

# Тонкослойные электрохимически полученные $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -композиты в литиевом макетном аккумуляторе

\*Р. Д. Апостолова, Н. А. Мацневский, В. А. Гладун, М. О. Савченко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина, \*e-mail: [shembel@onil.dp.ua](mailto:shembel@onil.dp.ua)

Диоксид кремния был получен серноокислотным осаждением из водного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Размер частиц основной фракции синтезированного материала, установленный по изображению в электронном микроскопе, находится в пределах 12–16 нм. По данным рентгенофазового анализа получен  $\text{SiO}_2$  диоксид аморфной модификации. Его использовали для синтеза тонкослойного композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  электролизом с целью определения возможности применения в отрицательных электродах миниатюрных литий-ионных батарей (ЛИБ). Исследования композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  в модельном литиевом аккумуляторе в гальваностатическом циклировании показали стабильное эффективное преобразование в интервале напряжения 0,40–0,15 В как свидетельство перспективности его использования в ЛИБ.

*Ключевые слова:* диоксид  $\text{SiO}_2$ , аморфный, нанометровый композит  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ , электролиз, литиевый аккумулятор.

УДК 544.643-621.357

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид  $\text{SiO}_2$  предложен как альтернативный материал с повышенной теоретической удельной емкостью ( $1784 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) для замены менее энергоемкого графита ( $372 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), используемого в отрицательных электродах коммерческих литий-ионных батарей [1]. Аморфный диоксид  $\text{SiO}_2$  в виде однородных наносфер диаметром 400 нм при взаимодействии с ионами лития отдает емкость  $876,7 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после 500 циклов при скорости 1 С с участием матрицы, состоящей из Si,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Анализ литературных данных по преобразованию  $\text{SiO}_2$  в литиевом аккумуляторе говорит об отсутствии единства взглядов исследователей, противоречивости сведений, мнений и необходимости дальнейшего экспериментального исследования потенциальных возможностей  $\text{SiO}_2$ -электрода в литиевом аккумуляторе.

В работе [2] установлено, что слой  $\text{SiO}_2$  на частицах кремния – перспективного электродного материала для будущей генерации литий-ионных батарей – отрицательно влияет на преобразование кремниевого электрода, замедляет транспорт ионов лития на поверхности раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , приводит к низкой оборотной емкости и повышению импеданса переноса заряда. При наложении низкого потенциала к Si-электроду оксидный слой может быстро переходить в силикатную форму в пределах 0,01–1,00 В относительно ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Это ведет к необратимому потреблению ионов лития с кардинальной потерей емкости в литий-ионной системе.

Существование поверхностного слоя  $\text{SiO}_2$  на частицах Si не вызывает сомнения. Пути конверсии этого слоя являются спорными. Ханг и др. считают, что  $\text{SiO}_2$  инертен в процессах электрохимического циклирования в литиевом аккумуляторе [3]. Ларшэ и др. полагают, что восстановление  $\text{SiO}_2$  до Si и  $\text{Li}_2\text{O}$  термодинамически вообще невозможно [4], тогда как Фульц и др., напротив, уверены в том, что восстановление диоксида  $\text{SiO}_2$  является термодинамически осуществимым процессом [5].

С помощью ядерного магнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии представлены доказательства восстановления нано- $\text{SiO}_2$  в углероде с конечными продуктами  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  [6].

Кристаллический  $\text{SiO}_2$ -кварц электрохимически не активный по отношению к литию, переведенный в активное состояние с образованием Si и аморфного  $\text{SiO}_2$  механо-химическим способом в высоко энергоемкой шаровой мельнице, при взаимодействии с литием обеспечивает разрядную емкость около  $800 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  на протяжении 100 циклов [7].

Полые наносферы  $\text{SiO}_2$  со структурой ядро-оболочка-корона [8], синтезированные по темплатному методу, способны стабильно отдавать емкость  $330\text{--}350 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  на протяжении 500 циклов в литиевом аккумуляторе с электролитом: этиленкарбонат, диметилкарбонат, (1:2 мас),  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiPF}_6$ .

