

Тонкослойные электрохимически полученные SiO_2/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

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 SiO_2 диоксид аморфной модификации. Его использовали для синтеза тонкослойного композита SiO_2/Ni электролизом с целью определения возможности применения в отрицательных электродах миниатюрных литий-ионных батарей (ЛИБ). Исследования композита SiO_2/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 SiO_2 , аморфный, нанометровый композит SiO_2/Ni , электролиз, литиевый аккумулятор.

УДК 544.643-621.357

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид 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 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, Li_2O и Li_4SiO_4 .

Анализ литературных данных по преобразованию SiO_2 в литиевом аккумуляторе говорит об отсутствии единства взглядов исследователей, противоречивости сведений, мнений и необходимости дальнейшего экспериментального исследования потенциальных возможностей SiO_2 -электрода в литиевом аккумуляторе.

В работе [2] установлено, что слой 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 SiO_2/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 (Li/Li^+). Это ведет к необратимому потреблению ионов лития с кардинальной потерей емкости в литий-ионной системе.

Существование поверхностного слоя SiO_2 на частицах Si не вызывает сомнения. Пути конверсии этого слоя являются спорными. Ханг и др. считают, что SiO_2 инертен в процессах электрохимического циклирования в литиевом аккумуляторе [3]. Ларшэ и др. полагают, что восстановление SiO_2 до Si и Li_2O термодинамически вообще невозможно [4], тогда как Фульц и др., напротив, уверены в том, что восстановление диоксида SiO_2 является термодинамически осуществимым процессом [5].

С помощью ядерного магнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии представлены доказательства восстановления нано- SiO_2 в углероде с конечными продуктами Li_4SiO_4 и Li_2O [6].

Кристаллический SiO_2 -кварц электрохимически не активный по отношению к литию, переведенный в активное состояние с образованием Si и аморфного 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 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 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 SiO_2 , равная 416–465 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, на протяжении 100 циклов обязана обратимому гетерогенному разложению 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 FeS и его композиции с SiO_2 установлено, что разрядная емкость тонкослойного композита FeS/SiO_2 увеличивается на 30–40% по сравнению с таковой тонкослойного чистого FeS , что дает возможность эффективного использования композита в электродах литиевого аккумулятора и литий-ионной системы [10].

В данной работе предложен электрохимический синтез тонкослойного композита SiO_2/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 SiO_2

Диоксид 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⁻¹) до достижения величины рН раствора ~ 10,0÷9,6. После паузы 60÷70 мин подачу кислоты возобновляли и за 2–3 мин доводили рН до ~ 3,0÷2,0 при интенсивном осаждении SiO_2 . После разбавления образовавшейся суспензии горячей водой (50÷60°C), фильтрации с помощью воронки Бюхнера, отмывки от натрий- и сульфат-ионов осадок SiO_2 сушили при 105°C и измельчали в фарфоровой ступке.

Синтез композита SiO_2/Ni

Синтезированный диоксид SiO_2 использовали для гальванического получения композита

SiO_2/Ni . Тонкослойный композит осаждали на катоде из никелевой фольги в электролизере емкостью 200 см^3 с никелевым анодом. Катод располагали горизонтально, и суспензию из 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 SiO_2 на никелевую основу в отсутствие тока, без перемешивания электролита. Затем включали ток на заданное время для гальванического наращивания частиц 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; H_3BO_3 – 15; KCl – 10; SiO_2 – 2; рН 5÷6.

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

$S_{\text{катод}}$, $S_{\text{анод}}$ – катодная, анодная площадь, 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 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⁻¹ LiBF_4 (Advanced research chemicals). Сборку макетов проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно о существовании 16 модификаций 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 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 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 м²·г⁻¹, насыпная плотность 220 г·дм⁻³ (для уплотненной массы).

В соответствии с гистограммой распределения частиц диоксида SiO₂ по размерам их максимальный размер не превышает 22 нм и в основной доле достигает 12÷16 нм (рис. 1).

