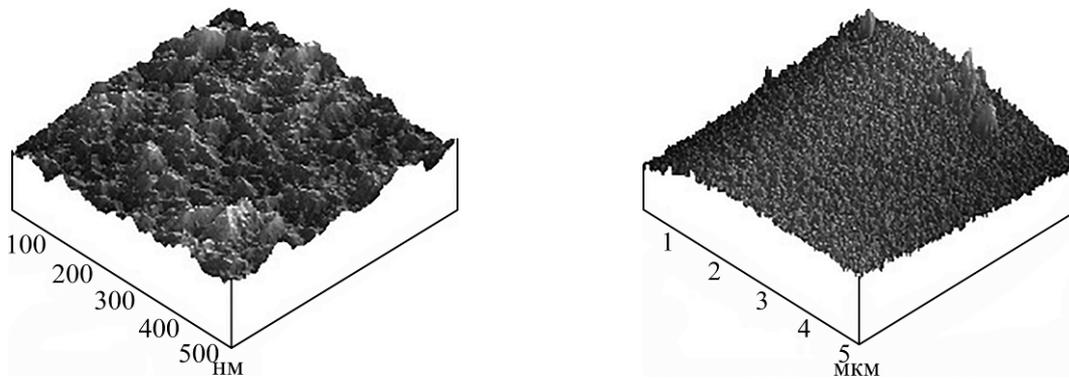
На поверхности термически не обработанного образца NiS-электрода зернистые образования не наблюдаются (рис. 3, 4). Судя по контрастному изображению (рис. 4б), не исключено, что образец покрывает довольно стабильная аморфная пленка. Шероховатость поверхности в бездефектной области составляет 7 нм, по всему полю 5×5 мкм – 24 нм.



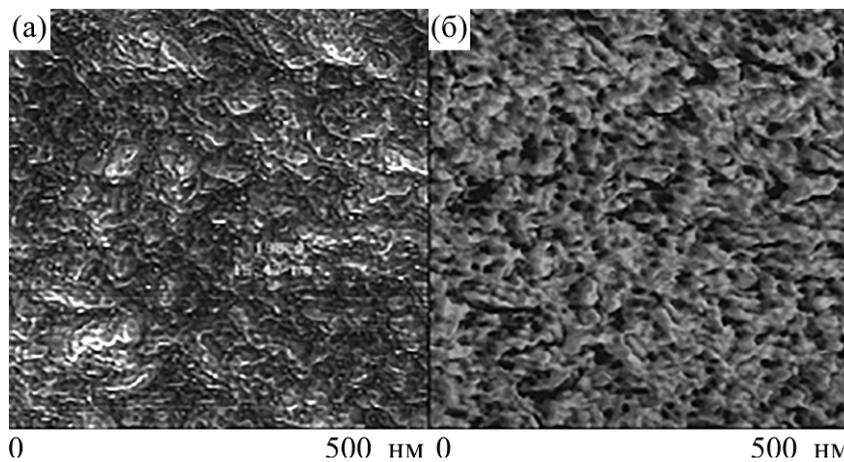
**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма синтезированного NiS с примесью серы. Индекс 2,08 Fe относится к подложке.



**Рис. 2.** Морфология поверхности электрохимически синтезированного осадка в изображении СЭМ.



**Рис. 3.** Трехмерное изображение поверхности нетермообработанного осадка NiS в АСМ.



**Рис. 4.** Двухмерное изображение поверхности нетермообработанного осадка NiS в АСМ.

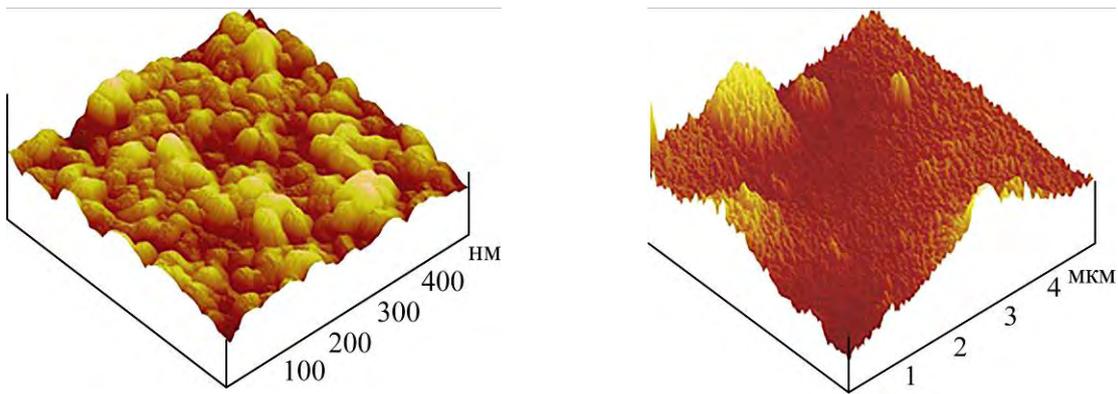


Рис. 5. Трехмерное изображение поверхности термообработанного осадка NiS в АСМ.