В тонких поликристаллических пленках  $\text{SiO}_2$  толщиной 400 нм, массой  $0,11 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ , полученных радиочастотным напылением на нержавеющей

щую сталь, по данным [9], в литиевом аккумуляторе осуществляется реакция конверсии в области 3,00–0,01 В с образованием силиката  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Особенностью разрядно-зарядного двухстадийного профиля является наличие горизонтально-наклонных площадок напряжения, связанных с процессами преобразования редокс-пар вблизи 1,00/1,75 и 0,77/1,57 В. В области потенциалов ниже 0,4 В происходит реакция сплавообразования кремния с литием. Стабильная емкость  $\text{SiO}_2$ , равная 416–465  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , на протяжении 100 циклов обязана обратимому гетерогенному разложению  $\text{SiO}_2$  в редокс-реакции с литием с образованием  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

При сравнении разрядных характеристик макетного литиевого аккумулятора на основе электрохимически синтезированного сульфида  $\text{FeS}$  и его композиции с  $\text{SiO}_2$  установлено, что разрядная емкость тонкослойного композита  $\text{FeS}/\text{SiO}_2$  увеличивается на 30–40% по сравнению с таковой тонкослойного чистого  $\text{FeS}$ , что дает возможность эффективного использования композита в электродах литиевого аккумулятора и литий-ионной системы [10].

В данной работе предложен электрохимический синтез тонкослойного композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  и показаны особенности электрохимического взаимодействия его с литием. Получение композита в тонких слоях представляет интерес для совершенствования микроаккумуляторов, широко востребованных в миниатюрных электронных устройствах (смарт-картах, микророботах, микросенсорах и др.).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез $\text{SiO}_2$*

Диоксид  $\text{SiO}_2$  получен по способу сернокислотного осаждения из раствора натриевого жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  с плотностью 1,08  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Серную кислоту добавляли по каплям в течение 10 минут в раствор жидкого стекла с температурой 80–95°C при принудительном перемешивании (650 обор·мин<sup>-1</sup>) до достижения величины pH раствора ~ 10,0÷9,6. После паузы 60÷70 мин подачу кислоты возобновляли и за 2–3 мин доводили pH до ~ 3,0÷2,0 при интенсивном осаждении  $\text{SiO}_2$ . После разбавления образовавшейся суспензии горячей водой (50÷60°C), фильтрации с помощью воронки Бюхнера, отмывки от натрий- и сульфат-ионов осадок  $\text{SiO}_2$  сушили при 105°C и измельчали в фарфоровой ступке.

### *Синтез композита $\text{SiO}_2/\text{Ni}$*

Синтезированный диоксид  $\text{SiO}_2$  использовали для гальванического получения композита

$\text{SiO}_2/\text{Ni}$ . Тонкослойный композит осаждали на катоде из никелевой фольги в электролизере емкостью 200  $\text{см}^3$  с никелевым анодом. Катод располагали горизонтально, и суспензию из  $\text{SiO}_2$  в электролите для никелирования при тщательном перемешивании вливали в электролизер. После заполнения электролизера электролитом следовала пауза длительностью 5–60 мин, в течение которых осуществляется седиментация частиц  $\text{SiO}_2$  на никелевую основу в отсутствие тока, без перемешивания электролита. Затем включали ток на заданное время для гальванического наращивания частиц  $\text{SiO}_2$  на никелевой основе.

Состав электролита для осаждения композита,  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ :  $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 150;  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 25;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 15;  $\text{KCl}$  – 10;  $\text{SiO}_2$  – 2; pH 5÷6.

$S_{\text{катод}} : S_{\text{анод}} = 1 : 20$ ;  $i_{\text{катод}} = 1,5\text{--}2,0 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$ .  
Термообработка: 105°C, 6–7 ч.

$S_{\text{катод}}$ ,  $S_{\text{анод}}$  – катодная, анодная площадь,  $\text{см}^2$ ;  
 $i_{\text{катод}}$  – катодная плотность тока.

### *Характеристики исследуемых продуктов*

Синтезированные продукты исследовали с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, а также электрохимически.

Структуру  $\text{SiO}_2$  и композита определяли на дифрактометре ДРОН-2 в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении; морфологию поверхности – в электронном (ЭМВ-100) микроскопе; электрохимические характеристики – в гальваностатическом разрядно-зарядном циклировании с использованием испытательного стенда с компьютерным программным обеспечением в макетном литиевом аккумуляторе в габаритах 2016. Макет заполняли электролитом: диметоксиэтан (Merck), диоксолан (Acros), 1 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{LiBF}_4$  (Advanced research chemicals). Сборку макетов проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

