

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 12, 2021

Применение германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах (обзор)	
<i>Т. Л. Кулова, А. М. Скундин</i>	709
Физико-химические и электрохимические свойства растворов бис-(оксалато)бората лития в сульфолане	
<i>Л. В. Шеина, А. Л. Иванов, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын</i>	743
Ионный разряд при электрохимическом осаждении пленок CoNiFe	
<i>Р. Д. Тихонов, А. А. Черемисинов, М. Р. Тихонов</i>	756
Получение пленок сульфида цинка на поверхности золота как сенсора электрохимического кварцевого микробаланса	
<i>Д. О. Криницын, А. С. Романченко, С. А. Воробьев, М. Н. Лихацкий, А. А. Карачаров, А. С. Крылов, М. Н. Волочаев, Ю. Л. Михлин</i>	762
Электродиализное извлечение и электроосаждение меди(II) в системах с жидкими мембранами на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты	
<i>Т. Ж. Садырбаева</i>	769

Некролог

Олег Александрович Петрий (24.08.1937–30.07.2021)	
<i>С. Н. Калмыков, Е. В. Антипов, Б. И. Подловченко, В. А. Сафонов, Е. В. Стенина, Б. М. Графов, В. Н. Андреев, А. Д. Давыдов, А. М. Скундин, М. А. Воротынцев, А. Г. Кривенко, Ф. И. Данилов</i>	779

УДК 544.6;621.355

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ (ОБЗОР)

© 2021 г. Т. Л. Кулова^а, А. М. Скундин^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

В последнее десятилетие проявляется особый интерес к германию как к потенциальному материалу отрицательных электродов литий-ионных, и особенно, натрий-ионных аккумуляторов. В обзоре рассмотрены работы по обратимому внедрению лития и натрия в различные наноструктуры металлического германия, а также в электроды на основе сплавов германия, его соединений и композитов. Основу обзора составляют работы, опубликованные после 2013 г.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, натрий-ионный аккумулятор, отрицательные электроды, германий, соединения германия, композиты германия

DOI: 10.31857/S0424857021110050

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Особенности германия как электродного материала
2. Электроды из металлического наногермания
3. Электроды из сплавов германия
4. Система германий–кремний
5. Система германий–углерод
6. Оксиды германия
7. Разнообразные соединения и композиты германия

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с середины 90-х годов прошлого века литий-ионные аккумуляторы заняли лидирующее (а в ряде случаев, монопольное) положение при использовании в бурно развивающейся портативной электронике (мобильная связь, портативные компьютеры, беспроводной электроинструмент и т.п.). Впоследствии область их применения расширилась, и они нашли применение в электротранспорте, системах возобновляемой энергетики и интеллектуальных электросетях. Потребность в расширении масштабов производства литий-ионных аккумуляторов натолкнулась на ограниченность мировых запасов литийсодер-

жащего сырья и монополизацию его добычи. В результате были развернуты работы по созданию “пост-литий-ионных” источников энергии, предпочтение из которых отдается натрий-ионным аккумуляторам, главным образом, по причинам гораздо большей (практически, неограниченной) доступности натрийсодержащего сырья, и соответственно, его более низкой стоимости.

Как создание натрий-ионных аккумуляторов, так и дальнейшее усовершенствование литий-ионных аккумуляторов связаны с проблемами эффективных функциональных материалов, в первую очередь активных электродных материалов. Отрицательные электроды современных литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов основаны на использовании углеродных материалов, которые при всей привлекательности обладают ограниченной удельной емкостью по обратимому внедрению лития и натрия. Известно, что максимальную удельную емкость имеют элементы 4-й группы Периодической системы – кремний, германий и олово. Кремний привлекает внимание исследователей уже около 30 лет, и имеется обширная обзорная литература по кремнию. Интерес к германию особенно вырос за последнее десятилетие. При большом сходстве германия и кремния, различия между ними достаточно серьезны, и многие исследования посвящены сравнительной оценке этих элементов применительно к аккумуляторам.

1. ОСОБЕННОСТИ ГЕРМАНИЯ КАК ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Первое упоминание о применении германия в качестве материала отрицательного электрода в перезаряжаемом источнике тока с внедрением лития относится еще к 1982 г. [1], т.е. задолго до создания литий-ионных аккумуляторов. Тогда рассматривался высокотемпературный аккумулятор с расплавленным хлоридным электролитом (LiCl-KCl) и было установлено, что при катодном внедрении лития в германий при температурах от 360 до 440°C образуются следующие интерметаллические соединения: LiGe , Li_9Ge_4 , $\text{Li}_{16}\text{Ge}_5$, $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ и $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$, что, в общем, соответствует равновесным диаграммам состояния [2, 3]. Первые сообщения о применении германия как материала отрицательных электродов в традиционных низкотемпературных литий-ионных аккумуляторах относятся к 2004 и 2008 гг. [4–8], и в этих статьях в общем подтверждается состав интерметаллических соединений лития с германием, указанный выше. В литературе можно найти указания на существование и иных интерметаллических соединений, таких как $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ [4, 9, 10], $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ [11, 12], $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ [12, 13], $\text{Li}_{13}\text{Ge}_5$ [3], $\text{Li}_{14}\text{Ge}_6$ [12], Li_7Ge_3 [3, 14], Li_8Ge_3 [3], $\text{Li}_{13}\text{Ge}_4$ [12], Li_7Ge_2 [8, 9, 15, 16,], $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ [3, 17]. Переход в ряду $\text{Ge} \rightarrow \text{Li}_9\text{Ge}_4 \rightarrow \text{Li}_7\text{Ge}_2 \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Ge}_4 \rightarrow \text{Li}_{15+\theta}\text{Ge}_4$ при катодном литировании был подтвержден в [18] *in situ* ^7Li ЯМР исследованиями, а в [10, 19–21] – различными *operando* дифракционными и спектроскопическими методами.

С учетом положения германия в периодической таблице элементов его обычно сравнивают с кремнием. Кремний, как известно, имеет наибольшую удельную емкость по обратимому внедрению лития. При комнатной температуре возможно образование $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, теоретическая гравиметрическая емкость которого равна 3579 мА ч/г. В этом отношении германий проигрывает кремнию, теоретическая удельная емкость германия при образовании $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ составляет только 1384 мА ч/г. При сравнении волюмометрических удельных емкостей разница оказывается не слишком существенной: 8334 мА ч/см³ для $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и 7366 мА ч/см³ для $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$. Электронная проводимость чистого германия заметно превышает проводимость чистого кремния, что, по мнению авторов [22], обусловлено различием в ширине запрещенной зоны (0.66 эВ для германия и 1.12 эВ для кремния). Однако в большинстве практических применений используются легированные (в той или иной степени) кремний, и при одинаковом уровне легирования, т.е. при близких значениях концентрации носителей заряда, герма-

ний обладает более высокой электронной проводимостью за счет более высокой подвижности носителей заряда. Кроме того, коэффициент диффузии лития в германии намного (в 400 раз при комнатной температуре) превышает коэффициент диффузии лития в кремнии [4]. Существенное превышение коэффициента диффузии лития в германии над соответствующей величиной для кремния было подтверждено также расчетами по теории функционала плотности (DFT) [23].

Как известно, всем материалам, обладающим большой емкостью по обратимому внедрению лития, в том числе кремнию и германию, присуще большое увеличение удельного объема при литировании. При образовании $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ увеличение удельного объема составляет 281%, а при образовании $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ – 246% [24]. Периодические изменения удельного объема при циклировании приводят к разрушению (растрескиванию, pulverизации) кремния и германия, отслоению их от подложки и т. п., то есть к выходу электрода из строя. Кроме того, такие периодические изменения удельного объема сопряжены с периодическим растрескиванием пассивных пленок (SEI – solid electrolyte interfaces). Естественным средством избежать таких разрушений является использование германия в виде разнообразных наноматериалов [4, 25]. Важным отличием германия от кремния является то обстоятельство, что литирование наноструктур кремния протекает анизотропно, что вызывает большие локальные внутренние напряжения, способствующие разрушению не слишком малых наноструктур. Литирование германия протекает изотропно, в результате даже не слишком малые наноструктуры германия способны выдержать циклирование в несколько сотен циклов без механических разрушений [26, 27].

Возможность использовать германий для обратимого внедрения натрия была впервые показана в 2013 г. [28]. В этой пионерской работе было показано, что при внедрении натрия в германий в квазиравновесных условиях гальваностатического прерывистого титрования (GITT) образуется сплав состава NaGe , что соответствует теоретической удельной емкости 369 мА ч/г. Близкие значения емкости были доложены в [29]. Термодинамические расчеты из первых принципов предсказывают существование трех интерметаллидов: NaGe_4 , NaGe и Na_3Ge [30], хотя в справочнике [31] на диаграмме состояния Na-Ge интерметаллид NaGe_4 отсутствует. В работе [32], опубликованной вскоре после [28], на тонких пленках германия была получена емкость, соответствующая неравновесному соединению $\text{Na}_{1.16}\text{Ge}$. В [33] для нановолокон германия получены значения емкости, соответствующие составу $\text{Na}_{1.6}\text{Ge}$.

Следует учитывать, что мировые запасы германия довольно скромны, содержание германия в земной коре оценивается в $1.5 \times 10^{-4}\%$ [34], что в 14 раз меньше, чем запасы лития. Германий относится к категории рассеянных элементов, и его извлечение из руд и промышленное производство довольно сложны. Однако большая часть германия производится из вторичных ресурсов, т.е. этот элемент в значительной мере рециклируется [35, 36]. Расширению производства германия способствовало его широкое применение в полупроводниковой промышленности. В настоящее время основная масса производимого германия используется в производстве волоконной оптики, инфракрасной оптики, катализаторов полимеризации и солнечных элементов [25]. Ежегодное мировое производство германия не превышает 130 тонн. Несмотря на такие принципиальные ограничения, исследования по использованию германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах продолжают в широких масштабах, что подтверждается, в частности, публикацией в последнее время обзорных работ [25, 26, 37–47]. В период 2014–2019 гг. ежегодно публикуется по 160–170 статей на эту тему [46]. Забавно отметить, что во многих публикациях в качестве большого преимущества германия указывается его изобилие (abundance) в земной коре (см., напр., [25, 26, 37, 40, 43]).

Выше уже отмечалось, что электроды на основе германия изготавливаются из различных наноматериалов, причем количество таких материалов велико, а сами наноформы разнообразны. Описаны электроды как из индивидуального металлического германия, так и из различных композиционных материалов, из сплавов и из соединений германия. Из наноформ выделяют 0D-структуры (наночастицы), 1D-структуры (нановолокна, нанотрубки, нанонити), 2D-структуры (тонкие пленки), 3D-структуры (нанопористые объекты). Композиционные материалы могут быть как регулярными, такими как ядро–оболочка (core–shell structures), структуры типа птичьего яйца (yolk–shell structures) и т.д., так и квази-гомогенными.

2. ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОГЕРМАНИЯ

2.1. 0D-структуры (наночастицы)

Принципиальные преимущества наночастиц перед макрочастицами хорошо известны, не менее хорошо известны проблемы получения наночастиц и еще более сложные проблемы сохранения наночастиц от агрегации. Один из самоочевидных путей предотвращения агрегации наночастиц состоит в нанесении на их поверхность адсорбционных или фазовых покрытий.

Первое предложение по изготовлению наночастиц германия с адсорбционным покрытием для литий-ионных аккумуляторов относится к 2005 г. [48]. В этой работе были приготовлены аморфные наночастицы германия с характерным размером около 10 нм с поверхностным хемосорбционным покрытием бутил-группами. Такие наночастицы были синтезированы осаждением из раствора GeCl_4 , нафталина и нафталида натрия в диметоксиэтаноле, а для нанесения бутильного покрытия добавлялся бутиллитий. (По сути, это был синтез наночастиц методами коллоидной химии [49, 50]). Было показано, что бутильное покрытие не только предотвращает агрегацию частиц, но и препятствует восстановлению электролита при катодной поляризации, т.е. приводит к снижению необратимой емкости. Электроды с таким материалом при разряде в режиме 1 С имели обратимую емкость 1470 мА ч/г и необратимую емкость около 12%. Емкость в режиме 5 С была более 1400 мА ч/г.

Изготовленные методом электрофоретического осаждения наночастицы германия показали начальную емкость по внедрению лития более 2000 мА ч/г, но уже после 50 циклов в режиме С/2 она снизилась до 750 мА ч/г [50]. Авторы не обсуждают причин столь быстрой деградации, но во всяком случае не связывают ее с агломерацией наночастиц.

Хемосорбционные покрытия на наночастицах германия являются своего рода экзотикой, гораздо чаще используют покрытия из углеродных материалов. Однако несмотря на то, что толщина таких покрытий довольно мала (см. напр., [51]), все-таки правильнее относить такие объекты к композитам германия с углеродом. Они будут рассмотрены в разделе 4. Описаны относительно стабильные наночастицы германия вообще без всяких покрытий. Например, в [52] описан метод синтеза наночастиц германия с характерным размером около 30 нм автоклавной обработкой смеси магния и диоксида германия при температуре 400°C в течение 10 ч. Полученный порошок имел узкое распределение частиц по размерам и состоял из однофазного германия кубической структуры с константой решетки $a = 5.630 \text{ \AA}$. Несмотря на отсутствие поверхностных покрытий, полученные порошки в составе электрода не претерпевали особых изменений при циклировании (не подвергались агрегации). Такие электроды при нагрузке 0.8 А/г демонстрировали обратимую емкость около 1100 мА ч/г после 250 циклов.

Другой метод получения наночастиц германия, не имеющих поверхностных покрытий, это лазерный пиролиз [53]. В этом методе в реактор пиролиза под прямым углом направляется струя газовой смеси и луч CO_2 -лазера. CO_2 -лазер имеет длину волны 10.6 мкм. Газовая смесь состоит из

GeH_4 , SF_6 , небольшого количества H_2 и He , как газа-носителя. SF_6 играет роль газа-сенситизатора, имеющего резонансную частоту, соответствующую длине волны лазера (чего не имеет GeH_4). Молекулы SF_6 , возбужденные лазером, передают энергию молекулам GeH_4 , вызывая их разложение на элементарный германий и водород. Размер образующихся наночастиц германия зависит от скоростей подачи отдельных газов. В работе [53] были получены частицы с размерами 10 и 60 нм, что позволило количественно оценить влияние размера наночастиц на электрохимические характеристики электродов. Электроды, изготовленные из таких наночастиц, а также из макropорошка германия были испытаны при обратимом внедрении лития и натрия. Электроды, изготовленные из нанопорошка с размером 10 нм, имели обратимую емкость по внедрению лития около 1400 мА ч/г в режиме C/10. При увеличении тока разряда емкость менялась незначительно, и в режиме 10 C снизилась до 1190 мА ч/г, т.е. всего на 15%. Емкость электродов, изготовленных из порошка с размером 60 нм, в режиме C/10 составила около 1300 мА ч/г, а в режиме 10 C снизилась на 73%. Емкость электродов из коммерческого макropорошка германия при переходе от режима C/10 к режиму 10 C упала на 90%. Характеристики описанных материалов по обратимому внедрению натрия были скромнее. Электроды, изготовленные из порошка размером 10 нм при разряде в режиме C/5 показали начальную емкость около 160 мА ч/г, а после 500 циклов — около 90 мА ч/г. Электроды из порошка размером 60 нм имели емкость в 6 раз меньше.

В работе [54] полые сферические частицы германия были синтезированы методом, сходным с тем, что был применен в [48]. Этил-германиевый гель, полученный из раствора нафталида натрия, тетрахлорида германия и этиллития в диметоксигетане, наносили на поверхность сферических частиц SiO_2 , а после термообработки ядра SiO_2 вытравливали плавиковой кислотой. В зависимости от соотношения количеств SiO_2 и германия получались либо разрозненные наночастицы (порошок), либо 3D-блоки. Их электрохимические свойства были схожи, хотя электроды из порошка демонстрировали несколько большую скорость деградации при циклировании: после 100 циклов в режиме 1 C электроды из 3D-блоков имели емкость 1415 мА ч/г, а электроды из порошка — 1162 мА ч/г. Аналогичные полые германиевые микросферы получены в [55] восстановлением микрочастиц GeO_2 магнием в расплаве ZnCl_2 . Замена расплава хлорида цинка на расплав хлорида алюминия привела к образованию не полых, а сплошных сферических частиц германия, характеристики которых заметно уступали характеристикам полых микросфер.

Ближние полые структуры описаны в [56]. В этом случае полые пористые наносферы германия получены взаимодействием полых пористых наносфер GeO_2 с парами цинка при температуре 420–600°C. Полученную смесь германия с оксидом цинка обрабатывали соляной кислотой для выщелачивания последнего. Сами по себе пористые наносферы GeO_2 синтезировали гидролизом смеси хлоридов германия и олова по методике, описанной в [57]. Электроды с такими германиевыми наносферами демонстрировали емкость около 1400 мА ч/г в режиме C/2 после 300 циклов.

В [58] описаны мезопористые частицы германия размером до 200 нм. Они были синтезированы реакцией германида магния (Mg_2Ge) с хлоридом цинка в автоклаве при температуре 300°C. Электроды из таких наночастиц имели обнадеживающие характеристики: после 1000 циклов в режиме 1 C их емкость сохранялась на уровне 1048 мА ч/г, а емкость в режиме 10 C достигала 727 мА ч/г в начальный период циклирования.

Мезопористые частицы германия размером порядка 500 нм со средним размером пор 10 нм описаны в [59]. Эти частицы получали механохимической обработкой смеси порошков магния и GeO_2 в планетарной мельнице с последующим выщелачиванием оксида магния и избытка GeMg_2 соляной кислотой. Такой материал уступал по своим электрохимическим характеристикам всем описанным выше мезопористым частицам германия.

В работе [60] электроды были изготовлены из коммерческого нанопорошка германия, имеющего номинальные размеры 70–120 нм, но содержащего и достаточное количество частиц микронных размеров. Особенность этих электродов состояла в том, что их активная масса содержала значительное количество электропроводной добавки (40%), было использовано связующее на основе полиакриловой кислоты, а электролитом служил 1 M LiPF_6 в смеси фторэтиленкарбоната с диэтилкарбонатом. По мнению авторов, именно замена этиленкарбоната на фторэтиленкарбонат обеспечила устойчивое циклирование электродов. Такие электроды демонстрировали удельную емкость около 1150 мА ч/г в режиме 1 C, около 700 мА ч/г в режиме 5 C и около 450 мА ч/г в режиме 10 C. При циклировании с переменной токовой нагрузкой электроды выдержали 2500 циклов с незначительной деградацией.

Вполне обнадеживающие результаты были получены в [61] при синтезе наночастиц германия импульсным лазерным фотолизом тетраметилгермания. В этой работе был использован неодимово-гранатовый лазер мощностью 0.2 Дж/импульс, позволивший получать 70 мг нанопорошка за час. На электродах с таким материалом была достигнута емкость около 800 мА ч/г в режиме C/10, около 600 мА ч/г в режиме 1 C и около

200 мА ч/г в режиме 5 С. Композит из такого материала с восстановленным оксидом графена имел намного более высокие характеристики.

Несколько необычный метод синтеза наночастиц германия предложен в [62]. Здесь вначале сплавляли натрий с крупнозернистым (150 мкм) германием с образованием фазы Цинтля (Zintl phase) состава $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$. Затем полученный сплав обрабатывали бензиловым или бутиловым спиртом, при этом натрий выщелачивался и оставался порошок германия с характерными размерами 5 или 20 нм. Электроды из такого порошка имели довольно высокую начальную емкость (около 900 мА ч/г), однако уже к 10-му циклу она падала до 250 мА ч/г.

В последнее время была разработана экспериментальная техника, позволяющая *in situ* исследовать размерные изменения при литировании индивидуальной наночастицы германия [63–65]. В работе [63] в поле зрения просвечивающего электронного микроскопа вводился платиновый микростержень, на торец которого была нанесена наночастица германия, и к этому торцу с помощью пьезо-манипулятора подводился микростержень из вольфрама, на торце которого был закреплен литиевый диск с естественной пленкой оксида лития. В момент касания обоих микростержней образовывался аккумулятор системы $\text{Ge}/\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}$, где Li_2O играл роль электролита. Оба микростержня были подсоединены к потенциостату. При циклировании такого наноаккумулятора можно было наблюдать за деформацией наночастицы германия. В этой работе был экспериментально подтвержден упомянутый в разделе 1 факт изотропного расширения германия при литировании.

Аналогичная техника с использованием рентгеновского микроскопа с жестким излучением была применена в работе [64] к частицам германия микронных размеров, и было установлено, что частицы с размером менее 1 мкм практически не растрескиваются при циклировании, тогда как в частицах с диаметром более 2 мкм растрескивание происходит.

В [65] получены результаты по зависимости интенсивности растрескивания микронных частиц германия от плотности тока литирования и от глубины литирования. При литировании в режиме С/10 растрескивания не происходит. С ростом тока литирования, и особенно делитирования начинается образование трещин и нанопор.

2.2. 1D-структуры (нано волокна, нанотрубки)

1D-структуры наиболее популярны среди всех наноструктур германия применительно к отрицательным электродам литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Первое упоминание об

использовании нанонитей германия в литий-ионных аккумуляторах относится к 2008 г. [5]. В этой работе авторы воспользовались недавним опытом по использованию нанонитей кремния [66], выращенных таким же способом химического осаждения из паровой фазы (CVD-метод) [67]. Нанонити германия наносили на подложку из нержавеющей стали, которая служила токоотводом в электродах. На поверхность этой подложки предварительно наносили каталитические затравки в виде наночастиц золота размером порядка 10 нм. Нанонити наносили из газообразного GeH_4 при температуре 320°C, но перед основной операцией нанесения нанонитей подложку предварительно отжигали при температуре 520°C для улучшения адгезии нанонитей к подложке. Предполагалось, что при этом образуется сплав Fe–Ge. Таким образом, получались электроды без проводящих добавок и связующего. При разряде в режиме С/20 электроды имели устойчивую обратимую емкость около 1100 мА ч/г (в расчете на массу германия), правда при значительной необратимой емкости на первых двух циклах, связанной с восстановлением электролита [4]. В режиме 2 С была зарегистрирована емкость около 600 мА ч/г.

В работе [68] проведено обстоятельное исследование влияния параметров CVD-процесса нанесения массива (array) нанонитей германия на структуру и электрохимические характеристики получающихся электродов. Массивы нанонитей наносили из смеси гидрида германия и водорода (1 : 4) на полированные подложки из нержавеющей стали с затравками катализатора в виде золотых точек диаметром 10 нм. Температура нанесения составляла 320 или 360°C. Было установлено, что при таком нанесении у оснований нанонитей (непосредственно на подложке) осаждается паразитная тонкая пленка германия, оказывающая заметное влияние на электрохимические характеристики электродов. С увеличением времени нанесения увеличивались диаметр и длина нанонитей, их общая масса, а также толщина паразитной пленки. При увеличении температуры осаждения диаметр нанонитей увеличивался, а их длина уменьшалась, при этом также увеличивалась толщина паразитной пленки. Нарастание паразитной пленки приводило к ускорению деградации при циклировании за счет образования микротрещин и более толстого слоя SEI в области оснований нанонитей.

Метод CVD был использован для нанесения нанонитей германия также в работах [69–74]. Этот метод можно считать разновидностью метода VLS (vapor-liquid-solid), когда исходный материал подается в виде паровой (газовой) фазы. Методом VLS нанонити германия были изготовлены также в работах [75, 76]. Заслуживает внимания метод выращивания нанонитей германия в сверхкритическом состоянии (метод supercritical

fluid-liquid-solid (SFLS)) [33, 77–80], но наиболее важным методом можно считать метод электрохимического осаждения из водных [81–87] и неводных (в том числе, на основе ионных жидкостей и высокотемпературных расплавов) [88–93] электролитов. Оригинальный метод ускоренного нанесения нанонитей германия на плоские подложки из нержавеющей стали описан в [94]. На подложку вначале напыляют тонкий подслои меди, на котором впоследствии происходит термолитическое разложение металлоорганического прекурсора – дифенилгермания – в инертной атмосфере. Меньшее распространение получили такие физические методы нанесения нанонитей германия, как магнетронное распыление [28] и вакуумное напыление с электронно-лучевым нагревом [32].

Выше уже указывалось, что электрохимические характеристики электродов из нанонитей германия сильно зависят от технологических условий их выращивания. Анализ всей совокупности экспериментальных данных показывает, что разброс характеристик при изменении технологических параметров внутри одного и того же метода нанесения нанонитей оказывается больше, чем различие в характеристиках нанонитей, синтезированных разными методами. В некоторых работах были достигнуты очень привлекательные характеристики электродов. Как правило, начальная емкость при внедрении лития в мягких условиях ($C/10$ – $C/2$) превышает 1000 мА ч/г и зачастую оказывается даже больше, чем 1600 мА ч/г (см., например, [83]), но по мере циклирования емкость снижается, причем темп этой деградации сильно различается в разных работах. Так, в той же работе [83] разрядная емкость к 28-му циклу снизилась от 1400 до 900 мА ч/г (в режиме 1 С), тогда как в [75] для массива из нанонитей германия, выращенных VLS-технологией, доложено стабильное циклирование в течение 1100 циклов в режиме 1 С, при этом от 100-го до 1100-го циклов емкость изменилась от 1000 до 900 мА ч/г. Кроме того, в [75] показано, что электроды из нанонитей германия способны выдерживать разряд в режимах до 100 С (!). Правда, в этой же работе отмечается известный факт, что при заряде малыми токами можно получить более высокую разрядную емкость, чем при заряде тем же током, что и разряд. Так, при заряде в режиме $C/2$, при разряде в режимах 20, 60 и 100 С были получены разрядные емкости около 1000, 900 и 350 мА ч/г, в то время как при равенстве токов заряда и разряда разрядная емкость в режимах 20 и 60 С составляла только около 200 и около 50 мА ч/г. Здесь же было отмечено, что хорошая циклируемость массива нанонитей германия при обратимом внедрении лития в значительной мере объясняется тем фактом, что в электролит был добавлен винилкар-

бонат. Без такой добавки скорость деградации была существенно больше.

Описанные в [89, 90] массивы германиевых нанонитей (NWCA – nanowire cluster arrays), полученные электроосаждением из растворов GeCl_4 в ионной жидкости (бис(трифторметилсульфонилимид) 1-этил-3-метилимидазолия), выдерживали 200 циклов в режиме $C/10$, их удельная емкость при этом снизилась от 1400 до 1200 мА ч/г. В режимах 1, 2, 5 и 10 С такие электроды развивали емкость 1100, 950, 600 и 300 мА ч/г. В работах [89, 90], так же как и в [75], отмечается, что циклирование электродов с массивом нанонитей, имеющим изначально вид некоего “газона”, т.е. собрания плотно расположенных вертикальных сплошных цилиндров, приводит к образованию цельного пористого слоя, представляющего уже 3D-структуру.

Индивидуальные нанонити оказались очень удобным объектом для изучения механизма литирования германия. В работе [70] для этой цели была применена просвечивающая электронная микроскопия *in situ*. Для литирования был использован тот же прием, что и в [63, 64] при исследовании литирования индивидуальных наночастиц германия. В поле зрения электронного микроскопа высокого разрешения вводилась индивидуальная нанонить длиной около 10 мкм. Нить была выращена методом VLS на кремниевой подложке, а другим концом эта нить упиралась в молибденовый электрод, на который было нанесено некоторое количество металлического лития. За время переноса образца из перчаточного бокса в камеру электронного микроскопа поверхность лития покрывалась естественным оксидом, который служил твердым электролитом между германиевой нитью и литием, как противозлектродом и электродом сравнения. Исходно нанонить была прямой, а по мере литирования она утолщалась и удлинялась, а поскольку с двух сторон она была зафиксирована, она заметно изгибалась. С применением одновременного электронно-дифракционного исследования была прослежена эволюция структуры германиевой нити. Исходно монокристаллическая она постепенно переходила в аморфную фазу Li_xGe с явно выраженной структурой “ядро–оболочка” (core–shell structure), в которой фронт литирования двигался радиально от поверхности к оси нанонити. Затем аморфный Li_xGe быстро кристаллизовался с образованием интерметаллида $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$. Такая эволюция структуры согласуется с данными, полученными рентгеновской дифракцией [4, 9, 16]. При обратном процессе делитирования вначале наблюдалась усадка (уменьшение диаметра) нанонити, а затем и образование нанопористости. Авторы уподобили этот процесс образованию

скелетных металлов при выщелачивании менее благородного компонента из гомогенного сплава.

С использованием такой же техники просвечивающей электронной микроскопии *in situ* в работе [73] подробно исследовалось влияние деформации нанонитей германия на детальный механизм их литирования. Было установлено, что при литировании свободно расположенной нити, не подвергающейся изгибу при литировании, литирование протекает равномерно, от поверхности нити к ее оси с образованием своеобразных структур “ядро (исходный кристаллический германий)—оболочка (аморфный Li_xGe)” с осевой симметрией. Скорость утолщения оболочки снижается во времени по корневому закону. При литировании нанонити, изогнутой с помощью микроманипулятора, литирование внешней стороны, испытывающей растяжение, протекало быстрее, чем литирование стороны, испытывающей сжатие, что приводило к образованию асимметричной структуры. Аналогичные выводы были получены в работе [79].

Другой важной группой 1D-структур являются германиевые нанотрубки [95, 96]. По мнению некоторых исследователей, именно нанотрубки обеспечивают лучшие условия для противостояния объемным разрушениям при литировании [97]. В работе [95] нанотрубки были синтезированы из нановолокон германия с использованием эффекта Киркендалла (обращения бинарной структуры при нагреве за счет большой разности в скоростях диффузии компонентов). Вначале на нановолокно германия диаметром около 200 нм наносили смесь ацетата сурьмы и поливинилпирролидона с образованием структуры “ядро—оболочка”. При отжиге при температуре 700°C на границе между ядром и оболочкой образовывались пустоты, германиевое ядро вначале дробилось на отдельные частицы, из которых затем самоформировалась трубка диаметром 200–250 нм. Изготовленные из таких нанотрубок электроды демонстрировали удельную емкость более 800 мА ч/г в режиме C/2 и более 500 мА ч/г в режиме 20 С. При циклировании в мягком режиме электроды выдержали более 400 циклов с ничтожной деградацией.

В [96] нанотрубки из германия изготавливали темплатными электроосаждением из 0.2 М раствора GeCl_4 в ионной жидкости — бистрифторметилсульфонилимиде 1-этил-3-метилимидазолия. В качестве темплата использовали мембрану из поликарбоната с параллельными цилиндрическими отверстиями диаметром 400 нм. На одну сторону мембраны напыляли слой золота, осаждение проводили с другой стороны. После осаждения мембрану стравливали. При определенных условиях скорость роста осадка вплотную к стенкам пор мембраны была намного больше,

чем по оси поры, так что осадок имел вид нанотрубок. (При использовании темплата с порами диаметром 100 нм получались осадки в виде сплошных нанонитей). Электроды из полученных таким образом нанотрубок имели емкость около 1200 мА ч/г в режиме C/5 и около 800 мА ч/г в режиме 2 С.

2.3. 2D-структуры (тонкие пленки)

Большинство работ по тонким пленкам германия направлено на фундаментальные исследования свойств этих пленок и процессов обратимого внедрения лития, а не на разработку электродов для литий-ионных аккумуляторов. Именно поэтому, в основном, исследовались очень тонкие пленки. В литературе можно найти описание нескольких методов нанесения пленок германия.

В работе [98] тонкие пленки германия наносили на медные подложки методом радиочастотного магнетронного напыления. В этой работе было оценено влияние легирования германия и было установлено, что электрохимические характеристики материала, легированного бором (*p*-Ge) и фосфором (*n*-Ge) при одном и том же уровне легирования (10^{20} см^{-3}), практически не различались. Пленки германия имели толщину от 50 нм до 2 мкм. В растворе LiPF_6 в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом такие пленки с толщиной 200 нм при малых токах (C/15) обратимо легировались до состава $\text{Li}_{3.9}\text{Ge}$. С ростом толщины пленок их циклируемость ухудшалась (ускорялась деградация при циклировании). Так, для электродов с пленками толщиной 200 нм емкость вначале увеличивалась при циклировании от 1300 до 1500 мА ч/г за первые 90 циклов, а затем снижалась, достигая к 300-му циклу около 380 мА ч/г. При испытаниях электродов с пленками толщиной 800 нм падение емкости началось уже после 50-го цикла, а на пленках толщиной 2 мкм емкость резко упала после 20 циклов. В этой же работе методом прерывистого гальваностатического титрования (GITT) были измерены коэффициенты диффузии лития в Li_xGe . При малой степени литирования ($x < 0.2$) коэффициент диффузии достигал $1.5 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. С ростом x до 0.5 коэффициент диффузии снизился до $3 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, а при дальнейшем увеличении x до 3.6 изменялся незначительно.

Заметное ускорение деградации при циклировании с ростом толщины пленок германия на подложках из нержавеющей стали (в диапазоне от 73 до 760 нм) отмечено также в работе [99]. Здесь же показано, что отжиг таких пленок на воздухе значительно улучшает их циклируемость за счет улучшения сцепления пленок с подложкой.

В работе [100] тонкие пленки германия также наносились магнетронным напылением или

электронно-лучевым распылением, причем свойства этих пленок оказались практически одинаковыми. Здесь также было подтверждено, что предельно литированный материал имеет состав $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$. Метод радиочастотного магнетронного напыления был использован также в работах [101, 102].

Описано также нанесение тонких пленок германия методами CVD. В [103] такие пленки получали с использованием газообразного металлоорганического прекурсора — паров изобутилгермания. В [104] прекурсором служил твердый GeO_2 . Смесь аргона с парами этанола пропускалась над порошком GeO_2 , нагретым до температуры 900–1200 К. При этих температурах происходило самопроизвольное разложение GeO_2 с образованием газообразного GeO , который восстанавливался метанолом до металлического германия.

В работе [105] для нанесения тонких пленок германия использован метод вакуумного напыления, а в [106] — электронно-лучевое напыление. В этой последней работе описан также метод противодействия упомянутому выше недостатку пленочных электродов — недостаточному сцеплению с подложкой, приводящему к сильной деградации электродов при циклировании. Было показано, что бомбардировка пленок германия на подложке из никель-железного сплава ионами Ge^+ при температуре 77 К приводит к так называемому “ионному перемешиванию” на границе пленки с подложкой и существенному улучшению сцепления. В результате, при испытаниях электродов, не подвергнутых ионной бомбардировке, в режиме C/2.5 емкость электродов составила 1700, 700 и 300 мА ч/г на 1-м, 2-м и 5-м циклах, а к 25-му циклу снизилась до 100 мА ч/г, а для электродов после ионной бомбардировки она сохранялась в течение 25 циклов на уровне 1500 мА ч/г.

Метод гальванического осаждения тонких пленок германия применен в работах [107, 108]. В [107] монокристаллические пленки толщиной 138 нм были осаждены из раствора GeCl_4 в 1,3-пропандиоле, а в [108] — из раствора GeCl_4 в уже упоминавшейся ионной жидкости бистрифторметилсульфонилимиде 1-этил-3-метилимидазолия.

Особый интерес представляют перспективы использования монослойного 2D-германена (аналога графена и силицена) в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах [109, 110]. Методом теории функционала плотности в работе [110] показано, что германен теоретически способен обратимо сорбировать литий и натрий в количестве 369 мА ч/г. Хотя этот показатель представляется довольно скромным, успехи, достигнутые при использовании фосфорена в натрий-ионных аккумуляторах [111], вселяют определенный оптимизм.

2.4. 3D-структуры (пористые электроды)

Основной недостаток тонких пленок — малая емкость в расчете на единицу площади поверхности электрода. Устранить этот недостаток можно, используя нанопористые и микропористые активные слои достаточной толщины. Описано большое разнообразие нано/микропористых структур, как квазиоднородных, так и иерархических. Разнообразны и технологические приемы изготовления таких структур. Пористые структуры, напоминающие пчелиные соты, описаны в [112] и [113]. В работе [112] электроды изготавливали гальваническим осаждением германия на подложки из медной фольги, на которые нанесены матрицы (темплаты) из плотноупакованных сфер из полистирола диаметром 440 нм. Осаждение проводили из 0.1 М раствора GeCl_4 в уже упоминавшейся ионной жидкости (бистрифторметилсульфонилимид 1-этил-3-метилимидазолия). Осаждающийся германий заполнял пустоты между полистирольными сферами, а на заключительной стадии темплат удаляли подходящим органическим растворителем. На таких электродах были реализованы удельные емкости около 900 мА ч/г в режиме 0.15 С и около 500 мА ч/г в режиме 2.25 С.

В [113] сотоподобные структуры синтезировали гидротермальным восстановлением GeO_2 магнием при температуре 200°C. Приготовленные таким образом электроды показали начальную разрядную емкость 1350 мА ч/г в режиме C/5, а при длительном циклировании в режиме 1 С их емкость за 3500 циклов снизилась с 1150 до 750 мА ч/г. По мнению авторов [113], столь высокие показатели определяются именно удачной сотоподобной пористой структурой.

Высокие электрохимические характеристики обеспечивают также различные иерархические пористые структуры. Так, в [114] описаны электроды, активный слой которых состоит из микрокубиков, имеющих в свою очередь нанопористость. Для получения таких электродов на титановую подложку наносили подкисленный раствор германата аммония (полученного растворением порошка GeO_2 в аммиачной воде). При выдержке таких образцов на воздухе выпадал осадок, который после термообработки состоял из кубиков GeO_2 размером около 3 мкм. После восстановления водородом при температуре 550°C образовывались микрокубики германия, содержащие поры размером в десятки нанометров. При заряде в мягком режиме (1 С) такие электроды выдерживали высокие токи разряда и демонстрировали разрядную емкость более 1200 мА ч/г при 1 С и около 900 мА ч/г при 50 С. (Конечно, при заряде большими токами разрядная емкость была меньше.) При циклировании в режиме 1 С разрядная емкость за 500 циклов снизилась до 1200 мА ч/г, при том, что в начальный период на-

блюдался рост разрядной емкости до 1300 мА ч/г к 25-му циклу.