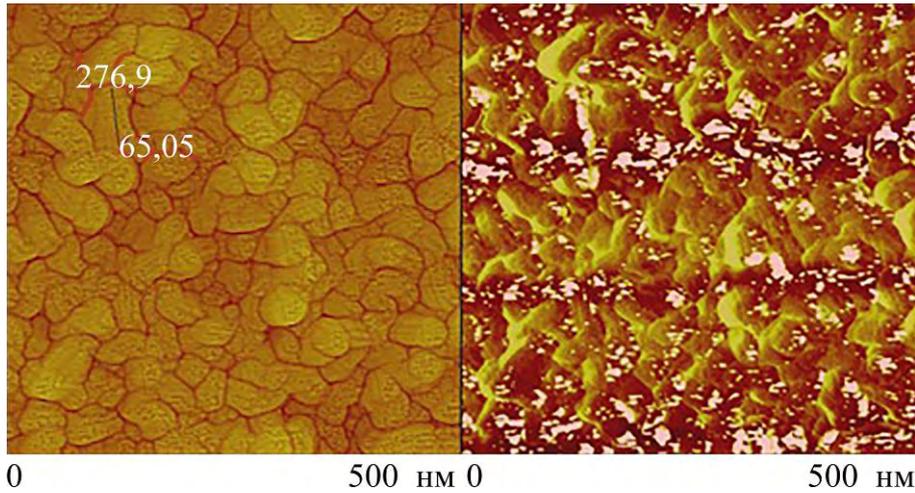


Рис. 6. Двухмерное изображение поверхности термообработанного осадка NiS в АСМ.

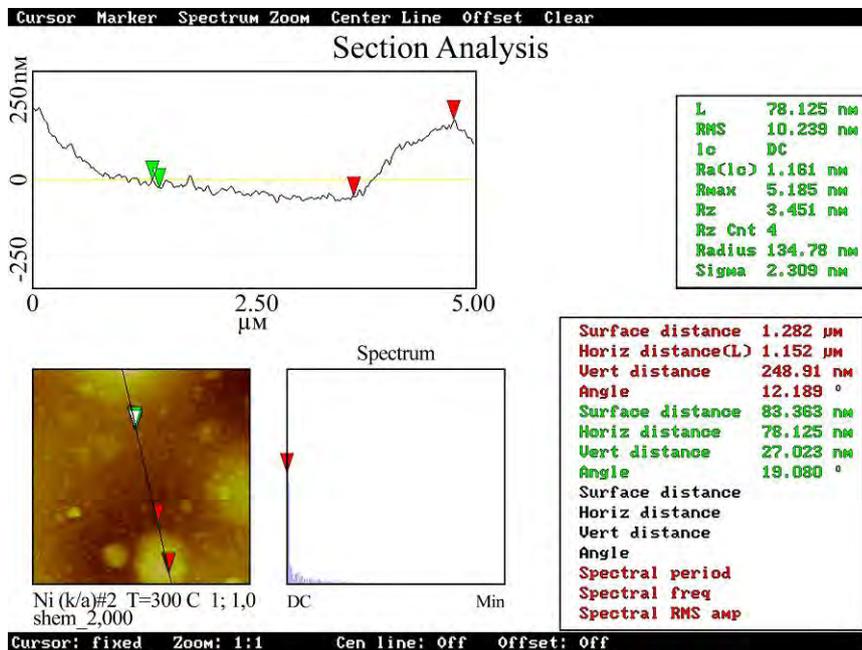
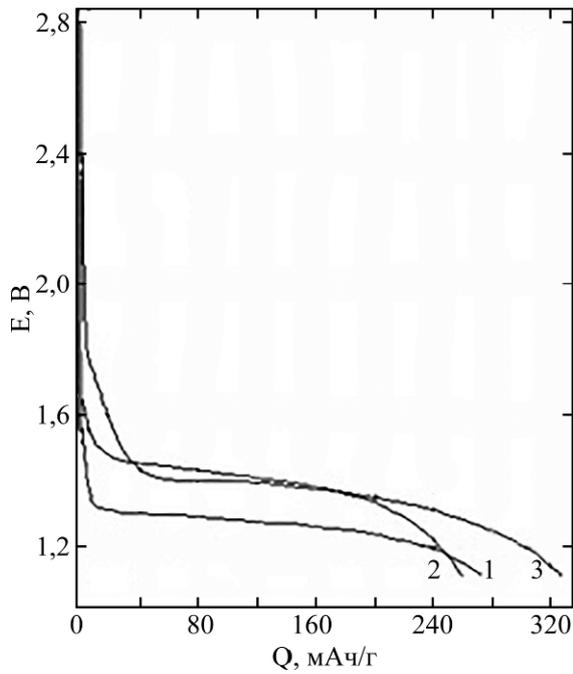


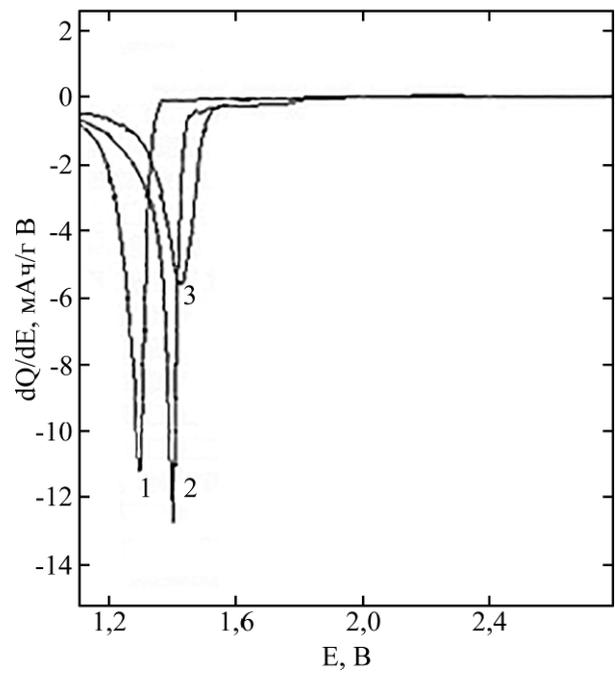
Рис. 7. Секционный анализ термообработанного осадка NiS в АСМ-изображении.