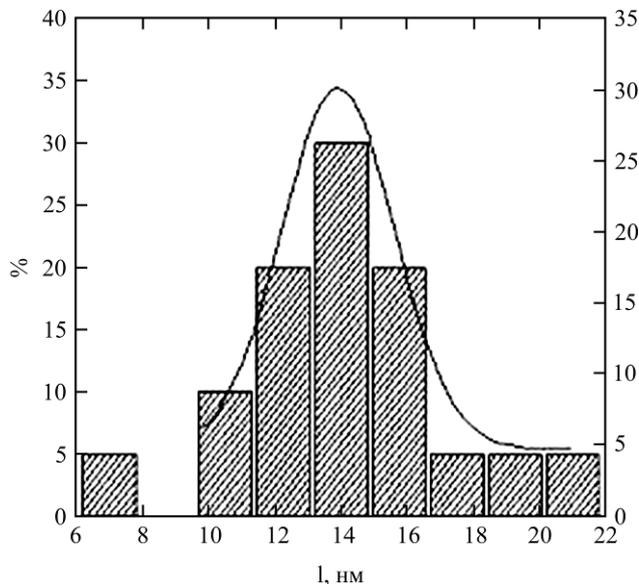
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно о существовании 16 модификаций  $\text{SiO}_2$  [11]. Они могут быть в аморфной или кристаллической форме, обладать различной термической устойчивостью, растворимостью, химической и электрохимической активностью и различиями в других свойствах. В публикациях не всегда представлены характеристики исходного диоксида  $\text{SiO}_2$ , что приводит к затруднению объяснения различного электрохимического поведения его в литиевом аккумуляторе. Поэтому информация об исходном исследуемом материале является очень важной.

Синтезированный диоксид  $\text{SiO}_2$ , используемый в данной работе, характеризуется парамет-

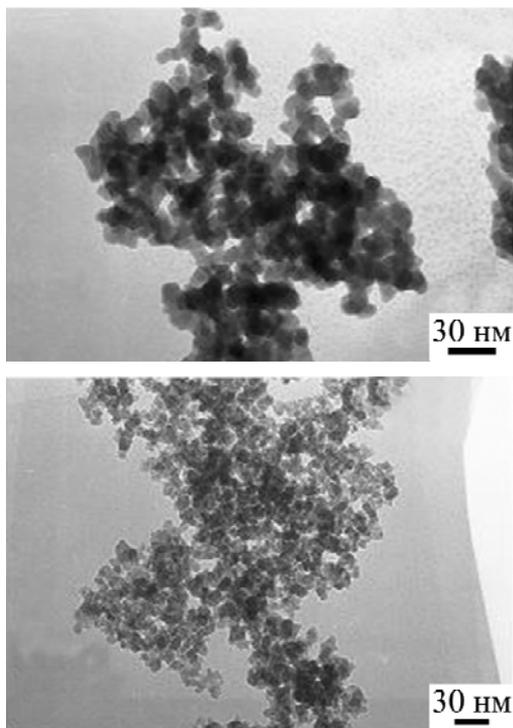
рами: массовая часть влаги 6,2%, массовая часть потерь при прокаливании 5,56% (900°C, 2 ч), удельная поверхность по азоту 202 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, насыпная плотность 220 г·дм<sup>-3</sup> (для уплотненной массы).

В соответствии с гистограммой распределения частиц диоксида SiO<sub>2</sub> по размерам их максимальный размер не превышает 22 нм и в основной доле достигает 12÷16 нм (рис. 1).



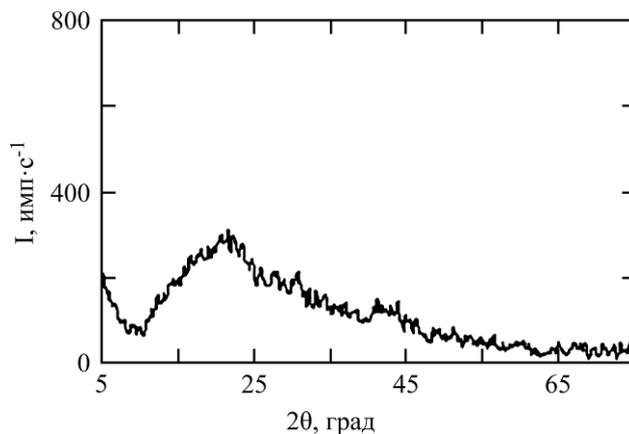
**Рис. 1.** Гистограмма распределения частиц по размерам диоксида SiO<sub>2</sub>. *l* – размер частицы (нм); % – содержание частиц данного размера; *G* – распределение по Гауссу.

Частицы диоксида SiO<sub>2</sub> имеют вполне определенную форму квадратов со слегка округленными углами (рис. 2).



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов SiO<sub>2</sub> в электронном микроскопе.

По данным рентгенофазового анализа, синтезированный диоксид SiO<sub>2</sub> принадлежит аморфной модификации (рис. 3).



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма SiO<sub>2</sub>: *I* – интенсивность (имп·с<sup>-1</sup>);  $2\theta$  – угол Брэгга (град).