Подобные нанопористые микрокубики германия получены в [115] многоступенчатым высокотемпературным синтезом. Вначале из $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ и GeO_2 синтезировали борогерманат калия $K_2B_2Ge_3O_{10}$. Затем этот борогерманат калия подвергали термическому разложению при температуре 800°C в атмосфере аргона с образованием $K_2Ge_4O_9$, GeO_2 , K_2O , и B_2O_3 . Оксиды германия, калия и бора вымывали теплой водой, а остающийся $K_2Ge_4O_9$, восстанавливали в потоке аргоно-водородной смеси при температуре 800°C с образованием микрокубиков германия. Эти микрокубики содержали поры диаметром 2 и 4 нм, и некоторое количество более крупных пор (от 5 до 20 нм). Электроды с такими микрокубиками выдержали 250 циклов в режиме 1 С с емкостью от 800 до 100 мА ч/г.

Материал с аналогичной иерархической пористой структурой был получен в [116] методом восстановления GeO_2 магнием при температуре 650°C с последующим выщелачиванием оксида магния соляной кислотой. Полученный материал состоял из частиц размером около 700 нм с порами диаметром от 30 до 100 нм. Такие электроды выдержали 200 циклов в режиме 1 С с ничтожной потерей емкости при начальной емкости около 1200 мА ч/г.

Еще один пример бипористой (т.е., тоже иерархической) структуры описан в [117]. В этой работе вначале из тетраэтилортосиликата и тетраоксида германия готовили тесную смесь кристаллического GeO_2 и аморфного SiO_2 . После ее восстановления образовывалась смесь металлического германия, оксида цинка и SiO_2 . Из этой смеси вначале соляной кислотой выщелачивали ZnO , а затем плавиковой кислотой выщелачивали SiO_2 . Выщелачивание оксида цинка приводило к образованию пор размером около 40 нм, а при выщелачивании диоксида кремния образовывались поры размером около 20 нм. Электроды с таким материалом имели разрядную емкость около 1300 и 700 мА ч/г в режимах С/5 и 5 С.

В [118] описан метод получения разветвленных дендритных осадков германия при электролизе раствора $GeCl_4$ в бистрифторметилсульфонилиде 1-этил-3-метилимидазолия с одновременным импульсным лазерным облучением. При электроосаждении германия без лазерного облучения образовывались гладкие сплошные осадки, а лазерное облучение приводило к заметной депаризации катодного процесса и осаждению дендритов. При электроосаждении германия из такого же электролита с одновременным ультрафиолетовым облучением получались кораллоподобные осадки [119].

Оригинальный метод получения иерархической наноструктуры описан в [120]. Здесь вначале на подложке из нержавеющей стали формировали медную наносетку. Для этого порошок медьорганического соединения $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ термически разлагали (метод CVD) в потоке смеси аргона с водородом. Затем на эту наносетку вакуумно напыляли массив наноструктур германия. Электроды с такими наноструктурами демонстрировали разрядную емкость от 2000 до 2500 мА ч/г при нагрузке С/2, около 1200 мА ч/г при 5 С и около 250 мА ч/г при 10 С. Похожие структуры описаны в [121]. В этой работе на массив медных нанопроволок методом радиочастотного магнетронного напыления наносили наночастицы германия. Здесь также были получены высокие характеристики: 1400 мА ч/г при 1 С и около 800 мА ч/г при 32 С. Близкие структуры были использованы в работе [122], где наносетка была изготовлена из CuO .

Нанопористые материалы типа скелетного германия описаны в [123] и [124]. В первом случае сплавы $Al_{70}Ge_{30}$ и $Al_{80}Ge_{20}$ выщелачивали теплой соляной кислотой, во втором случае также соляной кислотой обрабатывали сплав Mg_2Ge . Хотя материал, описанный в [123], предназначен для калий-ионных аккумуляторов, нет никаких причин не применять его в литий-ионных и натрий-ионных системах. Материал, описанный в [124], имел удельную емкость по внедрению натрия 550 мА ч/г при С/5 и около 250 мА ч/г при 5 С.

Наконец, в [125] описаны электроды, полученные по обычной намазной технологии с использованием порошка германия, полученного восстановлением GeO_2 водородом. Электроды с относительно тонким активным слоем (0.56 мг/см²) выдержали более 1800 циклов при нагрузке 8000 мА/г с емкостью около 600 мА ч/г. Электроды с более толстым активным слоем (4.45 мг/см² или около 3.5 мА ч/см²) выдержали более 100 циклов.

Оригинальные методы синтеза нанопористого германия описаны также в [126–128].

В подавляющем большинстве работ по электродам из индивидуального германия разрядная (анодная) емкость относится к диапазону потенциалов от 0 до 1 В относительно литиевого или натриевого электродов. На разрядных кривых таких электродов отмечается резкий подъем потенциала после 1 В. В этом отношении прослеживается сходство кремниевых и германиевых электродов.

Использование собственно металлического германия в качестве активного вещества отрицательных электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов представляется самоочевидным с учетом известной способности германия к обратимому образованию сплавов и интер-

металлических соединений с этими щелочными металлами. Столь же очевидно и применение германия в виде разнообразных наноразмерных объектов — от наночастиц (0D-структуры) до нанопористых материалов (3D-структуры). Требование использования наноматериалов вытекает из факта больших объемных изменений германия при внедрении щелочных металлов.

Наиболее удачным вариантом наноматериалов применительно к литий-ионным и натрий-ионным аккумуляторам являются, пожалуй, 1D-структуры (нанонити, нановолокна, нанотрубки), как упорядоченные, так и хаотические. С их использованием можно изготавливать электроды с достаточно толстыми активными слоями, что обеспечивает приемлемые значения удельной поверхностной емкости (единицы мА ч/см^2). На электродах с нанонитями достигнуты максимальные мощности (разряд до 100 С). Наибольшая длительность циклирования (3500 циклов) доложена для 3D-структур. Хорошими характеристиками обладают электроды на основе наночастиц (токи до 10 С, длительность циклирования до 2500 циклов), но склонность таких объектов к агрегации вынуждает использовать наночастицы с защитными покрытиями. Основным недостаток электродов с тонкими пленками состоит в том, что их реализуемая удельная емкость значительно уменьшается при увеличении толщины пленок. Именно поэтому они используются, в основном, в исследовательских целях или в очень специальных приложениях, таких как источники тока для микроминиатюрных устройств.

Характерно, что по сложности методических или технологических приемов изготовления разных типов наноматериалов из германия ни один из типов структур не имеет явных преимуществ.

3. ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ СПЛАВОВ ГЕРМАНИЯ

Наиболее популярными сплавами германия, которые были исследованы на предмет обратимого внедрения лития и натрия, стали сплавы с оловом. Германий и олово не образуют равновесных твердых растворов [129, 130], но склонны к образованию метастабильных аморфных сплавов. Еще в 2007 г. были описаны сплавы $\text{Sn}_{78}\text{Ge}_{22}$ [131]. Здесь кластеры $\text{Sn}_{78}\text{Ge}_{22}$ размером 5–10 нм с бутильным покрытием (подобно тем, что описаны в [48]) подвергали отжигу в вакууме при температуре 600°C с образованием частиц размером 50–100 нм, в которых отдельные кластеры $\text{Sn}_{78}\text{Ge}_{22}$ заключены в матрицы из аморфного углерода. Такие углеродно-сплавные частицы образовывали цепочечные 1D-структуры длиной в несколько мкм. Подобный технологический прием был применен также в работе [132]. На электродах с описанными кластерами была достигнута на-

чальная емкость более 1100 мА ч/г при 0.3 С и более 950 мА ч/г при 8 С, причем их деградация при циклировании была не слишком значительной: при циклировании в режиме 0.3 С (300 мА/г) емкость за 45 циклов снизилась с 1110 до 1040 мА ч/г (0.14% за цикл).

В работе [133] исследованы характеристики сплава, содержащего 20% олова и 80% германия. Образцы готовили электроспиннингом смеси расплавленных металлов [134, 135]. Для сравнения изучали также электроды, изготовленные просто из механической смеси нанопорошков чистых металлов. Электроды, изготовленные из материала, полученного электроспиннингом, показали емкость около 1050 мА ч/г на протяжении 60 циклов, тогда как емкость электродов, изготовленных из механической смеси, снизилась в тех же условиях с 1200 до 450 мА ч/г .

В [136] впервые оценивалась зависимость электрохимических характеристик сплавов германия с оловом от их состава, и было обнаружено значительное повышение обратимой емкости при добавлении к германию малых количеств олова (менее 10%). Нанокристаллы сплавов в этой работе были получены лазерным фотолизом смеси тетраметилгермания и тетраметилолова по такой же методике, как описана в [61] для получения нанокристаллов чистого германия. На электродах из сплава $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ была получена емкость около 1000 мА ч/г в режиме С/10, а на электродах из сплава $\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ в тех же условиях была получена емкость 850 мА ч/г . К сожалению, авторы не приводят данных для сплавов с содержанием олова менее 5%.

В [137] описаны наночастицы сплава Ge–Sn с содержанием около 4.3% олова, полученные методами коллоидного синтеза. При токе 1 А/г электроды с такими наночастицами имели емкость около 1500 мА ч/г . В [138] на нанонитях сплава $\text{Ge}_{0.952}\text{Sn}_{0.048}$, приготовленных методом VLS, получена емкость около 1000 мА ч/г в режиме С/5.

Более обстоятельно зависимость характеристик сплавов Ge–Sn от их состава исследована в [139] на примере электродов для натрий-ионных аккумуляторов. В этой работе тонкопленочные (50 мкг/см^2) электроды номинальных составов Ge, $\text{Ge}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$, $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$, $\text{Ge}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ и Sn были изготовлены электронно-лучевым напылением на подложки из нержавеющей стали. Электрохимические измерения проводились в растворе 1 М NaPF_6 в смеси фторэтиленкарбоната с диэтилкарбонатом. При гальваностатических испытаниях в интервале потенциалов от 0.005 до 0.75 В все электроды устойчиво циклировались в режиме С/2 в течение 100 циклов, и их емкость закономерно снижалась по мере обогащения сплава германием и составляла примерно 650, 540 и 300 мА ч/г

для сплавов $\text{Ge}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$, $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ и $\text{Ge}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$. При расширении диапазона потенциалов до 0.005–1.5 В богатый оловом сплав быстро деградировал, а емкость сплавов $\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ и $\text{Ge}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$ составила 600 и 400 мА ч/г.

Внедрение лития в электроды на основе системы Ge–Sn исследовалось также в работах [140, 141], но в этих случаях речь идет не столько о сплавах Ge–Sn, сколько о композитах, в которых компоненты смешаны на атомном уровне. В работе [140] иерархические нанопористые структуры были получены при взаимодействии твердого Mg_2Ge и жидкого SnCl_4 при температуре 250°C. В полученных структурах пористые наночастицы германия и олова взаимно проникают друг в друга. Удельная емкость такого материала составила 1500 мА ч/г при токе 0.5 А/г и около 700 мА ч/г при токе 20 А/г. При токе 3 А/г электроды выдержали 1700 циклов при емкости около 1000 мА ч/г. В [141] расчетами из первых принципов показана возможность обратимого внедрения лития в структуры, составленные из перемежающихся двумерных листов германена и станена (аналогов графена [110, 142, 143]).

Опубликованные данные по другим сплавам германия [144–150] фрагментарны и не очень надежны. Определенный интерес могут представить результаты, полученные на сплавах германия с галлием [149] и с кобальтом [150]. Нанонити сплавов Ge–Ga в работе [149] были получены электроосаждением из растворов хлоридов галлия и германия на медные подложки, служившие впоследствии токоотводами, в ионной жидкости. Состав и размеры этих нанонитей зависели от температуры катодного осаждения. На электродах с такими нанонитями были получены удельные емкости около 1400 мА ч/г при токе 0.16 А/г и около 600 мА ч/г при токе 16 А/г. В [150] массивы нанонитей со структурой “ядро–оболочка” были получены осаждением затравок кобальта гидротермальным методом с последующим наращиванием германия методом радиочастотного напыления. На полученных электродах также были достигнуты высокие характеристики: 1500 мА ч/г в режиме C/5 и 1250 мА ч/г в режиме 5 C.

Основное количество лития и натрия извлекается из сплавов германия с оловом также при потенциалах до 1 В, а вид разрядных кривых таких сплавных электродов не отличается принципиально от вида кривых на индивидуальном германии.

Замена чистого германия на его сплавы в качестве активного материала отрицательных электродов была бы оправдана, если можно было бы ожидать каких-нибудь синергических эффектов. Наиболее исследованы сплавы германия с оловом, которое само по себе обладает привлекательными свойствами по обратимому внедрению лития и натрия. Однако ни в одной из опубликован-

ных работ не удалось получить сплавы, обладающие преимуществами перед индивидуальными компонентами.

4. СИСТЕМА ГЕРМАНИЙ–КРЕМНИЙ

Система германий–кремний привлекает особое внимание, прежде всего из-за сходства этих элементов, обусловленного их положением в периодической таблице. Кроме того, ожидался определенный синергизм при совместном использовании этих элементов в литий-ионных аккумуляторах (кремний обладает высокой теоретической емкостью, германий имеет высокую проводимость) [151–153].

В системе германий–кремний существует непрерывный ряд твердых растворов по всему диапазону составов ([128], стр. 489, [129], стр. 798). Реально система германий–кремний применительно к обратимому внедрению лития исследовалась как в виде сплавов, так и в виде различных композиционных материалов – пористых 3D-структур, структур типа “ядро–оболочка”, многослойных структур. Отдельного внимания заслуживают трехкомпонентные композиционные материалы Ge–Si–C.

Реальность использования системы Ge–Si в литий-ионных аккумуляторах была продемонстрирована еще в 2004 г. [154]. В этой работе были испытаны полностью твердотельные литий-ионные аккумуляторы, отрицательный электрод в которых был изготовлен из сплавов $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, положительный электрод – из $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$, а в качестве твердого электролита была использована аморфная система $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40\text{SiS}_2$. Сплавы $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ синтезировали высокоэнергетическим шаровым помоллом (high-energy ball-milling process), причем было установлено, что структура таких метастабильных сплавов отличается от структуры равновесных сплавов, полученных высокотемпературным плавлением. Интеркаляционная емкость сплавов, полученных механохимическим синтезом, была существенно меньше, чем емкость обычных металлургических сплавов, и составила только 190 мА ч/г для лучшего сплава, имеющего состав $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}_{0.67}\text{Si}_{0.33}$.

Сплавам германия с кремнием посвящены работы [151, 152, 155–161]. В [155] чистый кремний и сплавы с содержанием от 10 до 29% германия были осаждены методом CVD с плазменным усилением (plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD)) на массивы никелевых наностержней. Начальная емкость таких электродов закономерно снижалась по мере увеличения содержания германия (3200 мА ч/г для кремния и 1760 мА ч/г для сплава $\text{Si}_{71}\text{Ge}_{29}$ при токе 500 мА/г), но темп деградации при циклировании у сплавных электродов был тем меньше, чем больше содержание гер-

мания. В результате уже на 101-м цикле емкость для $\text{Si}_{71}\text{Ge}_{29}$ составляла 841 мА ч/г, а для кремния она упала до 662 мА ч/г.

В работе [156] сплавы германия с кремнием получали электролизом смеси GeO_2 и SiO_2 в расплаве хлоридов. За счет более низкого напряжения разложения GeO_2 при таком электролизе вначале образуются нанонити германия, а затем на их поверхности нарастает слой кремния. При выдержке таких структур “ядро–оболочка” при высокой температуре расплавленных хлоридов происходит диффузионное образование сплавов, а сами катодные осадки приобретают форму нанотрубок или полых наночастиц за счет уже упоминавшегося эффекта Киркендалла (как в [95]). Электроды с такими сплавными нанотрубками имели начальную емкость около 1500 мА ч/г при токе 200 мА/г, но характеризовались большой деградацией при циклировании. Их емкость за 100 циклов снизилась до 550 мА ч/г.

В [152] сплавы $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ получали шаровым помоллом, но в отличие от [154] сплавы, приготовленные в этой работе, имели обычную емкость по внедрению лития: в гальваностатических условиях при токе С/14 емкость составила 2026 мА ч/г. Было показано, что уже в начале литирования сплава $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ происходит его аморфизация, но к концу литирования, при образовании $\text{Li}_{15}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$ и особенно при сверхлитировании (образовании $\text{Li}_{15+\delta}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$) происходит кристаллизация. При обратном процессе делитирования вновь образуется аморфная фаза $\alpha\text{-Li}_x(\text{Si/Ge})$. Гальваностатические кривые (и их производные) на сплаве $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ не складываются аддитивно из характеристик, полученных на индивидуальных кремнии и германии.

Пористые наностержни из эквиатомного сплава Si-Ge описаны в [162]. Такой материал имел довольно скромные характеристики – емкость около 1000 мА ч/г при токе 1 А/г и около 300 мА ч/г при токе 16 А/г.

В публикациях ирландских исследователей [157, 163–165] описаны свойства нановолокон из разных вариантов системы Ge-Si .

В [157] массивы нанонитей из сплавов с составами $\text{Si}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$, $\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.67}$, $\text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ и $\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}$ выращивали методом SLS (solution–liquid–solid) на пластинке из нержавеющей стали с затравками из олова. В качестве источников кремния и германия использовали фенилсилан и трифенилгерман. В этой работе наглядно прослеживается влияние состава сплава на его электрохимические характеристики. В частности, были качественно подтверждены выводы [155]: начальная емкость была тем больше, чем больше содержание кремния в сплаве, но и темп деградации тоже оказался тем больше, чем больше кремния в сплаве. Кроме

того, было установлено, что повышение доли германия способствует повышению мощностных характеристик. Так, для сплавов $\text{Si}_{0.67}\text{Ge}_{0.33}$ и $\text{Si}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$ емкость в режиме С/10 составила 1700 и 1250 мА ч/г, а в режиме 10 С, соответственно, 300 и 550 мА ч/г.

В работе [163] тем же методом наносили массивы гетерогенных нанонитей. При синтезе вначале использовали только фенилсилан, а после осаждения половины нанонити заменяли его на трифенилгерман и дорасщивали вторую половину нанонити. При исследованиях электродов с такими композитными нанонитями был получен тот же эффект, что и в работах [75, 89, 90]: по мере циклирования (внедрения и экстракции лития) происходило разбухание нанонитей, размывание гетерогенной структуры и образование, в конце концов, сплошного пористого слоя однородного состава. Электроды с таким материалом показали емкость 1670 и 600 мА ч/г в режимах С/10 и 10 С. В [165] исследованы аналогичные нанонити, но со структурой “ядро–оболочка”: ядром служил осевой наностержень из германия, а оболочка была изготовлена из кремния. В общем, характеристики таких электродов мало отличались от характеристик электродов, описанных в предыдущей работе. Структуры “ядро–оболочка”, где ядром служил стержень из кремния, а оболочкой – тонкое покрытие из германия, описаны в [166–168]. В работе [169] экспериментально, а также на основании теоретического анализа показано, что из-за различия в коэффициентах диффузии лития в германии и кремнии, а также из-за различия в начальных потенциалах внедрения лития в эти элементы, структуры с ядром из кремния и оболочкой из германия имеют заметные преимущества как по обратимой емкости, так и по способности выдерживать высокие токи циклирования (rate capability). Аналог таких структур – двуслойные нанотрубки, где внутренняя трубка изготовлена из кремния, а наружная из германия, описан в более ранней работе [170].

Массивы наностержней кремния, на поверхности которых нанесены наноструктуры германия, предложены в [171] и [172]. В последней работе достигнута наработка 1000 циклов при токе 0.5 А/г.

Качественно такие же выводы о влиянии состава системы Ge-Si на емкость по внедрению лития при малых и больших токах, как были получены в [157] и [163], были доложены в работе [159] для нанокомпозитов, синтезированных восстановлением GeO_2 избытком кремния в расплавленном хлориде цинка.

При восстановлении высокодисперсных композитов $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ магнием в работе [158] были получены наночастицы сплава Ge-Si с очень развита́й поверхностью за счет наноглублений

(canyon-like nanoparticles). По электрохимическим характеристикам такие сплавы с содержанием 18 ат. % германия были близки к материалам, изученным в работах [157] и [163].

3D-композит из взаимопроникающих наночастиц германия и кремния был синтезирован в [173] реакцией между MgSi_2 и GeO_2 . Электроды из такого композита имели начальную емкость более 2400 и 660 мА ч/г при токах 0.5 и 20 А/г, соответственно. При длительных испытаниях с током 5 А/г их емкость за 500 циклов снизилась с 2000 до 1300 мА ч/г.

Интересную группу наноструктур системы Ge–Si представляют многослойные тонкопленочные структуры [174–176]. Еще в 2006 г. покрытия общей толщиной до 5 мкм, состоящие из перемежающихся тонких слоев германия и кремния, были получены магнетронным напылением [174]. На таком электроде, содержащем по 120 нанослоев каждого элемента с общей толщиной 3 мкм, была зарегистрирована начальная емкость 2250 мА ч/г при C/3.5, которая к сотому циклу снизилась до 1500 мА ч/г. В более поздней работе [175] подобные системы исследованы подробнее. Здесь наносили многослойные покрытия с разным количеством слоев (90, 120 и 150) разной толщины, причем при постоянной толщине слоев кремния толщина слоев германия варьировалась. Кроме того, в этой работе проведено сравнение с гомогенными покрытиями, нанесенными в тех же условиях и содержащими от 11 до 42 ат. % германия. Установлено, что во всех случаях как для многослойных, так и для гомогенных покрытий сохраняется общая указанная выше закономерность: с ростом содержания германия снижается начальная емкость и снижается темп деградации при циклировании. В [176] описаны двуслойные покрытия – внутренний слой кремний, наружный слой германий – нанесенные на многостенные углеродные нанотрубки, а в [177] наночастицы германия и кремния были нанесены на одностенные углеродные нанотрубки. На всех таких электродах удавалось устойчиво получить разрядную емкость более 1200 мА ч/г.

Из других работ, посвященных исследованиям систем Ge–Si–C следует упомянуть [178–180]. В первом случае на поверхность гетерочастиц, состоящих из кремниевого ядра и углеродной оболочки, наносили наночастицы германия. Электроды с таким материалом выдержали 150 циклов при токе 500 мА/г, емкость при этом снизилась от 2100 до 1800 мА ч/г. Во втором случае смесь порошков Mg_2Si и Mg_2Ge отжигали на воздухе, обрабатывали соляной кислотой для удаления MgO , и наносили углеродное покрытие за счет карбонизации ацетилена. Такие электроды выдержали 400 циклов при токе 800 мА/г, при этом емкость

снизилась с 800 до 600 мА ч/г. Сходные результаты получены и в работе [180].

В [181] тонкие пленки сплава $\text{Si}_{60}\text{Ge}_{40}$ наносили магнетронным напылением на внутреннюю поверхность пор в медной подложке с регулярной пористостью. Таким образом получались пористые 3D-структуры. Электроды с такими структурами демонстрировали разрядную емкость около 1400 мА ч/г при токе 4 А/г и около 200 мА ч/г при токе 128 А/г. Другой вариант 3D-структур на основе тех же компонентов описан в [182], где на массив медных нановолокон наносили двуслойное покрытие – внутренний слой из кремния, наружный из германия.

Нанопористые коралло-подобные 3D-структуры из сплавов $\text{Si}_{60}\text{Ge}_{40}$ получали в работе [183] выщелачиванием сплавов Al–Si–Ge соляной кислотой, т.е. получали скелетные металлы (подобно [123, 124]). Площадь удельной поверхности таких сплавов превышала 100 м²/г. При малой нагрузке (100 мА/г) емкость таких структур снижалась за 80 циклов с 2000 до 1300 мА ч/г.

Сходство германия и кремния выражается также в том, что гальваностатические кривые на электродах из обоих индивидуальных элементов, так же как и из их сплавов, качественно не различаются. Здесь за конечный потенциал извлечения лития и натрия также выбирается значение 1 В.

Резюмируя все, что изложено в настоящем разделе, можно утверждать, что в отличие от сплавов германия с оловом, в системе германий–кремний можно получить материалы, обладающие лучшими электродными характеристиками, чем индивидуальные компоненты. Прежде всего, это относится к стабильности циклирования электродов на основе сплавов германия с кремнием, а также к возможности повышения удельной мощности электродов из таких сплавов. Кроме того, в некоторых работах получены очень высокие значения удельной емкости – более 2000 мА ч/г.

5. СИСТЕМА ГЕРМАНИЙ–УГЛЕРОД

Система германий–углерод представляет собой наиболее популярную двухкомпонентную систему германия. Электроды из композитов Ge–C – это, по меньшей мере, двухфазные системы, структуры которых отличаются большим разнообразием. В подавляющем большинстве случаев эти системы состоят из наноразмерных компонентов, причем углеродная составляющая представлена почти всеми вариантами (3D-пористый углерод, углеродные нановолокна, нанотрубки, графен и т.д.). В других вариантах используют углеродное покрытие на наночастицах германия и вообще структуры “ядро–оболочка”. Углерод в таких бинарных системах обеспечивает

определенное демпфирование, сглаживающее объемные изменения при обратимом внедрении лития и натрия в германий. Кроме того, многие исследователи отмечают роль углеродных компонентов как электропроводных добавок (несмотря на существенную электронную проводимость собственно германия).

Первое упоминание о применении системы Ge–C к литий-ионным аккумуляторам относится к 2007 г. В уже упоминавшейся статье [132] описаны электроды из наночастиц германия, заключенных в матрицу из аморфного углерода. Такой материал получали термообработкой наночастиц германия с бутильным покрытием [48], когда углеродная матрица образовывалась за счет карбонизации этого покрытия. На таких электродах была реализована начальная емкость 1067 мА ч/г при токе C/5. Сходный прием был использован в работе [184], где наночастицы германия, внедренные в углеродную матрицу, получали пиролизом комплекса германия с таким популярным хелатирующим агентом, как бензфлуоренон (benzfluorenone). Полученный материал демонстрировал емкость 1250 мА ч/г при токе C/5 и около 400 мА ч/г при токе 40 С. В работе [185] композиты из наночастиц германия с углеродом получали пиролизом политетрааллилгермана. Характеристики такого композита уступали характеристикам материалов, описанных в [132] и [184]. Оригинальные кубические наночастицы германия с углеродным покрытием получены в [186] пиролизом композита $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$ с резорцинолформальдегидом. Электроды с таким материалом имели обратимую емкость по внедрению лития более 1300 мА ч/г при токе 200 мА/г и 825 мА ч/г при токе 4 А/г. Такие же электроды при внедрении натрия показывали емкость 346 мА ч/г после 500 циклов при токе 100 мА/г.

Материал, описанный в упомянутой ранее работе [51], был получен из нанопорошка GeO_2 . Термообработкой такого порошка в атмосфере ацетилена были получены наночастицы GeO_2 с углеродным покрытием, которые затем восстанавливали водородом с получением наночастиц металлического германия с углеродным покрытием толщиной от 5 до 10 нм. Гроздь (clusters) из таких наночастиц образовывали сплошной материал, способный циклироваться в режиме 40 С с емкостью до 450 мА ч/г. Аналогичный материал, полученный ацетиленовой обработкой полых эллипсоидных наночастиц GeO_2 , описан в [187]. Полые германиевые наносферы с углеродным покрытием, полученным пиролизом ацетилена, описаны в [188], а полые сферы из углерода диаметром около 300 нм, содержащие внутри по несколько наночастиц германия с характерным размером в десятки нанометров, описаны в [189]. Мезопористые углеродные сферы диаметром

около 500 нм, содержащие в порах наночастицы германия с размером порядка 8 нм, описаны в работе [190]. Для их синтеза комплекс GeO_2 с пирокатехином (catechol) использовали в качестве наполнителя резорцинол-формальдегидной смолы, и полученный продукт подвергали карбонизации. На электродах из такого материала были получены емкости по внедрению лития около 1400 мА ч/г в режиме C/10 и около 700 мА ч/г в режиме 10 С. Наночастицы германия с пористым углеродным покрытием описаны в [191]. Вообще, структуры “ядро–оболочка” на основе наночастиц германия с углеродным покрытием рассматриваются в работах [192–197].

Композиты из нановолокон германия, выращенных в пористом углероде (Vulcan XC 72), описаны в [198]. Этот материал показал характеристики, далекие от рекордных (около 800 мА ч/г при токе C/10).

Авторы [199] проводили электрофоретическое осаждение композита Ge/C из суспензии сажи в растворе GeCl_4 в этиленгликоле на медные подложки. Полученные осадки толщиной 3.2 мкм с общим содержанием углерода 7.4% весили всего 1 мг/см², что свидетельствовало об их высокой пористости. На этих электродах была достигнута емкость около 1200 мА ч/г в режиме C/10 и 850 мА ч/г в режиме 2 С.

В работе [200] композиты Ge/C в виде нановолокон германия с углеродным покрытием получали электроспиннингом из раствора GeCl_4 и полиакрилонитрила в диметилформамиде с последующей термообработкой вначале на воздухе, а затем в азотно-водородной смеси. Характеристики таких композитов оказались довольно скромными: емкость около 500 мА ч/г после 100 циклов при токе 200 мА/г. В [201] электроспиннингу подвергали смесь полиакрилонитрила, ацетата никеля и тетраметоксигермана. Полученные волокна карбонизовали в аргоно-водородной смеси. Сходные 1D-структуры были получены в работе [202] при нанесении углеродного покрытия на нановолокна германия в атмосфере ацетилена.

Весьма обнадеживающие результаты были получены с 3D-пористыми Ge/C-структурами. Так, в [203] подобную структуру синтезировали, исходя из суспензии коллоидных частиц GeO_2 в спиртовом растворе поливинилпирролидона. После сушки этой суспензии композит GeO_2 с поливинилпирролидоном подвергали карбонизации, при этом GeO_2 восстанавливался до металлического германия. Такой материал обладал уникальными мощностными характеристиками: его емкость по внедрению лития составляла 1500 мА ч/г в режиме C/10, 950 мА ч/г в режиме 150 С и 200 мА ч/г в режиме 500 С (!). При циклировании в режиме 2 С емкость электродов после 1000 циклов превысила 1200 мА ч/г.

3D-пористая структура, в которой наночастицы германия размером 10–20 нм находятся в порах углеродной матрицы, описана в [204]. Для ее синтеза раствор GeO_2 в смеси воды с этилендиаминном с добавлением поверхностно-активного вещества Pluronic F127 (сополимер полипропиленгликоля и полиэтиленгликоля) подвергали криогенной сушке, а затем восстановительному отжигу в аргонно-водородной атмосфере при температуре 600°C. Характеристики таких структур уступали характеристиками материала, представленного в [203], но все-таки были вполне привлекательными: емкость около 1500 мА ч/г при токе 0.1 А/г и около 500 мА ч/г при токе 4 А/г.

В работе [205] пористая 3D-структура Ge/C была получена термообработкой тетрафенилгермания в вакууме. Отмечается, что именно обработка в вакууме является ключевым моментом в данном синтезе, причем характеристики получаемого продукта сильно зависят от температуры термообработки. Оптимальной была признана температура 500°C. Предполагается, что в начале термообработки (при температурах ниже 450°C) происходит сублимация тетрафенилгермания и его разложение с образованием аморфного углерода и наночастиц металлического германия. Когда температура достигает 500°C, происходит образование наночастиц размером около 45 нм со структурой “ядро (германий)—оболочка (аморфный углерод)”, которые агрегируются в более крупные вторичные сферические частицы с диаметром 2–3 мкм. Эти вторичные частицы и образуют плотную (с плотностью 0.97 г/см³) 3D-структуру. Электроды с таким материалом выдержали 3000 циклов при токе 1 А/г с емкостью около 750 мА ч/г (1770 мА ч/г в расчете на германий) и ничтожной деградацией. Сходные 3D-структуры Ge/C описаны также в [191, 197, 206, 207].

Особое внимание в последнее время привлекает углерод, допированный азотом. Предполагается, что такое допирование приводит к росту дефектности кристаллической решетки углерода и к определенному увеличению электронной проводимости [208, 209]. В [208] композит германия с допированным углеродом получали сольво-термическим синтезом из спиртового раствора GeCl_4 и аскорбиновой кислоты с добавками гидразина, с последующей термообработкой в аргонно-водородной смеси. Степень допирования углерода азотом зависела от температуры термообработки. При температуре 700°C получался гибридный материал $\text{Ge}@C-N$ с содержанием 34.85% углерода и 5.29% азота (именно этот материал оказался лучшим). Характеристики электродов из такого материала превосходили характеристики чисто германиевого электрода по стабильности циклирования. Так, при циклировании с током 500 мА/г емкость чисто германиевого элек-

трода упала до 250 мА ч/г, тогда как емкость электрода из гибридного материала $\text{Ge}@C-N$ снизилась только до 750 мА ч/г. При токе 3 А/г такой гибридный материал показывал емкость около 600 мА ч/г, а электрод из германия — меньше 100 мА ч/г.

В работе [210] проводили количественное сравнение гибридных Ge/C-материалов с разной степенью допирования углерода азотом. В этой работе углеродные матрицы в виде мезопористых сфер получали гидротермической поликонденсацией резорцинола с формальдегидом (для синтеза недопированного углерода), поликонденсацией резорцинола и *m*-фенилендиамина с формальдегидом (для синтеза слабодопированного углерода) и поликонденсацией *m*-фенилендиамина с формальдегидом (для синтеза допированного углерода). Полученные углеродные матрицы пропитывали спиртовым раствором GeCl_4 с образованием композитов GeO_2-C , которые затем восстанавливали в аргонно-водородной смеси при температуре 750°C. Композиты со слабодопированным углеродом содержали 3.9 ат. % азота, а композиты с допированным углеродом — 7.5 ат. % азота. После 200 циклов в режиме C/5 емкость композитов с недопированным, слабодопированным и допированным углеродом составила, соответственно, 280, 340 и 685 мА ч/г. При циклировании в режиме 5 C емкость этих электродов составила 80, 190 и 400 мА ч/г. Улучшение характеристик материала при допировании углерода азотом авторы связывают именно с увеличением электронной проводимости и повышением дефектности.

Композиционный материал, состоящий из покрытых допированным углеродом гранул, содержащих внутри наночастицы германия, был синтезирован в [211], исходя из GeO_2 , сополимера меламина с формальдегидом и агарозы, как основного источника углерода. В зависимости от содержания меламина-формальдегидного сополимера степень допирования азотом изменялась от 1 до 10%. Электроды с максимально допированным углеродом выдержали 500 циклов в режиме 1 C с емкостью около 550 мА ч/г. В [212] приводятся данные об аналогичных композитах, синтезированных исходя из GeO_2 и допамина. На таком материале при циклировании в режиме C/2 получено 2000 циклов при емкости около 1000 мА ч/г. Композиты из наночастиц германия, размещенных в матрицах из допированного углерода с регулярной пористостью (3D Ordered Porous Carbon Framework) описаны в [58], а в [213] — композиты из единичных сферических частиц, ядром которых служил германий, а оболочкой углерод, допированный азотом.

В [214] описаны композиты германия с углеродом, допированным одновременно азотом и серой. В этом случае углеродная матрица также

имела регулярную структуру и была получена темплатным синтезом из сахарозы и *L*-цистеина (как источника серы и азота). В качестве темплата использовали SBA-15 (высокоупорядоченный мезопористый SiO_2 с гексагональной двухмерной структурой пор). Содопирование двумя гетероатомами в сочетании с удачной пористой структурой позволило получить заманчивые результаты. При циклировании с током 0.1 А/г электроды с предложенным материалом выдержали 200 циклов с емкостью около 1200 мА ч/г. При длительном циклировании с током 2 А/г емкость после 1000-го цикла составляла около 640 мА ч/г.

В работе [215] матрицей для наночастиц германия был пористый углерод, полученный карбонизацией меламина. Полученный материал также имел преимущества перед аналогичным материалом, не допированным азотом. Электроды с композитом наночастиц германия с углеродной “пенной” показали емкость 1100 мА ч/г при циклировании с током 0.2 А/г и около 700 мА ч/г при циклировании с током 6.4 А/г. Сходный материал, полученный исходя из пористого GeO_2 и допamina, описан в [216].

Оригинальный метод синтеза композита германия с углеродом, допированным азотом, описан также в [217]. В некоторых случаях допированный азотом углерод использовали в виде различных наночастиц — нановолокон [218], нанотрубок [219, 220], графена [221, 222]. Вообще наночастицы углерода представляют собой широко распространенную основу бинарных композитов Ge—C. Здесь можно упомянуть системы с нановолокнами углерода [223–229] и углеродными одностенными и многостенными нанотрубками [194, 230–241], а количество работ, посвященных композитам германия с графеном (и восстановленным оксидом графита) столь велико, что могло бы составить предмет отдельного обзора [242–265].

Так, в работе [226] на массив коммерческих углеродных нановолокон наносили затравки золота из спиртового раствора HAuCl_4 , а затем выращивали нановолокна германия методом CVD из GeH_4 . При этом получались структуры с многократно пересекающимися нановолокнами германия и углерода, причем относительное количество нановолокон германия зависело от времени CVD и при длительности нанесения 30 и 120 мин составляло 40 и 80%. Электроды с содержанием германия 80% при циклировании в режиме C/10 в течение 30 циклов показывали емкость около 1200 мА ч/г без заметной деградации. В [223, 224] углеродные нановолокна получили электроспиннингом раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде. Сравнивали разные варианты композитов Ge—C. Для получения Ge@CNF (CNF — углеродное нановолокно) коммерческие наноча-

стицы германия диспергировали в исходном растворе для электроспиннинга и в результате получали нановолокна, в объеме которых были распределены наночастицы германия, и эти нановолокна подвергали карбонизации. Для получения композита Ge@C@CNF на наночастицы германия предварительно наносили покрытие из аморфного углерода методом CVD с использованием ацетилена. Для получения композита Ge@CNF@C такое же покрытие из аморфного углерода наносили на композит Ge@CNF. Лучшими оказались варианты Ge@CNF и Ge@CNF@C: при циклировании с током 50 мА/г (около C/32) их емкость после 50-го цикла составила 553 мА ч/г (что уступает многим другим композитам Ge/C).