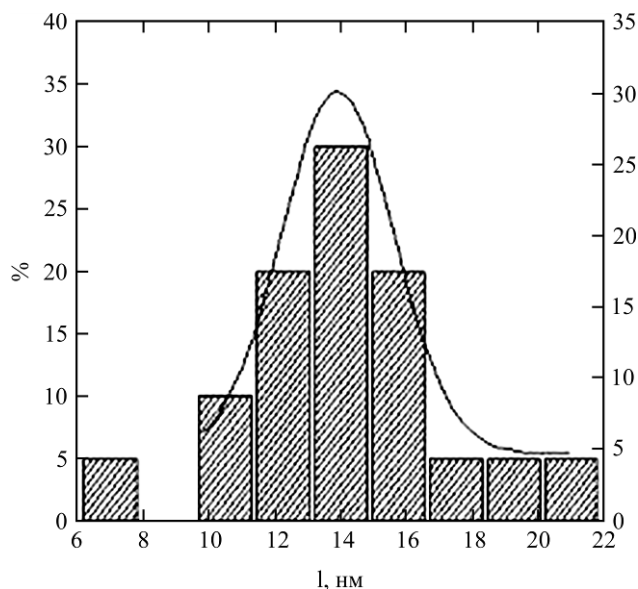


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам диоксида SiO₂. *l* – размер частицы (нм); % – содержание частиц данного размера; *G* – распределение по Гауссу.

Частицы диоксида SiO₂ имеют вполне определенную форму квадратов со слегка округленными углами (рис. 2).

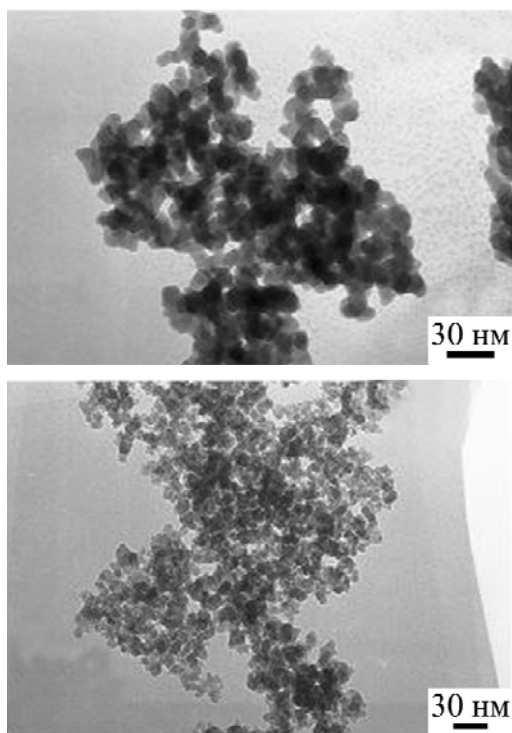


Рис. 2. Микрофотографии образцов SiO₂ в электронном микроскопе.

По данным рентгенофазового анализа, синтезированный диоксид SiO₂ принадлежит аморфной модификации (рис. 3).

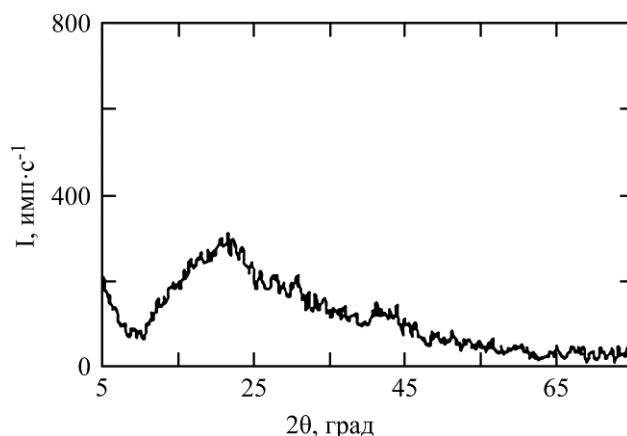


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма SiO₂: *I* – интенсивность (имп·с⁻¹); 2θ – угол Брэгга (град).

Электрохимические характеристики композитов SiO₂/Ni

Композит SiO₂/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⁺ [12]. Разрядный профиль оксида никеля NiO_x в литиевом аккумуляторе зависит от содержания кислорода. При $x = 1$ средний разрядный потенциал оксида NiO находится вблизи 1,4 В относительно Li/Li⁺. Разрядный потенциал нестехиометрического оксида никеля ($x < 1$) в литиевом аккумуляторе в интервале 2÷0 В изменяется монотонно.

Никелевая основа, используемая для осаждения тонкослойного композита SiO₂/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 таковую 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 SiO₂/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 SiO₂ в композите, а также времени последующего гальванического осаждения никеля в зависимости от плотности тока.