Поверхность термически обработанного образца (300°C, 7 ч) NiS-электрода (рис. 5–7) представляет зернистый агрегат, в котором линейный размер зерен изменяется по основанию от 25 до 50 нм. Шероховатость бездефектных участков составляет около 10 нм. Зерна изменяются в пределах от 10 до 50 нм.

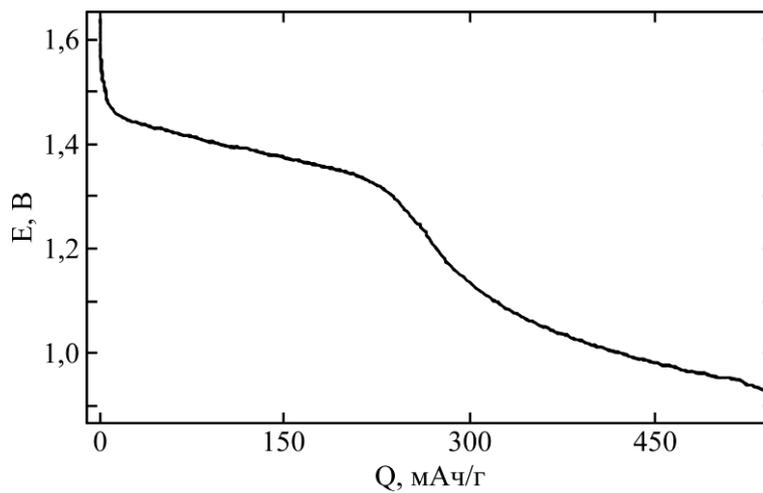
На участке поверхности 5×5 мкм наблюдается макрорельеф (макрорельефы и углубления), перепад высот составляет около 250 нм. Шероховатость по площадке 5×5 мкм равна около 37 нм. Присутствует и несколько выступов диаметром от 300 до 2000 нм, высотой от 25 до 70 нм.



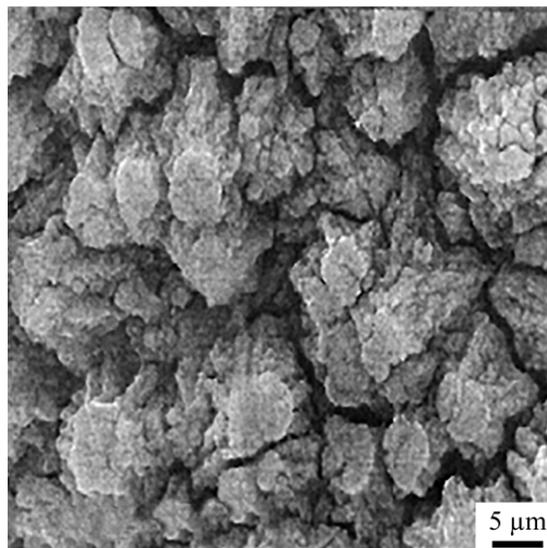
**Рис. 8.** Разрядно-зарядные кривые NiS-электрода в редокс-реакции с литием в электролите с 1,3-ДОЛ в 1–3-м циклах.  $i_{\text{разр}} = 0,05 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_{\text{заряд}} = 0,03 \text{ mA/cm}^2$ . Масса NiS =  $3,2 \text{ mg/cm}^2$ .