В работе [225] также изучали нановолокна, полученные электроспиннингом, в объеме которых были распределены наночастицы германия. Но в этом случае характеристики материала были заметно лучше, чем в работах [223, 224]: после 50 циклов емкость составила 1250 мА ч/г при токе 100 мА/г и около 900 мА ч/г при токе 1.5 А/г. Правда, в этом случае углерод был допирован азотом, поскольку электроспиннингу подвергали раствор на основе поливинилпирролидона. Углеродные нановолокна, содержащие наночастицы германия, также полученные электроспиннингом, описаны в [262].

В большинстве композитов германия с углеродными нанотрубками наночастицы германия осаждали на внешнюю поверхность нанотрубок, в иных случаях германий заполнял внутренний объем нанотрубок [220, 230, 237, 239]. В [234] на медный токоотвод электрофоретически осаждали слой углеродных нанотрубок из суспензии в изопропиловом спирте. Затем на эту подложку катодно осаждали наночастицы германия из раствора GeCl_4 в ионной жидкости (подобно [89, 90, 112]), причем осадок содержал как индивидуальные частицы размером 20–50 нм, так и более крупные кластеры. На таких электродах были зафиксированы емкости около 1100 мА ч/г в режиме C/10 и около 400 мА ч/г в режиме 5 C. В [235] многостенные углеродные нанотрубки электрофоретически осаждали на подложки из нержавеющей стали, а наночастицы германия наносили из паровой фазы. Характеристики этих образцов были примерно такими же, как и в работе [234].

В работе [233] наночастицы германия наносили на многостенные углеродные нанотрубки в процессе сольвотермического синтеза из раствора GeI_2 в олеиламине с последующей термообработкой в аргонно-водородной смеси. На электродах с таким материалом была получена емкость 1160 мА ч/г после 60 циклов в режиме C/10.

В работах [231, 232] из одностенных углеродных нанотрубок была изготовлена бумага, служащая конструктивной основой и токоотводом для

электродов. На эту бумагу наносили частицы германия электронно-лучевым осаждением [231] или CVD-методом [232]. В обеих работах были получены емкости около 800 мА ч/г при токе 0.1 А/г. Подобные композиты Ge—C описаны также в [240].

В работах [238, 241] композиты Ge—C синтезировались на основе массивов параллельных многостенных углеродных нанотрубок, выращенных нормально к поверхности дисков из нержавеющей стали. На боковую поверхность нанотрубок наносили наночастицы поликристаллического германия методом CVD из смеси GeH_4 и водорода, или аморфный германий методом радиочастотного магнетронного напыления. Образцы с оболочками из аморфного германия показали лучшие характеристики, чем образцы с наночастицами кристаллического германия. В первом случае при циклировании в режиме C/10 емкость после 100 циклов была около 1100 мА ч/г, во втором случае — около 730 мА ч/г. В режиме 4 C емкость образцов с аморфным германием составляла 906 мА ч/г.

В работе [237] исследовали характеристики Ge—C композита, названного “нановолокна германия в графитовых трубках” (GNIGTs, Ge nanowires in graphite tubes). Такие композиты получали методом CVD, нагревая GeO_2 в токе смеси метана с водородом. Получающиеся волокна диаметром 300–400 нм имели графитовую оболочку толщиной порядка 20 нм, причем толщина графитовой оболочки зависела от количественного состава метано-водородной смеси — увеличение содержания метана приводило к утолщению графитовой оболочки. Полученный материал демонстрировал удельную емкость по внедрению лития около 1300 мА ч/г при токе 250 мА/г и около 250 мА ч/г при токе 10 А/г, что можно считать очень хорошими показателями. Структуры “германиевое ядро—углеродная нанотрубка как оболочка” описаны также в [239]. Работа [220] описывает стручкообразный композит Ge—C, в котором сферические частицы германия заполняют внутреннее пространство нанотрубки из углерода, допированного азотом. На таком материале реализована емкость 900 мА ч/г в режиме 8 C.

Первые сообщения о композитах германия с графеном относятся к 2012 г. [243, 244, 257]. Результаты этих работ не подтвердили ожиданий заметного прогресса от использования графена. Известно, что графен отличается повышенной электронной проводимостью, поэтому можно было ожидать его положительного влияния при повышенных токах циклирования. В работах [243, 244] исследования проводили только при малых токах (200 мА/г в [243] и C/10 в [244]), и в обоих случаях удельная емкость не превысила 700 мА ч/г. В работе [257] наночастицы германия

с тонким углеродным покрытием были нанесены на листы восстановленного оксида графена. В этом случае были зарегистрированы емкости 1100 мА ч/г при токе 100 мА/г и около 400 мА ч/г при токе 3600 мА/г, что соответствует обычному уровню композитов Ge—C. В более поздней работе [242] для композита из наночастиц германия, нанесенных на восстановленный оксид графена, были получены более высокие характеристики — емкость 1250 мА ч/г при токе 0.1 А/г, 900 мА ч/г при токе 2 А/г и около 600 мА ч/г при токе 5 А/г. При непрерывном циклировании током 1 А/г падение емкости за 350 циклов не превысило 15%. Образцы в этой работе были синтезированы из суспензии оксида графена и раствора Na_2GeO_3 с использованием NaBH_4 в качестве восстановителя с последующим отжигом в аргонно-водородной атмосфере.

Впечатляющие результаты по синтезу композитов германия с графеном доложены в недавней работе [251]. Здесь полые наночастицы германия наносили на листы восстановленного графена. Для этого гидротермальным синтезом готовили отдельные частицы со структурой “ядро (SiO_2)—оболочка (GeO_2)”, исходя из нанопорошка SiO_2 и GeCl_4 . Эти частицы фиксировали на чешуйках восстановленного оксида графена, затем проводили восстановление в аргонно-водородной смеси при температуре 650°C (с переходом GeO_2 в Ge), и на последней стадии выщелачивали SiO_2 с помощью 1 М плавиковой кислоты. Электроды с таким материалом выдержали 500 циклов при токе 0.8 А/г при практически неизменной емкости 1180 мА ч/г. При кратковременном циклировании с токами 8, 32 и 48 А/г электроды демонстрировали емкость 1081, 778 и 624 мА ч/г.

Высокие характеристики электродов на основе композитов германия с графеном приводятся также в работах [246, 248, 250, 254–256, 261, 262, 265]. В работе [254] композит представлял собой углеродные нанотрубки, на поверхность которых нанесены наночастицы германия, размещенные между слоями восстановленного оксида графена. В работе [250] единичные или малослойные чешуйки графена были выращены на боковой поверхности германиевых волокон. Аналогичный материал описан в [253].

Несколько удивительно, но композиты малослойного метил-замещенного германена (аналога графена и силицена) с восстановленным оксидом графена проявили себя весьма скромно в качестве электродов литий-ионного аккумулятора [259].

Расчетами из первых принципов на основе теории функционала плотности (DFT) в работе [247] показана перспективность использования гермаграфена в качестве активного материала отрицательного электрода литий-ионных аккумуля-

ляторов. Гермаграфен — это продукт внедрения атомов германия в графен, который может быть синтезирован, в частности, ионной имплантацией [266]. Показано, что способность гермаграфена к обратимому внедрению лития зависит от степени имплантации графена германием и максимальна при составе гермаграфена $C_{17}Ge$. В такой материал может внедряться до 18 атомов лития на формульную единицу, что соответствует обратной емкости 1734 мА ч/г.

Анодное извлечение лития и натрия из бинарных систем германия с углеродом происходит в более широком диапазоне потенциалов, чем из чистого германия, и в этом случае разрядную емкость обычно регистрируют при потенциале 1.5 В.

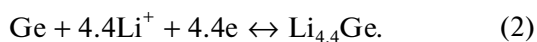
Работ, посвященных внедрению лития и натрия в электроды на основе системы “германий—углерод”, необычайно много. Вероятно, только этим можно объяснить тот факт, что именно в таких системах были зафиксированы рекордные показатели — возможность разряда при токах до 100 С, устойчивое циклирование в течение 3000 циклов. К сожалению, такие показатели не были подтверждены в работах других исследователей, что несколько снижает их достоверность. Но, даже если отвлечься от рекордов, результаты, полученные в других работах, позволяют рассматривать систему “германий—углерод” как довольно перспективную. Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что хотя в таких системах очень широко используют такие углеродные наноматериалы, как нанотрубки и графен (при этом почему-то совершенно не упоминаются фуллерены), большое преимущество композитов германия с такими наноматериалами не выявляется. Так же не ясны преимущества композитов германия с углеродом, допированным азотом.

6. ОКСИДЫ ГЕРМАНИЯ

Электроды на основе оксидов германия, и в первую очередь, на основе GeO_2 , приобрели большую популярность в последние годы. Общеизвестно, что на таких электродах при первой катодной поляризации происходит восстановление оксида германия с образованием металлического германия:



Затем происходит обратимое внедрение лития в металлический германий, в пределе, по уравнению:



Если бы реакция (1) была обратима, можно было бы ожидать теоретической удельной емкости GeO_2 2110 мА ч/г. Необратимость реакции (1) снижает этот показатель до 1127 мА ч/г в соответ-

ствии с реакцией (2). Образование матрицы оксида лития по реакции (1) способствует буферированию объемных изменений [7] при протекании обратимой реакции (2), т.е. способствует снижению деградации при циклировании электрода. Важно также, что GeO_2 намного дешевле и доступнее, чем металлический германий.

Описанный выше механизм функционирования электродов на основе оксидов германия был экспериментально обоснован в 2004 г. [267] и позже подтвержден в работах [268–272].

Как правило, оксиды германия используют в виде композитов с различными углеродными материалами. Редким исключением можно считать работы [267] и [273], в которых активным материалом был аморфный GeO_2 , полученный гидротермальным синтезом. Характеристики этого материала были не слишком оптимистичными. В [273] при циклировании в режиме С/5 электрод с таким материалом показал емкость около 600 мА ч/г, причем, когда в электролит был добавлен фторэтиленкарбонат, емкость была стабильна на протяжении 500 циклов. В ранней работе [267] была отмечена очень быстрая деградация при циклировании: разрядная емкость на втором и десятом циклах составила 640 и 180 мА ч/г.

Работа [271] описывает простой золь—гель-метод синтеза композита из нанокристаллов GeO_2 с оболочкой из аморфного углерода. При циклировании с током 110 мА/г (около С/10) электроды демонстрировали емкость более 700 мА ч/г в расчете на массу всего композита, содержащего более 40 вес. % углерода. При циклировании в режиме 1 С была зафиксирована емкость 530 мА ч/г.

В [274] описан композит, полученный пропиткой микро-мезопористого углерода спиртовым раствором этоксида германия $Ge(OC_2H_5)_4$ с последующей термообработкой в атмосфере аргона для разложения $Ge(OC_2H_5)_4$. Содержание GeO_2 в композите не превышало 40%. Композит показал способность к устойчивому циклированию: при токе 1500 мА/г (1 С) его емкость составила 490 мА ч/г в течение 380 циклов.

Другой композит GeO_2 с мезопористым углеродом описан в [272]. Содержание углерода в этом композите было таким же, как и в [274], и его характеристики оказались примерно такими же. При циклировании с токами 100 и 2000 мА/г емкость за 100 циклов составляла около 1050 и 450 мА ч/г.

Во многих случаях в композитах GeO_2 с углеродом используют наночастицы углерода, в частности графен (или восстановленный оксид графена) [269, 275–280]. Использование графена обеспечивает повышение мощностных характеристик электродов. Так, в работе [275] на композитах GeO_2 с восстановленным оксидом графена

получены значения емкости по внедрению лития более 1000 мА ч/г при токе 200 мА/г и 540 мА ч/г при токе 3000 мА/г. В работе [276] на мультислойных нанотрубках, образованных слоями графена и GeO_2 , получены емкости 500 мА ч/г в режиме 5 С. В [277] композит GeO_2 с восстановленным оксидом графена наносился на основы из пено никеля последовательным осаждением GeCl_4 с последующим гидролизом и восстановленного оксида графена. Общее содержание GeO_2 в композите составляло 52%. На электродах с таким композитом были достигнуты емкости 1360 и 845 мА ч/г (в расчете на массу композита) при токовых нагрузках 1 и 16 А/г.

Оригинальный композит a-C@GNs@Ge@GeO_2 (GNs — наночешуйки графена) описан в работе [279]. Здесь вначале синтезировали пористые частицы германия восстановлением GeO_2 металлическим магнием. Затем на эти частицы наносили покрытие из аморфного углерода, используя глюкозу. Из суспензии таких частиц и оксида графена готовили прекурсор — a-C@GO@Ge (GO — оксид графена), который после восстановления оксида графена и частичного окисления германия получали конечный композит. Несмотря на сложность структуры этого композита и сложность его синтеза, характеристики электродов из такого композита нельзя назвать потрясающими. При циклировании током 1600 мА/г их емкость составляла около 500 мА ч/г (ср. с результатами [277]).

В работах [269, 278, 280] описываются композиты графена с не полностью окисленным германием (GeO_x). Индекс “x” составлял около 1 в [278], 1,48 в [269] и 1,7 в [280]. Эти композиты вполне оправдали использование графена для обеспечения работы на повышенных токах разряда. В работе [280] при разряде в режиме 9 С получена емкость около 500 мА ч/г, в работе [269] при 15 С получено около 600 мА ч/г, а в работе [278] при 20 С достигнуто 400 мА ч/г. В работах, где использованы оксиды GeO_x ($x < 1$) без графена [281, 282] получены намного более скромные результаты.

Использование оксидов германия для обратимого внедрения лития упоминается также в [276, 283–285].

Поскольку механизм функционирования электродов на основе оксидов германия предусматривает первичное восстановление оксида до металлического германия и такие материалы используются в основном в виде композитов с углеродом, то и разрядная емкость таких материалов регистрируется примерно в тех же диапазонах потенциалов, что и для систем германия с углеродом.

Возможно, что оксиды германия, как исходный материал для изготовления отрицательных

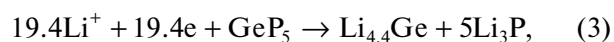
электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, займут лидирующие позиции, поскольку этим существенно упрощается (и удешевляется) технология изготовления электродов. Поскольку механизм функционирования электродов на основе оксидов германия предусматривает предварительное восстановление оксида с образованием наногермания и матрицы из оксида щелочного металла, привлекательность таких электродов возрастает еще больше, ибо такая матрица должна обеспечить длительное циклирование электродов без разрушения. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по устойчивому длительному циклированию таких электродов.

7. РАЗНООБРАЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И КОМПОЗИТЫ ГЕРМАНИЯ

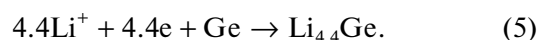
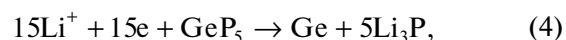
В настоящее время в качестве активного материала отрицательных электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов исследуются различные соединения германия помимо его оксидов, а также различные композиты более или менее сложного состава. Из простых соединений наиболее популярны фосфиды германия разной стехиометрии, включая GeP [286–290], GeP_3 [291–294] и GeP_5 [295–300]. Именно GeP_5 был первым фосфидом германия, предложенным в качестве активного материала в литий-ионных аккумуляторах [295].

Интерес к фосфидам германия вполне закономерен, поскольку и фосфор, и германий обладают повышенной способностью к обратимому внедрению щелочных металлов. Вполне возможно, что по технологическим соображениям изготовление электродов из фосфидов германия окажется более целесообразным, чем изготовление электродов из индивидуальных компонентов.

GeP_5 может быть синтезирован из элементов высокоэнергетическим шаровым помолотом. Он имеет слоистую структуру, подобную ромбоэдрической структуре черного фосфора, и обладает электронной проводимостью, близкой к проводимости графита. Несмотря на высокую электронную проводимость GeP_5 , часто используют его композиты с наночастицами углерода. Катодный процесс на электроде из GeP_5 при внедрении лития может быть выражен уравнением:



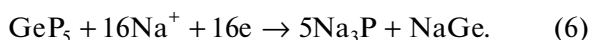
которое можно рассматривать как сумму отдельных процессов литирования фосфора и германия:



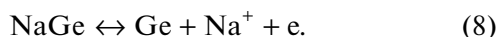
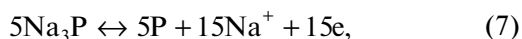
Таким образом, подобно оксидам германия, фосфид германия при первой катодной поляри-

зации распадается на две фазы, которые в дальнейшем функционируют независимо. Теоретическая удельная емкость, соответствующая уравнению (3), составляет 2289 мА ч/г, из которых 1770 мА ч/г обеспечиваются литированием фосфора (уравнение (4)), а 519 мА ч/г — литированием германия (уравнение (5)).

В работе [295] на нанокомпозите GeP_5 с углеродом были получены емкости 2200 мА ч/г при токе 0.2 А/г и 1760 мА ч/г при токе 2.5 А/г. В [296] на таком же материале были получены емкости 1250 мА ч/г при обратимом внедрении натрия, что соответствовало процессу:



Образующиеся при этом первом процессе Na_3P и NaGe в дальнейшем обратимо циклируются по уравнениям:



(Теоретическая емкость, соответствующая уравнению (6), составляет 1885 мА ч/г.)

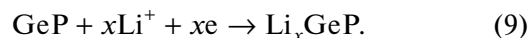
Бликие результаты по внедрению натрия в GeP_5 получены также в работе [297], где отмечена сильная зависимость скорости деградации электрода от тока циклирования. При циклировании током 150 мА/г емкость за первые 30 циклов снизилась с 1200 до 150 мА ч/г. При циклировании с током 1000 мА/г соответствующее изменение емкости составило от 900 до 300 мА ч/г, а при циклировании током 5000 мА/г это изменение составляло от 700 до 420 мА ч/г. В [298] проводилось сравнение композитов хорошо кристаллизованного слоистого GeP_5 с многостенными углеродными нанотрубками и такого же композита аморфизированного GeP_5 и было установлено большое преимущество первого варианта по стойкости к циклированию. При токе 2 А/г на таком композите была зафиксирована емкость 250 мА ч/г после 1000 циклов.

Работы [299, 300] описывают композиты GeP_5 с различными углеродными наноматериалами.

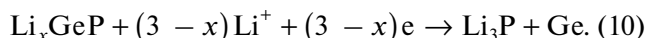
GeP_3 в работе [294] также был изготовлен высокоэнергетическим шаровым помоллом из красного фосфора и порошка германия. Электроды из композита этого материала с сажей при внедрении натрия демонстрировали несколько большую емкость и меньшую скорость деградации, чем аналогичные электроды на основе GeP_5 . В работе [291] GeP_3 синтезировали шаровым помоллом черного фосфора с германием. Здесь также были получены хорошие характеристики при обратимом внедрении как лития, так и натрия. При внедрении натрия были продемонстрированы емкости 800 мА ч/г в режиме С/5 и более 500 мА ч/г в режи-

ме 2 С. При внедрении лития было получено более 1000 мА ч/г в режиме С/5 и более 700 мА ч/г в режиме 3 С. Бликие характеристики при внедрении натрия в GeP_3 доложены в работе [292]. В [293] для синтеза композита GeP_3 с углеродом шаровому помоллу в атмосфере аргона подвергали смесь GeO_2 с красным фосфором; энергии, выделяющейся при помолле, хватало для полного восстановления GeO_2 .

Так же, шаровым помоллом в аргоне смеси германия и аморфного красного фосфора с последующей термообработкой был синтезирован GeP [287]. В составе нанокомпозита с углеродом такой материал показал при обратимом внедрении лития емкость 1700 мА ч/г при токе 0.2 А/г и около 1100 мА ч/г при токе 5 А/г. При токе 0.2 А/г было зафиксировано более 600 циклов с ничтожным спадом емкости. Авторы [287] предполагают, что в данном случае происходили обратимые процессы заряда и разряда, т.е. не происходило необратимого разделения фаз. Считается, что при катодном процессе вначале (при потенциалах положительнее 0.68 В) происходило внедрение лития в GeP :



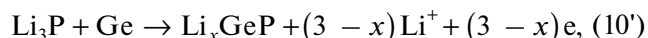
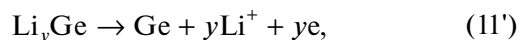
При более отрицательных потенциалах (положительнее 0.4 В) становилась возможной конверсия с образованием фосфида лития и элементарного германия:



Наконец, при более отрицательных потенциалах происходило образование сплавов германия с литием:



При анодном процессе эти же стадии протекают в обратном направлении:



Аналогичный стадийный механизм обратимого внедрения натрия в GeP с промежуточным образованием интрекаляционного соединения Na_xGeP ($0 < x < 1/3$), а затем слоистого NaGe_3P_3 , и наконец, аморфных NaGe и Na_yP ($0 < y < 3$), был обоснован в [289]. GeP в этой работе был синтезирован высокотемпературным спеканием под давлением.

В работе [290] описан композит из восстановленного оксида графена и тонкослойного GeP , имеющего структуру малослойного германена. Электроды из такого материала выдержали 250 циклов внедрения/экстракции натрия при

токе 1 А/г, емкость электродов при этом снизилась с 450 до 250 мА ч/г. Представляет интерес также бинарная композиция GeP с черным фосфором, имеющая брутто-состав Ge_2P_3 , синтезированная шаровым помолом в аргоне [286]. Эта композиция характеризовалась емкостью более 1600 мА ч/г при токе 0.2 А/г и более 800 мА ч/г при токе 5 А/г при обратимом внедрении лития, а также 950 мА ч/г при токе 0.1 А/г и 300 мА ч/г при токе 5 А/г при внедрении натрия.

В работе [301] описан материал, состоящий из наночастиц германия и фосфора, заключенных в пористую углеродную матрицу. Этот материал не имеет особых преимуществ перед фосфидами германия, но показал работоспособность при токе 40 А/г при внедрении лития.

В самое последнее время появились сообщения о применении в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах различных халькогенидов, в том числе сульфидов [302–307], селенидов [306, 309–312] и теллуридов [313, 314]. Из этих работ стоит отметить работу [305], где на наночешуйках GeS_2 толщиной около 1.2 нм получена емкость по внедрению натрия более 515 мА ч/г после 2000 циклов с током 10 А/г, а также работу [308], где на композите GeS_2 с восстановленным оксидом графена для того же процесса получена емкость более 600 мА ч/г при токе нагрузки 5 А/г.

В литературе есть сообщения о попытках использовать сложные оксиды германия (которые можно рассматривать как германаты) в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах – CuGeO_3 [315, 316], Zn_2GeO_4 [317], $\text{CoGeO}_2(\text{OH})_2$ [318], $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ [319], а также композит $\text{GeO}_2\text{--SnCoC}$ [320]. Характеристики всех указанных материалов уступают характеристикам материалов на основе GeO_2 и GeO_x .

Предпринимались также неоднократные попытки создать активные материалы на основе композитов германия с различными, в основном оксидными, носителями. Чаще всего упоминаются оксиды титана (TiO_2 [321–324], Ti_4O_7 [325]). Из упомянутых работ внимания заслуживают [321, 323], в которых были получены если не выдающиеся, то вполне достойные показатели. Из других носителей следует упомянуть MoS_2 [326] и Nb_2O_5 [21]. Своеобразным носителем для наночастиц германия является сплав Cu_3Ge , который может использоваться индивидуально или в сочетании с наночастицами углерода. Таким композитам посвящены работы [327–332]. Предполагалось, что Cu_3Ge , обладающий высокой электронной проводимостью, сможет обеспечить повышенные мощностные характеристики электродов. В некоторых работах эти надежды оправдались, например в [329] на композитах, полученных шаровым помолом тартрата меди и GeO_2 с последующей термобработкой, была получена емкость при внедрении лития около 900 мА ч/г при циклировании в

режиме 60 С. В [28] такая же емкость была получена в режиме 10 С.

Материалы со структурой NASICON обычно используются в качестве твердых электролитов. В работах [333–335], однако, такие материалы были исследованы в составе отрицательных электродов для литий-ионных аккумуляторов. Во всех случаях характеристики таких электродов уступали характеристикам электродов из традиционных материалов.

Из работ, описывающих сложные германий-содержащие сплавы и композиты, можно упомянуть [336–343].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к германию как к потенциальному материалу отрицательных электродов литий-ионных и особенно натрий-ионных аккумуляторов значительно вырос за последнее десятилетие, что подтверждается высокой публикационной активностью в последние годы: ежегодно публикуется по 160–170 статей, связанных с использованием германия и материалов на его основе в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах. По показателю теоретической гравиметрической удельной емкости при внедрении лития и натрия германий уступает кремнию, по показателю волюметрической удельной емкости преимущество кремния довольно скромно. В то же время германий обладает гораздо более высокой электронной проводимостью, чем кремний, что позволяет использовать его при повышенных мощностях. К существенному недостатку германия, как активного материала отрицательных электродов, следует отнести большие изменения удельного объема при внедрении в него лития и натрия. Этот принципиальный недостаток свойственен всем материалам с повышенной емкостью, и он вынуждает использовать германий в виде различных наночастиц или в виде композитов с инородными фазами, демпфирующими изменения объема. Важно, однако, что литирование германия (в отличие от кремния) протекает изотропно, что способствует его большей стабильности при циклировании.

Описаны различные варианты наноматериалов на основе германия: 0D-структуры (наночастицы), 1D-структуры (нановолокна, нанотрубки, нанонити), 2D-структуры (тонкие пленки), 3D-структуры (нанопористые объекты). Большой интерес представляют различные сплавы германия (особо интересны сплавы с кремнием), его оксиды и фосфиды, а также композиты с различными наночастицами углерода, в частности, с графеном.

В некоторых случаях с использованием материалов на основе германия были получены очень впечатляющие результаты, причем количественные показатели таких материалов по внедрению натрия в общем уступают показателям по внедре-

нию лития. Для электродов из металлического германия докладывались емкости по внедрению лития порядка 1400 мА ч/г, возможность циклирования в режимах до 100 С, циклический ресурс более 2500 циклов. При внедрении натрия в металлический германий достигнуты емкости 550 мА ч/г. На композитах германия с углеродом при внедрении лития получены емкости около 950 мА ч/г в режиме 150 С и около 200 мА ч/г в режиме 500 С. Отличные результаты были получены на электродах на основе системы германий–кремний, а также на основе фосфидов германия. На электродах из фосфидов германия получены емкости около 1250 мА ч/г.

Все описанные в обзоре варианты электродов находятся на стадии лабораторного исследования, и еще довольно далеки от практического использования в промышленности. Сейчас трудно с определенностью выявить варианты, которые будут коммерциализованы. Из общих технологических соображений можно предполагать, что технологии с использованием исходного диоксида германия будут реализованы раньше, чем технологии на основе исходного металлического германия. Так же можно ожидать развития электродов на основе системы германий–фосфор, в том числе с использованием фосфидов германия. Технологии, широко использующие графен (даже в вариантах синтеза Хаммерса), представляются менее перспективными по экономическим соображениям.

Опубликованные результаты, несмотря на большой разброс показателей, свидетельствуют о перспективности использования материалов на основе германия в литий-ионных и, особенно, в натрий-ионных аккумуляторах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. St. John, M.R., Furgala, A.J., and Sammells, A.F., Thermodynamic Studies of Li–Ge Alloys: Application to Negative Electrodes for Molten Salt Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, vol. 129, p. 246.
2. Sangster, J. and Pelton, A.D., The Ge–Li (germanium–lithium) system, *J. Phase Equil.*, 1997, vol. 18, p. 289.
3. Morris, A.J., Grey, C.P., and Pickard, C.J., Thermodynamically stable lithium silicides and germanides from density functional theory calculations, *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 90, article no. 054111.

4. Graetz, J., Ahn, C.C., Yazami, R., and Fultz, B., Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. A698.
5. Chan, C.K., Zhang, X.F., and Cui, Y., High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires, *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, p. 307.
6. Laforge, B., Levan-Jodin, L., Salot, R., and Billard, A., Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, p. A181.
7. Kim, Y., Hwang, H., Lawler, K., Martin, S.W., and Cho, J., Electrochemical behavior of Ge and GeX₂ (X = O, S) glasses: Improved reversibility of the reaction of Li with Ge in a sulfide medium, *Electrochim. acta*, 2008, vol. 53, p. 5058.
8. Yoon, S., Park, C.-M., and Sohn, H.-J., Electrochemical Characterizations of Germanium and Carbon-Coated Germanium Composite Anode for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, vol. 11, p. A42.
9. Baggetto, L., Hensen, J.M., and Notten, P.H.L., In situ X-ray absorption spectroscopy of germanium evaporated thin film electrodes, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7074.
10. Lim, L.Y., Liu, N., Cui, Y., Toney, M.F., Understanding Phase Transformation in Crystalline Ge Anodes for Li-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 3739.
11. Grüttner, A., Nesper, R., von Schnering, H.G., Novel Metastable Germanium Modifications *allo-Ge* and *4H-Ge* from Li₇Ge₁₂, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, vol. 21, p. 912.
12. Nesper, S., Structure and Chemical Bonding in Zintl-phases Containing Lithium, *Progr. Solid State Chem.*, 1990, vol. 20, p. 1.
13. Dupke, S., Langer, T., Pöttgen, R., Winter, M., and Eckert, H., Structural and dynamic characterization of Li₁₂Si₇ and Li₁₂Ge₇ using solid state NMR, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2012, vol. 42, p. 17.
14. Jung, H., Allan, P.K., Hu, Y.-Y., Borkiewicz, O.J., Wang, X.-L., Han, W.-Q., Du, L.-S., Pickard, C.J., Chupas, P.J., Chapman, K.W., Morris, A.J., and Grey, C.P., Elucidation of the Local and Long-Range Structural Changes that Occur in Germanium Anodes in Lithium-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 1031.
15. Hopf, V., Müller, W., und Schäfer, H., Die Struktur der Phase Li₇Ge₂, *Z. Naturforsch.*, 1972, Bd 27 b, S. 1157.
16. Baggetto, L. and Notten, P.H.L., Lithium-Ion (De)Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A169.
17. Goward, G.R., Taylor, N.J., Souza, D.C.S., and Nazar, L.F., The true crystal structure of Li₁₇M₄ (M = Ge, Sn, Pb) – revised from Li₂₂M₅, *J. Alloys Comps*, 2001, vol. 329, p. 82.
18. Tang, W., Liu, Y., Peng, C., Hu, M.Y., Deng, X., Lin, M., Hu, J.Z., and Loh, K.P., Probing Lithium Germanide Phase Evolution and Structural Change in a Germanium-in-Carbon Nanotube Energy Storage System, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 2600.
19. Loaiza, L.C., Louvain, N., Fraisse, B., Boulaoued, A., Iadecola, A., Johansson, P., Stievano, L., Seznec, V., and Monconduit, L., Electrochemical Lithiation of

- Ge: New Insights by Operando Spectroscopy and Diffraction, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, p. 3709.
20. Lim, L.Y., Fan, S., Hng, H.H., and Toney, M.F., Storage Capacity and Cycling Stability in Ge Anodes: Relationship of Anode Structure and Cycling Rate, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, article no. 1500599.
21. Lim, L.Y., Fan, S., Hng, H.H., and Toney, M.F., Operando X-ray Studies of Crystalline Ge Anodes with Different Conductive Additives, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 22772.
22. Kamata, Y., High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics, *Mater. Today*, 2008, vol. 11, iss. 1–2, p. 30.
23. Chou, C.-Y. and Hwang, G.S., On the origin of the significant difference in lithiation behavior between silicon and germanium, *J. Power Sources*, 2014, vol. 263, p. 252.
24. Liu, X.H., Liu, Y., Kushima, A., Zhang, S., Zhu, T., Li, J., and Huang, J.Y., In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 722.
25. Wu, S., Han, C., Iocozzia, J., Lu, M., Ge, R., Xu, R., and Lin, Z., Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, p. 7898.
26. Liu, Y., Zhang, S., and Zhu, T., Germanium-Based Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, 2014, vol. 1, p. 706.
27. Chia-Yun Chou, C.-Y. and Hwang, G.S., On the origin of anisotropic lithiation in crystalline silicon over germanium: A first principles study, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, vol. 323, p. 78.
28. Baggetto, L., Keum, J.K., Browning, J.F., and Veith, G.M., Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries, *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 34, p. 41.
29. Wu, H., Liu, W., Zheng, L., Zhu, D., Du, N., Xiao, C., Su, L., and Wang, L., Facile Synthesis of Amorphous Ge Supported by Ni Nanopyramid Arrays as an Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Chemistry Open*, 2019, vol. 8, p. 298.
30. Wang, Y., Wang, P., Zhao, D., Hu B., Du, Y., Xu, H., and Chang, K., Thermodynamic description of the Ge–Na and Ge–K systems using the CALPHAD approach supported by first-principles calculations, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2012, vol. 37, p. 72.
31. Дриц, М.Е., Зусман, Л.Л., *Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов*. М.: Металлургия, 1986. 248 стр.
32. Abel, P.R., Lin, Y.-M., de Souza, T., Chou, C.-Y., Gupta, A., Goodenough, J.B., Hwang, G.S., Heller, A., and Mullins, C.B., Nanocolumnar Germanium Thin Films as a High-Rate Sodium-Ion Battery Anode Material, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 18885.
33. Lu, X., Adkins, E.R., He, Y., Zhong, L., Luo, L., Mao, S.X., Wang, C.-M., and Korgel, B.A., Germanium as a Sodium Ion Battery Material: In Situ TEM Reveals Fast Sodiation Kinetics with High Capacity, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 1236.
34. Moskalyk, R.R., Review of germanium processing worldwide, *Minerals Engineering*, 2004, vol. 17, p. 393.
35. Nguyen, T.H. and Lee, M.S., A Review on Germanium Resources and its Extraction by Hydrometallurgical Method, *Mineral processing and extractive metallurgy review (Miner. Process. Extr. Metall. Rev.)*, 2020 On-line May 05 2020.
36. Zhang, L. and Xu, Z., A critical review of material flow, recycling technologies, challenges and future strategy for scattered metals from minerals to wastes, *J. Cleaner Production*, 2018, vol. 202, p. 1001.
37. Hao, J., Wang, Y., Guo, Q., Zhao, J., and Li, Y., Structural Strategies for Germanium-Based Anode Materials to Enhance Lithium Storage, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2019, vol. 36, p. 9.
38. Liang, S., Cheng, Y.-J., Zhu, J., Xia, Y., and Müller-Buschbaum, P., A Chronicle Review of Nonsilicon (Sn, Sb, Ge)-Based Lithium/Sodium-Ion Battery Alloying Anodes, *Small Methods*, 2020, Article no. 2000218.
39. Kennedy, T., Brandon, M., and Ryan, K.M., Advances in the Application of Silicon and Germanium Nanowires for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 5696.
40. Qin, J. and Cao, M., Multidimensional Germanium-Based Materials as Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Chem. Asian J.*, 2016, vol. 11, p. 1169.
41. Wu, X.-L., Guo, Y.-G., and Wan, L.-J., Rational design materials based on group IVA elements (Si, Ge, and Sn) for lithium-ion batteries, *Chem. Asian J.*, 2013, vol. 8, p. 1948.
42. Wei, W., Xu, J., Xu, M., Zhang, S., and Guo, L., Recent progress on Ge oxide anode materials for lithium-ion batteries. *Sci. China Chem.*, 2018, vol. 61, p. 515.
43. Liu, D., Liu, Z., Li, X., Xie, W., Wang, Q., Liu, Q., Fu, Q., and He, D., Group IVA Element (Si, Ge, Sn)-Based Alloying/Dealloying Anodes as Negative Electrodes for Full-Cell Lithium-Ion Batteries, *Small*, 2017, vol. 13, p. 45.
44. Tian, H., Xin, F., Wang, X., He, W., and Han, W., High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for Lithium-ion Batteries, *J. Materiomics*, 2015, vol. 1, p. 153.
45. Hu, Z., Zhang, S., Zhang, C., and Cui, G., High performance germanium-based anode materials, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, vol. 326, p. 34.
46. Liu, X., Wu, X.-Y., Chang, B., and Wang, K.-X., Recent progress on germanium-based anodes for lithium ion batteries: Efficient lithiation strategies and mechanisms, *Energy Storage Materials*, 2020, vol. 30, p. 146.
47. Loaiza, L.C., Monconduit, L., and Seznec, V., Si and Ge-Based Anode Materials for Li-, Na-, and K-Ion Batteries: A Perspective from Structure to Electrochemical Mechanism, *Small*, 2020, vol. 16, article no. 1905260.
48. Lee, H., Kim, M.G., Choi, C.H., Sun, Y.-K., Yoon, C.S., and Cho, J., Surface-Stabilized Amorphous Germanium Nanoparticles for Lithium-Storage Material, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, p. 20719.
49. Vaughn II, D.D. and Schaak, R.E., Synthesis, properties and applications of colloidal germanium and germanium-based nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, p. 2861.
50. Ha, D.H., Ly, T., Caron, J.M., Zhang, H.T., Fritz, K.E., and Robinson, R.D., A general method for high-performance Li-ion battery electrodes from colloidal nanoparticles without the introduction of binders or conductive-carbon additives: the cases of

- MnS, Cu_{2-x}S , and Ge, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 25053.
51. Seng, K.H., Park, M.-H., Guo, Z.P., Liu, H.K., and Cho, J., Self-Assembled Germanium/Carbon Nanostructures as High-Power Anode Material for the Lithium-Ion Battery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, p. 5657.
 52. Wang, L., Bao, K., Lou, Z., Liang, G., and Zhou, Q., Chemical synthesis of germanium nanoparticles with uniform size as anode materials for lithium ion batteries, *Dalton Trans.*, 2016, vol. 45, p. 2814.
 53. Kim, T.-H., Song, H.-K., and Kim, S., Production of germanium nanoparticles via laser pyrolysis for anode materials of lithium-ion batteries and sodium-ion batteries, *Nanotechnology*, 2019, vol. 30, Article No. 275603.
 54. Park, M.-H., Kim, K., Kim, J., and Cho, J., Flexible Dimensional Control of High-Capacity Li-Ion-Battery Anodes: From 0D Hollow to 3D Porous Germanium Nanoparticle Assemblies, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 415.
 55. Lin, N., Li, T., Han, Y., Zhang, Q., Xu, T., and Qian, Y., Mesoporous Hollow Ge Microspheres Prepared via Molten-Salt Metallothermic Reaction for High-Performance Li-Storage Anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 8399.
 56. Choi, S., Kim, J., Choi, N.-S., Kim, M.G., and Park, S., Cost-Effective Scalable Synthesis of Mesoporous Germanium Particles via a Redox-Transmetalation Reaction for High-Performance Energy Storage Devices, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 2203.
 57. Li, L., Seng, K. H., Feng, C., Liu, H. K., and Guo, Z., Synthesis of Hollow GeO_2 Nanostructures, Transformation into Ge@C, and Lithium Storage Properties, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 7666.
 58. Liu, X., Lin, N., Cai, W., Zhao, Y., Zhou, J., Liang, J., Zhu, Y., and Qian, Y., Mesoporous germanium nanoparticles synthesized in molten zinc chloride at low temperature as a high-performance anode for lithium-ion batteries, *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, p. 7402.
 59. Yang, L.C., Gao, Q.S., Li, L., Tang, Y., and Wu, Y.P., Mesoporous germanium as anode material of high capacity and good cycling prepared by a mechanochemical reaction, *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, p. 418.
 60. Klavetter, K.C., Wood, S.M., Lin, Y.M., Snider, J.L., Davy, N.C., Chockla, A.M., Romanovicz, D.K., Korgel, B.A., Lee, J.W., Heller, A., and Mullins, C.B., A high-rate germanium-particle slurry cast Li-ion anode with high coulombic efficiency and long cycle life, *J. Power Sources*, 2013, vol. 238, p. 123.
 61. Kim, C.H., Im, H.S., Cho, Y.J., Jung, C.S., Jang, D.M., Myung, Y., Kim, H.S., Back, S.H., Lim, Y.R., Lee, C.-W., Park, J., Song, M.S., and Cho, W.-I., High-yield gas-phase laser photolysis synthesis of germanium nanocrystals for high-performance photodetectors and lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 26190.
 62. Pelosi, M., Tillard, M., and Zitoun, D., Ge nanoparticles by direct oxidation of Zintl alloys and their electrochemical behavior as anodes of Li-ion batteries, *J. Nanopart. Res.* 2013, vol. 15, p. 1872.
 63. Liang, W., Yang, H., Fan, F., Liu, Y., Liu, X.H., Huang, J.Y., Zhu, T., and Zhang, S., Tough Germanium Nanoparticles under Electrochemical Cycling, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, p. 3427.
 64. Weker, J.N., Liu, N., Misra, S., Andrews, J.C., Cui, Y., and Toney, M.F., *In situ* nanotomography and operando transmission X-ray microscopy of micron-sized Ge particles, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 2771.
 65. Zhou, X., Li, T., Cui, Y., Meyerson, M.L., Mullins, C.B., Liu, Y., and Zhu, L., In Situ Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope Study of Crack and Nanopore Formation in Germanium Particle During (De)lithiation, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 2441.
 66. Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A., and Cui, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, vol. 3, p. 31.
 67. Wang, D. and Dai, H., Low-Temperature Synthesis of Single-Crystal Germanium Nanowires by Chemical Vapor Deposition, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, vol. 41, p. 4783.
 68. Farbod, B., Cui, K., Kupsta, M., Kalisvaart, W.P., Memarzadeh, E., Kohandehghan, A., Zahiri, B., and Mitlin, D., Array geometry dictates electrochemical performance of Ge nanowire lithium ion battery anodes, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 16770.
 69. Wang, D., Chang, Y.-L., Wang, Q., Cao, J., Farmer, D.B., Gordon, R.G., and Dai, H., Surface Chemistry and Electrical Properties of Germanium Nanowires, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 11602.
 70. Liu, X.H., Huang, S., Picraux, S.T., Li, J., Zhu, T., and Huang, J.Y., Reversible Nanopore Formation in Ge Nanowires during Lithiation–Delithiation Cycling: An In Situ Transmission Electron Microscopy Study, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 3991.
 71. Mullane, E., Kennedy, T., Geaney, H., Dickinson, C., and Ryan, K.M., Synthesis of Tin Catalyzed Silicon and Germanium Nanowires in a Solvent–Vapor System and Optimization of the Seed/Nanowire Interface for Dual Lithium Cycling, *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 1816.
 72. Kim, G.-T., Kennedy, T., Brandon, M., Geaney, H., Ryan, K.M., Passerini, S., and Appetecchi G.B., Behavior of Germanium and Silicon Nanowire Anodes with Ionic Liquid Electrolytes, *ACS Nano*, 2017, vol. 11, p. 5933.
 73. Gu, M., Yang, H., Perea, D.E., Zhang, J.-G., Zhang, S., and Wang, C.-M., Bending-Induced Symmetry Breaking of Lithiation in Germanium Nanowires, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 4622.
 74. Pandres, E.P., Olson, J.Z., Schlenker, C.W., Vincent, and C. Holmberg, V.C., Germanium Nanowire Battery Electrodes with Engineered Surface–Binder Interactions Exhibit Improved Cycle Life and High Energy Density without Fluorinated Additives, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, p. 6200.
 75. Kennedy, T., Mullane, E., Geaney, H., Osiak, M., O'Dwyer, C., and Ryan, K.M., High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 716.