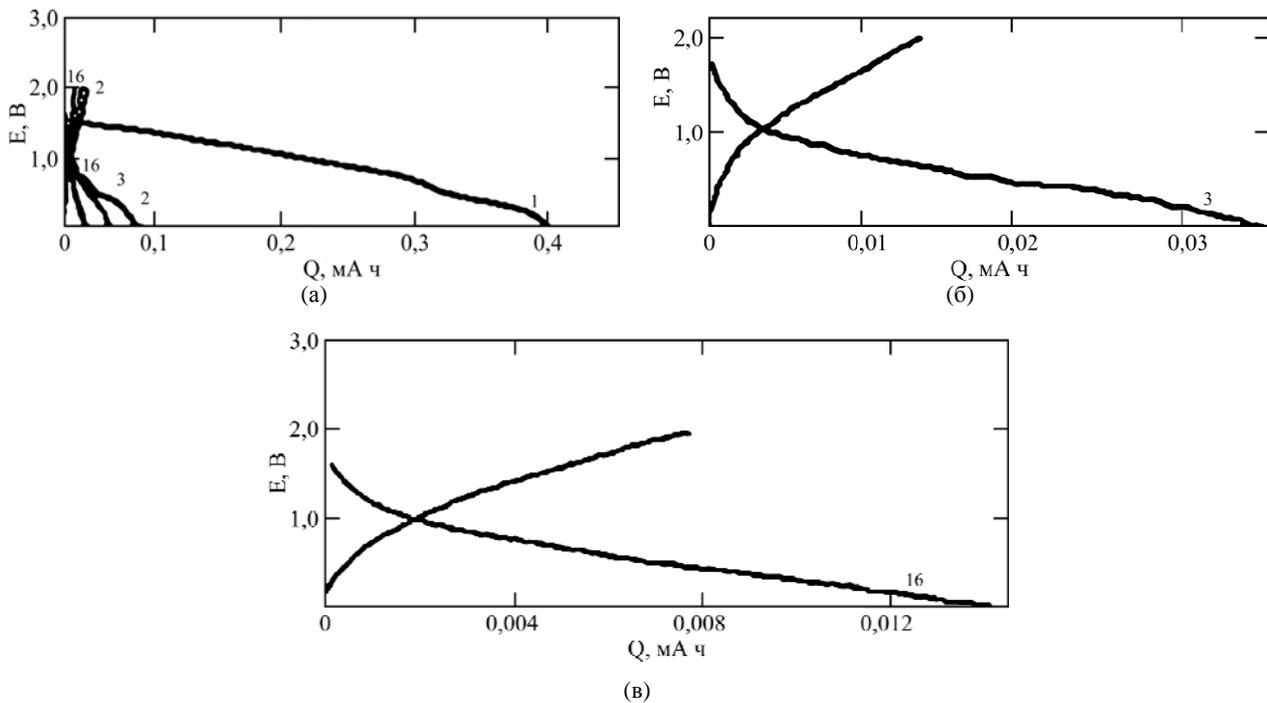
#### *Электрохимические характеристики композитов SiO<sub>2</sub>/Ni*

Композит SiO<sub>2</sub>/Ni осаждали на основе из никеля, который обычно в атмосфере воздуха быстро покрывается тонкой оксидной пленкой. Оксиды никеля, синтезированные в тонких слоях электролизом, проявляют электрохимическую активность в редокс-реакции с Li<sup>+</sup> [12]. Разрядный профиль оксида никеля NiO<sub>x</sub> в литиевом аккумуляторе зависит от содержания кислорода. При  $x = 1$  средний разрядный потенциал оксида NiO находится вблизи 1,4 В относительно Li/Li<sup>+</sup>. Разрядный потенциал нестехиометрического оксида никеля ( $x < 1$ ) в литиевом аккумуляторе в интервале 2÷0 В изменяется монотонно.

Никелевая основа, используемая для осаждения тонкослойного композита SiO<sub>2</sub>/Ni, была предварительно покрыта тонким слоем гальванического никеля и исследована в макетном литиевом аккумуляторе (рис. 4а–в).

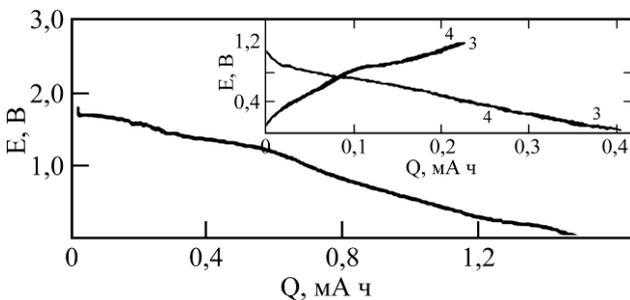
Разрядная емкость Ni-основы в первом цикле значительно превышает такую в последующих (2÷16) циклах, в которых снижается до 5÷10% емкости, отданной в первом цикле. Это свидетельствует о необратимости процесса взаимодействия оксидного поверхностного слоя никелевой основы с литием и его низкой разрядной емкости.