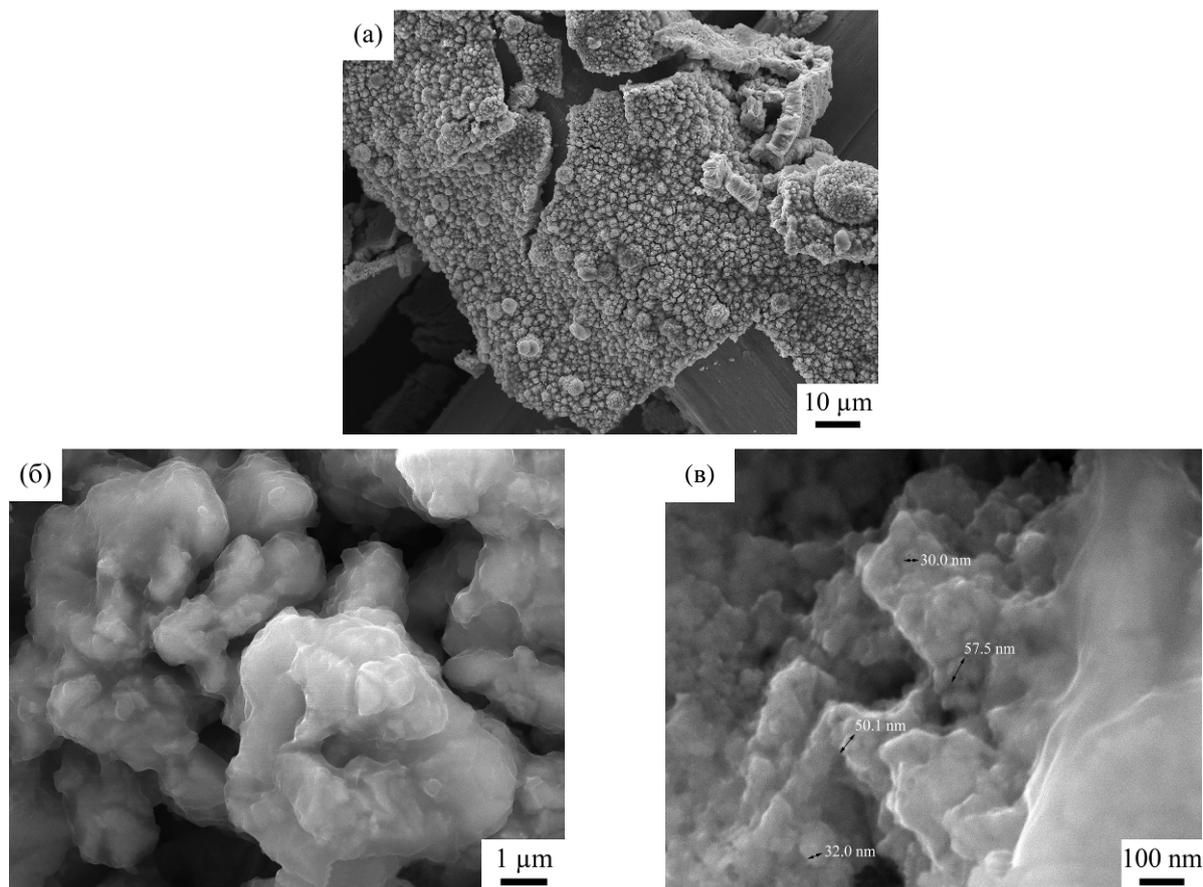
**Рис. 9.** Кривые дифференциальной емкости, полученные из кривых [рис. 8](#).



**Рис. 10.** Разрядный профиль макетной системы NiS/1,3-ДОЛ, 1 М LiClO<sub>4</sub>/Li после 14-кратного циклирования.  $i_{\text{разр}} = 0,05 \text{ mA/cm}^2$ .



**Рис. 11.** Изображение поверхности NiS-электрода в СЭМ после 14-кратного циклирования.



**Рис. 12.** Изображение поверхности разряженного до 0,9 В NiS-электрода после 55 циклов, проведенных при плотности тока  $i_{\text{разряд}} = 50 \text{ мкА/см}^2$  и температуре 23–25°C.

#### *Особенности электрохимического поведения NiS-электрода в редокс-реакции с литием*

Термообработанные NiS-электроды в литий-перхлоратных электролитах с растворителями 1,3-ДОЛ и 1,3-ДОЛ+ТГФ в редокс-реакции с литием ведут себя по-разному, как и следовало ожидать.

#### *NiS-электрод в электролите 1,3-ДОЛ, 1 моль/л LiClO<sub>4</sub>*

При циклировании NiS-электрода в электролите с 1,3-ДОЛ среднее разрядное напряжение макетного литиевого аккумулятора равно 1,4 В, разрядная емкость составляет 300–320 мАч/г (рис. 8, 9).

После 14-кратного зарядно-разрядного циклирования системы ее разрядный профиль изменяется, разрядная емкость снижается (рис. 10).

Выявлению причин падения разрядной емкости способствовал анализ изменений состояния морфологии поверхности NiS-электрода и FTIR-спектров, наблюдаемых при циклировании. Изменения морфологии поверхности NiS-электрода после 14-кратного циклирования проявляются в образовании явно выраженной поверхностной пленки на электроде (рис. 11).

В дальнейшем циклировании наступает период, когда эффект пленки становится критическим, приводящим к коллапсу электрохимически активной составляющей NiS-электрода. Адгезия и когезия частиц NiS ослабляются. Активная составляющая теряет механическую целостность, отслаивается от основы (рис. 12).

Изображение поверхности разряженного NiS-электрода в СЭМ высокого разрешения дано при увеличении:  $\times 1000$ ,  $\times 10000$ ,  $\times 100000$ .

Прежде всего обращает на себя внимание разукрупнение частиц, дробление сфероидных образований сульфида никеля, затем образуется пленка и, наконец, происходит заключительное изменение в морфологии поверхности – растрескивание осадка, потеря части активного материала, оголение поверхности подложки, что приводит к падению разрядной емкости исследуемой аккумуляторной системы.

Появление пленки на поверхности сульфида объясняется электрохимическим взаимодействием компонентов электролита с активным электродным материалом.