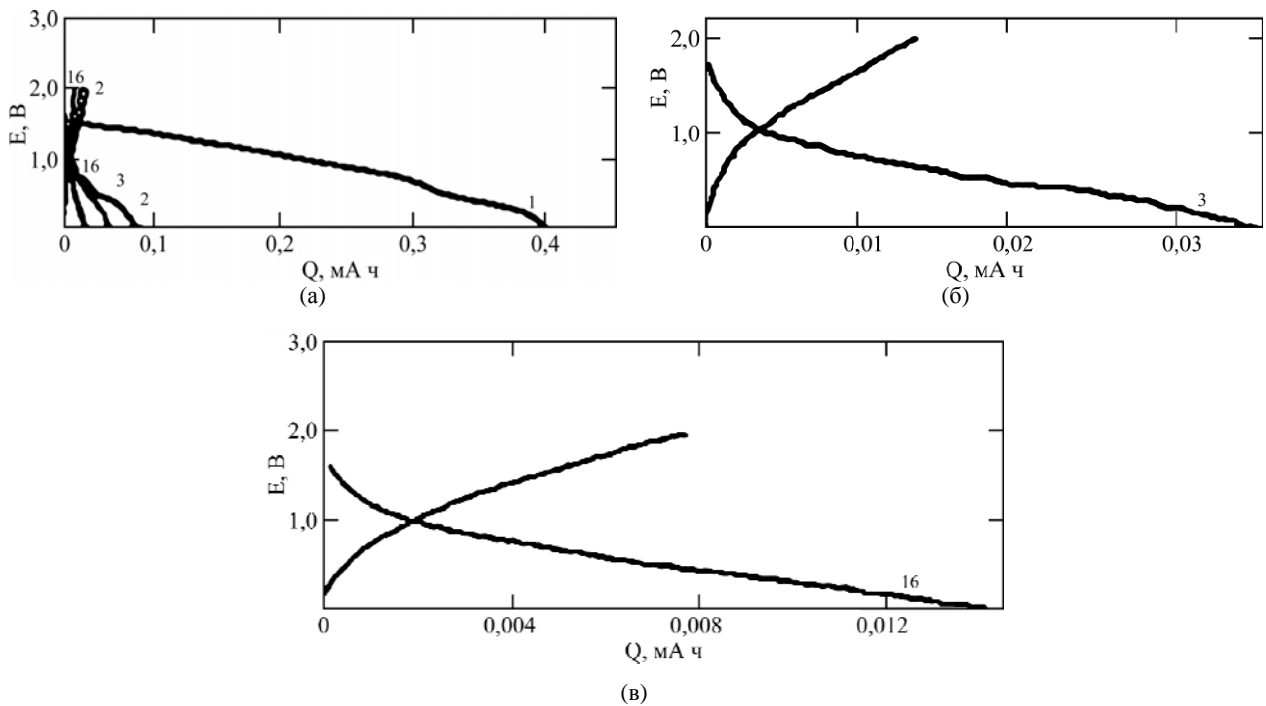


Рис. 4. Разрядно-зарядные кривые никелевой основы размером (1×1) см, используемой для синтеза композита SiO_2/Ni в макетном литиевом аккумуляторе. $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 0,03 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. E – напряжение (В); Q – емкость (мА·ч). Те же обозначения рис. 5–10.

На рис. 5 представлены разрядно-зарядные характеристики в Li-аккумуляторе композита SiO_2/Ni , синтезированного при времени седиментации диоксида кремния на подложку 5 мин и гальваническом осаждении никеля 20 мин, при плотности тока $1,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

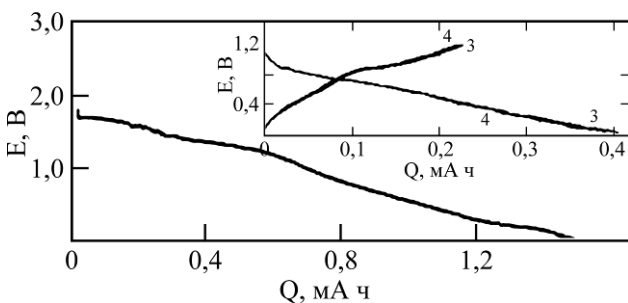


Рис. 5. Разрядная кривая композита SiO_2/Ni , полученного на Ni-основе ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), при длительности седиментации 5 мин (1-й цикл). На вставке: разрядно-зарядные кривые в 3- и 4-м циклах.

Разрядные E-Q-кривые никелевой основы (рис. 4а) и композита SiO_2/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 SiO_2/Ni (рис. 6, кривые 3, 14).