76. Chockla, A.M. and Korgel, B.A., Seeded germanium nanowire synthesis in solution, *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, p. 996.
77. Hanrath, T. and Korgel, B.A., Nucleation and Growth of Germanium Nanowires Seeded by Organic Monolayer-Coated Gold Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 14243991.
78. Meshgi, M.A., Biswas, S., McNulty, D., O'Dwyer, C., Verni, G.A., O'Connell, J., Davitt, F., Letofsky-Papst, I., Poelt, P., Holmes, J.D., and Marschner, C., Rapid, Low-Temperature Synthesis of Germanium Nanowires from Oligosilylgermane Precursors, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 4351.
79. Silberstein, K.E., Lowe, M.A., Richards, B., Gao, J., Hanrath, T., and Abruña, H.D., Operando X-ray Scattering and Spectroscopic Analysis of Germanium Nanowire Anodes in Lithium Ion Batteries, *Langmuir*, 2015, vol. 31, p. 2028.
80. Yuan, F.-W., Yang, H.-J., and Tuan, H.-Y., Alkanethiol-Passivated Ge Nanowires as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Role of Chemical Surface Functionalization. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, p. 9932.
81. Gavrilin, I.M., Smolyaninov, V.A., Dronov, A.A., Gavrilov, S.A., Trifonov, A.Y., Kulova, T.L., Kuz'mina, A.A., and Skundin, A.M., Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium, *Mend. Commun.*, 2018, vol. 28, p. 659.
82. Гаврилин, И.М., Смолянинов, В.А., Дронов, А.А., Гаврилов, С.А., Трифонов, А.Ю., Кулова, Т.Л., Кузьмина, А.А., Скундин, А.М. Исследование процесса обратимого внедрения лития в наноструктурированные материалы на основе германия. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. S31. [Gavrilin, I.M., Smolyaninov, V.A., Dronov, A.A., Gavrilov, S.A., Trifonov, A.Y., Kulova, T.L., Kuz'mina, A.A., and Skundin, A.M., Study of the Process of Reversible Insertion of Lithium into Nanostructured Materials Based on Germanium, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 907.]
83. Gu, J., Collins, S.M., Carim, A.I., Hao, X., Bartlett, B.M., and Maldonado, S., Template-free preparation of crystalline Ge nanowire film electrodes via an electrochemical liquid-liquid-solid process in water at ambient pressure and temperature for energy storage, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 4617.
84. Carim, A.I., Collins, S.M., Foley, J.M., and Maldonado, S., Benchtop Electrochemical Liquid-Liquid-Solid Growth of Nanostructured Crystalline Germanium, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 13292.
85. Fahrenkrug, E., Gu, J., Jeon, S., Veneman, P.A., Goldman, R.S., and Maldonado, S., Room-Temperature Epitaxial Electrodeposition of Single-Crystalline Germanium Nanowires at the Wafer Scale from an Aqueous Solution, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 847.
86. Mahenderkar, N.K., Liu, Y.-C., Koza, J.A., and Switzer, J.A., Electrodeposited Germanium Nanowires, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 9524.
87. Ma, L., Fahrenkrug, E., Gerber, E., Crowe, A.J., Venable, F., Bartlett, B.M., and Maldonado, S., High-Performance Polycrystalline Ge Microwire Film Anodes for Li Ion Batteries, *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, p. 238.
88. Zou, X., Ji, L., Pang, Z., Qian, X., and Lu, X., Continuous electrodeposition of silicon and germanium micro/nanowires from their oxides precursors in molten salt, *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 44, p. 147.
89. Hao, J., Yang, Y., Zhao, J., Liu, X., Endres, F., Chi, C., Wang, B., Liu, X., and Li, Y., Ionic liquid electrodeposition of strain-released Germanium nanowires as stable anodes for lithium ion batteries, *Nanoscale*, 2017, vol. 9, p. 8481.
90. Chi, C., Hao, J., Liu, X., Ma, X., Yang, Y., Liu, X., Endres, F., Zhao, J., and Li, Y., UV-assisted, Template-free Electrodeposition of Germanium Nanowire Cluster Arrays from an Ionic Liquid for Anodes in Lithium-ion batteries, *New J. Chem.*, 2017, vol. 41, p. 15210.
91. Al-Salman, R., Mallet, J., Molinari, M., Fricoteaux, P., Martineau, F., Troyon, M., El Abedin, S.Z., and Endres, F., Template assisted electrodeposition of germanium and silicon nanowires in an ionic liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, vol. 10, p. 6233.
92. Yin, H., Xiao, W., Mao, X., Wei, W., Zhu, H., and Wang, D., Template-free electrosynthesis of crystalline germanium nanowires from solid germanium oxide in molten $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 102, p. 369.
93. Rong, L., He, R., Wang, Z., Peng, J., Jin, X., and Chen, G.Z., Investigation of electrochemical reduction of GeO_2 to Ge in molten $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 147, p. 352.
94. Mullane, E., Kennedy, T., Geaney, H., and Ryan, K.M., A Rapid, Solvent-Free Protocol for the Synthesis of Germanium Nanowire Lithium-Ion Anodes with a Long Cycle Life and High Rate Capability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, p. 18800.
95. Park, M.-H., Cho, Y.H., Kim, K., Kim, J., Liu, M., and Cho, J., Germanium Nanotubes Prepared by Using the Kirkendall Effect as Anodes for High-Rate Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, vol. 50, p. 9647.
96. Liu, X., Hao, J., Liu, X., Chi, C., Li, N., Endres, F., Zhang, Y., Li, Y., and Zhao, J., Preparation of Ge nanotube arrays from an ionic liquid for lithium ion battery anodes with improved cycling stability, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 2064.
97. Lee, K.T. and Cho, J., Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries, *Nano Today*, 2011, vol. 6, p. 28.
98. Laforge, B., Levan-Jodin, L., Salot, R., and Billard, A., Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, p. A181.
99. Susantyoko, R.A., Wang, X., Sun, L., Sasangka, W., Fitzgerald, E., and Zhang, Q., Influences of annealing on lithium-ion storage performance of thick germanium film anodes, *Nano Energy*, 2015, vol. 12, p. 521.
100. Baggetto, L. and Notten, P.H.L., Lithium-Ion (De)Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. A169.
101. Wang, X., Yang, A., and Xia, S., Fracture Toughness Characterization of Lithiated Germanium as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A90.
102. McGrath, L.M., Jones, J., Carey, E., and Rohan, J.F., Ionic Liquid Based Polymer Gel Electrolytes for Use with Germanium Thin Film Anodes in Lithium Ion Batteries, *ChemistryOpen*, 2019, vol. 8, p. 1429.

103. Jakomin, R., de Kersauson, M., El Kurdi, M., Largeau, L., Mauguin, O., Beaudoin, G., Sauvage, S., Ossikovski, R., Ndong, G., Chaigneau, M., Sagnes, I., and Boucaud, P., High quality tensile-strained n-doped germanium thin films grown on InGaAs buffer layers by metal-organic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, p. 91901.
104. Altay, M.C. and Eroglu, S., Chemical vapor deposition of Ge thin films from solid GeO_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *Thin Solid Films*, 2019, vol. 677, p. 22.
105. Miao, J., Wang, B., and Thompson, C.V., Kinetic Study of Lithiation-Induced Phase Transitions in Amorphous Germanium Thin Films, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, article no. 090557.
106. Rudawski, N.G., Yates, B.R., Holzworth, M.R., Jones, K.S., Elliman, R.G., and Volinsky, A.A., Ion beam-mixed Ge electrodes for high capacity Li rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 2013, vol. 223, p. 336.
107. Huang, Q., Bedell, S.W., Saenger, K.L., Copel, M., Deligianni, H., and Romankiw, L.T., Single-Crystalline Germanium Thin Films by Electrodeposition and Solid-Phase Epitaxy, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, vol. 10, p. D124.
108. Liu, L., Wang, X., Zhang, X., Zhang, X., and Chen S., Ionic liquid electrodeposition of Ge nano-film on Cu wire mesh as stable anodes for lithium-ion batteries, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 2225.
109. Chang, Y.-M., Lin, H.-W., Li, L.-J., and Chen, H.-Y., Two-dimensional materials as anodes for sodium-ion batteries, *Materials Today Advances*, 2020, vol. 6, article no. 100054.
110. Mortazavi, B., Dianat, A., Cuniberti, G., and Rabczuk, T., Application of silicene, germanene and stanene for Na or Li ion storage: A theoretical investigation, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 213, p. 865.
111. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Применение фосфора в натрий-ионных аккумуляторах (Обзор). *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 3. [Kulova, T.L. and Skundin, A.M., The Use of Phosphorus in Sodium-Ion Batteries (A Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 1.]
112. Liu, X., Zhao, J., Hao J., Su, B.-L., and Li, Y., 3D ordered macroporous germanium fabricated by electrodeposition from an ionic liquid and its lithium storage properties, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 15076.
113. Liang, J., Li, X., Hou, Z., Zhang, T., Zhu, Y., Yan, X., and Qian, Y., Honeycomb-like Macro-Germanium as High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries with Good Cycling and Rate Performance, *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 4156.
114. Zhang, C., Lin, Z., Yang, Z., Xiao, D., Hu, P., Xu, H., Duan, Y., Pang, S., Gu, L., and Cui, G., Hierarchically Designed Germanium Microcubes with High Initial Coulombic Efficiency toward Highly Reversible Lithium Storage, *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 2189.
115. Yoon, T., Song, G., Harzandi, A.M., Ha, M., Choi, S., Shadman, S., Ryu, J., Bok, T., Park, S., and Kim, K.S., Intramolecular Deformation of Zeotype-borogermanate toward Three-dimensional Porous Germanium Anode for High-rate Lithium Storage, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 15961.
116. Jia, H., Kloepsch, R., He, X., Badillo, J.P., Gao, P., Fromm, O., Placke, T., and Winter, M., Reversible Storage of Lithium in Three-Dimensional Macroporous Germanium, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 5683.
117. Kwon, D., Ryu, J., Shin, M., Song, G., Hong, D., Kim, K.S., and Park, S., Synthesis of dual porous structured germanium anodes with exceptional lithium-ion storage performance, *J. Power Sources*, 2018, vol. 374, p. 217.
118. Yu, Z., Meng, X., Hu, Y., Yin, M., Yang, P., and Li, H., Pulsed laser irradiation-assisted electrodeposition of germanium in ionic liquid: From amorphous film to polycrystalline branched structures, *Mat. Res. Bull.*, 2017, vol. 93, p. 208.
119. Chi, C., Hao, J., Yang, Y., Liu, S., Liu, X., Ma, X., Liu, X., Zhao, J., and Li, Y., Template-free growth of coral-like Ge nanorod bundles via UV-assisted ionic liquid electrodeposition, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, p. 14105.
120. Lee, G.-H., Lee, S., Lee, C.W., Choi, C., and Kim, D.-W., Stable high-areal-capacity nanoarchitected germanium anodes on three-dimensional current collectors for Li ion microbatteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 1060.
121. Wang, J.Z., Du, N., Zhang, H., Yu, J.X., and Yang, D.R., Cu-Ge core-shell nanowire arrays as three-dimensional electrodes for high-rate capability lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 1511.
122. Sun, X., Lu, X., Huang, S., Xi, L., Liu, L., Liu, B., Weng, Q., Zhang, L., and Schmidt, O.G., Reinforcing Germanium Electrode with Polymer Matrix Decoration for Long Cycle Life Rechargeable Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 38556.
123. Yang, Q., Wang, Z., Xi, W., and He, G., Tailoring nanoporous structures of Ge anodes for stable potassium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 101, p. 68.
124. Yi, Z., Lin, N., Li, T., Han, Y., Li, Y., and Qian, Y., Meso-porous amorphous Ge: Synthesis and mechanism of an anode material for Na and K storage, *Nano Research*, 2019, vol. 12, p. 1824.
125. Mishra, K., Liu, X.-C., Ke, F.-S., and Zhou, X.-D., Porous germanium enabled high areal capacity anode for lithium-ion batteries, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 163, p. 158.
126. Tang, D., Yu, H., Zhao, J., Liu, W., Zhang, W., Miao, S., Qiao, Z.-A., Song, J., and Zhao, Z., Bottom-up synthesis of mesoporous germanium as anodes for lithium-ion batteries, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2020, vol. 561, p. 494.
127. Yang, L.C., Gao, Q.S., Li, L., Tang, Y., and Wu, Y.P., Mesoporous germanium as anode material of high capacity and good cycling prepared by a mechanochemical reaction, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 418.
128. Choi, S., Cho, Y.-G., Kim, J., Choi, N.-S., Song, H.-K., Wang, G., and Park, S., Mesoporous Germanium Anode Materials for Lithium-Ion Battery with Exceptional Cycling Stability in Wide Temperature Range, *Small*, 2017, vol. 13, article no. 1603045.
129. Eliot, R.B., Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill Book Company, N-Y etc., 1965, p. 490.

130. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справ. под ред. Н.П. Лякишева. Т. 2. М. Машиностроение, 1997, стр. 202.
131. Lee, H. and Cho, J., $\text{Sn}_{78}\text{Ge}_{22}$ @Carbon Core–Shell Nanowires as Fast and High-Capacity Lithium Storage Media, *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, p. 2638.
132. Lee, H., Kim, H., Doo, S.-G., and Cho, J., Synthesis and Optimization of Nanoparticle Ge Confined in a Carbon Matrix for Lithium Battery Anode Material, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. A343.
133. Fan, S., Lim, L.Y., Tay, Y.Y., Pramana, S.S., Rui, X., Samani, M.K., Yan, Q., Tay, B.K., Toney, M.F., and Hng, H.H., Rapid fabrication of a novel Sn–Ge alloy: structure–property relationship and its enhanced lithium storage properties, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 14577.
134. Fan, S., Zhao, J., Guo, J., Yan, Q., Ma, J., and Hng, H.H., *p*-Type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ nanocomposites with enhanced figure of merit, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 96, Article no. 182104.
135. Fan, S., Sun, T., Rui, X., Yan, Q., and Hng, H.H., Co-operative enhancement of capacities in nanostructured SnSb/carbon nanotube network nanocomposite as anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 201, p. 288.
136. Cho, Y.J., Kim, C.H., Im, H.S., Myung, Y., Kim, H.S., Back, S.H., Lim, Y.R., Jung, C.S., Jang, D.M., Park, J., Lim, S.H., Cha, E.H., Bae, K.Y., Song, M.S., and Cho, W.I., Germanium–tin alloy nanocrystals for high-performance lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, p. 11691.
137. Bodnarchuk, M.I., Kravchyk, K.V., Krumeich, F., Wang, S., and Kovalenko, M.V., Colloidal Tin–Germanium Nanorods and Their Li-Ion Storage Properties, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 2360.
138. Doherty, J., McNulty, D., Biswas, S., Moore, K., Conroy, M., Bangert, U., O'Dwyer, C., and Holmes, J.D., Germanium Tin Alloy Nanowires as Anode Materials for High Performance Li-Ion Batteries, *Nanotechnol.*, 2020, vol. 31, Article no. 165402.
139. Abel, P.R., Fields, M.G., Heller, A., and Mullins, C.B., Tin–Germanium Alloys as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, p. 15860.
140. Lin, N., Zhou, J., Han, Y., Zhang, K., Zhu, Y., and Qian, Y., Chemical synthesis of porous hierarchical Ge–Sn binary composites using metathesis reaction for rechargeable Li-ion batteries, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 17156.
141. Cao, X., Fan, Y., Qu, J., Wang, T., Legut, D., and Zhang, Q., 2D-layered Sn/Ge anodes for lithium-ion batteries with high capacity and ultra-fast Li ion diffusivity, *J. Ener. Chem.*, 2020, vol. 47, p. 160.
142. Dávila, M.E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., and Le Lay, G., Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene, *New J. Phys.*, 2014, vol. 16, Article no. 095002.
143. Zhu, F., Chen, W., Xu, Y., Gao, C., Guan, D., Liu, C., Qian, D., Zhang, S.-C., and Jia, J., Epitaxial growth of two-dimensional stanine, *Nature Mater.*, 2015, vol. 14, p. 1020.
144. Zhao, X., Wang, C., Wang, D., Hahn, H., and Fichtner, M., Ge–Cu nanoparticles produced by inert gas condensation and their application as anode material for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2013, vol. 35, p. 116.
145. Yu, Y., Yan, C., Gu, L., Lang, X., Tang, K., Zhang, L., Hou, Y., Wang, Z., Chen, M.W., Schmidt, O.G., and Maier, J., Three-Dimensional (3D) Bicontinuous Au/Amorphous-Ge Thin Films as Fast and High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, p. 281.
146. Klavetter, K.C., de Souza, J.P., Hellera, A., and Mullins, C.B., High tap density microparticles of selenium-doped germanium as a high efficiency, stable cycling lithium-ion battery anode material, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 5829.
147. Chen, X., Fister, T.T., Esbenshade, J., Shi, B., Hu, X., Wu, J., Gewirth, A.A., Bedzyk, M.J., and Fenter, P., Reversible Li-Ion Conversion Reaction for a Ti_xGe Alloy in a Ti/Ge Multilayer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 8169.
148. Wang, X., Dong, C., Lou, M., Dong, W., Yuan, X., Tang, Y., and Huang, F., Tunable synthesis of Fe–Ge alloy confined in oxide matrix and its application for energy storage, *J. Power Sources*, 2017, vol. 360, p. 124.
149. Yu, Z., Yuan, L., Wang, D., Yuan, M., Hu, Z., Li, H., and Meng, X., Size tunable Ga–Ge nanowires for Li-ion battery prepared by in situ alloying in ionic liquid electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 508, Article no. 144852.
150. Zhao, W., Chen, J., Lei, Y., Du, N., and Yang, D., A novel three-dimensional architecture of Co–Ge nanowires towards high-rate lithium and sodium storage, *J. Alloys Comps.*, 2020, vol. 815, Article no. 152281.
151. Dureau, D., Fraisse, B., Cunin, F., and Monconduit, L., Synergistic Effects of Ge and Si on the Performances and Mechanism of the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ Electrodes for Li Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 3226.
152. Loaiza, L.C., Salager, E., Louvain, N., Boulaoued, A., Iadecola, A., Johansson, P., Stievano, L., Seznec, V., and Monconduit, L., Understanding the lithiation/delithiation mechanism of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 12462.
153. Ma, K. and Lin, N., The controllable synthesis of Si/Ge composites with a synergistic effect for enhanced Li storage performance, *Inorg. Chem. Front.*, 2019, vol. 6, p. 1897.
154. Hashimoto, Y., Machida, N., and Shigematsu, T., Preparation of $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys by mechanical milling process and their properties as anode materials in all-solid-state lithium batteries, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, p. 177.
155. Wang, D., Yang, Y., and He, D., Electrochemical performances of nanorod structured $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ anodes, *Mater. Letters*, 2014, vol. 128, p. 163.
156. Xiao, W., Zhou, J., Yu, L., Wang, D., and Lou, X.W., Electrolytic Formation of Crystalline Silicon/Germanium Alloy Nanotubes and Hollow Particles with Enhanced Lithium-Storage Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, p. 7427.
157. Stokes, K., Geaney, H., Flynn, G., Sheehan, M., Kennedy, T., and Ryan, K.M., Direct Synthesis of Alloyed $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Nanowires for Performance-Tunable Lithium Ion Battery Anodes, *ACS Nano*, 2017, vol. 11, p. 10088.
158. Ahn, J., Kim, B. Jang, G., and Moon, J., Magnesium-thermic Reduction-enabled Synthesis of Si–Ge Alloy

- Nanoparticles with Canyon-like Surface Structure for Li-ion Battery, *ChemElectroChem*, 2018, vol. 5, p. 2729.
159. Zhou, J., Zhao, H., Lin, N., Li, T., Li, Y., Jiang, S., Tian, J., and Qian, Y., Silicothermic Reduction Reaction for Fabricating Interconnected Si-Ge Nanocrystals with Fast and Stable Li-Storage, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 6597.
 160. Abel, P.R., Chockla, A.M., Lin, Y.-M., Holmberg, V.C., Harris, J.T., Korgel, B.A., Heller, A., and Mullins, C.B., Nanostructured $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ for Tunable Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, p. 2249.
 161. Ge, M., Kim, S., Nie, A., Shahbazian-Yassar, R., Mecklenburg, M., Lu, Y., Fang, X., Shen, C., Rong, J., Park, S.Y., Kim, D.S., Kim, J.Y., and Zhou, C., Capacity retention behavior and morphology evolution of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ nanoparticles as lithium-ion battery anode, *Nanotechnology*, 2015, vol. 26, Article no. 255702.
 162. Yu, J., Du, N., Wang, J., Zhang, H., and Yang, D., SiGe porous nanorod arrays as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compds.*, 2013, vol. 577, p. 564.
 163. Stokes, K., Flynn, G., Geaney, H., Bree, G., and Ryan, K.M., Axial Si-Ge Heterostructure Nanowires as Lithium-ion Battery Anodes, *Nano Lett.*, 2018, vol. 18, p. 5569.
 164. Flynn, G., Stokes, K., and Ryan, K.M., Low temperature solution synthesis of silicon, germanium and Si-Ge axial heterostructures in nanorod and nanowire form, *Chem. Commun.*, 2018, vol. 54, p. 5728.
 165. Stokes, K., Boonen, W., Geaney, H., Kennedy, T., Borsa, D., and Ryan, K.M., Tunable Core-Shell Nanowire Active Material for High Capacity Li-Ion Battery Anodes Comprised of PECVD Deposited aSi on Directly Grown Ge Nanowires, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 19372.
 166. Li, J., Yue, C., Yu, Y., Chui, Y., Yin, J., Wu, Z., Wang, C., Zang, Y., Lin, W., Li, J., Wu, S., and Wu, Q., Si/Ge core-shell nanoarrays as the anode material for 3D lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 14344.
 167. Lin, Y.-C., Kim, D., Li, Z., Nguyen, B.-M., Li, N., Zhang, S., and Yoo, J., Strain-induced structural defects and their effects on the electrochemical performances of silicon core/germanium shell nanowire heterostructures, *Nanoscale*, 2017, vol. 9, p. 1213.
 168. Kim, D., Li, N., Sheehan, C.J., and Yoo, J., Degradation of Si/Ge core/shell nanowire heterostructures during lithiation and delithiation at 0.8 and 20 A g^{-1} , *Nanoscale*, 2018, vol. 10, p. 7343.
 169. Song, T., Cheng, H., Town, K., Park, H., Black, R.W., Lee, S., Park, W.I., Huang, Y., Rogers, J.A., Nazar, L.F., and Paik, U., Electrochemical Properties of Si-Ge Heterostructures as an Anode Material for Lithium Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, p. 1458.
 170. Song, T., Cheng, H.Y., Choi, H., Lee, J.H., Han, H., Lee, D.H., Yoo, D.S., Kwon, M.S., Choi J.M., Doo, S.G., Chang, H., Xiao, J.L., Huang, Y.G., Park, W.I., Chung, Y.C., Kim, H., Rogers, J.A., and Paik U., Si/Ge Double-Layered Nanotube Array as a Lithium Ion Battery Anode, *ACS Nano*, 2012, vol. 6, p. 303.
 171. Yue, C., Yu, Y., Wu, Z., He, X., Wang, J.Y., Li, J.T., Li, C., Wu, S., Li, J., and Kang, J., Enhanced reversible lithium storage in germanium nano-island coated 3D hexagonal bottle-like Si nanorod arrays, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 1817.
 172. Yue, C., Chang, W.J., Park, W.I., Lieu, G., and Li, J., Ge nanocoatings as anode for three dimensional Si based Li ion microbatteries, *Electrochem. Commun.*, 2020, vol. 110, Article No. 106618.
 173. Lin, N., Wang, L., Zhou, J., Zhou, J., Han, Y., Zhu, Y., Qian, Y., and Cao, C., Si/Ge nanocomposite prepared by a one-step solid-state metathesis reaction and its enhanced electrochemical performance, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 11199.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02216a>
 174. Kim, M.-H., Ahn, S.H., and Park, J.-W., Electrochemical Characteristics of a Si/Ge Multilayer Anode for Lithium-Ion Batteries, *J. Korean Phys. Soc.*, 2006, vol. 49, p. 1107.
 175. Hwang, C.-M. and Park, J.-W., Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6772.
 176. Bensalah, N., Kamand, F.Z., Mustafa, N., and Matlalqeh, M., Silicon-Germanium bilayer sputtered onto a carbon nanotube sheet as anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compds*, 2019, vol. 811, Article no. 152088
 177. DiLeo, R.A., Ganter, M.J., Thone, M.N., Forney, M.W., Staub, J.W., Rogers, R.E., and Landi, B.J., Balanced approach to safety of high capacity silicon-germanium-carbon nanotube free-standing lithium ion battery anodes, *Nano Energy*, 2013, vol. 2, p. 268.
 178. Luo, W., Shen, D., Zhang, R., Zhang, B., Wang, Y., Dou, S.X., Liu, H.K., and Yang, J., Decoration on Carbon Shell: Boosting Lithium-Storage Properties of Silicon Germanium Nanograin Nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 7800.
 179. Zhang, Y., Du, N., Xiao, C., Wu, S., Chen, Y., Lin, Y., Jiang, J., He, Y., and Yang, D., Simple synthesis of SiGe@C porous microparticles as high-rate anode materials for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, p. 33837.
 180. Mishra, K., George, K., and Zhou, X.-D., Submicron silicon anode stabilized by single step carbon and germanium coatings for high capacity lithium-ion batteries, *Carbon*, 2018, vol. 138, p. 419.
 181. Wang, J., Du, N., Song, Z., Wu, H., Zhang, H., and Yang, D., Synthesis of SiGe-based three-dimensional nanoporous electrodes for high performance lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2013, vol. 229, p. 185.
 182. Zhang, Q., Chen, H., Luo, L., Zhao, B., Luo, H., Han, X., Wang, J., Wang, C., Yang, Y., Zhu, T., and Liu, M., Harnessing the concurrent reaction dynamics in active Si and Ge to achieve high performance lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, p. 669.
 183. Yang, Y., Liu, S., Bian, X.-F., Feng, J., An, Y., and Chao Yuan, C., Morphology- and Porosity-Tunable Synthesis of 3D-Nanoporous SiGe Alloy as High-Performance Lithium-Ion Battery Anode, *ACS Nano*, 2018, vol. 12, p. 2900.
 184. Li, X., Liang, J., Hou, Z., Zhu, Y., Wang, Y., and Qian, Y., A synchronous approach for facile production of Ge-carbon hybrid nanoparticles for high-per-

- formance lithium batteries *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 3882.
185. Cui, G., Gu, L., Zhi, L., Kaskhedikar, N., van Aken, P.A., Müllen, K., and Maier, J., A Germanium–Carbon Nanocomposite Material for Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, 2008, vol. 20, p. 3079.
186. Li, Q., Zhang, Z., Dong, S., Li, C., Ge, X., Li, Z., Ma, J., and Yin, L., Ge Nanoparticles Encapsulated in Interconnected Hollow Carbon Boxes as Anodes for Sodium Ion and Lithium Ion Batteries with Enhanced Electrochemical Performance, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2017, vol. 34, article no. 1600115.
187. Li, L., Seng, K.H., Feng, C., Liu, H.K., and Guo, Z., Synthesis of hollow GeO₂ nanostructures, transformation into Ge@C, and lithium storage properties, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 7666.
188. Zhang, W., Chu, X., Chen, C., Xiang, J., Liu, X., Huang, Y., and Hu, X., Rational synthesis of carbon-coated hollow Ge nanocrystals with enhanced lithium-storage properties, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, p. 12215.
189. Li, D., Feng, C., Liu, H., and Guo, Z., Hollow carbon spheres with encapsulated germanium as an anode material for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 978.
190. Liu, M., Ma, X., Gan, L., Xu, Z., Zhu, D., and Chen, L., A facile synthesis of a novel mesoporous Ge@C sphere anode with stable and high capacity for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 17107.
191. Liu, X., Ji, T., Nie, T., Wang, T., Liu, Z., Liu, S., Zhao, J., and Li, Y., A nano-Ge-coated 3D porous carbon fabricated by ionic liquid electrodeposition for application in lithium storage, *Mater. Lett.*, 2020, vol. 261, article No. 127157.
192. Li, X., Liang, J., Hou, Z., Zhang, W., Wang, Y., Zhu, Y., and Qian, Y., The design of a high-energy Li-ion battery using germanium-based anode and LiCoO₂ cathode, *J. Power Sources*, 2015, vol. 293, p. 868.
193. Fang, S., Shen, L., Li, S., Kim, G.-T., Bresser, D., Zhang, H., Zhang, S., Maier, J., and Passerini, S., Alloying Reaction Confinement Enables High-Capacity and Stable Anodes for Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*, 2019, vol. 13, p. 9511.
194. Forney, M.W., Dzara, M.J., Doucett, A.L., Ganter, M.J., Staub, J.W., Ridgley, R.D., and Landi, B.J., Advanced germanium nanoparticle composite anodes using single wall carbon nanotube conductive additives, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 14528.
195. Wang, Y. and Wang, G., Facile Synthesis of Ge@C Core–Shell Nanocomposites for High-Performance Lithium Storage in Lithium-Ion Batteries, *Chem. Asian J.*, 2013, vol. 8, p. 3142.
196. Qiang, T., Fang, J., Song, Y., Ma, Q., Ye, M., Fang, Z., and Geng, B., Ge@C core–shell nanostructures for improved anode rate performance in lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 17070.
197. Xiao, Y., Cao, M., Ren, L., and Hu, C., Hierarchically porous germanium-modified carbon materials with enhanced lithium storage performance, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, p. 7469.
198. Tan, L.P., Lu, Z., Tan, H.T., Zhu, J., Rui, X., Yan, Q., and Hng, H.H., Germanium nanowires-based carbon composite as anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, p. 253.
199. Kim, S.-W., Ngo, D.T., Heo, J., Park, C.-N., and Park, C.-J., Electrodeposited Germanium/Carbon Composite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 238, p. 319.
200. Lee, Y.-W., Kim, D.-M., Kim, S.-J., Kim, M.-C., Choe, H.-S., Lee, K.-H., Sohn, J.I., Cha, S.N., Kim, J.M., and Park, K.-W., In Situ Synthesis and Characterization of Ge Embedded Electrospun Carbon Nanostructures as High Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 7022.
201. Li, W., Li, M., Yang, Z., Xu, J., Zhong, X., Wang, J., Zeng, L., Liu, X., Jiang, Y., Wei, X., Gu, L., and Yu, Y., Carbon-Coated Germanium Nanowires on Carbon Nanofibers as Self-Supported Electrodes for Flexible Lithium-Ion Batteries, *Small*, 2015, vol. 11, p. 2762.
202. Seo, M.-H., Park, M., Lee, K.T., Kim, K., Kim, J., and Cho, J., High performance Ge nanowire anode sheathed with carbon for lithium rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 425.
203. Ngo, D.T., Le, H.T.T., Kim, C., Lee, J.-Y., Fisher, J.G., Kim, I.-D., and Park, C.-J., Mass-scalable synthesis of 3D porous germanium–carbon composite particles as an ultra-high rate anode for lithium ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 3577.
204. Xiao, Y. and Cao, M., Freeze-Drying-Assisted Synthesis of Hierarchically Porous Carbon/Germanium Hybrid for High-Efficiency Lithium-Ion Batteries, *Chem. Asian J.*, 2014, vol. 9, p. 2859.
205. Zhang, S., Zheng, Y., Huang, X., Hong, J., Cao, B., Hao, J., Fan, Q., Zhou, T., and Guo, Z., Structural Engineering of Hierarchical Micronanostructured Ge–C Framework by Controlling the Nucleation for Ultralong-Life Li Storage, *Adv. Energy Mater.*, 2019, vol. 9, Article no. 1900081.
206. Zhao, M., Zhao, D.-L., Han, X.-Y., Yang, H.-X., Duan, Y.-J., and Tian, X.-M., Ge nanoparticles embedded in spherical ordered mesoporous carbon as anode material for high performance lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2018 vol. 287, p. 21.
207. Ngo, D.T., Kalubarme, R.S., Le, H.T.T., Fisher, J.G., Park, C.-N., Kim, I.-D., and Park, C.-J., Carbon-Interconnected Ge Nanocrystals as an Anode with Ultra-Long-Term Cyclability for Lithium Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, p. 5291.
208. Xiao, Y. and Cao, M., High-Performance Lithium Storage Achieved by Chemically Binding Germanium Nanoparticles with N-Doped Carbon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, p. 12922.
209. Youn, D. H., Heller, A., and Mullins, C. B., Simple Synthesis of Nanostructured Sn/Nitrogen-Doped Carbon Composite Using Nitrilotriacetic Acid as Lithium Ion Battery Anode, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 1343.
210. Youn, D.H., Patterson, N.A., Park, H., Heller, A., and C. Mullins, B., Facile Synthesis of Ge/N-Doped Carbon Spheres with Varying Nitrogen Content for Lithium Ion Battery Anodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 27788.
211. Ryu, J., Hong, D., Shin, S., Choi, W., Kim, A., and Park, S., Hybridizing germanium anodes with poly-