Дополнительную информацию об изменении химии поверхности раздела фаз электрод/электролит дает сравнение полученных ИК спектров NiS-электродов: 1) исходного,

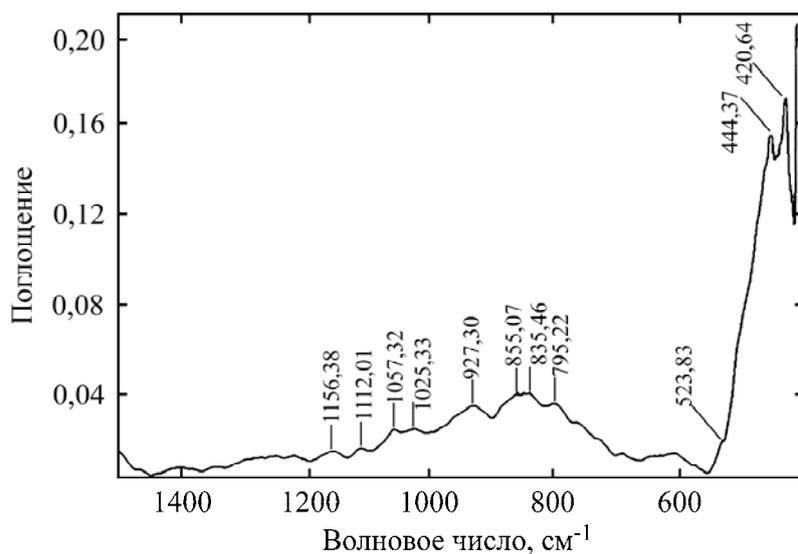


Рис. 13. ИК спектр исходного NiS-электрода.

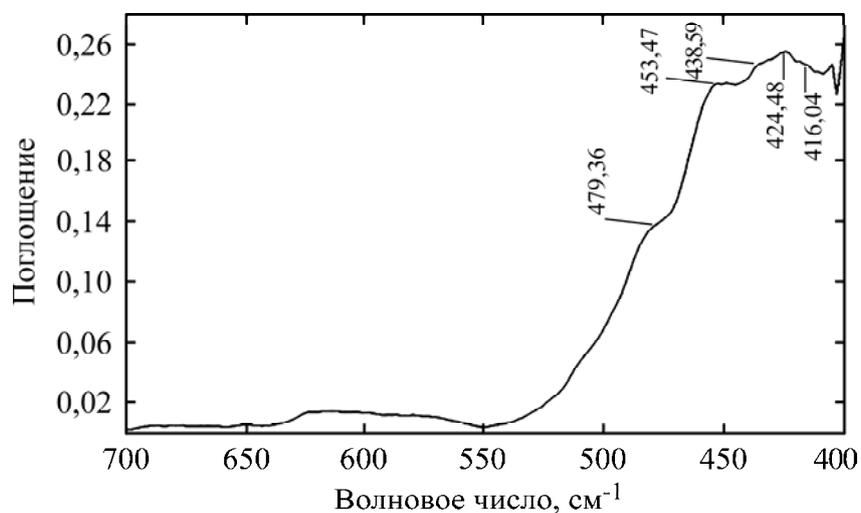


Рис. 14. FTIR-спектр NiS-электрода после контакта с 1,3-ДОЛ.

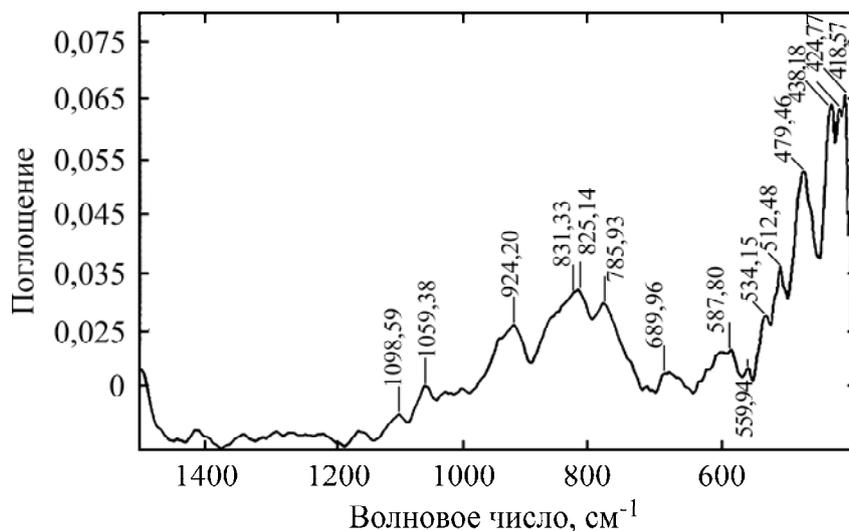


Рис. 15. FTIR-спектр разряженного до 0,9 В NiS-электрода в 15-м цикле.

термически обработанного образца при  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 7 ч (рис. 13); 2) образца, выдержанного в контакте с 1,3-ДОЛ в течение 10 ч при комнатной температуре (рис. 14); 3) образца, разряженного до 0,9 В после 14-кратного зарядно-разрядного циклирования (рис. 15).