Разрядно-зарядные кривые синтезированных композитов SiO<sub>2</sub>/Ni в литиевом аккумуляторе зависят от технологических параметров синтеза, в частности, от времени предварительной седиментации диоксида кремния на подложку без тока (5, 15, 20 мин), определяющего массовое содержание SiO<sub>2</sub> в композите, а также времени последующего гальванического осаждения никеля в зависимости от плотности тока.



**Рис. 4.** Разрядно-зарядные кривые никелевой основы размером  $(1 \times 1)$  см, используемой для синтеза композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  в макетном литиевом аккумуляторе.  $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 0,03 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .  $E$  – напряжение (В);  $Q$  – емкость (мА·ч). Те же обозначения рис. 5–10.

На рис. 5 представлены разрядно-зарядные характеристики в Li-аккумуляторе композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ , синтезированного при времени седиментации диоксида кремния на подложку 5 мин и гальваническом осаждении никеля 20 мин, при плотности тока  $1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

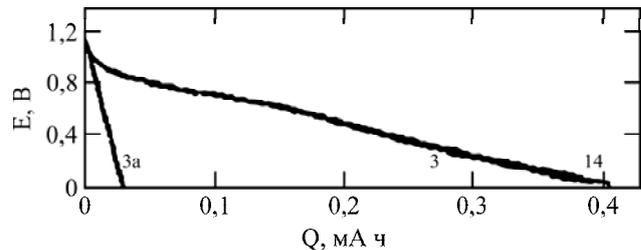


**Рис. 5.** Разрядная кривая композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ , полученного на Ni-основе ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ), при длительности седиментации 5 мин (1-й цикл). На вставке: разрядно-зарядные кривые в 3- и 4-м циклах.

Разрядные E-Q-кривые никелевой основы (рис. 4а) и композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  (рис. 5) в первом цикле имеют однотипный монотонно ниспадающий профиль. В первом цикле в обоих случаях происходит образование на электродной поверхности твердоэлектролитной пленки SEI (Solid Electrolyte Interface) в результате взаимодействия электродного материала с апротонным электролитом. E-Q-кривые образцов основы и композита отличаются величиной разрядной емкости.

Поверхностная Ni-оксидная пленка на никелевой основе обладает незначительной обратимой емкостью в редокс-реакции с литием (рис. 6,

кривая 3а) по сравнению с таковой композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  (рис. 6, кривые 3, 14).



**Рис. 6.** Сравнение разрядных кривых композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  (3, 14) в 3- и 14-м циклах и никелевой основы (3а) в 3-м цикле в литиевом аккумуляторе.

Во 2–14-м циклах разрядная емкость композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  составляет около  $0,4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ , что свидетельствует об удовлетворительной обратимости процесса электрохимического взаимодействия композита с литием при незначительном эффекте никелевой основы.

Разрядно-зарядные характеристики композитов  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  с более высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  (рис. 7), полученных при электрохимическом осаждении со временем седиментации  $\text{SiO}_2$ , равным 15 и 20 мин, отличаются от представленных разрядно-зарядных характеристик композита с продолжительностью седиментации 5 мин.

На кривых рис. 7 начальный горизонтально-наклонный участок вблизи 1,4 В соответствует электрохимическому превращению оксида никеля. Эффект его уменьшается с повышением времени седиментации диоксида кремния, соот-

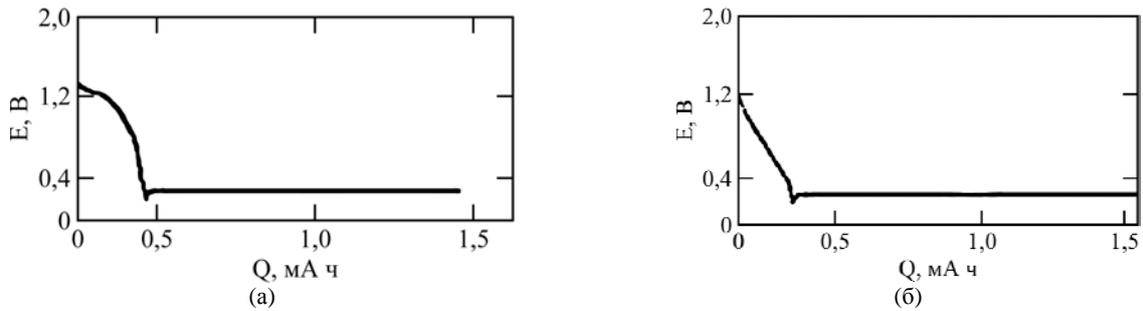


Рис. 7. Сравнение разрядных кривых композитов  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  в первом редокс-процессе с литием в зависимости от длительности седиментации  $\text{SiO}_2$ , мин: (а) 15; (б) 20.