- saccharide-derived nitrogen-doped carbon for high volumetric capacity of Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 2017, vol. 5, p. 15828.
212. Ma, X., Zhou, Y., Chen, M., and Wu, L., Synthesis of Olive-Like Nitrogen-Doped Carbon with Embedded Ge Nanoparticles for Ultrahigh Stable Lithium Battery Anodes, *Small*, 2017, vol. 13, article no. 1700403.
 213. Wang, B., Jin, J., and Wen, Z., In situ synthesis of core-shell structured Ge@NC hybrids as high performance anode material for lithium-ion batteries, *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 360, p. 1301.
 214. Fang, Y., Liu, R., Zeng, L., Liu, J., Xu, L., He, X., Huang, B., Chen, Q., Wei, M., and Qian, Q., Preparation of Ge/N, S co-doped ordered mesoporous carbon composite and its long-term cycling performance of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 318, p. 737.
 215. Fang, S., Tong, Z., and Zhang, X., 3D nitrogen-doped carbon foam supported Ge@C composite as anode for high performance lithium-ion battery, *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 322, p. 188.
 216. Chen, C., Xiao, T., Zhang, W., Wang, J., and Wei, M., Hierarchically structural Ge encapsulated with nitrogen-doped carbon for high performance lithium storage, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 832, p. 182.
 217. Akula, N., Sharma, N., Lohegaonkar, A., Ogale, S.B., and Majumdar, M., Coherent Solution-phase Synthesis of a Germanium-Graphitic Nanocomposite and Its Evaluation for Lithium-Ion Battery Anodes: Non-innocent Role of the Mashima Reagent, *Chem Asian J.*, 2020, vol. 15, p. 585.
 218. Liu, J., Muhammad, S., Wei, Z., Zhu, J., and Duan, X., Hierarchical N-doping germanium/carbon nanofibers as anode for high-performance lithium-ion and sodium-ion batteries, *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, article no. 015402.
 219. Gulzar, U., Li, T., Bai, X., Goriparti, S., Brescia, R., Capiglia, C., and Zaccaria, R.P., Nitrogen-doped single walled carbon nanohorns enabling effective utilization of Ge nanocrystals for next generation lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 298, p. 89.
 220. Huo, K., Wang, L., Peng, C., Peng, X., Li, Y., Li, Q., Jin, Z., and Chu, P.K., Crumpled N-doped carbon nanotubes encapsulated with peapod-like Ge nanoparticles for high-rate and long-life Li-ion battery anodes, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 7585.
 221. Xu, Y., Zhu, X., Zhou, X., Liu, X., Liu, Y., Dai, Z., and Bao, J., Ge Nanoparticles Encapsulated in Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide as an Advanced Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 28502.
 222. Qin, J., Wang, X., Cao, M., and Hu, C., Germanium Quantum Dots Embedded in N-Doping Graphene Matrix with Sponge-Like Architecture for Enhanced Performance in Lithium-Ion Batteries, *Chem. Eur. J.*, 2014, vol. 20, p. 9675.
 223. Li, S., Chen, C., Fu, K., White, R., Zhao, C., Bradford, P.D., and Zhang, X., Nanosized Ge@CNF, Ge@C@CNF and Ge@CNF@C composites via chemical vapour deposition method for use in advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 253, p. 366.
 224. Li, S., Chen, C., Fu, K., Xue, L., Zhao, C., Zhang, S., Yi Hu, Y., Zhou, L., and Zhang, X., Comparison of Si/C, Ge/C and Sn/C composite nanofiber anodes used in advanced lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 254, p. 17.
 225. Wang, W., Xiao, Y., Wang, X., Liu, B., and Cao, M., In Situ Encapsulation of Germanium Clusters in Carbon Nanofibers: High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries, *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, p. 2914.
 226. Woo, S.-H., Choi, S.J., Park, J.-H., Yoon, W.-S., Hwang, S.W., and Whang, D., Entangled Germanium Nanowires and Graphite Nanofibers for the Anode of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. A112.
 227. Li, W., Yang, Z., Cheng, J., Zhong, X., Gu, L., and Yu, Y., Germanium nanoparticles encapsulated in flexible carbon nanofibers as self-supported electrodes for high performance lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 4532.
 228. Qie, L., Chen, W.-M., Wang, Z.-H., Shao, Q.-G., Li, X., Yuan, L.-X., Hu, X.-L., Zhang, W.-X., and Huang, Y.-H., Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofiber Webs as Anodes for Lithium Ion Batteries with a Superhigh Capacity and Rate Capability, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 2047.
 229. Liu, J., Song, K., Zhu, C., Chen, C.-C., van Aken, P.A., Maier, J., and Yu, Y., Ge/C Nanowires as High-Capacity and Long-Life Anode Materials for Li-Ion Batteries, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 7051.
 230. Abdollahi, M. and Davoodi, J., The influence of covering a germanium nanowire with a single wall carbon nanotube on mechanical properties: A molecular dynamics study, *J. Appl. Phys.*, 2017, vol. 122, article no. 035102.
 231. DiLeo, R.A., Ganter, M.J., Raffaele, R.P., and Landi, D.J., Germanium-single-wall carbon nanotube anodes for lithium ion batteries, *J. Mater. Res.*, 2010, vol. 25, p. 1441.
 232. DiLeo, R.A., Frisco, S., Ganter, M.J., Rogers, R.E., Raffaele, R.P., and Landi, B.J., Hybrid Germanium Nanoparticle-Single-Wall Carbon Nanotube Free-Standing Anodes for Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, p. 22609.
 233. Goriparti, S., Gulzar, U., Miele, E., Palazon, F., Scarpellini, A., Marras, S., Monaco, S., Zaccaria, R.P., and Capiglia, C., Facile synthesis of Ge-MWCNT nanocomposite electrodes for high capacity lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 19721.
 234. Hao, J., Li, N., Ma, X., Liu, X., Liu, X., Li, Y., Xu, H., and Zhao, J., Ionic liquid electrodeposition of germanium/carbon nanotube composite anode material for lithium ion batteries, *Mater. Lett.*, 2015, vol. 144, p. 50.
 235. Hwang, I.-S., Kim, J.-C., Seo, S.-D., Lee, S., Lee, J.-H., and Kim, D.-W., A binder-free Ge-nanoparticle anode assembled on multiwalled carbon nanotube networks for Li-ion batteries, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 7061.
 236. Mo, R., Lei, Z., Rooney, D., and Sun, K., Three-Dimensional Double-Walled Ultrathin Graphite Tube Conductive Scaffold with Encapsulated Germanium Nanoparticles as a High-Areal-Capacity and Cycle-Stable Anode for Lithium-Ion Batteries, *ACS Nano*, 2019, vol. 13, p. 7536.
 237. Sun, Y., Jin, S., Yang, G., Wang, J., and Wang, C., Germanium Nanowires-in-Graphite Tubes via Self-Catalyzed Synergetic Confined Growth and Shell-Split-

- ting Enhanced Li-Storage Performance, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 3479.
238. Susantyoko, R.A., Wang, X., Sun, L., Pey, K.L., Fitzgerald, E., and Zhang, Q., Germanium coated vertically-aligned multiwall carbon nanotubes as lithium-ion battery anodes, *Carbon*, 2014, vol. 77, p. 551.
239. Tang, W., Liu, Y., Peng, C., Hu, M.Y., Deng, X., Lin, M., Hu, J.Z., and Loh, K.P., Probing Lithium Germanide Phase Evolution and Structural Change in a Germanium-in-Carbon Nanotube Energy Storage System, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 2600.
240. Wang, J., Wang, J.-Z., Sun, Z.-Q., Gao, X.-W., Zhong, C., Chou, S.-L., and Liu, H.-K., A germanium/single-walled carbon nanotube composite paper as a free-standing anode for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 4613.
241. Wang, X., Susantyoko, R.A., Fan, Y., Sun, L., Xiao, Q., and Zhang, Q., Vertically Aligned CNT-Supported Thick Ge Films as High-Performance 3D Anodes for Lithium Ion Batteries, *Small*, 2014, vol. 10, p. 2826.
242. Chen, Y., Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Yuan, A., Xu, K., and Shah, S.A., In-situ synthesis of Ge/reduced graphene oxide composites as ultrahigh rate anode for lithium-ion battery, *J. Alloys Compnds.*, 2019, vol. 801, p. 90.
243. Cheng, J. and Du, J., Facile synthesis of germanium-graphene nanocomposites and their application as anode materials for lithium ion batteries, *CrystEngComm.*, 2012, vol. 14, p. 397.
244. Chockla, A.M., Panthani, M.G., Holmberg, V.C., Hessel, C.M., Reid, D.K., Bogart, T.D., Harris, J.T., Mullins, C.B., and Korgel, B.A., Electrochemical Lithiation of Graphene-Supported Silicon and Germanium for Rechargeable Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 11917.
245. Fang, S., Shen, L., Zheng, H., and Zhang, X., Ge/graphene/carbon nanotube composite anode for high performance lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 1498.
246. Gao, C., Kim, N.D., Salvatierra, R.V., Lee, S.-K., Li, L., Li, Y., Sha, J., Lopez Silva, G.A., Fei, H., Xie, E., and Tour, J.M., Germanium on seamless graphene carbon nanotube hybrids for lithium ion anodes, *Carbon*, 2017, vol. 123, p. 433.
247. Hu, J., Ouyang, C., Yang, S.A., and Yang, H.Y., Graphene as a promising anode material for lithium-ion batteries predicted from first-principles calculations, *Nanoscale Horiz.*, 2019, vol. 4, p. 457.
248. Jin, S., Li, N., Cui, H., and Wang, C., Embedded into Graphene Ge Nanoparticles Highly Dispersed on Vertically Aligned Graphene with Excellent Electrochemical Performance for Lithium Storage, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, p. 19397.
249. Kim, J.K., Park, G.D., and Kang, Y.C., Germanium Nanoparticle-Dispersed Reduced Graphene Oxide Balls Synthesized by Spray Pyrolysis for Li-Ion Battery Anode, *J. Korean Ceram. Soc.*, 2019, vol. 56, p. 65.
250. Kim, H., Son, Y., Park, C., Cho, J., and Choi, H.C., Catalyst-free Direct Growth of a Single to a Few Layers of Graphene on a Germanium Nanowire for the Anode Material of a Lithium Battery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol. 52, p. 5997.
251. Mo, R., Rooney, D., and Sun, K., Hollow Germanium Nanocrystals on Reduced Graphene Oxide for Superior Stable Lithium-Ion Half Cell and Germanium (Lithiated)-Sulfur Battery, *Energy Storage Materials*, 2020, vol. 26, p. 414.
252. Ouyang, L., Guo, L., Cai, W., Ye, J., Hu, R., Liu, J., Yang, L., and Zhu, M., Facile synthesis of Ge@FLG composites by plasma assisted ball milling for lithium ion battery anodes, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 11280.
253. Wang, T., Xie, G., Zhu, J., and Lu, B., Elastic Reduced Graphene Oxide Nanosheets Embedded in Germanium Nanofiber Matrix as Anode Material for High-Performance Li-Ion Battery, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 186, p. 64.
254. Wang, C., Ju, J., Yang, Y., Tang, Y., Lin, J., Shi, Z., Han, R.P.S., and Huang, F., In situ grown graphene-encapsulated germanium nanowires for superior lithium-ion storage properties, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 8897.
255. Wang, B., Wen, Z., Jin, J., Hong, X., Zhang, S., and Rui, K., A novel strategy to prepare Ge@C/rGO hybrids as high-rate anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2017, vol. 342, p. 521.
256. Wang, B., Jin, J., Rui, K., Zhu, C., and Wen, Z., Scalable synthesis of hierarchical porous Ge/rGO microspheres with an ultra-long cycling life for lithium storage, *J. Power Sources*, 2018, vol. 396, p. 124.
257. Xue, D.-J., Xin, S., Yan, Y., Jiang, K.-C., Yin, Y.-X., Guo, Y.-G., and Wan, L.-J., Improving the Electrode Performance of Ge through Ge@C Core-Shell Nanoparticles and Graphene Networks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 2512.
258. Zhao, M., Zhao, D.-L., Yang, H.-X., Han, X.-Y., Duan, Y.-J., Tian, X.-M., and Meng, W.-J., Graphene-supported cubic hollow carbon shell-coated germanium particles as high-performance anode for lithium-ion batteries, *Ceram. International*, 2019, vol. 45, p. 13210.
259. Zhao, F., Wang, Y., Zhang, X., Liang, X., Zhang, F., Wang, L., Li, Y., Feng, Y., and Feng, W., Few-layer methyl-terminated germanene-graphene nanocomposite with high capacity for stable lithium storage, *Carbon*, 2020, vol. 161, p. 287.
260. Zhong, X., Wang, J., Li, W., Liu, X., Yang, Z., Gu, L., and Yu, Y., Facile synthesis of germanium-reduced graphene oxide composite as anode for high performance lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 58184.
261. Wang, B., Jin, J., Hong, X., Gu, S., Guo, J., and Wen, Z., Facile synthesis of the sandwich-structured germanium/reduced graphene oxide hybrid: an advanced anode material for high-performance lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 13430.
262. Yuan, F.-W. and Tuan, H.-Y., Scalable Solution-Grown High-Germanium-Nanoparticle-Loading Graphene Nanocomposites as High-Performance Lithium-Ion Battery Electrodes: An Example of a Graphene-Based Platform toward Practical Full-Cell Applications, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 2172.
263. Ren, J.-G., Wu, Q.-H., Tang, H., Hong, G., Zhang, W., and Lee, S.-T., Germanium-graphene composite anode for high-energy lithium batteries with long cycle life, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 1821.
264. Zhong, C., Wang, J.-Z., Gao, X.-W., Wexler, D., and Liu, H.-K., In situ one-step synthesis of a 3D nanostructured germanium-graphene composite and its

- application in lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, p. 10798.
265. Wang, C.D., Chui, Y.S., Li, Y., Chen, X.F., and Zhang, W.J., Binder-free Ge-three dimensional graphene electrodes for high-rate capacity Li-ion batteries, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 103, Article no. 253903.
 266. Tripathi, M., Markevich, A., Böttger, R., Facsko, S., Besley, E., Kotakoski, J., and Susi, T., Implanting Germanium into Graphene, *ACS Nano*, 2018, vol. 12, p. 4641.
 267. Peña, J.S., Sandu, I., Joubert, O., Pascual, F.S., Areán, C.O., and Brousse, T., Electrochemical Reaction Between Lithium and β -Quartz GeO_2 , *Electrochim. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, p. A278.
 268. Feng, J.K., Lai, M.O., and Lu, L., Influence of grain size on lithium storage performance of germanium oxide films, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 62, p. 103.
 269. Jin, S., Li, N., Cui, H., and Wang, C., Growth of the vertically aligned graphene@amorphous GeO_x sandwich nanoflakes and excellent Li storage properties, *Nano Energy*, 2013, vol. 2, p. 1128.
 270. Seng, K.H., Park, M., Guo, Z.P., Liu, H.K., and Cho, J., Catalytic Role of Ge in Highly Reversible $\text{GeO}_2/\text{Ge}/\text{C}$ Nanocomposite Anode Material for Lithium Batteries, *Nano Letters*, 2013, vol. 13, p. 1230.
 271. Ngo, D.T., Kalubarme, R.S., Chourashiya, M.G., Park, C.-N., and Park, C.-J., Electrochemical Performance of GeO_2/C Core Shell based Electrodes for Li-ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 116, p. 203.
 272. Zeng, L., Huang, X., Chen, X., Zheng, C., Qian, Q., Chen, Q., and Wei, M., Ge/GeO_2 -Ordered Mesoporous Carbon Nanocomposite for Rechargeable Lithium-Ion Batteries with a Long-Term Cycling Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 232.
 273. Lin, Y.-M., Klavetter, K.C., Heller, A., and Mullins, C.B., Storage of Lithium in Hydrothermally Synthesized GeO_2 Nanoparticles, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 999.
 274. Jahel, A., Darwiche, A., Ghimbeu, C.M., Vix-Guterl, C., and Monconduit, L., High cycleability nano- GeO_2 /mesoporous carbon composite as enhanced energy storage anode material in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 269, p. 755.
 275. Wei, W. and Guo, L., One-Step In Situ Synthesis of GeO_2 /Graphene Composites Anode for High-Performance Li-Ion Batteries, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2013, vol. 30, p. 658.
 276. Chen, Y., Yan, C., and Schmidt, O.G., Strain-Driven Formation of Multilayer Graphene/ GeO_2 Tubular Nanostructures as High-Capacity and Very Long-Life Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, p. 1269.
 277. Qiu, H., Zeng, L., Lan, T., Ding, X., and Wei, M., In situ synthesis of GeO_2 /reduced graphene oxide composite on Ni foam substrate as a binder-free anode for high-capacity lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 1619.
 278. Lv, D., Gordin, M.L., Yi, R., Xu, T., Song, J., Jiang, Y.-B., Choi, D., and Wang, D., GeO_x /Reduced Graphene Oxide Composite as an Anode for Li-Ion Batteries: Enhanced Capacity via Reversible Utilization of Li_2O along with Improved Rate Performance, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, p. 1059.
 279. Xu, R., Wu, S., Du, Y., and Zhang, Z., A facile route to dually protected $\text{Ge}@\text{GeO}_2$ composites as anode materials for lithium ion battery, *Chem. Eng. J.*, 2016, vol. 296, p. 349.
 280. Choi, S.H., Jung, K.Y., and Kang, Y.C., Amorphous GeO_x -coated reduced graphene oxide balls with sandwich structure for long life lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 13952.
 281. Wang, X.-L., Han, W.-Q., Chen, H., Bai, J., Tyson, T.A., Yu, X.-Q., Wang, X.-J., and Yang X.-Q., Amorphous Hierarchical Porous GeO_x as High-Capacity Anodes for Li Ion Batteries with Very Long Cycling Life, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 20692.
 282. Lim, S.-Y., Jang, W., Yun, S., Yoon, W.-S., Choi, J.-Y., and Whang, D., Amorphous germanium oxide nanobubbles for lithium-ion battery anode, *Mater. Res. Bull.*, 2019, vol. 110, p. 24.
 283. Kim, C.H., Jung, Y.S., Lee, K.T., Ku, J.H., and Oh, S.M., The role of in situ generated nano-sized metal particles on the coulombic efficiency of MGeO_3 (M = Cu, Fe, and Co) electrodes, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 4371.
 284. Hwang, J., Jo, C., Kim, M.G., Chun, J., Lim, E., Kim, S., Jeong, S., Kim, Y., and Lee, J., Mesoporous Ge/GeO_2 /Carbon Lithium-Ion Battery Anodes with High Capacity and High Reversibility, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 5299.
 285. Son, Y., Park, M., Son, Y., Lee, J.-S., Jang, J.-H., Kim, Y., and Cho, J., Quantum Confinement and Its Related Effects on the Critical Size of GeO_2 Nanoparticles Anodes for Lithium Batteries, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 1005.
 286. Li, X., Li, W., Shen, P., Yang, L., Li, Y., Shi, Z., and Zhang, H., Layered GeP -black $\text{P}(\text{Ge}_2\text{P}_3)$: An advanced binary-phase anode for Li/Na storage, *Ceram. International*, 2019, vol. 45, p. 15711.
 287. Li, W., Li, X., Yu, J., Liao, J., Zhao, B., Huang, L., Abdelhafiz, A., Zhang, H., Wang, J.-H., Guo, Z., and Liu, M., A self-healing layered GeP anode for high-performance Li-ion batteries enabled by low formation energy, *Nano Energy*, 2019, vol. 61, p. 594.
 288. Shen, H., Ma, Z., Yang, B., Guo, B., Lyu, Y., Wang, P., Yang, H., Li, Q., Wang, H., Liu, Z., and Nie, A., Sodium storage mechanism and electrochemical performance of layered GeP as anode for sodium ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 433, Article No. 126682.
 289. Shen, H., Huang, Y., Chang, Y., Hao, R., Ma, Z., Wu, K., Du, P., Guo, B., Lyu, Y., Wang, P., Yang, H., Li, Q., Wang, H.T., Liu, Z., and Nie, A., Narrowing working voltage window to improve layered GeP anode cycling performance for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, p. 17466.
 290. Yang, F., Hong, J., Hao, J., Zhang, S., Liang, G., Long, J., Liu, Y., Liu, N., Pang, W.K., Chen, J., and Guo, Z., Ultrathin Few-Layer GeP Nanosheets via Lithiation-Assisted Chemical Exfoliation and Their Application in Sodium Storage, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, Article no. 1903826.
 291. Nam, K.-H., Jeon, K.-J., and Park, C.-M., Layered germanium phosphide-based anodes for high-performance lithium- and sodium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 17, p. 78.
 292. Wang, T., Zhang, K., Park, M., Lau, V., Wang, H., Zhang, J., Zhang, J., Zhao, R., Yamauchi, Y., and

- Kang, Y., Highly Reversible and Rapid Sodium Storage in GeP_3 with Synergistic Effect from Outside-In Optimization, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, p. 4352.
293. Qi, W., Zhao, H., Wu, Y., Zeng, H., Tao, T., Chen, C., Kuang, C., Zhou, S., and Huang, Y., Facile Synthesis of Layer Structured GeP_3/C with Stable Chemical Bonding for Enhanced Lithium-Ion Storage, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, Article no. 43582.
 294. Kim, D., Zhang, K., Lim, J.-M., Lee, G.-H., Cho, K., Cho, M., and Kang, Y.-M., GeP_3 with soft and tunable bonding nature enabling highly reversible alloying with Na ions, *Materials Today Energy*, 2018, vol. 9, p. 126.
 295. Li, W., Li, H., Lu, Z., Gan, L., Ke, L., Zhai, T., and Zhou, H., Layered Phosphorus-Like GeP_5 : a Promising Anode Candidate with High Initial Coulombic Efficiency and Large Capacity for Lithium Ion Batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 3629.
 296. Li, W., Ke, L., Wei, Y., Guo, S., Gan, L., Li, H., Zhai, T., and Zhou, H., Highly reversible sodium storage in a GeP_5/C composite anode with large capacity and low voltage, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 4413–4420.
 297. Liu, Y., Xiao, X., Fan, X., Li, M., Zhang, Y., Zhang, W., and Chen, L., GeP_5/C composite as Robust anode material for high power sodium-ion batteries with exceptional capacity, *J. Alloys Compds.*, 744 (2018) 15–22.
 298. Haghighat-Shishavan, S., Nazarian-Samani, M., Nazarian-Samani, M., Roh, H.-K., Chung, K.-Y., Oh, S.-H., Cho, B.-W., Kashani-Bozorg, S.F., and Kim, K.-B., Exceptionally Reversible Li-/Na-Ion Storage and Ultrastable Solid-Electrolyte Interphase in Layered GeP_5 Anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 32815.
 299. Ning, Q.-L., Hou, B.-H., Wang, Y.-Y., Liu, D.-S., Luo, Z.-Z., Li, W.-H., Yang, Y., Guo, J.-Z., and Wu, X.-L., A Hierarchical $\text{GeP}_5/\text{Carbon}$ Nanocomposite with Dual-Carbon Conductive Network as Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 36902.
 300. Wei, Y., Chen, J., He, J., Qin, R., Zheng, Z., Zhai, T., and Li, H., Morphology Processing by Encapsulating GeP_5 Nanoparticles into Nanofibers toward Enhanced Thermo/Electrochemical Stability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, p. 32162.
 301. Yan, Y., Ruan, J., Xu, H., Xu, Y., Pang, Y., Yang, J., and Zheng, S., Fast and Stable Batteries with High Capacity Enabled by Germanium–Phosphorus Binary Nanoparticles Embedded in a Porous Carbon Matrix via Metallurgical Reduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, p. 21579.
 302. Boland, J.B., Tian, R., Harvey, A., Vega-Mayoral, V., Griffin, A., Horvath, D.V., Gabbett, C., Breshears, M., Pepper, J., Li, Y., and Coleman, J.N., Liquid phase exfoliation of GeS nanosheets in ambient conditions for lithium ion battery applications, *2D Materials*, 2020, vol. 7, no. 3, Article no. 035015.
 303. Chen, X., Zhou, J., Li, J., Luo, H., Mei, L., Wang, T., Zhu, J., and Zhang, Y., A germanium and zinc chalcogenide as an anode for a high-capacity and long cycle life lithium battery, *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, p. 35045.
 304. Fu, L., Zhang, C., Chen, B., Zhang, Z., Wang, X., Zhao, J., He, J., Du, H., and Cui, G., Graphene boosted Cu_2GeS_3 for advanced lithium-ion batteries, *Inorg. Chem. Front.*, 2017, vol. 4, p. 541.
 305. Li, C.C., Wang, B., Chen, D., Gan, L., Feng, Y., Zhang, Y., Yang, Y., Geng, H., Rui, X., and Yu, Y., Topotactic Transformation Synthesis of 2D Ultrathin GeS_2 Nanosheets toward High-Rate and High-Energy-Density Sodium-Ion Half/Full Batteries, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, p. 531.
 306. Wang, M., Zheng, H., Zhan, W., Luo, Q., and Tang, K., Facile Scalable Synthesis of Carbon-Coated $\text{Ge}@C$ and $\text{GeX}@C$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) Anodes for High Performance Lithium-Ion Batteries, *ChemistrySelect*, 2019, vol. 4, p. 6587.
 307. Wang, B., Du, W., Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, Q., Rui, X., Geng, H., and Lia, C.C., Two-dimensional germanium sulfide nanosheets as an ultra-stable and high capacity anode for lithium ion batteries, *Chem. Eur. J.*, 2020, vol. 26, p. 6554.
 308. Kim, J. H., Yun, J. H., and Kim, D. K. A Robust Approach for Efficient Sodium Storage of GeS_2 Hybrid Anode by Electrochemically Driven Amorphization, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, Article No. 1703499.
 309. Das, J.K., Samantara, A.K., Sree Raj K.A., Rout, C.S., and Behera, J.N., Synthesis of Ge_4Se_9 nano plates and its Reduced Graphene Oxide Composite for Electrochemical Energy Storage Application, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, p. 15955.
 310. He, C., Zhang, J.H., Zhang, W.X., and Li, T.T., GeSe/BP van der Waals Heterostructures as Promising Anode Materials for Potassium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, p. 5157.
 311. Wang, K., Liu, M., Huang, D., Li, L., Feng, K., Zhao, L., Li, J., and Jiang, F., Rapid thermal deposited GeSe nanowires as a promising anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 571, p. 387.
 312. Zhang, W.X., He, W.H., Li, T.T., Zhao, J.W., and He, C., Theoretical prediction of germanium selenium nanosheet as a potential anode material for high-performance alkali-metal based battery, *J. Solid State Chem.*, 2019, vol. 277, p. 17.
 313. Sung, G.-K., Ki-Hun Nam, K.-H., Choi, J.-H., and Park, C.-M., Germanium telluride: Layered high-performance anode for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 331, Article No. 135393.
 314. Nam, K.-H., Sung, G.-K., Choi, J.-H., Youn, J.-S., Jeon, K.-J., and Park, C.-M., New high-energy-density GeTe -based anodes for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 3278.
 315. Fu, L., Zheng, X., Huang, L., Shang, C., Lu, K., Zhang, X., Wei, B., and Xin Wang, X., Synthesis and Investigation of CuGeO_3 Nanowires as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Nanoscale Research Lett.*, 2018, vol. 13, p. 193.
 316. Meng, W.-J., Zhao, M., Yang, H.-X., Wu, Y.-Q., Pu, H., Gao, R.-Z., Yang, Y., and Zhao, D.-L., Synthesis of $\text{CuGeO}_3/\text{reduced graphene oxide}$ nanocomposite by hydrothermal reduction for high performance Li-ion battery anodes, *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, p. 9249.
 317. Gao, G., Xiang, Y., Lu, S., Dong, B., Chen, S., Shi, L., Wang, Y., Wu, H., Li, Z., Abdelkader, A., Xi, K., and Ding, S., CTAB-assisted growth of self-supported Zn_2GeO_4 nanosheet network on a conductive foam as a binder-free electrode for long-life lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 2018, vol. 10, p. 921.

318. Gao, R., Liu, H., Fu, B., Li, S., Long, Z., Sun, D., and Song, Y., CoGeO₂(OH)₂ hydrangea assembled with 2D nanoplates towards application of lithium-ion batteries, *J. Alloys Compds.*, 2020, vol. 820, Article no. 153295.
319. Liu, X., Zai, J., Li, B., Zou, J., Ma, Z., and Xuefeng Qian, X., Na₂Ge₄O₉ nanoparticles encapsulated in 3D carbon networks with long-term stability and superior rate capability in lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 10552.
320. Liu, B., Abouimrane, A., Balasubramanian, M., Ren, Y., and Amine, K., GeO₂-SnCoC Composite Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 3960.
321. Fang, S., Shen, L., Nie, P., Xu, G., Yang, L., Zheng, H., and Zhang, X., Titanium Dioxide/Germanium Core-Shell Nanorod Arrays Grown on Carbon Textiles as Flexible Electrodes for High Density Lithium-Ion Batteries, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2015, vol. 32, p. 364.
322. Kim, H., Kim, M.-C., Choi, S., Moon, S.-H., Kim, Y.-S., and Park, K.-W., Facile one-pot synthesis of Ge/TiO₂ nanocomposite structures with improved electrochemical performance, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, p. 17415.
323. Liu, Q., Hou, J., Xu, C., Chen, Z., Qin, R., and Liu, H., TiO₂ particles wrapped onto macroporous germanium skeleton as high performance anode for lithium-ion batteries, *Chem. Engineering J.*, 2020, vol. 381, Article No. 122649.
324. Wang, X., Fan, L., Gong, D., Zhu, J., Zhang, Q., and Lu, B., Core-Shell Ge@Graphene@TiO₂ Nanofibers as a High-Capacity and Cycle-Stable Anode for Lithium and Sodium Ion Battery, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 1104.
325. Choe, H.-S., Kim, M.-C., Moon, S.-H., Kim, E.-S., Kim, S.-J., Lee, G.-H., Won, J.-E., and Park, K.-W., In-situ synthesis of Ge/Ti₄O₇ composite with enhanced electrochemical properties *Ceram. Intern.*, 2018, vol. 44, p. 663.
326. Hsieh, M.-H., Li, G.-A., Chang, W.-C., and Tuan, H.-Y., A germanium nanoparticles/molybdenum disulphide (MoS₂) nanocomposite as a high-capacity, high-rate anode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 4114.
327. Zhang, C.J., Chai, F.L., Fu, L., Hu, P., Pang, S.P., and Cui, G.L., Lithium storage in a highly conductive Cu₃Ge boosted Ge/graphene aerogel, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 22552.
328. Chae, O.B., Park, S., Ku, J.H., Ryu, J.H., and Oh, S.M., Nano-scale uniform distribution of Ge/Cu₃Ge phase and its electrochemical performance for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 2894.
329. Liang, J.W., Li, X.N., Hou, Z.G., Jiang, J., Hu, L., Zhang, W.Q., Zhu, Y.C., and Qian, Y.T., A composite structure of Cu₃Ge/Ge/C anode promise better rate property for lithium battery, *Small*, 2016, vol. 12, p. 6024.
330. Wang, X., Xu, X., Liu, J., Liu, Z., Shen, J., Li, F., Hu, R., Yang, L., Ouyang, L., and Zhu, M., Facile Synthesis of Peapod-Like Cu₃Ge/Ge@C as A High Capacity and Long Life Anode for Li-Ion Batteries, *Chem. Europ. J.*, 2019, vol. 25, p. 11486.
331. Hao, Q., Liu, Q., Zhang, Y., Xu, C., and Hou, J., Easy preparation of nanoporous Ge/Cu₃Ge composite and its high performances towards lithium storage, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, vol. 539, p. 665.
332. Liu, X., Lin, N., Xu, K., Han, Y., Lu, Y., Zhao, Y., Zhou, J., Yi, Z., Cao, C., and Qian, Y., Cu₃Ge/Ge@C nanocomposites crosslinked by the in situ formed carbon nanotubes for high-rate lithium storage, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 352, p. 206.
333. Feng, J., Xia, H., Lai, M.O., and Lu, L., NASICON-Structured LiGe₂(PO₄)₃ with Improved Cyclability for High-Performance Lithium Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 20514.
334. Gandi, S., Mekprasart, W., Pecharapa, W., Dutta, D.P., Jayasankar, C.K., and Ravuri, B.R., Na-Ge glass anode network mixed with bismuth oxide nanocrystallites: A high capacity anode material for use in advanced sodium-ion battery design, *Mat. Chem. Phys.*, 2020, vol. 242, Article No. 122568.
335. Moustafa, M.G., Sanad, M.M.S., and Hassaan, M.Y., NASICON-type lithium iron germanium phosphate glass ceramic nanocomposites as anode materials for lithium ion batteries, *J. Alloys Compds.*, 2020, vol. 845, Article No. 156338.
336. Saverina, E.A., Kapaev, R.R., Stishenko, P.V., Galushko, A.S., Balycheva, V.A., Ananikov, V.P., Egorov, M.P., Jouikov, V.V., Troshin, P.A., and Syroeshkin, M.A., 2-Carboxyethylgermanium Sesquioxide as A Promising Anode Material for Li-Ion Batteries, *ChemSusChem*, 2020, vol. 13, p. 3137.
337. Farbod, B., Cui, K., W. Kalisvaart, P., Kupsta, M., Benjamin Zahiri, B., Kohandehghan, A., Lotfabad, E.M., Li, Z., Lubner, E.J., and Mitlin, D., Anodes for Sodium Ion Batteries Based on Tin-Germanium-Antimony Alloys, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 4415.
338. Hao, J., Liu, X., Li, N., Liu, X., Ma, X., Zhang, Y., Li, Y., and Zhao, J., Ionic liquid electrodeposition of 3D germanium-acetylene black-Ni foam nanocomposite electrodes for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 60371.
339. Liu, X., Liu, Y.-S., Harris, M.M., Li, J., Wang, K.-X., and Chen, J.-S., Germanium nanoparticles supported by 3D ordered macroporous nickel frameworks as high-performance free-standing anodes for Li-ion batteries, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 354, p. 616.
340. Wei, D., Zeng, S., Li, H., Li, X., Liang, J., and Qian, Y., Multiphase Ge-based Ge/FeGe/FeGe₂/C composite anode for high performance lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 253, p. 522.
341. Yan, Y., Shi, Y., Wang, Z., Qin, C., and Zhang, Y., AlF₃ microrods modified nanoporous Ge/Ag anodes fabricated by one-step dealloying strategy for stable lithium storage, *Mater. Lett.*, 2020, vol. 276, Article no. 128254.
342. Yue, C., Yu, Y., Sun, S., He, X., Chen, B., Lin, W., Xu, B., Zheng, M., Wu, S., Li, J., Kang, J., and Lin, L., High Performance 3D Si/Ge Nanorods Array Anode Buffered by TiN/Ti Interlayer for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mat.*, 2015, vol. 25, p. 1386.
343. Zhang, C., Pang, S., Kong, Q., Liu, Z., Hu, H., Jiang, W., Han, P., Wang, D., and Cui, G., An elastic germanium-carbon nanotubes-copper foam monolith as an anode for rechargeable lithium batteries, *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, p. 1336.

УДК 544.6.018.462

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИС-(ОКСАЛАТО)БОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ

© 2021 г. Л. В. Шеина^а *, А. Л. Иванов^а, Е. В. Карасева^а **, В. С. Колосницын^а

^аУфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: sheina.l.v@gmail.com

**e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Изучены физико-химические, электрохимические и термические свойства растворов бис-(оксала-то)бората лития (LiBOB) в сульфолане. Установлено, что сульфолановые растворы LiBOB обладают более низкой, по сравнению с растворами перхлората и гексафторфосфата лития, удельной электропроводностью и более высокой вязкостью. С увеличением концентрации LiBOB в сульфолане энергии активации электропроводности и вязкого течения увеличиваются. Константа ассоциации LiBOB в сульфолане меньше константы ассоциации LiClO₄ и близка к константе ассоциации LiPF₆. Из зависимости константы ассоциации от донорного числа (DN) анионов литиевых солей оценено значение DN аниона [B(C₂O₄)][–], которое соответствует значению ~3. Эффективное число переноса катиона лития в 1 М растворе LiBOB в сульфолане составляет 0.46 ± 0.03 , что выше, чем в 1 М растворе LiClO₄ в сульфолане (0.39 ± 0.02), и близко к эффективному числу переноса катиона лития в 1 М LiBF₄ в сульфолане (0.42 ± 0.03). Показано, что сульфолановые растворы LiBOB склонны к переохлаждению и образованию термодинамически неравновесных состояний. Анодная устойчивость 1 М раствора LiBOB в сульфолане достигает 5.65 В отн. Li/Li⁺-электрода сравнения. По анодной устойчивости растворы литиевых солей в сульфолане располагаются в следующем порядке: LiPF₆ ~ LiBF₄ > LiBOB ~ LiClO₄ > LiSO₃CF₃. Длительность циклирования металлического литиевого электрода в растворах LiBOB в сульфолане в 1.75 раза больше длительности циклирования в растворах LiClO₄ и определяется не скоростью разложения электролита, а скоростью диспергации металлического лития.

Ключевые слова: электролиты для литиевых аккумуляторов, сульфолан, бис-(оксала-то)борат лития, электропроводность, вязкость, константа ассоциации, эффективные числа переноса иона лития, термическая устойчивость, электрохимическая устойчивость, циклирование литиевого электрода

DOI: 10.31857/S0424857021120069

ВВЕДЕНИЕ

Создание энергоемких литиевых и литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) требует разработки электролитных систем, обладающих высокой электропроводностью, химической и электрохимической устойчивостью в широкой области электродных потенциалов, работоспособностью в широком температурном диапазоне (–40...+60°C) и пожаро- и взрывобезопасностью [1–3].