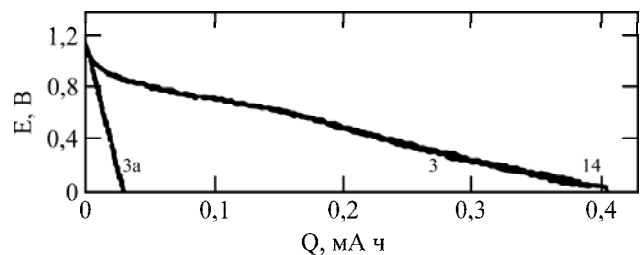


Рис. 6. Сравнение разрядных кривых композита SiO_2/Ni (3, 14) в 3- и 14-м циклах и никелевой основы (3а) в 3-м цикле в литиевом аккумуляторе.

Во 2–14-м циклах разрядная емкость композита SiO_2/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 SiO_2/Ni с более высоким содержанием SiO_2 (рис. 7), полученных при электрохимическом осаждении со временем седиментации 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-

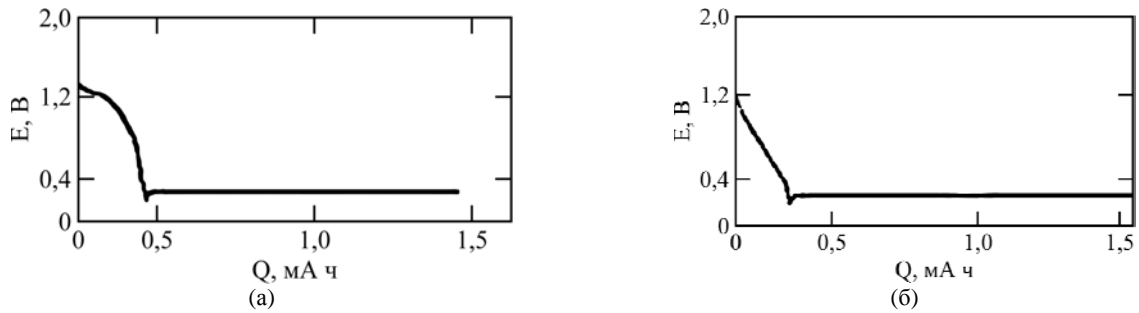


Рис. 7. Сравнение разрядных кривых композитов SiO_2/Ni в первом редокс-процессе с литием в зависимости от длительности седиментации SiO_2 , мин: (а) 15; (б) 20.

ветствующего большему участию в электродном процессе SiO_2 , чем поверхностного оксида никеля. По достижении 0,25 В на разрядной кривой SiO_2/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 Li_4SiO_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.

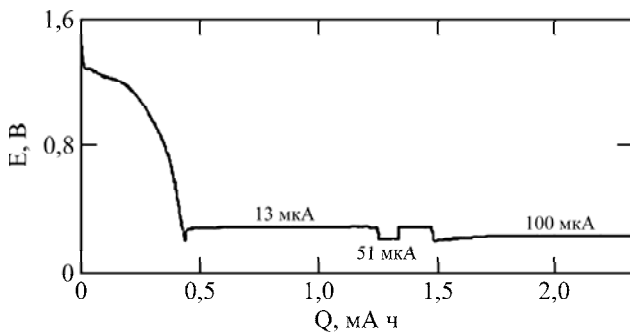


Рис. 8. Изменения разрядной кривой с рис. 7а с изменением плотности разрядного тока.

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).

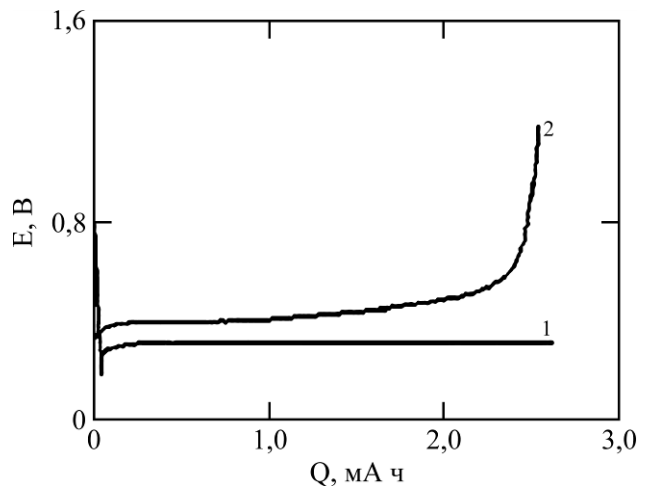


Рис. 9. Разрядно-зарядные кривые композита SiO_2/Ni в 8-м цикле при неглубоком разряде: $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 0,03 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. 1 – разряд; 2 – заряд.