По литературным данным, для металлосульфидов характерны химические связи, которые находятся в интервале волновых чисел меньше  $500\text{ см}^{-1}$  [12]. На ИК спектрах исходных электролитически полученных образцов сульфида никеля наблюдаются рефлексы в

**Таблица.** Рефлексы FTIR-спектров в области 500–400 см<sup>-1</sup> для образцов NiS-электрода

| Образец 1<br>(исходный)    | Образец 2<br>(контакт с<br>1,3-ДОЛ – 10 ч) | Образец 3<br>(разряд до 0,9 В)     |
|----------------------------|--|------------------------------------|
| 484,99<br>478,62           | 482,54<br>479,36                           | 487,12<br>479,67<br>478,87         |
| 444,37<br>443,90<br>439,25 | 453,47<br>454,15<br>436,59                 | 459,64<br>438,18<br>437,66; 434,90 |
| 420,64<br>420,26           | 424,48<br>42,59                            | 424,77<br>427,58<br>421,39         |
| 411,35                     | 416,04                                     | 418,57<br>419,39                   |

области 500–400 см<sup>-1</sup>: (484,99, 478,62), (444,37, 443,9, 439,25), (420,64, 420,26), 411. На рис. 13 приведен один из полученных FTIR-спектров. Кроме указанных полос поглощения, которые отнесены к колебательным связям сульфида никеля, в области 600–1300 см<sup>-1</sup> имеются полосы поглощения, указывающие на наличие примесей на поверхности исследуемого электрода (700,46; 619,18; 569,86 см<sup>-1</sup>). Их можно отнести к сульфидам и оксидам, адсорбированным в растворе для осаждения сульфидов [12].

После контакта исходного NiS-электрода с растворителем 1,3-диоксолан в ИК спектре практически не изменяются колебательные связи сульфидного соединения, рефлексы которого были идентифицированы в ряде образцов: (482,54, 479,36), (454,15, 453,47, 436,59), (424,48, 427,59), 416,04. Часть спектральных рефлексов в области 600–1200 см<sup>-1</sup> при этом не обнаруживается, что можно объяснить растворением поверхностных примесей в растворителе (рис. 14).

В ИК спектре NiS-электрода, разряженного до 0,9 В после 14-кратного циклирования, также обнаружены рефлексы (689,96; 587,90; 559,94 см<sup>-1</sup>), которые принадлежат сульфидным колебательным связям [12] (рис. 15).

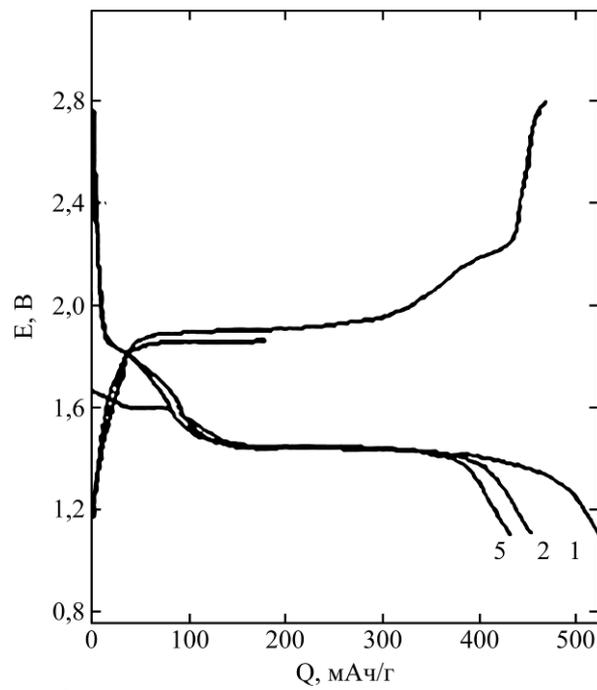
В таблице сравниваются колебательные связи NiS в представленных FTIR-спектрах.

Как видно, рефлексы исходного (образец 1) и выдержанного в 1,3-ДОЛ (образец 2) сульфида никеля практически идентичны. Но мало отличаются от них рефлексы разряженного до 0,9 В после 14-кратного циклирования сульфида никеля (образец 3), что свидетельствует о наличии сульфидного соединения в разряженном состоянии.

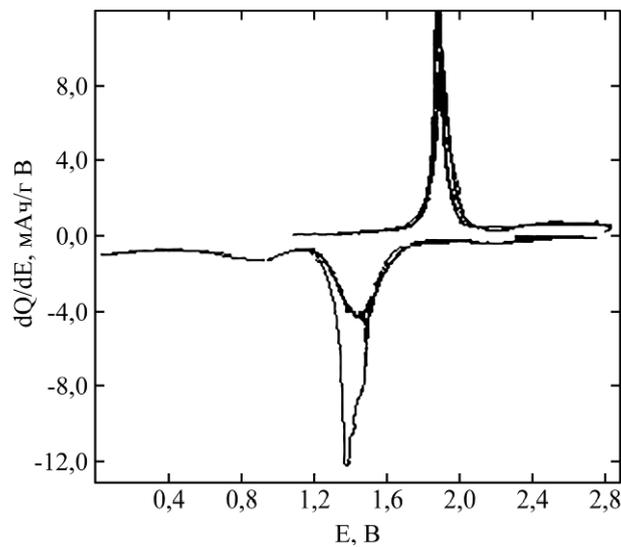
Наряду с этим повышается баланс примесных соединений, которые отражаются колебательными связями SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> и другими S-содержащими группировками спектральной области 600–1200 см<sup>-1</sup>.