Свойства электролитных систем определяются свойствами индивидуальных компонентов — электролитных солей и растворителей. Наиболее широко используемой литиевой солью в электролитных растворах ЛИА до сих пор остается гексафторфосфат лития, основными недостатками которого являются низкие гидролитическая и термическая устойчивость и высокая реакционная способность продуктов деструкции (HF и POF₃) по отношению к электродным материалам

[4, 5]. Однако достойной альтернативы гексафторфосфату лития до сих пор не найдено. Среди перспективных и коммерчески доступных литиевых солей рассматривается бис-(оксала-то)борат лития (LiBOB), положительными свойствами которого являются [3, 6–9]: электрохимическая устойчивость аниона BOB[–] в широком диапазоне электродных потенциалов; высокая термостабильность, низкая реакционность продуктов термодеструкции; гидролитическая устойчивость и отсутствие кислотных продуктов гидролиза [10]. Особенностью бис-(оксала-то)бората лития является способность образовывать на поверхности активных материалов электродов ЛИА стабильные пленки, состоящие из олигомерных и полимерных боратов, обладающих высокими защитными свойствами [10–12]. Такие пленки защищают активные материалы положительного электрода [11, 12], углеродную структуру отрицательного

электрода [13, 14] и металлический литиевый электрод [15] от нежелательных взаимодействий с компонентами электролитных растворов.

К недостаткам LiBOV относятся плохая растворимость в органических карбонатах, высокая вязкость и низкая электропроводность электролитных растворов, особенно при пониженных температурах [7–9]. Из-за низкой растворимости LiBOV используют лишь в качестве электролитной добавки [8, 16–18].

Выбор растворителя для электролитных систем также основывается на общих требованиях к электролитам. Растворители для электролитов ЛИА должны обладать высокой химической устойчивостью к активным компонентам электродных материалов, электрохимической стабильностью в широком диапазоне электродных потенциалов, хорошей растворяющей способностью по отношению к перспективным литиевым солям, высокими температурами кипения и вспышки, низкими температурами плавления. Известно, что существенным недостатком карбонатных электролитных растворов является невысокая электрохимическая стабильность (~ 4.5 В), что ограничивает применение высокопотенциальных активных материалов положительных электродов (≥ 5 В) ЛИА.

Высокой электрохимической устойчивостью обладают сульфоны, что делает их перспективными растворителями для высоковольтных электролитных систем [2, 19–23]. Среди сульфонов наиболее изученным является тетраметилсульфон (сульфолан) [23–25]. Положительными свойствами сульфолана являются высокие диэлектрическая проницаемость (43.3), окислительная устойчивость (6.3 В относительно Li/Li^+ [26]) и температура вспышки (166°C) [27], а также низкая токсичность. Однако высокие вязкость (10.28 мПа с при 25°C) и температура плавления (28.6°C) [28] ограничивают использование сульфолана в качестве индивидуального электролитного растворителя. Введение сульфонов, в том числе сульфолана, в качестве соразтворителей в карбонатные электролитные системы повышает окислительную устойчивость и термическую стабильность электролитных растворов [25, 29–32].

Сульфолан отличается высокой анодной устойчивостью, но его катодная устойчивость — недостаточно высокая, что приводит к плохой циклируемости отрицательных электродов (и графитового, и литиевого) в сульфолановых электролитах. Одним из способов повышения катодной устойчивости сульфолановых электролитных растворов может быть применение в качестве электролитной соли *бис*-(оксалато)бората лития [33].

В настоящее время широко исследуются физико-химические свойства растворов LiBOV в карбонатных растворителях [18, 34–37], ацето-

нитриле и диметоксиэтаноле [38], γ -бутиролактоне [39], в смесях сульфонов с сульфитами [20, 21, 40], в смесях сульфонов с γ -бутиролактоном [41] и с органическими карбонатами [31, 34, 36, 37]. Однако свойства электролитных растворов LiBOV в индивидуальном сульфолане практически не изучены.

Цель настоящей работы — изучение физико-химических свойств растворов *бис*-(оксалато)бората лития в сульфолане (СЛ) в широком концентрационном и температурном диапазонах и влияния LiBOV на электрохимические свойства металлического литиевого электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфолан (тетраметилсульфон) (99%, Sigma-Aldrich) очищали и осушали двойной вакуумной перегонкой. *Бис*-(оксалато)борат лития LiBOV (99.8%, Rockwood Lithium, Германия) использовали без дополнительной очистки и осушки.

Электролитные растворы готовили объемно-весовым методом в перчаточном боксе, заполненном сухим воздухом (точка росы -56°C).

Поскольку определение содержания воды в электролитных растворах, содержащих LiBOV, титрованием в традиционном реактиве Фишера приводит к завышенным результатам [42], содержание воды в растворах LiBOV в сульфолане контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры электролитных растворов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige 21 (Япония) в неразборных кюветах из KBr, которые заполняли анализируемыми растворами в атмосфере сухого бокса. Влажность растворов оценивали по интенсивности полос поглощения, соответствующим валентным колебаниям гидроксильной группы ($3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$). ИК-спектры LiBOV (тв.), сульфолана и 1 М раствора LiBOV в сульфолане представлены на рис. S1 и S2 в разделе Supplementary Materials.

Физико-химические свойства электролитных растворов изучали по общепринятым методикам, изложенным в работе [43]. Удельную электропроводность определяли в стеклянных двухэлектродных ячейках с черненными платиновыми электродами, вязкость — в стеклянных вискозиметрах Убеллоде, модернизированных для исследований безводных систем. Относительную плотность растворов определяли пикнометрическим методом. Ошибки определения электропроводности и вязкости составляли 0.1–1.0%, относительной плотности $\sim 0.02\%$. Предельную эквивалентную электропроводность (λ_0) и константу ассоциации ($K_{\text{асс}}$) оценивали графическим методом Краусса—Брея из эквивалентной электропроводности (λ) разбавленных электролитных растворов (6.0×10^{-4} – 1.0×10^{-2} М).

Электрохимическую устойчивость электролитных растворов определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов -0.2 – 6.0 В с помощью потенциостата/гальваностата SP-200 (BioLogic, Франция). Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с платиновым рабочим электродом ($S = 0.1$ см²) и литиевой фольгой в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения. Скорость развертки потенциала составляла 100, 10, 5 и 2 мВ/с (ЦВА при разных скоростях развертки потенциала представлены на рис. S3 в разделе Supplementary Materials).

Термические свойства электролитных растворов исследовали методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли на модернизированном дериватографе марки MOM-1000 (Венгрия). Измерения проводили при атмосферном давлении в закрытом платиновом тигле. Скорость нагрева исследуемых образцов составляла 5°С/мин. Термические свойства растворов исследовали с помощью сканирующего дифференциального калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона в температурном диапазоне от -70 до $+40$ °С при скорости охлаждения/нагрева 5 К/мин.

Изучение циклируемости литиевого электрода проводили в герметичных ячейках типа Swagelok® cell, изготовленных из нержавеющей стали, с плоскопараллельными дисковыми электродами. Рабочие ($S = 6.35$ см²) и вспомогательные ($S = 5$ см²) электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.99%, China Energy Lithium, Китай). В качестве сепаратора использовали 2 слоя сепарационного материала Celgard®3501 ($S = 6.35$ см²). Поскольку длительность циклирования литиевого электрода определяется не только свойствами электролитных систем, но и количеством электролита, объем электролита во всех ячейках был одинаковым и составлял 10 мкл/см². Электролит в ячейки вводили с помощью микрошприца MICROLITER™ Syringe (Hamilton Company, USA) объемом 50 мкл. Точность дозирования электролита в ячейках составляла $\pm 5\%$.

Гальваностатическую поляризацию ячеек осуществляли с помощью батарейного тестера BT2-100PG [44]. Диапазон потенциалов катодной и анодной поляризации ограничивали ± 500 мВ, плотность тока составляла 0.2 мА/см². Количество электричества при катодном осаждении и анодном растворении лития составляло 1.0 мА ч/см².

Спектры электрохимического импеданса ячеек Li/электролит/Li регистрировали с помощью потенциостата/гальваностата с функцией импедансного спектрометра SP-200 (BioLogic, Франция) в частотном диапазоне 25 Гц–100 кГц. Раз-

брос результатов не превышал $\pm 10\%$. Эффективное число переноса иона лития (t_{Li^+}) оценивали методом, описанным в работах [45, 46].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства растворов LiBOB в сульфолане

Физико-химические свойства электролитной системы LiBOB-СЛ представлены на рис. 1 и в дополнительной информации (табл. S1 и S2). Изотермы удельной электропроводности растворов LiBOB в сульфолане проходят через максимум (рис. 1а). С повышением температуры положение максимума удельной электропроводности смещается в область более высоких концентраций соли (от ~ 0.8 М при 30°С к ~ 0.9 М при 60°С).

Изотермы динамической вязкости растворов LiBOB в сульфолане выпуклы относительно оси состава (рис. 1б).

Изотермы электропроводности, исправленной на вязкость (корректированной электропроводности), — не линейны относительно оси состава (рис. 1в). Наибольшее отклонение от линейности наблюдается при 30°С. С повышением температуры величина корректированной электропроводности уменьшается. В большей степени это проявляется в области высоких концентраций соли.

Предельная эквивалентная (молярная) электропроводность растворов LiBOB в сульфолане увеличивается с повышением температуры (табл. 1). Константа ассоциации (K_{acc}) бис-(оксалато)бората лития в сульфолане составляет 6.0 ± 0.2 дм³/моль при 30°С и незначительно уменьшается с повышением температуры (табл. 1).

Из температурных зависимостей удельной электропроводности и динамической вязкости (30–60°С) были рассчитаны энергии активации электропроводности и вязкого течения растворов LiBOB в сульфолане (рис. 2). С увеличением содержания соли в растворе энергии активации электропроводности и вязкого течения увеличиваются.

Таблица 1. Константы ассоциации и предельная молярная электропроводность растворов LiBOB в сульфолане

Параметр	Температура, °С			
	30	40	50	60
K_{acc} , дм ³ моль ⁻¹	5.9	5.3	4.6	4.5
$\lambda_0 \times 10^4$, Ом ⁻¹ м ² моль ⁻¹	7.9	9.9	11.9	14.5
ПВ ($\lambda_0 \eta_0$)	80.9	79.3	78.2	77.9

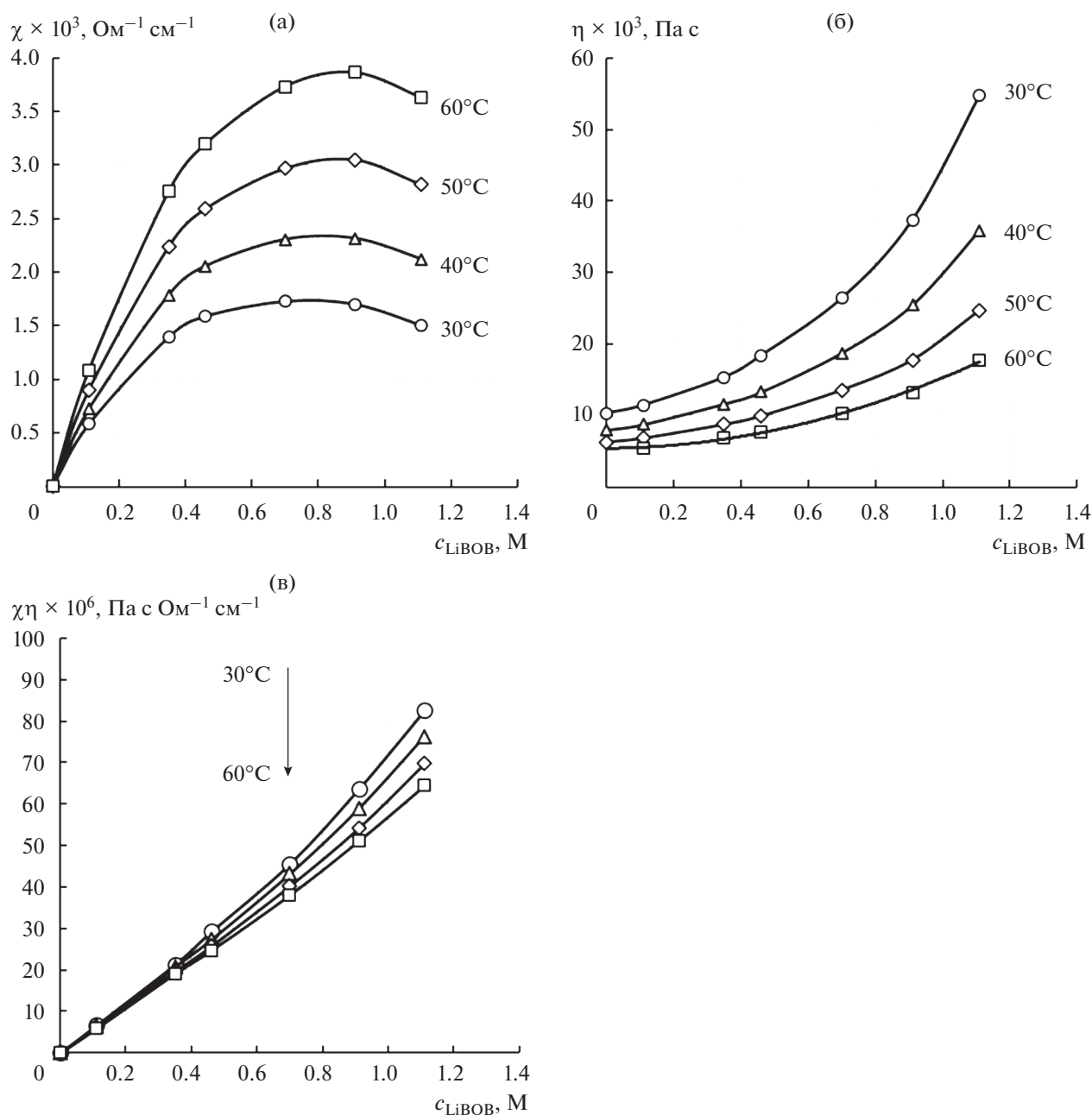


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) растворов *бис*-(оксалато)бората лития (LiBOV) в сульфолане.

Сравнение физико-химических свойств растворов литиевых солей в сульфолане [43] показывает, что растворы LiBOV в сульфолане обладают более низкой электропроводностью, по сравнению с растворами перхлората и гексафторфосфата лития (рис. 3а), но более высокой вязкостью (рис. 3б). Однако скорректированная электропроводность растворов LiBOV в сульфолане выше, чем растворов перхлората лития и уступает только растворам гексафторфосфата лития (рис. 3в). Низкая удельная электропроводность растворов

LiBOV в сульфолане объясняется их высокой вязкостью. Известно [21], что *бис*-(оксалато)боратный анион склонен к образованию сложных структур с низкой подвижностью — ионных тройников и более сложных ассоциатов. Вероятно, и в сульфолане при высоких концентрациях LiBOV происходит образование сложных ионных ассоциатов.

Константа ассоциации *бис*-(оксалато)бората лития в сульфолане ниже константы ассоциации перхлората лития и близка к $K_{\text{асс}}$ гексафторфос-

фата лития (табл. 2). Это указывает на то, что LiBOB хорошо диссоциирует в сульфолане, аналогично гексафторфосфату лития.

Предельная эквивалентная электропроводность литиевых солей в сульфолане коррелирует с размерами аниона (табл. 2) — уменьшается с увеличением ван-дер-ваальсового объема аниона литиевой соли. Между константами ассоциации литиевых солей в сульфолане и размерами анионов нет четкой корреляции (табл. 2), поскольку константа ассоциации определяется не только размерами, но и геометрией анионов.

Константа ассоциации литиевых солей в сульфолане коррелирует с донорными свойствами анионов (табл. 2). С увеличением донорного числа (DN) аниона $K_{\text{асс}}$ увеличивается. Из зависимости $K_{\text{асс}}$ от DN литиевых солей [48] (в разделе Supplementary Materials, рис. S4) мы оценили значение DN аниона $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$, которое соответствует значению ~ 3 .

Эффективное число переноса иона лития в растворе LiBOB в сульфолане составляет 0.46 ± 0.03 , т.е. выше, чем в растворе перхлората лития (0.39 ± 0.02), и близко к эффективному числу переноса катиона лития в растворе тетрафторбората лития (0.42 ± 0.03) (табл. 2).

Термические свойства растворов LiBOB в сульфолане

Термическое разложение бис-(оксалато)бората лития в твердом состоянии (рис. 4а) начинается при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ и протекает в две стадии. Потеря массы, соответствующая удалению газообразных продуктов деструкции (CO и CO_2), сопровождается сильным экзо-эффектом ($\text{max DTA} = 333^\circ\text{C}$). Вторая стадия разложения соли (образование B_2O_3) также сопровождается экзо-эффектом ($\text{max DTA} = 435^\circ\text{C}$) небольшой интен-

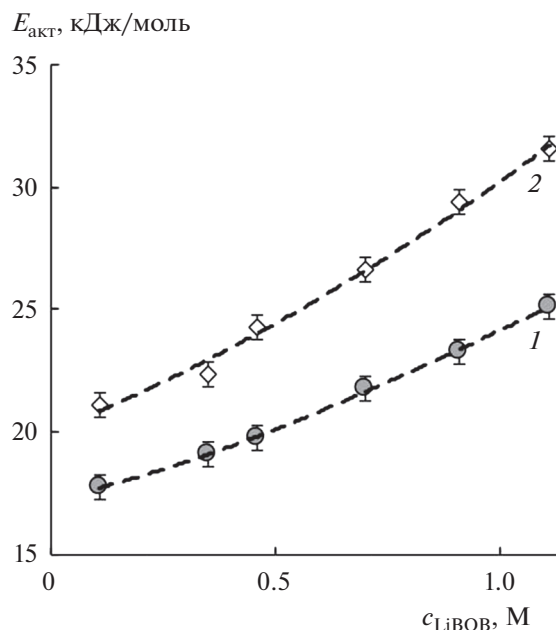


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергий активации электропроводности $E_{\text{акт}}(\chi)$ (1) и вязкого течения $E_{\text{акт}}(\eta)$ (2) растворов LiBOB в сульфолане (30–60°C).

сивности. Наши результаты ТГА-анализа, полученные в воздушной атмосфере при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, хорошо согласуются с результатами J.L. Allen с соавт. [51] и L.S. You с соавт. [52], полученными в инертной атмосфере (Ar) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Верхний температурный предел работоспособности жидких электролитов определяется главным образом свойствами индивидуальных компонентов электролитной системы. Температура начала потери массы электролитного раствора

Таблица 2. Свойства растворов литиевых солей в сульфолане (30°C) [43]

Анион	$V_a, \text{\AA}^3$ [47]	$r^*, \text{\AA}$	DN [48]	$\lambda_0, \times 10^4, \text{Ом}^{-1} \text{м}^2 \text{моль}^{-1}$	$K_{\text{асс}}, \text{дм}^3 \text{моль}^{-1}$	$t_{\text{Li}^+} \pm 0.03$	1 М (30°C)		
							$\chi \times 10^3, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\eta \times 10^3, \text{Па с}$	$\chi\eta \times 10^6, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1} \text{Па с}$
BF_4^-	58	2.40	6.0	10.7	17.5	0.42	1.66	23.6	39.2
ClO_4^-	83	2.71	8.4	9.5	24.7	0.39	2.22	27.4	60.8
PF_6^-	84	2.72	2.5	9.8	3.3	0.42	2.80	31.3	87.6
SO_3CF_3^-	107	2.95	16.9	10.1	50.9	0.62	0.87	25.1	21.8
$[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$	151	3.30	$\sim 3^{**}$	8.0	6.0	0.46	1.60	44.6	71.4

* r — Ван-дер-ваальсовый радиус аниона, рассчитан из ван-дер-ваальсового объема аниона (V_a) по формуле $r = (3V_a/4\pi)^{1/3}$, согласно [49] и [50]. ** DN для аниона BOB^- было оценено из зависимости $K_{\text{асс}}$ от DN литиевых солей.

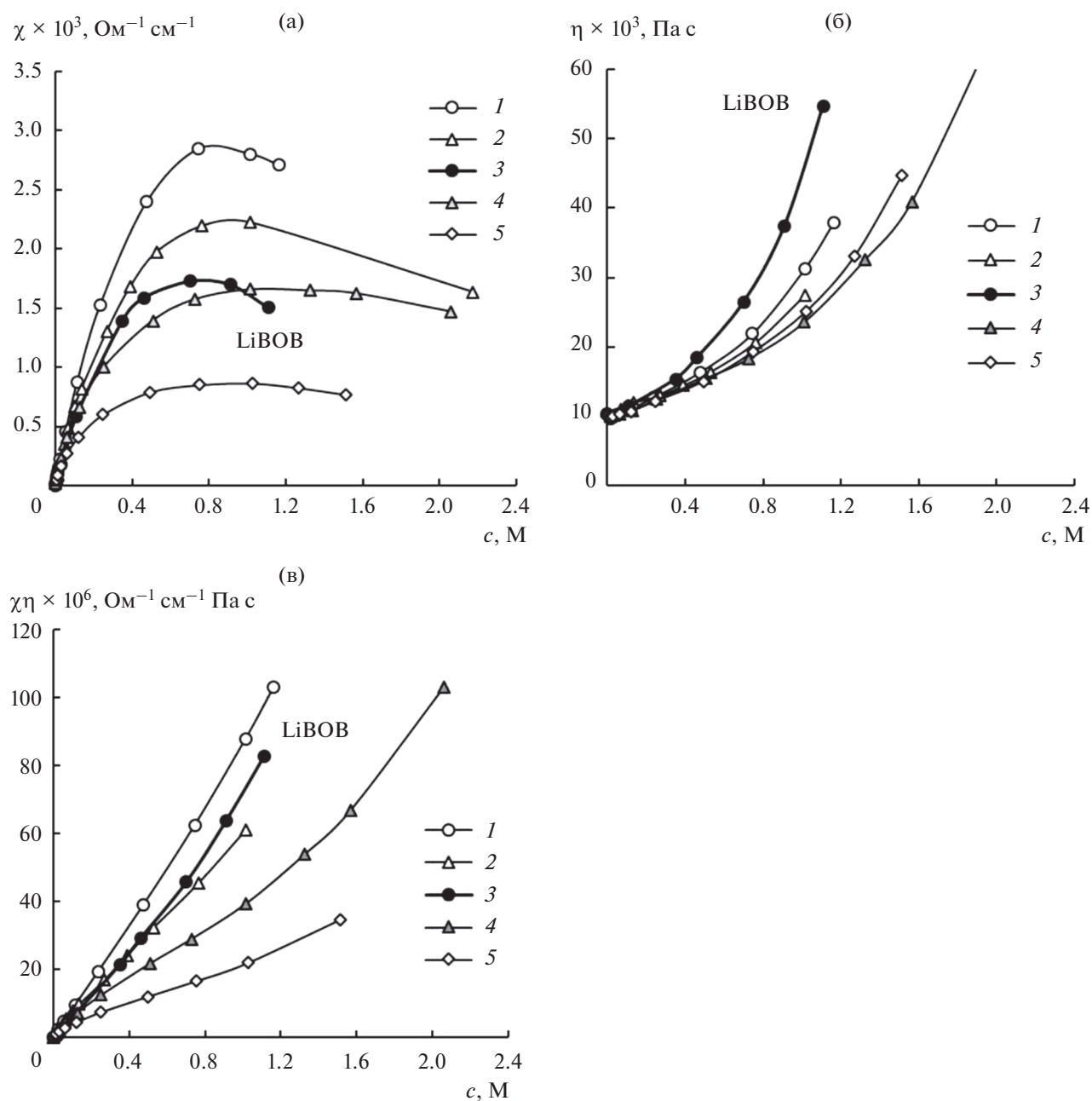


Рис. 3. Изотермы (30°C) удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) растворов литиевых солей в сульфолане: 1 – LiPF_6 , 2 – LiClO_4 , 3 – LiBOB , 4 – LiBF_4 , 5 – LiSO_3CF_3 .

~150°C соответствует начальной температуре потери массы индивидуального сульфолана (TG сульфолана выделена пунктирной линией на рис. 4б). Термостабильность раствора LiBOB в сульфолане несколько выше термической устойчивости индивидуального сульфолана. Так, потеря массы 1 М раствора LiBOB при 230°C составила 32 вес. %, а индивидуального сульфолана – 45 вес. %. Основной (эндо) пик на кривой DTA электролита наблюдается при температуре около 272°C (рис. 4б). Результаты термогравиметриче-

ских исследований указывают на то, что потеря массы электролитного раствора при нагревании обусловлена не термическим разложением электролита, а испарением растворителя.

Низкотемпературные свойства сульфолана и сульфолановых растворов LiBOB были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования показали, что плавление сульфолана происходит в две стадии. При нагреве первоначально происходит переход твердого тела I в твердое тело II, а при последующем

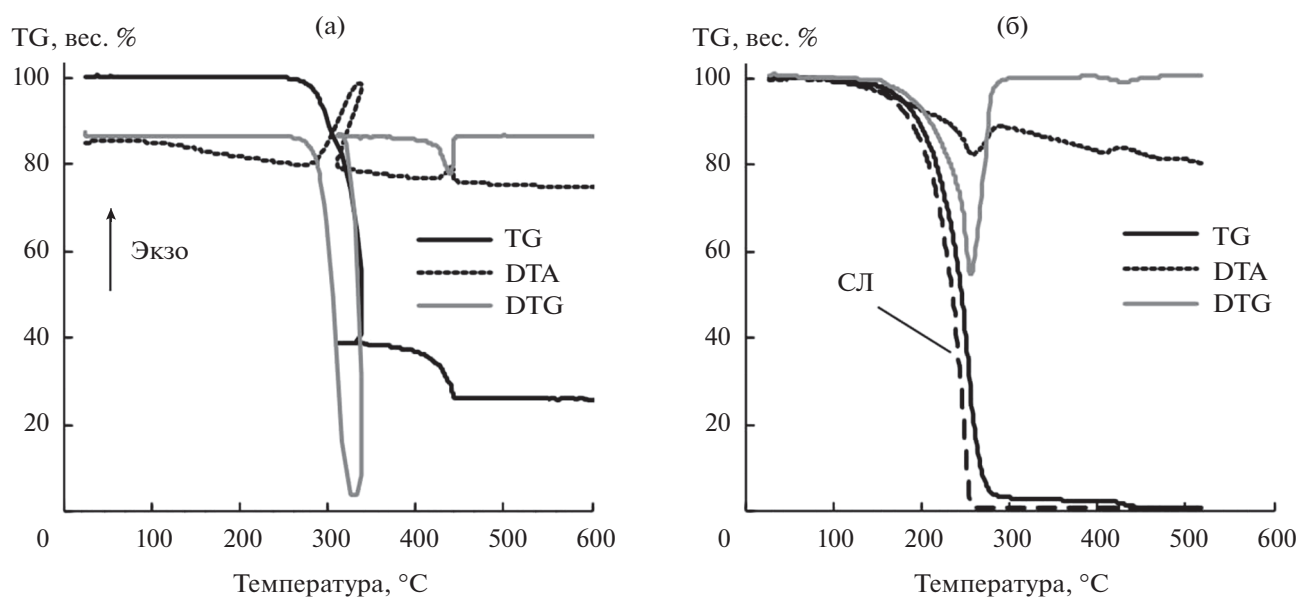


Рис. 4. Термограммы LiBOV (тв.) (а) и 1 М раствора LiBOV в сульфолане (б). Условия: дериватограф MOM-1000, закрытый платиновый тигель, скорость нагрева 5°C/мин.

нагреве — твердого тела II в жидкость. На кривых ДСК нагрева сульфолана наблюдается два эндотермических пика с температурами максимумов 28.6 и 17.7°C (рис. 5а и табл. 3). На кривой охлаждения сульфолана также наблюдаются два пика с максимумами при 23.6 и –18.6°C. Различие в температурах фазовых переходов при нагреве и охлаждении сульфолана указывает на его склонность к существованию в метастабильном состоянии. На кривых охлаждения разбавленных растворов LiBOV в сульфолане ($c = 0.1$ и 0.38 М) наблюдается по два экзо-пика, а на кривых нагревания этих растворов — по одному эндо-пику (рис. 5б и 5в).

На кривой ДСК охлаждения (рис. 5г) 1.1 М раствора LiBOV в сульфолане до –70°C отсутствуют какие-либо пики. При нагревании переохлажденного (выдержанного при –70°C в течение

0.5 ч) раствора на кривой ДСК нагревания (рис. 5г) появляется экзо-пик при –47°C и эндо-пик при температуре, близкой к 0°C. Температуры плавления растворов LiBOV в сульфолане снижаются с увеличением концентрации соли: 14.6°C ($c = 0.1$ М), 11.7°C ($c = 0.38$ М) и ~0°C ($c = 1.1$ М).

Электрохимическая устойчивость

Электрохимическая устойчивость является важной характеристикой электролитных систем, особенно для источников тока с высокопотенциальными электродными материалами. Высокая окислительная устойчивость сульфолана и электролитных систем на его основе подтверждается как результатами электрохимических исследований [31, 38, 43, 53], так и квантовохимическими

Таблица 3. Результаты ДСК анализа растворов LiBOV в сульфолане

$c_{\text{LiBOV}}, \text{ М}$	Охлаждение			Нагревание		
	$t, ^\circ\text{C}$ начала пика	$t, ^\circ\text{C}$ max пика	$\Delta H, \text{ Дж/г}$	$t, ^\circ\text{C}$ начала пика	$t, ^\circ\text{C}$ max пика	$\Delta H, \text{ Дж/г}$
0	–23.0	–18.6	–57.28	14.6	17.7	52.83
	21.6	23.6	–8.79	26.4	28.6	4.31
0.1	–24.1	–23.0	–51.88	10.5	14.6	55.85
	–3.8	–1.4	–4.10			
0.38	–28.2	–27.0	–47.53	5.9	11.7	39.03
	–20.7	–18.7	–3.73			
1.1	Отсутствует			–52.4	–47.0	–22.41
				–8.5	–0.7	25.77

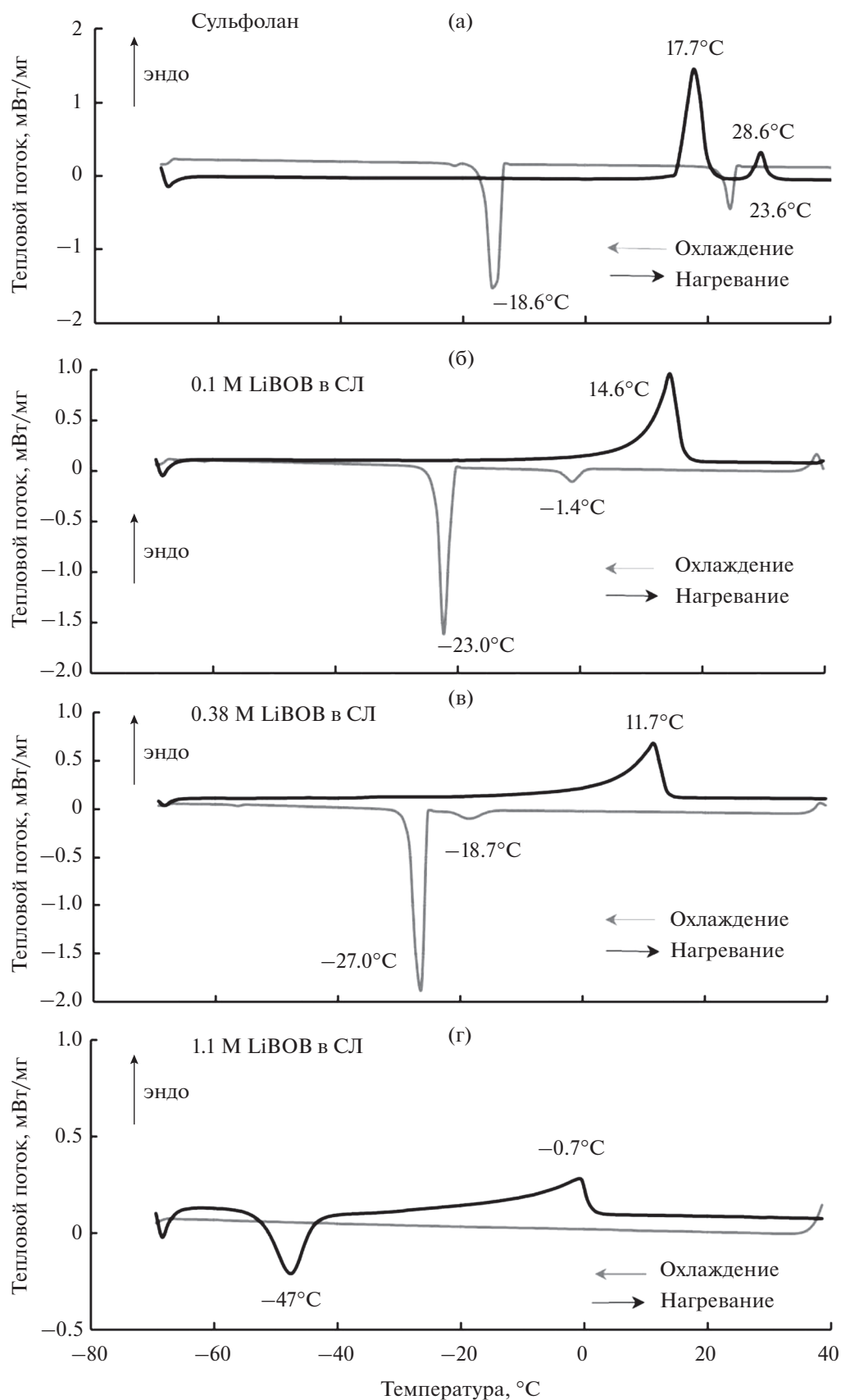


Рис. 5. ДСК термограммы сульфолана и растворов LiBOB в сульфолане (от +40 до -70°C), скорость охлаждения/нагрева 5 К/мин.

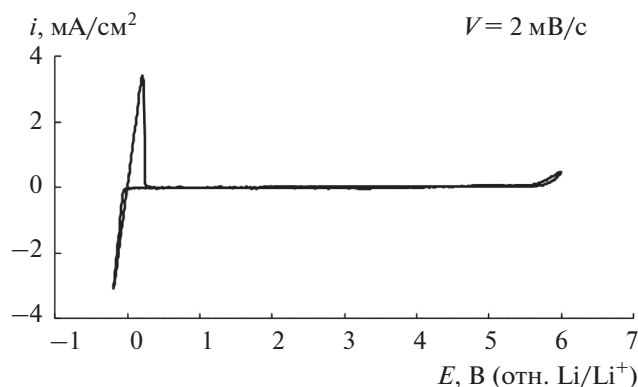


Рис. 6. ЦВА 1 М раствора LiBOV в сульфолане на Pt-электроде отн. Li/Li⁺ при комнатной температуре 23 ± 1 °С.

расчетами [21, 54]. Ранее [43] нами было показано, что анодная стабильность сульфолановых растворов литиевых солей составляет от 5.0 до 5.9 В (отн. Li/Li⁺) и определяется природой аниона литиевой соли. Анодная устойчивость раствора LiBOV в сульфолане составила около 5.65 В (отн. Li/Li⁺) (рис. 6). Это значение согласуется с экспериментальными данными, полученными S. Li с соавт. [40] в тройных системах LiBOV–сульфолан–диметилсульфит и LiBOV–сульфолан–диэтилсульфит. По анодной устойчивости растворы литиевых солей в сульфолане располагаются в следующем порядке: LiPF₆ ~ LiBF₄ > **LiBOV** ~ LiClO₄ > LiSO₃CF₃.

Электрохимические свойства Li-электрода в системе LiBOV–сульфолан

Годографы импеданса литий-литиевых ячеек с 1 М растворами LiClO₄ и LiBOV в сульфолане в качестве электролитов подобны и представляют собой дуги полуокружностей с центрами, расположенными ниже оси абсцисс (рис. 7а). Годографы импеданса литий-литиевых ячеек наилучшим образом описываются эквивалентной схемой, представляющей собой последовательно соединенные сопротивление R1 с цепочкой параллельно соединенных сопротивления R2 и элемента постоянной фазы (CPE1).

Сопротивление R1 определяется точкой пересечения высокочастотной части дуги с действительной осью и равно сопротивлению слоя электролита, находящегося в межэлектродном зазоре. Сопротивление R2 равно хорде дуги, отсекаемой на действительной оси, и относится к сопротивлению переноса заряда через фазовую границу электрод–электролит. Элемент постоянной фазы CPE1 отражает неоднородность границ электрод–электролит. Рассчитанные значения элементов эквивалентных схем литий-литиевых ячеек с различными электролитами суммированы в табл. 4.