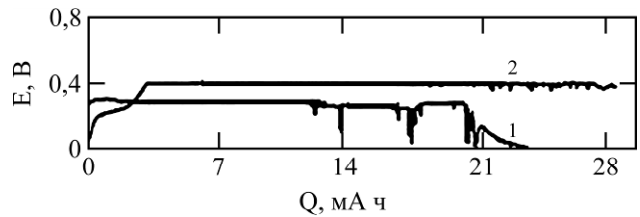


Рис. 10. Разрядно-зарядные кривые композита SiO_2/Ni при повышении степени заряженности/разряженности композита SiO_2/Ni в 10-м цикле: 1 – разряд; 2 – заряд.

Флуктуации на зарядных кривых композита SiO_2/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 неомогенных 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.

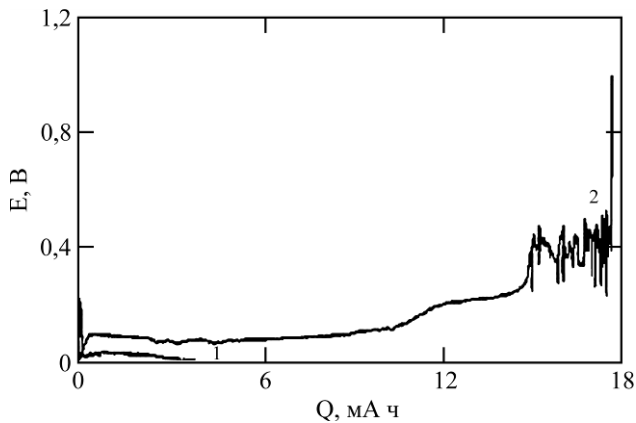


Рис. 11. Разрядно-зарядные кривые композита SiO_2/Ni при повышении плотности зарядного тока: $i_{\text{заряд}} = 0,08 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

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 SiO_2/Ni , полученным в данной работе при продолжительности седиментации диоксида кремния 5 мин, а также в работе [9] с SiO_2 -электродом, активная масса которого равна $0,11 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$, 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 (SiO_2) и оксидов основы, а также, возможно, продуктов их взаимодействия. Поэтому интервал потенциалов активности SiO_2/Ni -электрода довольно расширенный ($2,00 \pm 0,01 \text{ В}$).

Подобное взаимодействие оксидов основы (нержавеющей стали) с литием показано в исследованиях тонкослойного LiCoO_2 -электрода в макетном литиевом аккумуляторе [13].

Роль активного SiO_2 -материала становится превалирующей при увеличении степени наполнения им никелевой основы в исследуемом композитном электроде, что наблюдается при увеличении времени седиментации диоксида кремния. Тогда электрохимическая активность тонкослойного SiO_2/Ni -электрода проявляется в узком интервале напряжения — между $0,40 \pm 0,01 \text{ В}$. В этом случае возможно достижение высоких разрядных характеристик по емкости (более $20 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-2}$), 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 SiO_2/Ni можно считать: длительность седиментации SiO_2 без тока — 12–20 мин, длительность гальванического осаждения — 20 мин, $i_{\text{кат}} = 1,5\text{--}2,0 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. При повышении длительности гальванического осаждения до 60 мин SiO_2 на основе зарастает беспористым никелем, и электрохимическая активность композита не проявляется в литиевом аккумуляторе.

Гигроскопический 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 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 SiO_2/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 SiO₂/Ni-электрода, в котором аморфный нанометровый диоксид кремния, полученный сернокислотным осаждением из водного раствора Na₂SiO₃·mH₂O, заключен в никелевую матрицу электролизом с целью эффективного использования в отрицательных электродах литий-ионного микроаккумулятора. Первые полученные результаты свидетельствуют о гомогенном распределении диоксида SiO₂ в матрице, обеспечивающего доступный транспорт зарядов к его отдельным частицам, что способствует строго горизонтальной направленности разрядно-зарядных (*E-Q*)-кривых SiO₂/Ni-электрода и стабильности циклирования в макетном литиевом аккумуляторе. Установлен интервал напряжения в аккумуляторе (SiO₂/Ni)/Li, равный 0,40–0,15 В, позволяющий получать разрядную емкость (1–20 мА·ч·см⁻²), 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 Na₂SiO₃·mH₂O 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, SiO₂ of amorphous modification was obtained. Then it was used for production of a thin-layer SiO₂/Ni composite by electrolysis for application in negative electrodes of miniature lithium-ion batteries (LIB). The investigations of SiO₂/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: SiO₂dioxide, amorphous modification, nanometer SiO₂/Ni composite, electrolysis, lithium battery.