При анализе FTIR-спектров выявлена удовлетворительная стабильность спектральной области, которая характеризует колебание связей в NiS. Область эта находится в регионе волновых чисел вокруг значения 400 см<sup>-1</sup>. Инструментальная техника в данной работе позволяет судить о стабильности связей вблизи 400 см<sup>-1</sup>, которая не подвергается значительным изменениям в контакте с электролитом и после 14-кратного зарядно-разрядного циклирования. Это указывает на сохранность работоспособности активного материала. Рефлексы, отнесенные к адсорбатам в исходном электродном образце (рис. 12), после контакта с электролитом частично теряются во FTIR-спектрах в результате вымывания их растворителем 1,3-ДОЛ. После 14-кратного разряда NiS-электрода до 0,9 В в спектральной области 1200–600 см<sup>-1</sup> возрастает интенсивность полос, отнесенных к поверхностным примесям предположительно как результат электрохимического взаимодействия сульфида никеля с электролитом с возможным образованием поверхностной пленки, препятствующей эффективному прохождению электродного процесса.

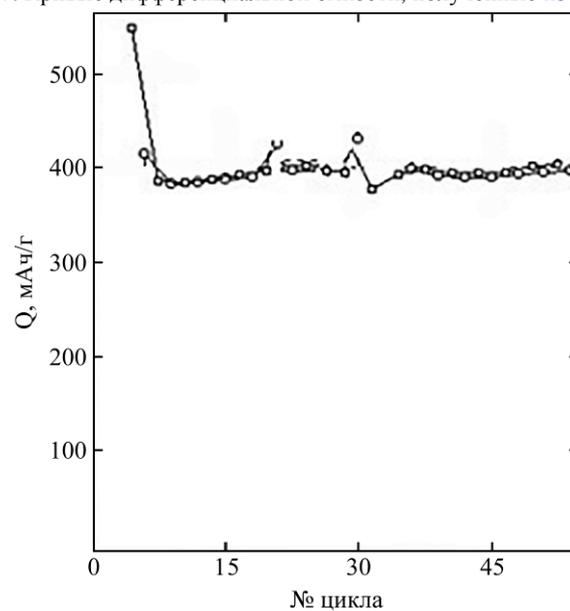
Мы обратили внимание на то, что металлосульфиды на основе из нержавеющей и углеродной стали в водном и неводном окружении могут быть инициаторами коррозионных процессов основы [13]. Поскольку окислительно-восстановительный потенциал основы, преобладающим компонентом которой является железо, отрицательнее потенциала металлосульфида, в коррозионной гальванической паре металлосульфид/железо осуществляется анодное растворение основы. В таком случае коррозионные эффекты основы могут способствовать ослаблению адгезии металлосульфида к основе, приводя к снижению разрядной емкости аккумуляторной системы. Показано, что примесь серы в составе металлосульфида действует как катализатор коррозионного процесса [13].



**Рис. 16.** Разрядно-зарядные кривые NiS-электрода в макетном литиевом аккумуляторе в 1–5-м циклах.  $i_{\text{разр}} = 0,05 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_{\text{заряд}} = 0,03 \text{ mA/cm}^2$ . Масса NiS = 4,3 мг/см<sup>2</sup>.



**Рис. 17.** Кривые дифференциальной емкости, полученные из рис. 16.



**Рис. 18.** Разрядная емкость NiS-электрода в зависимости от числа цикла.

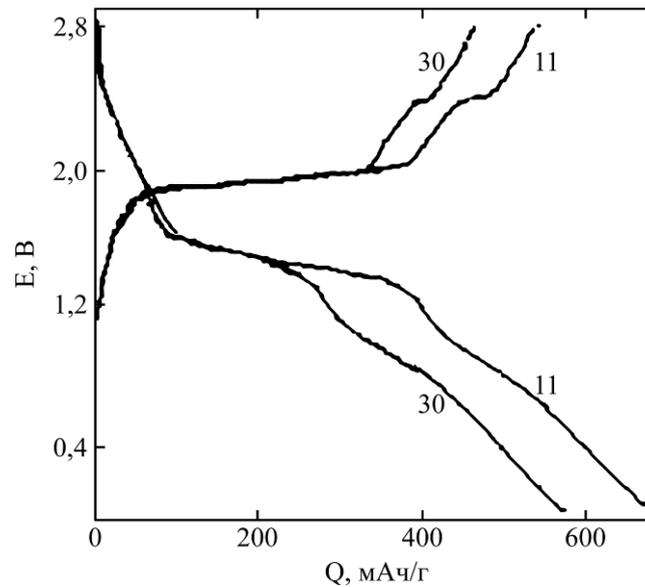


Рис. 19. Разрядно-зарядные характеристики NiS-электрода в 11-м, 30-м циклах при разряде до 0,02 В применительно к ЛИА.

*NiS-электрод в электролите  
1,3-ДОЛ, ТГФ, 1 моль/л LiClO<sub>4</sub>*

Стартовая разрядная емкость NiS-электрода в электролите с бинарным растворителем достигает 525–550 мАч/г (рис. 16, 17).

В исследуемой литиевой аккумуляторной системе обратимая емкость NiS-электрода на протяжении более 50 разрядно-зарядных циклов (температура 23–25°C) поддерживается на уровне 400 мАч/г при разряде до 1,1 В ( $i_{\text{разряд}} = 50 \text{ мкА/см}^2$ ) (рис. 18).