Из полученных значений сопротивлений переноса заряда через фазовую границу (R2) были рассчитаны токи обмена литиевого электрода (*i*₀, mA/cm²) по уравнению:

$$i_0 = \frac{RT \times 10^3}{zF \times R2 \times S \times 2},$$

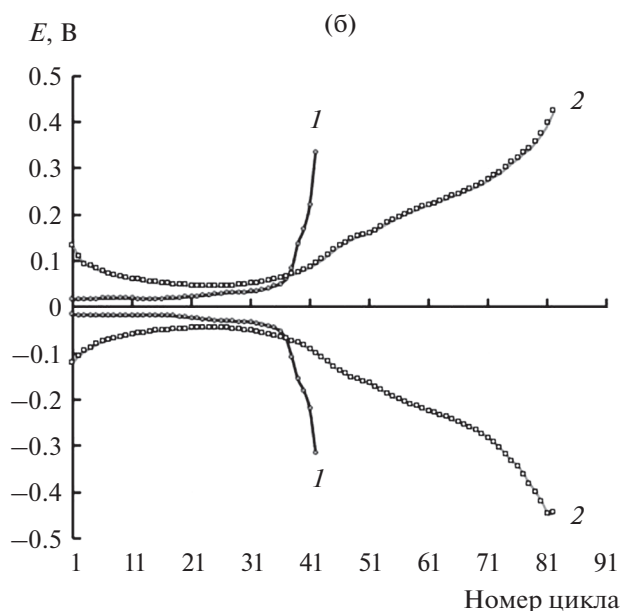
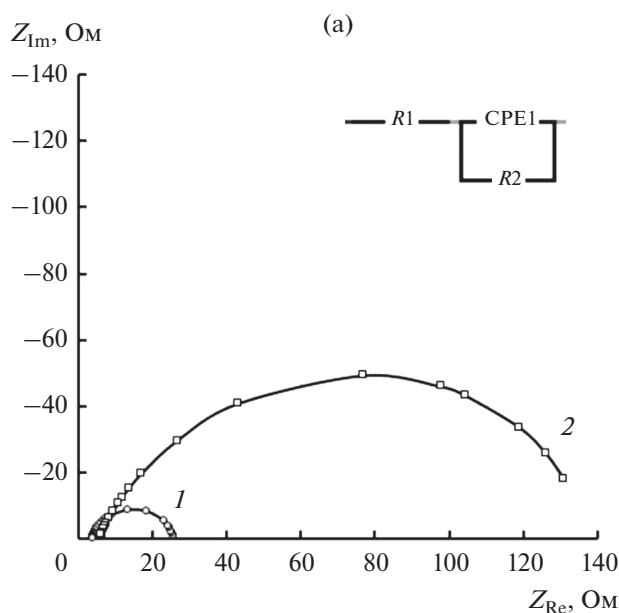


Рис. 7. Годографы импеданса симметричных ячеек Li|электролит|Li через 20 ч термостатирования при +30 °С (а) и изменение средних значений напряжений на ячейках в процессе их циклической катодно-анодной поляризации (б): 1 – 1 М раствор LiClO₄ в сульфолане; 2 – 1 М раствор LiBOV в сульфолане.

Таблица 4. Элементы эквивалентных схем ячеек $\text{Li}|\text{электролит}|\text{Li}$ с электролитами на основе сульфолановых растворов литиевых солей

Элементы эквивалентных схем	Фоновая соль	
	LiClO_4	LiBOV
$R1$, Ом	2.98	5.66
$R2$, Ом	17.0	137.6
$P1$	3.73×10^{-5}	2.66×10^{-5}
$n1$	0.853	0.778
i_0 , mA/cm^2	1.5×10^{-1}	1.9×10^{-2}

Примечание. $P1$ – фактор пропорциональности, $n1$ – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение ($-1 \leq |n| \leq 1$).

где i_0 – плотность тока обмена, mA/cm^2 ; R – универсальная газовая постоянная, $8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$; T – температура, К; z – количество электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции; F – постоянная Фарадея, $96500 \text{ Кл моль}^{-1}$; $R2$ – сопротивление переноса заряда, Ом; S – площадь электрода, cm^2 .

Исследования свойств литиевого электрода методом импедансной спектроскопии показали, что сопротивление поверхностной пленки на литиевом электроде ($R2$) в 1 М растворе LiBOV в сульфолане примерно в 8 раз больше сопротивления поверхностной пленки, образующейся в сульфолановом растворе LiClO_4 (рис. 7а, табл. 4).

Длительность циклирования литиевого электрода в 1 М растворе LiBOV в сульфолане в 1.75 раза больше, чем в растворе LiClO_4 (рис. 7б). Длительность циклирования литиевого электрода определяется одним из двух факторов – либо скоростью разложения электролита, либо скоростью диспергации лития. Обычно в электролитных системах, быстро пассивирующих свежесформованный металлический литий, длительность циклирования литиевого электрода определяется скоростью его диспергации, а в электролитных системах, слабо пассивирующих металлический литий, – скоростью разложения электролита. О степени пассивации литиевого электрода можно судить по величине среднего напряжения на ячейках при их катодно-анодном циклировании: в сильно пассивирующих электролитах оно выше, чем в слабо пассивирующих. Сравнение средних значений напряжений на ячейках от количества циклов, полученных в сульфолановых растворах перхлората лития и *бис*-(оксалато)бората лития (рис. 7б), и результаты дефектации ячеек после циклирования свидетельствуют о том, что длительность циклирования ячеек с 1 М раствором LiClO_4 в сульфолане определяется скоростью разложения электролита, а с 1 М раствором LiBOV

в сульфолане – скоростью диспергации металлического литиевого электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования физико-химических и электрохимических свойств растворов *бис*-(оксалато)бората лития в сульфолане показали, что их удельная электропроводность ($1.60 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, 30°C , 1 М) сопоставима с удельной электропроводностью сульфолановых растворов литиевых солей с объемными анионами – тетрафторбората ($1.66 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, 30°C , 1 М) и перхлората ($2.22 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, 30°C , 1 М) лития, а динамическая вязкость – выше вязкости сульфолановых растворов литиевых солей (LiPF_6 , LiClO_4 , LiSO_3CF_3 и LiBF_4).

Степень диссоциации и предельная эквивалентная электропроводность *бис*-(оксалато)бората лития и гексафторфосфата лития в сульфолане соизмеримы ($K_{\text{acc}} = 6.0 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1}$ и $\lambda_0 = 8 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$ для LiBOV , $K_{\text{acc}} = 3.3 \text{ дм}^3/\text{моль}^{-1}$ и $\lambda_0 = 9.8 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$ для LiPF_6).

Оценка донорного числа аниона $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$ в сульфолане показала, что его значение ~ 3 и близко к значению донорного числа аниона PF_6^- ($\text{DN} = 2.5$).

Длительность циклирования литиевого электрода в сульфолановых растворах LiBOV выше, чем в сульфолановых растворах других литиевых солей и определяется не скоростью деструкции электролитной системы, а скоростью диспергации металлического лития.

Высокая анодная устойчивость сульфолановых растворов LiBOV (5.65 В отн. Li/Li^+), их склонность к переохлаждению и длительному существованию в метастабильном состоянии при температурах, на $30\text{--}40^\circ\text{C}$ ниже точек плавления, хорошая циклируемость литиевого электрода позволяют создать на их основе электролитные системы для литиевых аккумуляторов с высокопотенциальными электродными материалами, работоспособных в широком температурном диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность с. н. с. лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН, к. х. н. Кузьминой Е.В. за помощь в проведении исследований электролитов методом ДСК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А20-120012090022-1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В разделе Supplementary Materials представлены физико-химические свойства растворов LiBOB в сульфолане (электропроводность от 0 до 60°C, динамическая вязкость и относительная плотность от 30 до 60°C) в табличном виде (табл. S1 и S2), ИК-спектры LiBOB (тв.) в таблетке KBr, сульфолана и раствора LiBOB в сульфолане в кювете KBr толщиной 1 мм (рис. S1 и S2), циклические вольтамперограммы 1 М раствора LiBOB в сульфолане при скоростях развертки потенциала 100, 10, 5 и 2 мВ/с (рис. S3) и зависимость констант ассоциации литиевых солей в сульфолане от донорных свойств анионов (рис. S4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu, K., Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11503. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
- Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, p. 4303. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- Jow, T.R., Xu, K., Borodin, O., and Ue, M., *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern Aspects of Electrochemistry*, N.Y.: Springer Science + Business Media, 2014, vol. 58. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
- Tebbe, J.L., Fuerst, T.F., and Musgrave, C.B., Mechanism of hydrofluoric acid formation in ethylene carbonate electrolytes with fluorine salt additives, *J. Power Sources*, 2015, vol. 297, p. 427. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.104>
- Handel, P., Fauler, G., Kapper, K., Schmuck, M., Stangl, C., Fischer, R., Uhlig, F., and Koller, S., Thermal aging of electrolytes used in lithium-ion batteries — An investigation of the impact of protic impurities and different housing materials, *J. Power Sources*, 2014, vol. 267, p. 255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.080>
- Xu, K., Zhang, S.S., Lee, U., Allen, J.L., and Jow, T.R., LiBOB: Is it an alternative salt for lithium-ion chemistry? *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, p. 79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.153>
- Younesi, R., Veith, G. M., Johansson, P., Edstroëmbe, K., and Vegge, T., Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S (Review), *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 1905. <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E>
- Liu, Z., Chai, J., Xu, G., Wang, Q., and Cui, G., Functional lithium borate salts and their potential application in high performance lithium batteries, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, vol. 292, p. 56. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.011>
- Бушкова, О.В., Ярославцева, Т.В., Добровольский, Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 763. [Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Y.A., New Lithium Salts in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 677. <https://doi.org/10.7868/S0424857017070015>]
- Cui, X., Tang, F., Zhang, Y., Li, C., Zhao, D., Zhou, F., Li, S., and Feng, H., Influences of trace water on electrochemical performances for lithium hexafluoro phosphate- and lithium bis(oxalato)borate-based electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 273, p. 191. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.138>
- Wang, R., Li, X., Wang, Z., Guo, H., Su, M., and Hou, T., Comparative study of lithium bis(oxalato)borate and lithium bis(fluorosulfonyl)imide on lithium manganese oxide spinel lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 624, p. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.098>
- Haregewoin, A.M., Wotango, A.S., and Hwang, B.-J., Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1955. <https://doi.org/10.1039/C6EE00123H>
- Xu, K., Zhang, S., and Richard, J.T., Formation of the Graphite-Electrolyte Interface by Lithium Bisoxalato-borate, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, vol. 6, no. 6, p. A117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.519.156>
- Pieczonka, N.P.W., Yang, L., Balogh, M.P., Powell, B.R., Chemelewski, K., Manthiram, A., Krachkovskiy, S.A., Goward, G.R., Liu, M., and Kim, J.-H., Impact of Lithium Bis(oxalato)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 22603. <https://doi.org/10.1021/jp408717x>
- Chen, F., Wang, B., Wang, F., Jiang, Y., Dong, B., Zhao, H., and Wang, D., Precast solid electrolyte interface film on Li metal anode toward longer cycling life, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 1711. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03356-z>
- Xu, K., LiBOB as additive in LiPF₆-based lithium-ion electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 7, p. A365. <https://doi.org/10.1149/1.1924930>
- Santee, S., Xiao, A., Yang, L., Gnanaraj, J., and Lucht, B. L., Effect of combinations of additives on the performance of lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, p. 1053. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.012>
- Zhang, S.S., An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, p. 1423. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.016>
- Flamme, B., Haddad, M., Phansavath, P., Ratovelomanana-Vidal, V., and Chagnes, A., Anodic Stability of New Sulfone-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem.*, 2018, vol. 5, p. 2279. <https://doi.org/10.1002/celec.201701343>
- Abouimrane, A., Belharouak, I., and Amine, K., Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, p. 1073. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.03.020>

21. Wu, F., Zhou, H., Bai, Y., Wang, H., and Wu, C., Toward 5 V Li-Ion Batteries: Quantum Chemical Calculation and Electrochemical Characterization of Sulfone-Based High-Voltage Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 27, p. 15098. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04477>
22. Shao, N., Sun, X.-G., Dai, S., and Jiang D., Electrochemical Windows of Sulfone-Based Electrolytes for High-Voltage Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, p. 12120. <https://doi.org/10.1021/jp204401t>
23. Li, S., Zhao, W., Xiaoling, C., Zhao, Y., Li, B., Zhang, H., Li, Y., Li, G., Ye, X., and Luo, Y., An improved method for synthesis of lithium difluoro(oxalato) borate and effects of sulfolane on the electrochemical performances of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, p. 282. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.011>
24. Wu, F., Xiang, J., Li, L., Chen, J., Tan, G., and Chen, R., Study of the electrochemical characteristics of sulfonyl isocyanate/sulfone binary electrolytes for use in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.065>
25. Zhang, T., de Meaza, I., Qi, X., and Paillard, E., Enabling steady graphite anode cycling with high voltage, additive-free, sulfolane-based electrolyte: Role of the binder, *J. Power Sources*, 2017, vol. 356, p. 97. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.073>
26. Wang, Y., Xing, L., Li, W., and Bedrov, D., Why Do Sulfone-Based Electrolytes Show Stability at High Voltages? Insight from Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 3992. <https://doi.org/10.1021/jz401726p>
27. Lide, D.R., *Handbook of chemistry and physics*, 85th edition, N.Y.: CRC Press LLC, 2005. 1657 p.
28. Xu, K. and Angell, C. A., Sulfone-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Chem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 7, p. A920. <https://doi.org/10.1149/1.1483866>
29. Xue, L., Lee, S.-Y., Zhao, Z., and Angell, C.A., Sulfone-carbonate ternary electrolyte with further increased capacity retention and burn resistance for high voltage lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 295, p. 190. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.112>
30. Demeaux, J., De Vito, E., Lemordant, D., Le Digabel, M., Galiano, H., Caillon-Caravanier, M., and Claude-Montigny, B., On the limited performances of sulfone electrolytes towards the $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ spinel, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, p. 20900. <https://doi.org/10.1039/c3cp53941e>
31. Lee, S.-Y., Ueno, K., and Angell, C. A., Lithium Salt Solutions in Mixed Sulfone and Sulfone-Carbonate Solvents: A Walden Plot Analysis of the Maximally Conductive Compositions, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 23915. <https://doi.org/10.1021/jp3067519>
32. Lewandowski, A., Kurc, B., Stepniak, I., and Swiderska-Mocek, A., Properties of Li-graphite and LiFePO_4 electrodes in LiPF_6 -sulfolane electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 5972. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.105>
33. Li, C., Wang, P., Li, S., Zhao, D., Zhao, Q., Liu, H., and Cui, X.-L., Active Mechanism of the Interphase Film-Forming Process for an Electrolyte Based on a Sulfolane Solvent and a Chelato-Borate Complex, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 30, p. 25744. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05125>
34. Wan, S., Jiang, X., Guo, B., Dai, S., Goodenough, J.B., and Sun, X.-G., A stable fluorinated and alkylated lithium malonatoborate salt for lithium-ion battery application, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 9817. <https://doi.org/10.1039/C5CC01428J>
35. Wang, S., Qiu, W., Guan, Y., Yu, B., Zhao, H., and Liu, W., Electrochemical characteristics of $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode with LiBOB based electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 4907. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.052>
36. Swiderska-Mocek, A. and Naparstek, D., Physical and electrochemical properties of lithium bis(oxalate) borate-organic mixed electrolytes in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 204, p. 69. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.127>
37. Ли, С.Я., Куи, С.Л., Су, С.Л., Ши, С.М., Ли, Г.С. Электрохимическое поведение двух типов тройных смесей электролитов с бис(оксалато) боратом лития. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 569. [Li, S.Y., Cui, X.L., Xu, X.L., Shi, X.M., and Li, G.X., Electrochemical performances of two kinds of ternary electrolyte mixtures with lithium bis (oxalate)borate, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 518. <https://doi.org/10.1134/S1023193511090126j>
38. Xu, W. and Angell, C.A., LiBOB and Its Derivatives. Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, no. 1, p. E1. <https://doi.org/10.1149/1.1347858>
39. Aihara, Y., Bando, T., Nakagawa, H., Yoshida, H., Hayamizu, K., Akiba, E., and Price, W.S., Ion Transport Properties of Six Lithium Salts Dissolved in γ -Butyrolactone Studied by Self-Diffusion and Ionic Conductivity Measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 1, p. A119. <https://doi.org/10.1149/1.1630592>
40. Li, S., Li, B., Xu, X., Shi, X., Zhao, Y., Mao, L., and Cui, X., Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 209, p. 295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.004>
41. Cui, X., Zhang, H., Li, S., Zhao, Y., Mao, L., Zhao, W., Li, Y., and Ye, X., Electrochemical performances of a novel high-voltage electrolyte based upon sulfolane and γ -butyrolactone, *J. Power Sources*, 2013, vol. 240, p. 476. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.063>
42. Larsson, W., Panitz, J.-C., and Cedergren, A., Interference-free coulometric titration of water in lithium bis(oxalato)borate using Karl Fischer reagents based on *N*-methylformamide, *Talanta*, 2006, vol. 69, p. 276. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.004>
43. Колосницын, В.С., Шеина, Л.В., Мочалов, С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфофане. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 620. [Kolosnitsyn, V.S.,

- Sheina, L.V., and Mochalov, S.E., Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 575.
<https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>
44. Мочалов, С.Э., Антипин, А.В., Колосницын, В.С. Многоканальное устройство тестирования вторичных химических источников тока и электрохимических ячеек. *Научное приборостроение*. 2009. Т. 19. № 3. С. 88. [Mochalov, S.E., Antipin, A.V., and Kolosnitsyn, V.S., Multichannel test system for secondary chemical current sources and electrochemical cells, *Scientific instrumentation*, 2009, vol. 19, no. 3, p. 88. URL: <http://213.170.69.26/en/magazine.php>.]
45. Evans, J., Vincent, C.A., and Bruce, P.G., Electrochemical measurement of transference number in polymer electrolytes, *Polymer.*, 1987, vol. 28, p. 2324.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)
46. Bruce, P.G., Evans, J., and Vincent, C.A., Conductivity and Transference Number Measurements on Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, p. 918.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9)
47. Johansson, P., Electronic structure calculations on lithium battery electrolyte salts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p. 1493.
<https://doi.org/10.1039/B612297C>
48. Linert, W., Camard, A., Armand, M., and Michot, C., Anions of low Lewis basicity for ionic solid state electrolytes, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, vol. 226, p. 137.
49. Ue, M., Murakami, A., and Nakamura, S., A Convenient Method to Estimate Ion Size for Electrolyte Materials Design, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. A1385.
<https://doi.org/10.1149/1.1507593>
50. Ue, M., Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 12, p. 3336.
<https://doi.org/10.1149/1.2059336>
51. Allen, J.L., Han, S.-D., Boyle, P.D., and Henderson, W.A., Crystal structure and physical properties of lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB or LiBF_2O_x), *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 9737.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.065>
52. You, L.S., Hua, M.P., Ling, C.X., Du, R.Q., and Qiang, L.F., Studies on the thermal decomposition kinetics of LiPF_6 and LiBC_4O_8 , *J. Chem. Sci.*, 2008, vol. 120, no. 2, p. 289.
53. Alvarado, J., Schroeder, M.A., Zhang, M., Borodin, O., Gobrogge, E., Olguin, M., Ding, M.S., Gobet, M., Greenbaum, S., Meng, Y.S., and Xu, K., A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries, *Mater. Today*, 2018, vol. 21, no. 4, p. 341.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
54. Borodin, O., Behl, W., and Jow, T.R., Oxidative Stability and Initial Decomposition Reactions of Carbonate, Sulfone, and Alkyl Phosphate-Based Electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 8661.
<https://doi.org/10.1021/jp400527c>

УДК 621.3.049.77.002

ИОННЫЙ РАЗРЯД ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ПЛЕНОК CoNiFe

© 2021 г. Р. Д. Тихонов^{а, *}, А. А. Черемисинов^а, М. Р. Тихонов^б

^аГосударственный научный центр России федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Научно-производственный комплекс “Технологический центр”, Москва, Зеленоград, Россия

^бМосковский институт электронной техники, Москва, Россия

*e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 30.03.2021 г.

Нагрев хлоридного электролита до температуры 70°C обеспечивает нормальное соосаждение компонент сплава CoNiFe в результате разряда ионов железа, кобальта и никеля при высокой плотности тока катода. Хлоридный электролит с фильтрацией и коррекцией pH соляной кислотой обеспечивает электрохимическое осаждение пленок CoNiFe при соотношении концентраций $c_{\text{Co}} : c_{\text{Ni}} : c_{\text{Fe}} = 1 : 1 : 1$. Механизм аномального осаждения Co, Fe, Ni происходит из-за различия ионизации атомов и подвижности ионов. Пленки CoNiFe получаются без механических напряжений, с равномерной структурой и с высокими магнитными параметрами без высокой температуры отжига. Электрохимическое осаждение позволяет воспроизводимо получать пленки CoNiFe.

Ключевые слова: пленки CoNiFe, электрохимическое осаждение, хлоридный электролит, заряд ионов

DOI: 10.31857/S0424857021120070

ВВЕДЕНИЕ

В периодической литературе нет отечественных работ, посвященных электрохимическому осаждению тройного сплава CoNiFe. В зарубежных изданиях имеется большое количество публикаций с результатами исследований, которые обеспечили широкое применение тройного сплава CoNiFe в изделиях микроэлектроники и в магнитной памяти с высокой плотностью упаковки [1–5]. Электрохимическое покрытие CoNiFe используется во многих областях техники: для снижения коррозии и износа, применения в магнитных и электрических устройствах, а также для создания электрокаталитических материалов. По сравнению с “сухими” процессами электрохимическое осаждение дает более однородное покрытие и с меньшим количеством дефектов, а также позволяет при необходимости увеличивать толщину пленок без механических напряжений.

В данной работе приведены результаты изучения электрохимического осаждения тройной системы CoNiFe из хлоридного электролита с заданными равными молярными концентрациями Co : Ni : Fe и с отношением равным 1 : 1 : 1 при температуре 70°C. Учитывался опыт конгруэнтного осаждения пермаллоя NiFe [6] и зависимость процесса осаждения металлов от заряда

ионов [7]. Целью исследования является определение влияния соотношения концентраций частиц с разными зарядами в электролите на состав пленок.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. Модели электроосаждения сплавов

Анализ моделей соответствия состава двухкомпонентного электролита с относительным содержанием элементов в осадке проведен в работе [8].

В работе [9] сделан общий вывод, что нельзя получить аналитическое решение уравнений или системы уравнений, описывающих условия электроосаждения сплавов и зависимость скорости осаждения компонентов сплава от факторов электролиза. Известные модели не могут применяться без предварительного экспериментально определения параметров модели.

Конкретный случай выделения сплава требует индивидуального анализа характера разряда каждой из компонент с учетом особенностей состава и структуры поверхности катода, состава раствора, строения двойного слоя, заряда поверхности, термодинамических функций сплавообразования (энергии и энтропии смешения) [10].

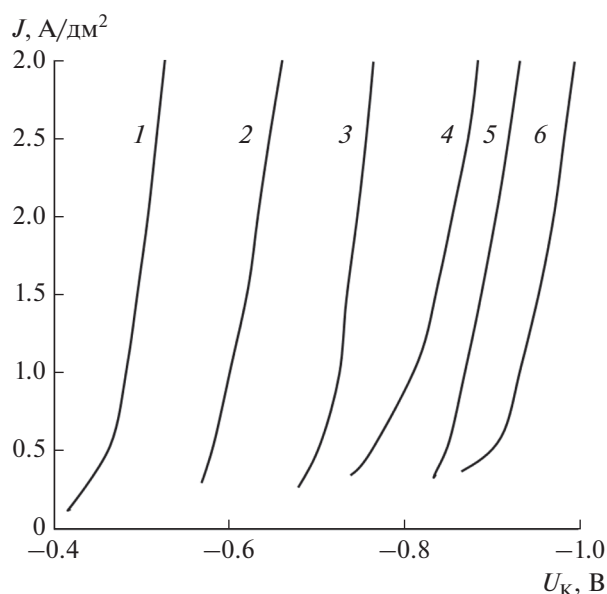


Рис. 1. Поляризационные кривые при электроосаждении кобальта, никеля и железа при pH 1.9 с добавкой борной кислоты 30 г/л из раствора: CoSO_4 (1), NiSO_4 (4), FeSO_4 (6), смешанного NiSO_4 и FeSO_4 при температуре 25°C (5), NiSO_4 (2), FeSO_4 (3) при температуре 95°C.

В работе [11] исследован механизм электроосаждения никеля, железа и их смеси из сульфидного электролита. Как показано на рис. 1, потенциал восстановления никеля -0.75 В более положительный, чем железа -0.92 В, а для смешанного раствора -0.88 В, т.е. имеет промежуточное значение. Однако при совместном разряде скорость восстановления ионов никеля намного ниже железа. Считается, что при электроосаждении никеля тормозящее действие оказывает адсорбция гидроксидов.

Скорость совместного восстановления ионов никеля и железа имеет среднюю величину между отдельными значениями, а не суммируется. При температуре более 90°C скорость восстановления ионов никеля выше чем ионов железа. Поляризационные кривые показывают при этом потенциал восстановления никеля -0.59 В более положительный, чем железа -0.7 В. Потенциал восстановления не является причиной изменения аномального осаждения на нормальное преимущественное осаждение никеля при высокой температуре.

В работе [12] показано, что поляризационные кривые сплавов элементов группы железа изменяются в зависимости от состава электролита.

Величина зарядов ионов и их подвижность определяют объемное омическое сопротивление электролита.

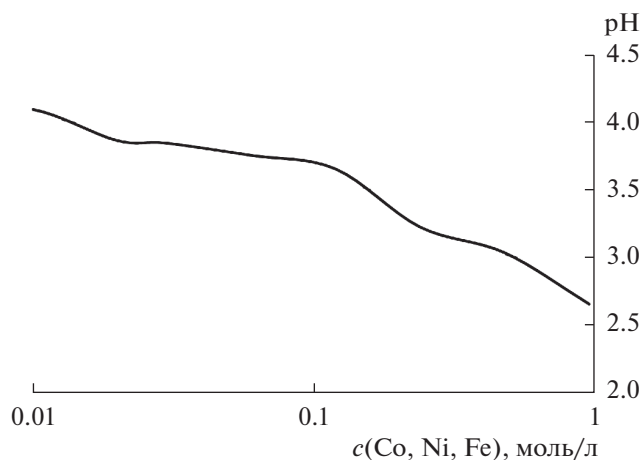


Рис. 2. Зависимость водородного показателя pH электролита для электрохимического осаждения CoNiFe при равной концентрации c каждой из компонент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2. Водородный показатель растворов CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2

В растворах CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 проведено измерение водородного показателя pH с помощью измерителя testo 206 [13] при температуре 25°C. Зависимость показателя pH от концентрации однокомпонентных растворов в диапазоне концентраций 0.01–1 М характеризует ионный баланс.

При разбавлении раствора pH-зависимости изменяют наклон. Значит, уменьшение концентрации примеси сопровождается изменением степени ионизации и величины заряда ионов. Перегибы расположены на зависимостях при разных концентрациях солей: NiCl_2 – 0.5 М; CoCl_2 – 0.03 М; FeCl_2 – 0.02 М. До перегибов зависимости pH от концентрации солей линейные. После пиков зависимости pH от концентрации солей NiCl_2 , CoCl_2 практически нет, а для FeCl_2 изменение есть, но с меньшей скоростью, чем на линейном участке.

Гидролиз хлорида железа повышает кислотность раствора сильнее, чем гидролиз двух других солей. Фактически гидролиз хлорида железа определяет pH смешанного электролита во всем диапазоне изменения концентраций каждой из компонент от 0.01 до 1 М тройного электролита с равными концентрациями всех трех солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 . На рис. 2 приведены экспериментальные значения pH тройного электролита с концентрацией каждой компоненты от 0.01 до 1 М.

Экспериментальные значения pH тройного электролита CoNiFe, показывают, что каждая из солей дает свой независимый вклад в водородный показатель.

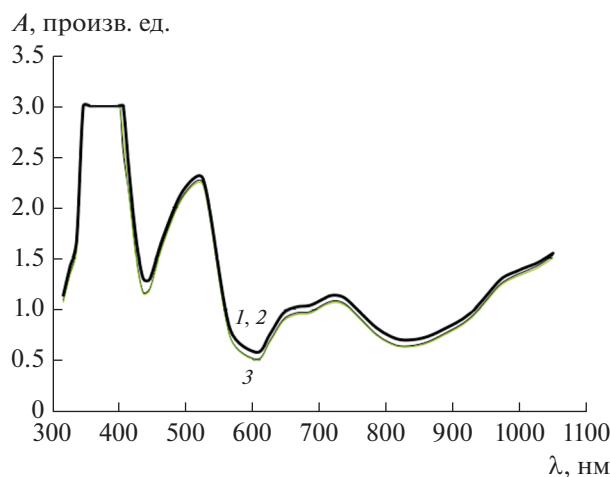


Рис. 3. Зависимость оптического поглощения A на длинах волн 315–1050 нм водного раствора FeCl_2 ; NiCl_2 ; CoCl_2 . Кривые для электролитов: с концентрацией солей 0.5 М (1); с добавкой H_3BO_3 20 г/л; сахара 3 г/л (2); с добавкой HCl 3 мл/л (3).

3. Спектр оптического поглощения раствора для осаждения CoNiFe

Контроль спектра оптического поглощения раствора проводился [13] на спектрофотометре В-1100 со спектральным диапазоном 315–1050 нм в 1-сантиметровых кюветах. На рис. 3 показаны спектры оптического поглощения A тройного водного раствора $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрациями 0.5 М (1), и при добавках в этот электролит H_3BO_3 20 г/л; сахара 3 г/л (2) и HCl 3 мл/л (3).

Интенсивность пика с максимумом поглощения на длине волны света 345 нм, которая связана с образованием ионов железа, имеет самое большее значение. Интенсивность пика с максимумом поглощения на длине волны света 525 нм, которая связана с образованием ионов кобальта, имеет значительно меньшее значение. Интенсивность двойного пика с максимумами поглощения на длине волны света 665 и 725 нм, которая связана с образованием ионов никеля, имеет самое маленькое значение. Увеличение поглощения на длинах волн света 975–985 нм связано с ионами хлора. Таким образом, спектральные исследования показывают, что гидролиз солей FeCl_2 ; NiCl_2 ; CoCl_2 с одинаковыми концентрациями в смешанном растворе происходит с разным уровнем ионизации.

Характерные пики поглощения, связанные с каждой из компонент, практически не изменяются при введении добавок. Добавки мало изменяют ионный баланс электролита. Добавка соляной кислоты делает электролит более прозрачным и останавливает реакцию гидролиза.

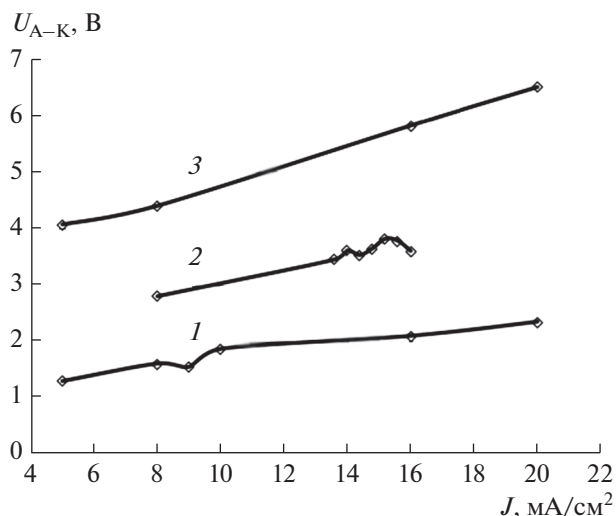


Рис. 4. Напряжение между анодом и катодом в зависимости от плотности тока 5–20 mA/cm^2 при концентрациях солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 в хлоридном электролите, М: 0.5 (1), 0.08 (2), 0.0074 (3).

Особенностью спектра поглощения растворов NiCl_2 является наличие двух пиков при длинах волн 405 и 750 нм, что указывает на существование двух видов ионов с разными зарядами.

4. Электрохимическое осаждение пленок CoNiFe

Для осаждения пленок CoNiFe использованы хлоридные электролиты №№ 1–3 с отношением 1 : 1 : 1 содержания компонент $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с составом, М: 1 – 0.5; 2 – 0.08; 3 – 0.0074, в каждом из них одинаковых концентраций каждой из компонент. В электролит добавлялись: борная кислота H_3BO_3 – 20 г/л, гидрат сахарината натрия $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1.5 г/л, соляная кислота 3 мл/л. Пленка из указанного электролита осаждается в электрохимической установке с гальванической ванной объемом 2 л с графитовым анодом [11]. Никелевый кольцевой токоподвод присоединен к периметру металлизированного вертикально расположенного кремниевого электрода с рабочей площадью поверхности 54 cm^2 . Электролит имел температуру 70°C за счет нагрева погружным нагревателем и перемешивался магнитной мешалкой. Процесс проводился в гальваностатическом режиме.

Исследовались зависимости состава пленок CoNiFe и их магнитных свойств от условий проведения процесса электрохимического осаждения.

На рис. 4 представлены зависимости напряжения между анодом и катодом от стабилизированных плотностей тока 5–20 mA/cm^2 при равных концентрациях солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 в электролите.

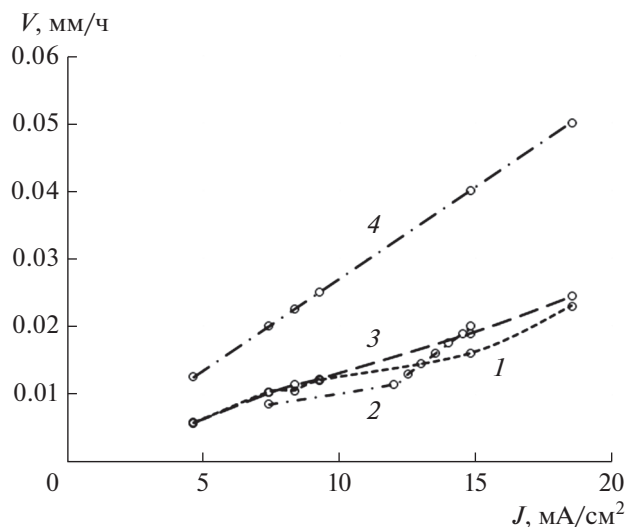


Рис. 5. Зависимости скорости роста V пленок CoNiFe от плотности тока катода J : расчетная по закону Фарадея (4) и экспериментальные, полученные из электролитов с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1).

Падение напряжения на межэлектродном пространстве практически линейно изменяется при увеличении плотности тока от 5 до 20 mA/cm^2 , т.е. омическая проводимость электролита определяет прохождение тока в рабочем режиме. При гальваностатическом режиме проведения процесса электрохимического осаждения из хлоридного электролита с одинаковыми концентрациями каждой из компонент уменьшение концентрации приводит к росту падения напряжения на межэлектродном пространстве за счет уменьшения количества ионов в электролите.

Скорость роста пленок CoNiFe на рис. 5 мало различается при электрохимическом осаждении из хлоридных электролитов с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074; 0.08; 0.5, т.е. при различии концентраций в 70 раз. Скорость роста пленок CoNiFe увеличивается при увеличении плотности тока, но мало зависит от концентрации компонент. Значения скорости роста пленок CoNiFe, рассчитанные по закону Фарадея, превышают экспериментальные значения примерно в 2 раза.

На рис. 6 представлен состав пленок CoNiFe в виде зависимости от плотности тока. Относительное содержание компонент Co, Ni, Fe в пленке отличается от состава электролита с одинаковым содержанием компонент 33.3% и сильно изменяется в зависимости от плотности тока. При повышении плотности тока от 5 до 15 mA/cm^2 в пленке CoNiFe содержание железа повышается с 8.9 до 41.3%, а при плотности тока 20 mA/cm^2 остается на том же уровне — 42.35%. При повышении

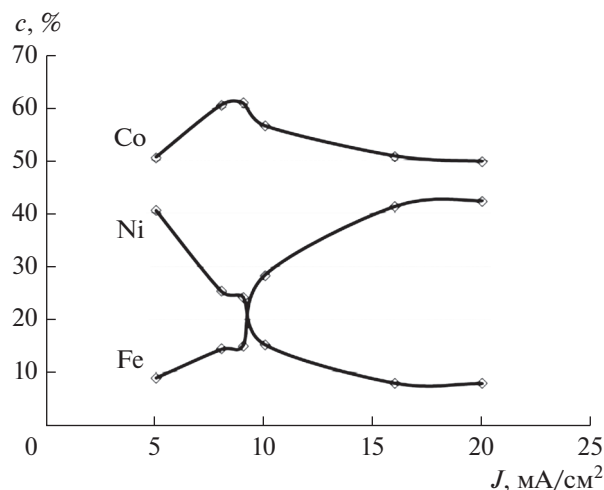


Рис. 6. Зависимости состава пленок CoNiFe от плотности тока, полученные из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент 0.5 М.

плотности тока от 5 до 15 mA/cm^2 в пленке CoNiFe содержание никеля уменьшается с 38.5 до 7.9%, а при плотности тока 20 mA/cm^2 остается на том же уровне — 7.85%. Фактическое изменение содержания железа и никеля при плотности тока 10 mA/cm^2 изменяет содержание кобальта в общем балансе до 60.8%. При плотности тока 5; 15; 20 mA/cm^2 содержание кобальта имеет близкие значения 50.6; 50.8; 49.8. Поэтому можно считать увеличение содержания кобальта в сплаве при плотности тока 10 mA/cm^2 следствием уменьшения скорости осаждения никеля при небольшом росте скорости осаждения железа, тогда как скорость осаждения кобальта остается без изменения. Фактическое уменьшение содержания никеля и повышение содержания железа в общем балансе определяет изменение состава пленки. Спектрограмма раствора никеля показывает наличие двух пиков поглощения и, соответственно, двух ионов никеля.

Магнитные свойства пленок представлены на рис. 7 в виде зависимости коэрцитивной силы H_c пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание компонент в пленке при электрохимическом осаждении из 3-компонентного раствора FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , с равной концентрацией каждой компоненты, не соответствует составу электролита. При большой плотности тока, когда преимущественно осаждаются кобальт и железо, а никель составляет малую часть осадка, происхо-

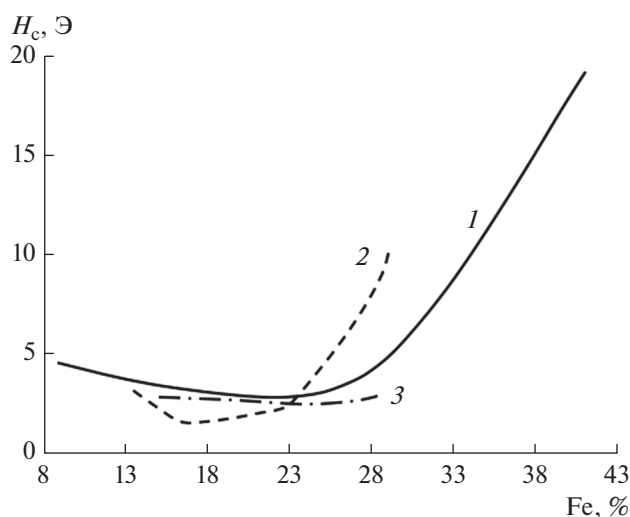


Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы H_c пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1).

дит стабилизация зависимости состава пленки от плотности тока на катоде.