ветствующего большему участию в электродном процессе  $\text{SiO}_2$ , чем поверхностного оксида никеля. По достижении 0,25 В на разрядной кривой  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -электрода наблюдается всплеск внезапного подъема напряжения, свидетельствующий о снижении поляризационного сопротивления композитного электрода, который, исходя из литературных данных, объясняется внезапным образованием хорошо проводящего ортосиликата лития  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Горизонтальный участок разрядной кривой после наблюдаемого всплеска определяется электрохимическим взаимодействием диоксида кремния с литием на фоне незаметной доли участия оксида никеля.

Изменение в разрядной кривой композитного образца на рис. 7а с изменением плотности тока ( $13, 51, 100 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ ) показано на рис. 8. И оно, как видно, незначительное при переходе от плотности тока 51 до  $100 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ . Одной из причин этого может быть снижение сопротивления электродного материала по мере литирования.

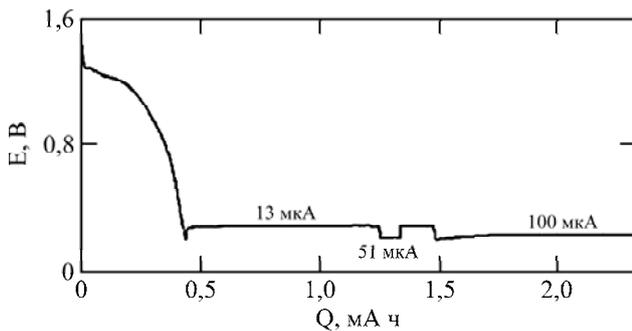


Рис. 8. Изменения разрядной кривой с рис. 7а с изменением плотности разрядного тока.

Разрядно-зарядное циклирование композита осуществляется стабильно при низкой плотности зарядного и разрядного токов и неглубоком разряде, как приведено на рис. 9.

При более глубоком зарядно-разрядном процессе (повышении степени заряженности и разряженности) и снижении  $E_{\text{разр}}$  ниже 0,1 В возникают деграционные процессы, связанные с объемным расширением оксидного материала. О возникновении деграционного процесса

может свидетельствовать разрывность разрядно-зарядных кривых – наличие на них флуктуаций, происходящих в результате фрагментации электродного материала с потерей механической цельности электрода (рис. 10).

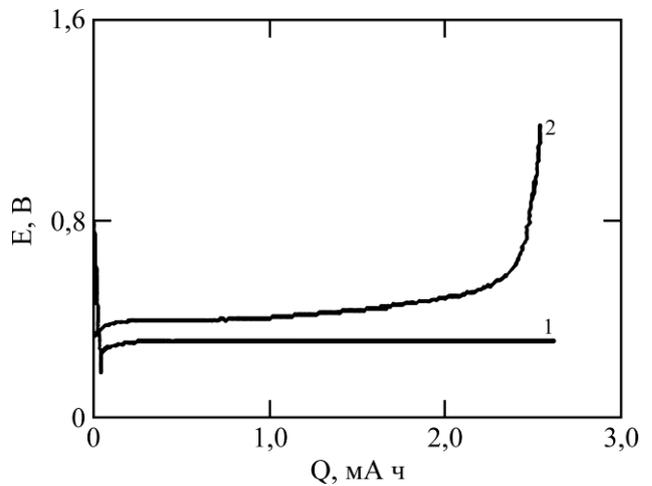


Рис. 9. Разрядно-зарядные кривые композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  в 8-м цикле при неглубоком разряде:  $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 0,03 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ . 1 – разряд; 2 – заряд.

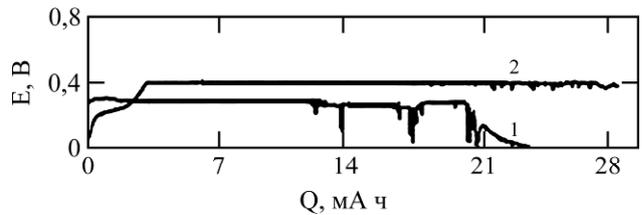


Рис. 10. Разрядно-зарядные кривые композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  при повышении степени заряженности/разряженности композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  в 10-м цикле: 1 – разряд; 2 – заряд.

Флуктуации на зарядных кривых композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  усиливаются при повышении зарядной плотности тока от 30 до  $80 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$  (рис. 11, кривая 2).

Известно, что в электродах на основе кремния и его оксидов размерные изменения в горизонтальном и вертикальном направлениях, происходящие при циклировании в литиевом аккумуляторе, отличаются друг от друга. В них возникает механическая напряженность.