Обратимая емкость NiS-электрода применительно к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) может достигать более 500 мАч/г, исходя из данных рис. 19.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поиске электролита, перспективного для литиевых аккумуляторов на основе сульфидов никеля, в работе электрохимически синтезированный NiS-электрод исследовали в литий-перхлоратных электролитах с растворителем 1,3-ДОЛ и смесью растворителей 1,3-ДОЛ+ТГФ.

В электролите 1,3-ДОЛ, 1 М LiClO<sub>4</sub> необратимая емкость в первых циклах была снижена до 20%. Однако стабильность электрохимических характеристик NiS-электрода в редокс-реакции с литием в этом электролите неудовлетворительная из-за образования поверхностной пленки, которая снижает адгезию и когезию частиц NiS, приводя к потере механической прочности электрода. Это подтверждено убедительными экспериментальными данными. В работе показана возможность получения лучших результатов зарядно-разрядного циклирования NiS-электрода при апробации его в электролите 1,3-ДОЛ, ТГФ, 1 М LiClO<sub>4</sub>.

Стабильная обратимая емкость в этом электролите достигает 400–450 мАч/г. Очевидно, присутствие в нем растворителя ТГФ меняет механизм пленкообразования на NiS. Дальнейшие исследования следует направить на исследование и совершенствование литиевой аккумуляторной системы на основе сульфидов никеля в электролите 1,3-ДОЛ, ТГФ, 1 М LiClO<sub>4</sub>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках сотрудничества украинских и израильских исследователей под руководством профессоров Д. Орбаха и Е. Шембель.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят П.М. Литвина за проведенные анализы в АСМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Armand M., Tarascon J.-M. *Nature*, 2008, **451**, 652.
2. Jeong Y.U. and Manthiram A. *Inorg Chem.* 2001, **40**, 73–77.
3. Jasinski R., Burrows B. *J Electrochem Soc.* 1969, **116**, 422–425.
4. Han Sang-Cheol, Kim Hyun-Seok, Song Min-Salg, Kim Jin-Ho et al. *J Alloys Compd.* 2003, **351**, 273–278.
5. Han Sang-Cheol, Kim Hyun-Seok, Song Min-Salg, Lee Paul S. et al. *J Alloys Compd.* 2003, **351**, 290–296.
6. Wang J., Chew S.Y., Ng S.H., Wang G.X., Liu H.K. *Selected papers from IMLB 2006, International Meeting on Lithium Batteries*. Biarritz, France, 18–23 June 2006. IMLB 2006, Abstract 215.
7. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Tarascon J.-M. *J Electrochem Soc.* 2002, **149**, 1212–1217.

8. Sang-Cheol Han, Kim-Won Kim, Hyo-Jun Ahn, Jou-Hyeon Ahn et al. *J Alloys Compd.* 2003, **361**, 247–251.
9. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. *Тонкошарові електролітично синтезовані сульфідні і оксидні перехідних металів для літійових джерел струму*. Dnipro: LIRA, 2019. 264 с.
10. Пат. 90585 Україна, МПК H01M 4/28. *Спосіб отримання електродів на основі бінарного кобальт-, нікель-сульфіду для літійових та літій-іонних джерел струму*. Апостолова Р.Д., Нагірний В.М., Задерей Н.Д., Шембель О.М. (UA). № а 2008 11303; заявл. 18.09.08; опубл. 11.05.10.
11. Apostolova R.D., Shembel E.M., Markovsky B., Aurbach D. *Voprosi khimii i khimicheskoy tehnologii*. 2007, **5**, 182–187.
12. Nyquist R.A., Kagel R.O. *Infrared specters of inorganic compounds (3800–45 cm<sup>-1</sup>)*. New York, London: Academic Press, 1971. 495 p.
13. Shifler D.A., Moran P.J., Kruger J. *Electrochim Acta*, 1997, **42**, 567–577.

### Summary

In a search of electrolytes promising for lithium batteries based on nickel sulfide electrodes, the electrochemically synthesized thin-layer NiS electrodes were studied in lithium perchlorate dissolved in 1,3-dioxolane or in a mixture of 1,3-dioxolane and tetrahydrofuran. In the electrolyte 1,3-dioxolane, 1 M LiClO<sub>4</sub>, the irreversible capacity was reduced by 20% compared to the starting capacity. However, the stability of the electrochemical characteristics of NiS electrodes in redox reactions with lithium is unsatisfactory. Significantly improved results of charge-discharge cycling of NiS electrodes were obtained in electrolyte solutions of 1,3-dioxolane, tetrahydrofuran, and 1 M LiClO<sub>4</sub> demonstrating a stable reversible capacity of 400–450 mAh/g during 50–75 cycles. Using the methods of electron microscopy and IR spectroscopy with Fourier transform, it was established that the reason for the discharge capacity fading of NiS electrodes was associated with the formation of a surface film, which reduces the adhesion and cohesion of NiS particles. This, in turn, leads to a loss in the mechanical strength of NiS electrodes.

*Keywords:* lithium batteries, NiS electrodes, electrochemical characteristics, dioxolane/LiClO<sub>4</sub>, tetrahydrofuran/LiClO<sub>4</sub>, surface films