Формирование новых фаз при циклировании Si-содержащих электродов способствует также развитию негомогенных объемных изменений.

Происходят разрыв электронно-ионного транспортного пути, повышение внутреннего сопротивления электрода, а также разрыв поверхностной защитной твердоэлектролитной пленки SEI на кремниевом оксиде. Плотная пленка, предотвращающая побочные процессы, приводящие к потреблению лития, непрерывно обновляясь при разрыве, становится нестабильной. Механический стресс приводит к разрушению частиц, измельчению материала, потере контакта между его частицами, нарушению цельности электрода, падению разрядной емкости.

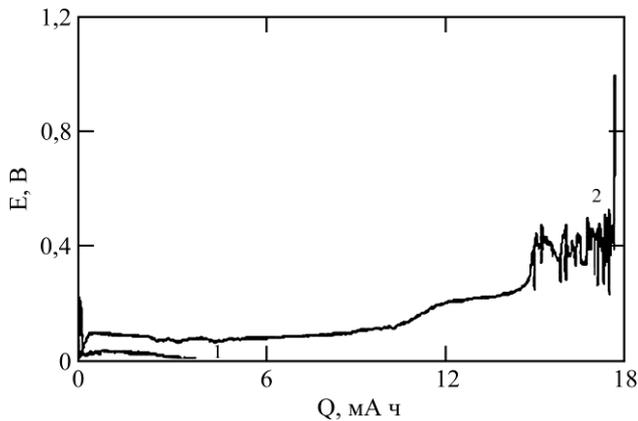


Рис. 11. Разрядно-зарядные кривые композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  при повышении плотности зарядного тока:  $i_{\text{заряд}} = 0,08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

В результате фрагментации электрода в делимитировании (рис. 11, кривая 2), приводящей к повышению его внутреннего сопротивления, разрядная кривая снижается в область сплавления Si, образованного при циклировании композита, с литием (от 0,1 В и ниже), приближаясь к потенциалу осаждения лития (рис. 11, кривая 1), после достижения которого в дальнейшем осуществляется циклирование лития (осаждение-растворение). Система  $(\text{SiO}_2/\text{Ni})/\text{Li}$  становится не способной к обратимому электрохимическому преобразованию.

При анализе литературных данных и результатов данной работы становятся понятными причины существующего расхождения в разрядно-зарядных кривых взаимодействия диоксида кремния с литием, представленные в источниках информации.

В тонких пленках с минимальной активной массой, как в случае с электродом  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ , полученным в данной работе при продолжительности седиментации диоксида кремния 5 мин, а также в работе [9] с  $\text{SiO}_2$ -электродом, активная масса которого равна  $0,11 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , в определении профиля разрядно-зарядных кривых существенную роль играет основа электрода. В первом случае — это оксидные соединения на поверхности никеля, во втором — оксидные соединения металлов, входящих в состав нержавеющей стали, образованные на поверхности основы.

В указанных случаях наблюдается эффект соучастия в электродном процессе активной компоненты ( $\text{SiO}_2$ ) и оксидов основы, а также, возможно, продуктов их взаимодействия. Поэтому интервал потенциалов активности  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -электрода довольно расширенный ( $2,00 \pm 0,01 \text{ V}$ ).

Подобное взаимодействие оксидов основы (нержавеющей стали) с литием показано в исследованиях тонкослойного  $\text{LiCoO}_2$ -электрода в макетном литиевом аккумуляторе [13].

Роль активного  $\text{SiO}_2$ -материала становится преобладающей при увеличении степени наполнения им никелевой основы в исследуемом композитном электроде, что наблюдается при увеличении времени седиментации диоксида кремния. Тогда электрохимическая активность тонкослойного  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -электрода проявляется в узком интервале напряжения — между  $0,40 \pm 0,01 \text{ V}$ . В этом случае возможно достижение высоких разрядных характеристик по емкости (более  $20 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), соизмеримых с характеристиками, определенными авторами с более энергоемким кремниевым электродом, но полученным по технически более сложному способу фотоэлектрохимического травления шайб монокристаллического *n*-кремния [14].

Оптимальным режимом гальванического осаждения композита  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  можно считать: длительность седиментации  $\text{SiO}_2$  без тока — 12–20 мин, длительность гальванического осаждения — 20 мин,  $i_{\text{кат}} = 1,5\text{--}2,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . При повышении длительности гальванического осаждения до 60 мин  $\text{SiO}_2$  на основе зарастает беспористым никелем, и электрохимическая активность композита не проявляется в литиевом аккумуляторе.

Гигроскопический  $\text{SiO}_2$ , оводненный в электролите осаждения композита, покрывается в гальваническом процессе никелем, образуя гомогенную сетку пор в никелевой матрице при последующей термообработке композита за счет потери влаги оводненными частицами  $\text{SiO}_2$ . В литиевом источнике тока заполненное электролитом поровое пространство никелевой матрицы обеспечивает эффективный перенос зарядов к отдельным частицам активного материала, что обуславливает горизонтальную направленность зарядно-разрядных кривых и стабильность циклирования макетного литиевого аккумулятора в интервале напряжения 0,40–0,20 В.

Для продолжительного стабильного циклирования  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$ -электрода с высокой кулоновской эффективностью важно четко ограничить рабочий интервал напряжения циклирования, не допуская образования фаз, связанных с существенным объемным расширением. Это нетрудно сделать, воспользовавшись достоинством разрядно-зарядных кривых исследуемого компо-

зита – постоянством рабочего напряжения в течение продолжительного времени в процессах заряда и разряда.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ синтеза тонко-слоистого композитного SiO<sub>2</sub>/Ni-электрода, в котором аморфный нанометровый диоксид кремния, полученный сернокислотным осаждением из водного раствора Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·mH<sub>2</sub>O, заключен в никелевую матрицу электролизом с целью эффективного использования в отрицательных электродах литий-ионного микроаккумулятора. Первые полученные результаты свидетельствуют о гомогенном распределении диоксида SiO<sub>2</sub> в матрице, обеспечивающего доступный транспорт зарядов к его отдельным частицам, что способствует строго горизонтальной направленности разрядно-зарядных (*E-Q*)-кривых SiO<sub>2</sub>/Ni-электрода и стабильности циклирования в макетном литиевом аккумуляторе. Установлен интервал напряжения в аккумуляторе (SiO<sub>2</sub>/Ni)/Li, равный 0,40–0,15 В, позволяющий получать разрядную емкость (1–20 мА·ч·см<sup>-2</sup>), необходимую для эффективного использования композита в литий-ионных микроаккумуляторах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Tu J., Yuan Y, Zhan P., Jiao H. et al. *J Phys Chem C*. 2014, **118**, 7357–7362.
2. Xun S., Song X., Wang L., Grass M.E. et al. *J Electrochem Soc*. 2011, **158**(12), A1260–A1266.
3. Huang H., Kelder E.M., Chen L., Schoonman J. *J Power Sources*. 1999, **81**, 362–367.
4. Saint J., Morcrette M., Larcher D., Laffont L. et al. *Advanc Func Mater*. 2007, **17**(11), 1765–1774.
5. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B. *Electrochem Solid-State Lett*. 2003, **6**(9), A194–A197.
6. Guo B., Shu J., Wang Z., Yang H. et al. *Electrochem Commun*. 2008, **10**(12) 1876–1878.
7. Chang Won-Seok, Park Cheol-Min, Kim Jae-Hun, Kim Young-Ugk et al. *Ener Env Sci*. 2012, **5**, 6895–6899.
8. Sasidharan M., Liu D., Gunawardhana N., Yoshio M. et al. *J Mater Chem*. 2011, **21**, 13881–13888.
9. Sun Qian, Zhang Bing, Fu Zheng-Wen. *Appl Surf Sci*. 2008, **254**, 3774–3779.
10. Maciyeviskyi N.A., Apostolova R.D., Savchenko M.O., Pieskov R.P. et al. *Promising materials and processes in technical electrochemistry*, Monograph, Kyiv, 2016, 68–72.
11. Айлер Р. *Химия кремнезема*. М.: Мир, 1982. 1126 с.
12. Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Нагирный В.М. *Электрохимия*. 2004, **40**(1), 45–53.
13. Апостолова Р.Д., Нагирный В.М., Шембель Е.М. *Электрохимия*. 1998, **34**(7), 778–784.
14. Астрова Е.В., Федулова Г.В., Смирнова И.А., Ременюк А.Д. и др. *Письма в Журнал технической физики*. 2011, **37**(15), 87–93.

Поступила 29.03.17

### Summary

Silicon dioxide was produced by deposition from Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·mH<sub>2</sub>O aqueous solution. The particle size of the main fraction of the synthesized material, determined in an electron microscope, is in a range of 12–16 nm. On the data of the XRD patterns, SiO<sub>2</sub> of amorphous modification was obtained. Then it was used for production of a thin-layer SiO<sub>2</sub>/Ni composite by electrolysis for application in negative electrodes of miniature lithium-ion batteries (LIB). The investigations of SiO<sub>2</sub>/Ni composite in a prototype of a Li-accumulator by the galvanostatic mode show the stable cycling in the voltage of 0.40–0.15 V as evidence of the perspective of its usage in LIB.

*Keywords:* SiO<sub>2</sub>dioxide, amorphous modification, nanometer SiO<sub>2</sub>/Ni composite, electrolysis, lithium battery.