В работе [14] приведены зависимости от плотности тока состава пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из сульфат-хлоридного электролита в работе, содержащего, М: 0.304 NiSO₄, 0.084 NiCl₂, 0.1 CoSO₄, 0.036 FeSO₄. Общий характер зависимостей большой концентрации кобальта и уменьшения концентрации никеля при большой плотности тока совпадает с нашими результатами, несмотря на различие электролитов по анионам и концентрации солей, а также на различие диапазонов плотности тока 20–60 мА/см². Следовательно, изменение состава пленок в зависимости от плотности тока определяется катионами Co, Ni, Fe.

В работах по электрохимическому осаждению железа, никеля и кобальта рассматриваются эти металлы в составе электролита как двухвалентные ионы, в соответствии с валентностью металла, образующего соль. Заряд ионов, образующихся в электролите, не исследовался, хотя атомы ионизируются при электролитической диссоциации и гидролизе в воде ступенчато в соответствии с энергией ионизации электронных уровней солей. Неполная диссоциация солей в электролите оказывает существенное влияние на скорость электрохимического осаждения из-за зависимости тока от заряда ионов, которые создают ток в электролите и на катоде. При электрохимическом осаждении учет всех факторов, влияющих на ионный баланс электролитов и определяющих состав пленок CoNiFe, требует более подробного исследования при задании состава пленок необходимого в каждом конкретном случае.

Увеличение межэлектродного пространства от 1 до 8 см и размещение магнитной мешалки между электродами улучшило равномерность и однородность пленок и вдвое уменьшило содержание железа в пленке.

В работе [15] исследованы структурные и магнитные свойства пленок CoNiFe, изготовленных электроосаждением в ванне из сульфатного электролита, содержащего, М: 1.15 – xNiSO₄, xCoSO₄, 0.85FeSO₄ с хлоридом аммония при температуре 50°C и токе 200 мА/см². Получены значения коэрцитивной силы 0.2–0.3 Э при постоянном содержании железа 22% и при увеличении содержания кобальта до 60%.

Зависимость коэрцитивной силы H_c пленок CoNiFe, полученных электрохимическим осаждением из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1) показывает, что малая величина коэрцитивной силы 1–2 Э получается при содержании в пленке железа в диапазоне 15–30%.

Результаты, полученные при электрохимическом осаждении из хлоридного электролита с концентрацией каждой из компонент, М: 0.0074 (3); 0.08 (2); 0.5 (1), разработка технологии приготовления электролита с контролем спектра и проведение процесса осаждения с температурой 70°C позволяют получать малую величину коэрцитивной силы пленок CoNiFe в довольно широком диапазоне изменения содержания железа в пленке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В теоретическом анализе рассматривались фундаментальные понятия диссоциации солей в водном растворе, гидролизе хлоридов железа, кобальта и никеля, закон Фарадея для электрохимического осаждения металлов, поляризационные кривые, парциальные ионные токи. Существующие модели электроосаждения сплавов не учитывают особенности ионного баланса при осаждении трехкомпонентных сплавов CoNiFe.

Усовершенствование технологии: выбор хлоридного электролита с отношением $c_{Ni} : c_{Fe} : c_{Co} = 1 : 1 : 1$, разработка технологии приготовления электролита и проведение процесса осаждения при температуре 70°C с перемешиванием раствора при высокой плотности тока, позволило получить качественную структуру и определенный состав пленок впервые в России. Проведенные экспериментальные процессы показали, что пленки получаются без механических напряжений, с равномерной структурой и с высокими магнитными параметрами без высокой температуры отжига. Электрохимическое осаждение позволяет воспроизводимо получать пленки тройного сплава CoNiFe и выявить интересные особенности электрохимического осаждения с учетом парциаль-

ных токов ионов и взаимного влияния ионов металлов.

Исследования параметров пленок пермаллоя производилось с использованием оборудования центра коллективного пользования “Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники” на базе НПК “Технологический центр”. Толщину пленок концентраторов измеряли с помощью анализатора микросистем MSA-500. Исследование магнитных характеристик — коэрцитивной силы и намагниченности, проводилось в составе пластин с использованием установки контроля магнитных параметров. Исследование состава пленочных концентраторов магнитного поля проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора PhilipsXL 40.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sverdlov, Ye., Rosenberg, Yu., Rosenberg, Yu.I., Zmood, R., Erlich, R., Natan, S., and Shacham-Diamand, Yo., The electrodeposition of cobalt—nickel—iron high aspect ratio thick film structures for magnetic MEMS applications, *Microelectronic Engineering*, 2004, vol. 76 p. 258.
2. Huang, Q. and Podlaha, E.J., Simulation of Pulsed Electrodeposition for Giant Magnetoresistance FeCoNiCu/Cu Multilayers, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151(2), p. 119.
3. Ohashi, K., Yasue, Y., Saito, M., Yamada, K., Osaka, T., Takai, M., and Hayashi, K., Newly developed inductive write head with electroplated CoNiFe thin film, *IEEE Transactions of Magnetism*, 1998, vol. 34(4), p. 1432.
4. Liu, X., Evans, P., and Zangari, G., Electrodeposition Co—Fe and Co—Fe—Ni Alloy Films For Magnetic Recording Write Heads, *IEEE Transactions of Magnetism*, 2000, vol. 36(5), p. 5410.
5. Tobakovic, I., Inturi, V., and Riemer, S., Composition, structure, stress, and coercivity of electrodeposited soft magnetic CoNiFe films, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149(1), p. 18.
6. Tikhonov, Robert, *Congruent electrochemical deposition of NiFe alloy*, *Lambert Acad. Publ.*, 2019, p. 193.
7. Тихонов, Р.Д. Электрохимическое осаждение сплава никель-железо при температуре 70°C. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 666. [Tikhonov, R.D., *Electrochemical deposition of NiFe Alloy at a Temperature of 70°C*, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 611.]
8. Винокуров, Е.Г., Бондарь, В.В. *Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов*. М.: ВИНТИ, 2009. 161.
9. Винокуров, Е.Г. Физико-химические основы выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов. *Дис. докт. хим. наук*. М., 2010.
10. Лукомский, Ю.Я., Гамбург, Ю.Д. *Физико-химические основы электрохимии*: Учебник. Долгопрудный: Издат. Дом “Интеллект”, 2008. С. 424.
11. Ваграмян, А.Т., Фатуева, Т.А. О совместном разряде ионов металлов в реальных сопряженных системах. *Докл. АН СССР*. 1960. Т. 135(6). С. 1413.
12. Шеханов, Р.Ф., Яблоков, П.С., Гридчин, С.Н. Электроосаждение сплавов никель—кобальт. *Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология*. Иваново, 2007. Т. 50(2). С. 47.
13. Тихонов, Р.Д., Черемисинов, А.А., Горелов, Д.В., Казаков, Ю.В. Магнитные свойства пленок Co—NiFe, полученных электрохимическим осаждением по методу Тихонова. *Нано- и микросистемная техника*. 2020. Т. 22(3). С. 123.
14. Yang, Y., Preparation of Fe—Co—Ni ternary alloys with electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 5164.
15. Yanai, T., Koda, K., Kaji, J., Aramaki, H., Eguchi, K., Takashima, K., Nakano, M., and Fukunaga, H., Electroplated Fe—Co—Ni films prepared in ammonium-chloride-based plating baths, *AIP ADVANCES*, 2018, vol. 8(056127), p. 1.

УДК 549.321.13+539.233+544.6+681.5.08

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА КАК СЕНСОРА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА

© 2021 г. Д. О. Криницын^{a, b, *}, А. С. Романченко^{a, **}, С. А. Воробьев^a, М. Н. Лихацкий^a,
А. А. Карачаров^a, А. С. Крылов^c, М. Н. Волочаев^c, Ю. Л. Михлин^a

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

^bСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

^cИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

*e-mail: dok14@mail.ru

**e-mail: romaas82@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

После доработки 19.03.2021 г.

Принята к публикации 13.04.2021 г.

Изучено осаждение пленки сульфида цинка из водного раствора сульфата цинка с использованием тиомочевины в качестве сульфидизатора на поверхность золота для получения датчика электрохимического кварцевого микробаланса (EQCM). Кинетика процесса, образующиеся в растворе частицы и пленка исследованы методами кварцевого микровзвешивания, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, оптической и рамановской спектроскопии, динамического рассеяния света. Изучено влияние подготовки поверхности золота, концентрации реагентов и температуры на адгезию, длительность индукционного периода, кинетику роста, структуру и толщину пленки. Установлено, что формирование пленки происходит за счет осаждения достаточно крупных, 200–700 нм коллоидных частиц сфалерита. Показана возможность исследований с применением полученного сенсора электрохимических реакций ZnS и межфазных явлений методами EQCM и циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: сфалерит, тонкие пленки, гидрохимическое осаждение, электрохимия, кварцевое микровзвешивание, динамическое рассеяние света, золото, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021120045

ВВЕДЕНИЕ

Сфалерит, ZnS, является основным минералом и природным источником цинка, и важнейшим материалом для оптоэлектроники и солнечных элементов, полупроводниковой техники, сенсоров и других применений [1–4]. Поэтому большой интерес представляет изучение поверхностных явлений и электрохимических реакций сульфида цинка [5]. Электрохимический кварцевый микробаланс или микровзвешивание (в английской аббревиатуре EQCM), является чувствительным методом, позволяющим исследовать электрохимическое поведение и свойства границы раздела фаз, например гидрофобные свойства поверхности. Сфалерит является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.54–3.91 эВ [6]; из-за низкой проводимости число электрохимических исследований невелико и выполнены они, например, с пастовым электродом [7, 8]. В методе EQCM материал наносится на сенсор в виде тонкой плен-

ки, что в случае ряда сульфидных материалов является нетривиальной задачей. Сенсоры для EQCM-измерений обычно производят многослойным напылением на кварц (AT-quartz), где внешний слой — это золото, платина либо другой материал, а в качестве промежуточных слоев напыляют хром или титан. Фирма Biolin Scientific производит датчики Q-sense с внешним слоем сульфида цинка, который наносится методом осаждения из газовой фазы на титановый подслоя, однако использование этих датчиков в агрессивных растворах, в экспериментах с поляризацией, в особенности последнее, затруднительно [9]. Вероятно, ввиду сложности получения сенсоров с внешним сульфидным покрытием исследования методом EQCM на сульфидах металлов почти отсутствуют.

С другой стороны, предложен ряд методов получения пленок ZnS, включая химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевую эпитаксию [10–12], химическое осаждение из

водных растворов [10–12]. Методы последней группы наиболее просты, так как процесс можно проводить при невысоких температурах (от 25 до 100°C) с использованием простого оборудования и доступных реактивов, а также хрупких, химически- или термически нестойких подложек. В литературе имеется ряд исследований, в которых описаны способы осаждения сульфида цинка на различных подложках (оптически прозрачные стекла, Au, CdS, GaInS₂ и другие), и обсуждаются факторы, влияющие на характеристики производимых пленок [10–15]. Тем не менее, немало вопросов остается дискуссионными, включая механизм гидрохимического осаждения.

Целью нашей работы являлось создание сенсора на основе сульфида цинка для измерений методами электрохимического кварцевого микробаланса, для чего требовалось разработать простой способ нанесения пленки сульфида цинка (желательно сфалерита) на золотое покрытие QCM-датчика и показать его работоспособность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подложкой служили 5 МГц сенсоры для кварцевого микробаланса (Phillip Technologies, США), с площадью поверхности золотого электрода 1 см², совместимые с прибором QCM 200 (Stanford Research Systems, США). В качестве сульфидирующего агента служила тиомочевина, в состав раствора осаждения входили сульфат цинка, трилон-Б, pH регулировали введением концентрированного раствора NaOH. Для приготовления растворов использованы реагенты квалификации не хуже “х. ч.” и деионизованная вода. Реакционный стакан объемом 200 мл термостатировали при температуре в диапазоне 60–85°C. В типичном эксперименте после установления рабочей температуры вводили при перемешивании магнитной мешалкой 5 мл деионизованной воды, 20 мл 0.2 М ЭДТА, 2.5 мл 0.1 М сульфата цинка, 50 мл 2 М NaOH. 20 мл 1 М раствора тиомочевины добавляли в ванну перед началом регистрации QCM-сигнала.

Сенсоры подвергали предварительной обработке для активации поверхности и повышения адгезии сульфида цинка. Типичный процесс включал обработку в 50 мл ацетона в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и промывку большим количеством воды. Поверхность золота травили в растворе пираньи (1 объем 33% H₂O₂ + 3 объема 98% H₂SO₄) либо другого реагента (2 М азотной, 1 М серной кислот, раствор сульфида натрия или NaOH) и тщательно промывали водой в ультразвуковой ванне и сушили на воздухе.

Электрохимические исследования проводились с помощью микробаланса QCM 200 и потенциостата EC 301 (Stanford Research System, США).

В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока, потенциал измерялся относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, относительно которого приведены все потенциалы. В большинстве экспериментов рабочим раствором служил 0.05 М тетраборат натрия. Развертка потенциала производилась со скоростью 20 мВ/с в анодном, либо катодном направлении от компромиссного значения потенциала.

Изображения поверхности датчиков получены методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде на сканирующем мультимодовом зондовом микроскопе Solver P-47 (NT-MDT, Москва) на воздухе при комнатной температуре. В качестве зонда использовались кремниевые кантилеверы с резонансной частотой 150–250 кГц. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS с полусферическим энергоанализатором PHOIBOS 150 MCD9 при возбуждении монохроматизированным излучением Al K_α анода рентгеновской трубки (1486.6 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров или 10 эВ (узкие сканы). Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS. Отношения элементов на поверхности определяли по обзорным спектрам с использованием эмпирических коэффициентов чувствительности. Измерения размеров частиц в реакционном растворе проводили на спектрометре a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с длиной волны лазерного излучения 633 нм. Спектры комбинационного рассеяния получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (Horiba, Kyoto, Japan).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение пленок ZnS на поверхность золотого напыления кварцевого датчика

На рис. 1а показаны примеры зависимости изменения частоты сенсора с Au-покрытием в реакционных средах с разной температурой и составом. Начальный сдвиг частоты связан с перемещением сенсора в раствор, затем частота остается практически постоянной в течение минут или часов, после чего частота уменьшается с медленно уменьшающейся скоростью, связанной с ростом массы электрода в ходе роста пленки сульфида цинка. Индукционный период осаждения ожидается уменьшается, а скорость осаждения возрастает с повышением температуры и концентрации ионов цинка в растворе, а также с ростом концентрации щелочи (не показано). На рис. 1б показаны изменения гидродинамического диаметра частиц, определенные с помощью динамического рассеяния света (ДРС) в пробах, отбираемых из раствора и измеренных при той же температуре. Можно видеть, что индукционный период также

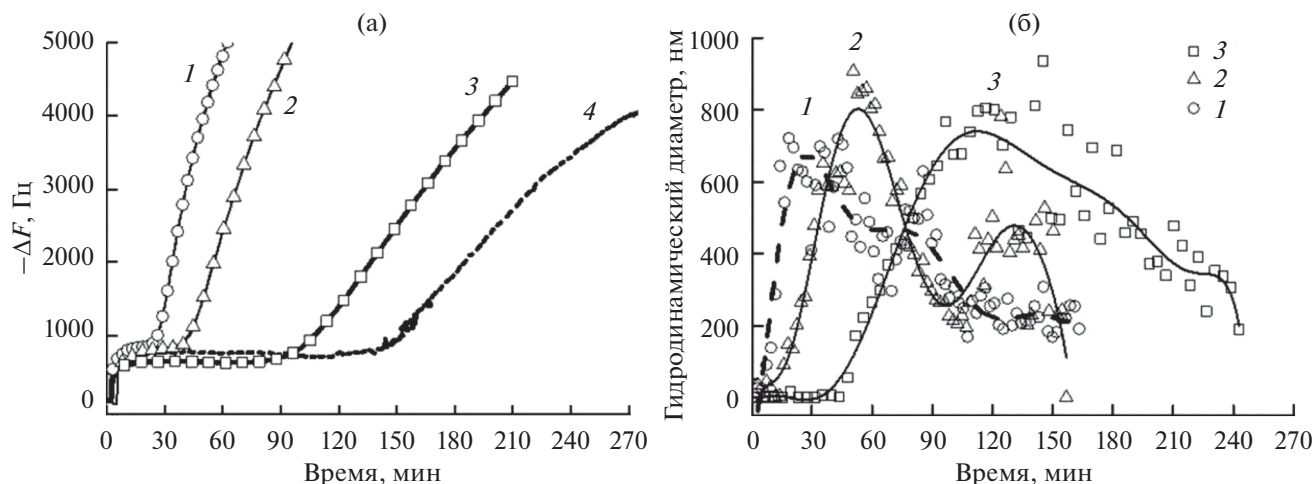


Рис. 1. Изменение частоты колебаний кварцевого датчика (а) и кинетика изменения размеров частиц в объеме раствора по данным DLS (б). Условия проведения эксперимента: 2.5 мМ ZnSO_4 , температура, °С: 85 (1), 75 (2) и 65 (3); 1.0 мМ ZnSO_4 , 65°С (4). 0.04 М Na_2EDTA , 0.2 М тиомочевина, 1 М NaOH .

имеет место, но он заметно короче. Зависимости проходят через максимум, после которого уменьшение размера частиц объясняется, очевидно, потерей агрегативной стабильности золя и осаждением более крупных частиц. Положение максимума во времени примерно совпадает с окончанием индукционного периода для роста пленки на сенсоре. Таким образом, очевидным становится механизм осаждения, который заключается не в параллельном росте частиц на поверхности датчика и в растворе, а осаждении на золотой подложке сформировавшихся крупных частиц.

На рис. 2 представлены изображения полученных пленок в АСМ, которые показывают, что размер осажденных частиц составляет 200–800 нм, растет с понижением температуры и примерно коррелирует с гидродинамическим диаметром частиц перед максимумами на рис. 1б, хотя и не полностью совпадает. При более медленном осаждении (рис. 1г) размер частиц снижается, а однородность увеличивается. В общем, эти результаты согласуются с механизмом образования пленки за счет осаждения из раствора крупных частиц.

Следует ожидать, что изменение частоты dF прямо пропорционально изменениям массы датчика за счет осаждения сульфида на поверхности (при условии, что это масса распределена равномерной, тонкой и плотной пленкой) [16–19]:

$$dm = u dF. \quad (1)$$

На рис. 3 показано изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечного среза датчика с нанесенной пленкой ZnS , осаждение которой сопровождалось падением частоты на 6700 Hz. Осажденный материал имеет хорошую адгезию к золотому покрытию и плотную структуру, несколько разрыхляющуюся в

верхних слоях. Толщина пленки составила 240 нм и отсюда можно определить, что коэффициент u (определяется эмпирически) имеет величину 18.4 нг/(Гц см²). Таким образом, толщину пленки в разных условиях осаждения можно рассчитать по уравнению:

$$h = \frac{dm}{Sp} = \frac{u dF}{Sp} = \frac{18.4 \text{ (нг/см}^2\text{)} dF \text{ (Гц)}}{Sp} = 0.0453 \text{ нм/Гц } dF, \quad (2)$$

где ρ — плотность, для сульфида цинка 4.06 г/см³, S — площадь поверхности золотого напыления на датчике — 1 см².

Важно отметить, что толщина пленки и размер осаждающихся частиц имеют близкие размеры, т.е. пленка состоит из монослоя частиц сульфида цинка. Тем не менее, не исключено, что может продолжаться рост частиц, иммобилизованных на датчике, или осаждение в ходе длительной реакции более тонких частиц, остающихся в растворе, что приводит к заполнению пространства между осажденными частицами и формированию сплошного слоя ZnS (рис. 3).

Влияние параметров синтеза на характеристики пленки ZnS

Хорошая адгезия и меньшее время до начала роста пленки отвечает следующему порядку заполнения ванны: вода, щелочь, Na_2EDTA , сульфат цинка, раствор тиомочевины, держатель с QCM-датчиком. Если он нарушался, индукционный период мог возрастать в несколько раз, а качество пленки падать. Длительность индукционного периода сокращалась, а скорость последующего ро-

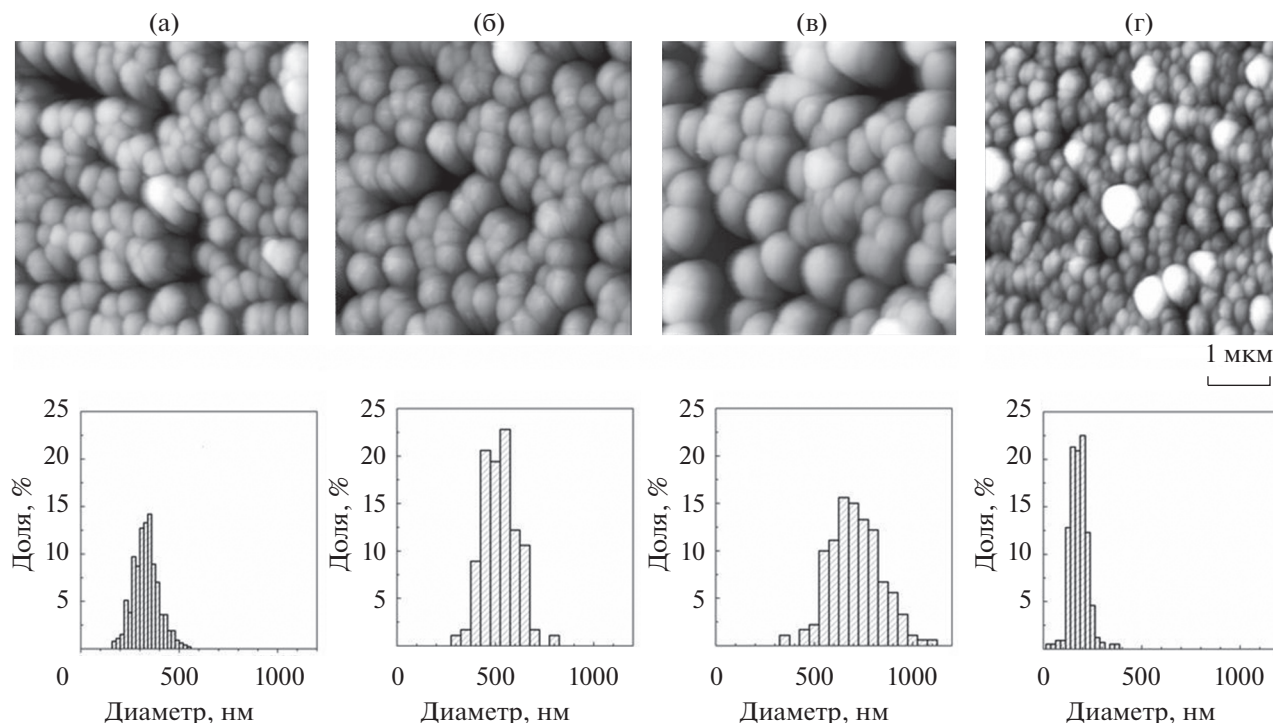


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок ZnS (сверху): (а) 2.5 mM ZnSO₄, 85°C; (б) 2.5 mM ZnSO₄, 75°C; (в) 2.5 mM ZnSO₄, 65°C; (г) 65°C, 1.0 mM ZnSO₄. Соответствующие гистограммы распределения по размерам зерен (снизу).

ста увеличивалась с повышением концентрации реагентов и температуры, причем наибольшее влияние эти параметры оказывали на индукционный период. Это тоже означает, что последний контролируется химической стадией, в отличие от осаждения и роста пленки.

Было установлено, что способ предварительной обработки поверхности золота существенно влияет на процесс осаждения и качество пленки. Так, сульфидизация поверхности приводила к плохой адгезии, а обработка щелочью — к пористости пленки, как и следы органических загрязнений. Недостаточная отмывка водой после кислотной обработки увеличивала индукционный период. Травление раствором пираньи оказалось оптимальным и было выбрано для получения пленок ZnS; все приведенные в работе данные соответствуют сенсору с предварительной обработкой в пиранье.

Анализ осажденных пленок спектроскопическими методами

На рис. 4 приведены типичные рентгеновские фотоэлектронные спектры, сульфида цинка, осажденного на Au-поверхности сенсора. В обзорных спектрах присутствуют линии цинка и серы, а также кислорода и углерода от загрязнений поверхности (рис. 4а). При толщине слоя сульфида цинка менее 180 нм в спектрах появляются линии золота, видимого, вероятно, из-за неполного по-

крытия поверхности частицами. В случае более толстых пленок золото в спектрах не наблюдается. Соотношение интенсивностей линий S 2p и Zn 3p отвечает составу пленки с небольшим избытком серы — атомное отношение Zn/S лежит в интервале 0.85–0.95 для всех составов ванны и температур. Дефицит металла на поверхности является общим явлением, вызванным окислением

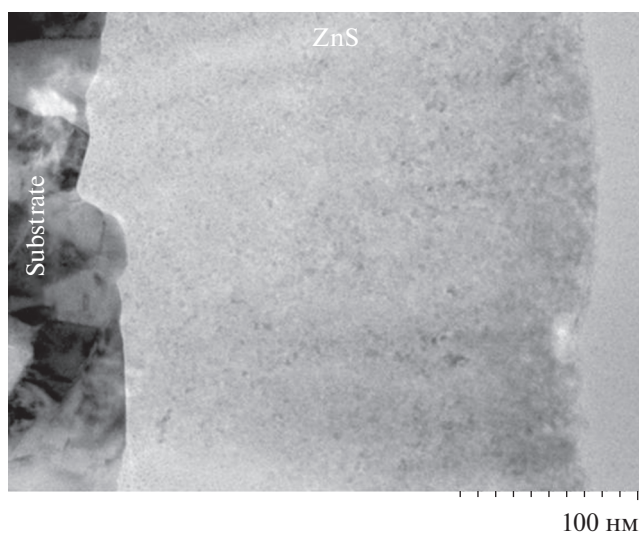


Рис. 3. Изображение поперечного среза датчика с осажденной пленкой ZnS, полученное методом ПЭМ. Условия осаждения: 2.5 mM ZnSO₄, 0.04 M Na₂EDTA, 0.2 M тиомочевина, 1 M NaOH, 65°C.

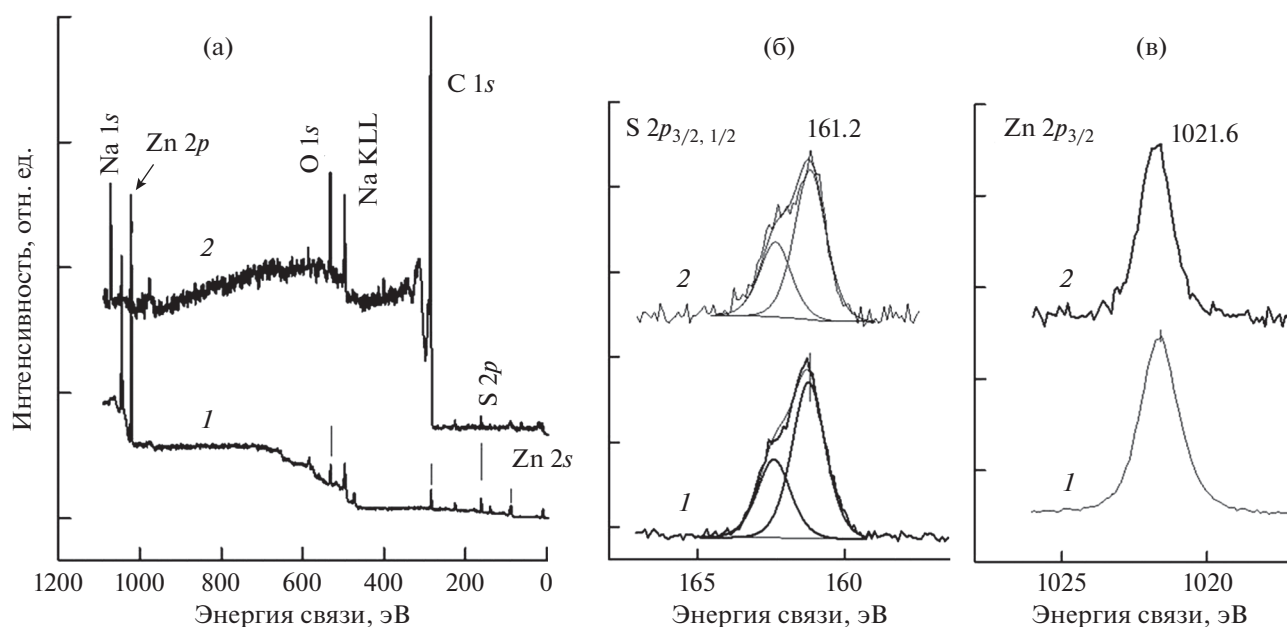


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (1) QCM-сенсора, покрытого пленкой сульфида цинка, толщиной ~230 нм, и (2) частиц, образующихся в объеме раствора.

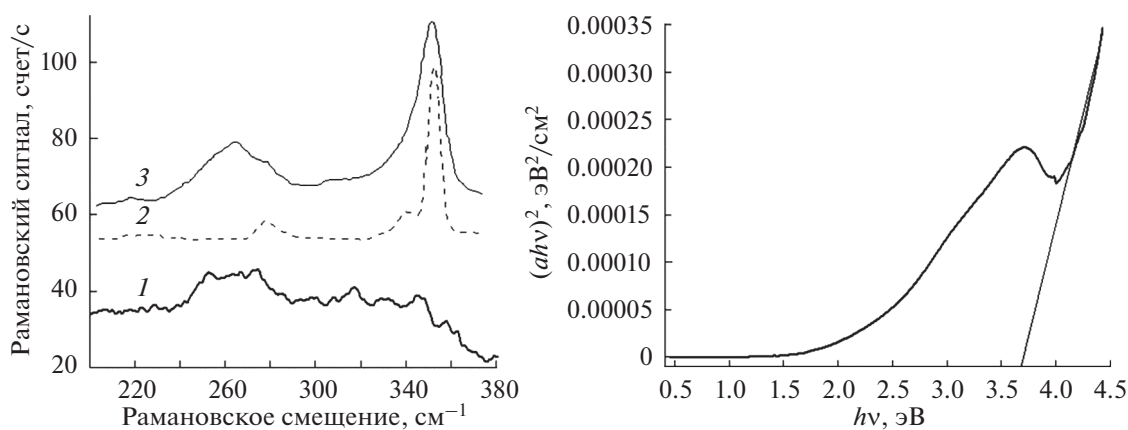


Рис. 5. (а) КР-спектр пленки ZnS, осажденной на поверхность кварцевого QCM-датчика (1), и литературные данные для вюрцита (2) и сфалерита (3) [19]. (б) УФ-вид спектр в координатах Тауца пленки сульфида цинка, осажденной из типичной ванны на оптически прозрачное стекло.

сульфидов [20]. Спектры высокого разрешения $S\ 2p$ и $Zn\ 2p$ практически одинаковы для всех образцов с достаточно узкими линиями и энергиями связи 161.2 и 1021.6 эВ для $S\ 2p_{3/2}$ и $Zn\ 2p_{3/2}$, соответственно, что характерно для сульфида цинка. Практически такой же состав имели частицы сульфида, полученные высушиванием раствора (рис. 4б); в спектрах есть также линии компонентов раствора (натрия, углерода и азота тиомочевина и т.п.).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленок не имеют интенсивного пика в области $350\text{--}360\text{ см}^{-1}$ ввиду недостаточной кристалличес-

сти образца, но вид спектра в области $240\text{--}280\text{ см}^{-1}$ характерен для сульфида цинка в кубической сингонии, т.е. сфалерита, а не вюрцита (рис. 5а). Оптический спектр частиц, образующихся в растворе и осажденных на стекло, построенный в координатах Тауца, показывает (рис. 5б), что данный сульфид цинка имеет прямую запрещенную зону шириной 3.6 эВ, как у сфалерита.

Вольтамперометрические и EQCM кривые

EQCM и циклические вольт-амперные кривые сенсора с покрытием ZnS в боратном раство-

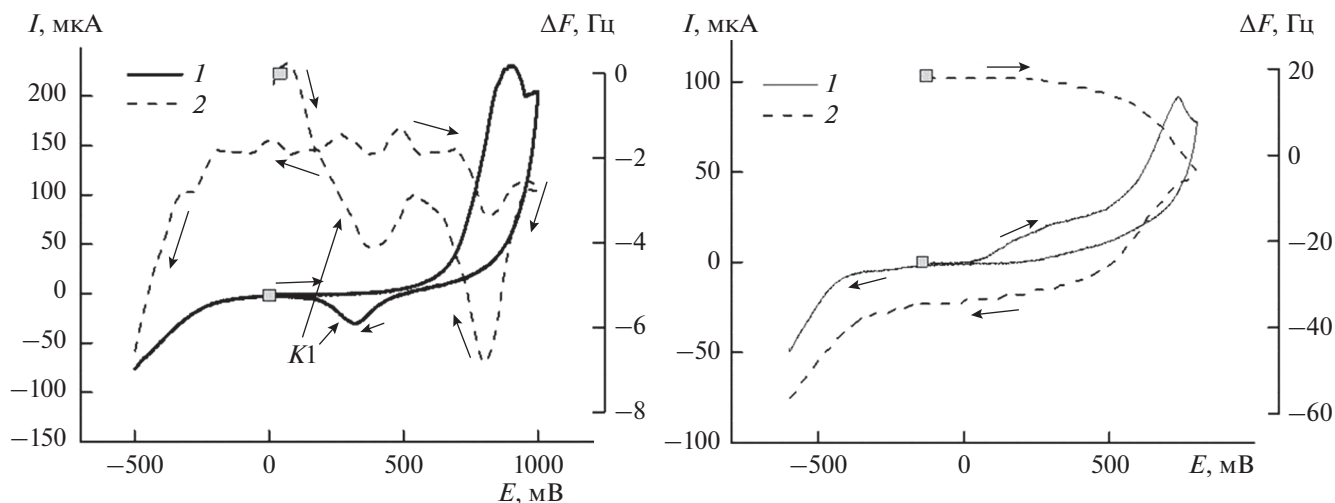


Рис. 6. Кривые циклической вольтамперии (I) и частоты колебаний кварцевого датчика (2). В 0.05 М боратном буфере (а) и 0.05 М боратном буфере + 5×10^{-5} бутиловый ксантогенат калия (б). Поверхность электрода – золотое напыление на кварце, покрытое слоем сульфида цинка.

ре приведены на рис. 6а. На вольт-амперной зависимости область анодных токов отвечает окислению и растворению сульфида цинка [7, 8], последующему выделению кислорода и окислению золота [20], а при изменении потенциала в обратном направлении – восстановлению оксидов золота, чему отвечает анодный пик K1 [21–23]. Эти процессы сопровождаются соответствующими изменениями частоты сенсора. В том случае, если развертка потенциала не выполнялась далее 800 мВ в анодном направлении, на вольт-амперных кривых не наблюдается электрохимических реакций золота, поскольку слой сульфида цинка не разрушается в той степени, чтобы обнажить поверхность золотого напыления. Таким образом, полученный датчик имеет устойчивость в данном растворе в интервале значений потенциала –500...+800 мВ.

Полученный нами EQCM-сенсор планируется в дальнейшем применять для изучения поверхностных явлений и процессов, протекающих при условиях флотации, где одним из распространенных активаторов является бутиловый ксантогенат калия. В предварительных экспериментах с добавлением его в рабочий раствор появляется плечо анодного тока, начинающееся от 100 мВ (рис. 6б), отвечающее окислению адсорбированных ионов ксантогената, в данном случае скорость процесса лимитируется диффузией. Снижение частоты сенсора в анодной области связано, вероятно, с адсорбцией на поверхности бутилового ксантогената и диксантогена, образующегося при окислении. Снижение частоты сенсора в катодной области, вероятно, вызвано ад-

сорбцией ионов H_3O^+ . Данные процессы требуют более детального изучения и выходят за рамки настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были подобраны условия синтеза и предварительной подготовки поверхности золота для формирования тонкой, однородной пленки сфалерита и получен сенсор с покрытием ZnS, работоспособность которого показана с помощью EQCM и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Установлено влияние способа обработки поверхности на адгезию и качество покрытия. Показано, что наилучшее прилипание и равномерность покрытия достигается при травлении QCM-датчика раствором пирании. Наличие сульфидной серы и следов углеводородов на подложке перед осаждением препятствуют равномерной и плотной адгезии. Методами ДРС и QCM показано, что осаждение частиц сульфида цинка на поверхность датчика начинается в момент потери коллоидной устойчивости частиц, образующихся в жидкой фазе, а методами РФЭС, КР и оптической спектроскопии, что полученный сульфид цинка представляет собой сфалерит с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-17-00135.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы не имеют конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyrakowski, C.M. and Snee, P.T., Ratiometric CdSe/ZnS Quantum Dot Protein Sensor, *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, p. 2380.
2. Dehghani, Z., Nazerdeylami, S., Saievar-Iranizad, E., and Majles Ara, M.H., Synthesis and investigation of nonlinear optical properties of semiconductor ZnS nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids.*, 2011, vol. 2, p. 1008.
3. Borah, J.P. and Sarma, K.C., Optical and Optoelectronic Properties of ZnS Nanostructured Thin Film, *Acta Phys. Pol. A*, 2008, no. 4, vol. 114, p. 713.
4. Ke, W., Stoumpos, C.C., Logsdon, J.L., Wasielewski, M.R., Yan, Y., Fang, G., and Kanatzidis M.G., TiO₂-ZnS Cascade Electron Transport Layer for Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, p. 14998.
5. Mikhlin, Y., Karacharov, A., Vorobyev, S., Romanchenko, A., Likhatski, M., Antsiferova, S., and Markosyan, S., Towards understanding the role of surface gas nanostructures: Effect of temperature difference pretreatment on wetting and flotation of sulfide minerals and Pb-Zn ore, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, p. 1362.
6. Mikhlin, Yu., Karacharov, A., Tomashevich, Ye., and Shchukarev, A., Interaction of sphalerite with potassium *n*-butyl xanthate and copper sulfate solutions studied by XPS of fast-frozen samples and zeta-potential measurement, *Vacuum*, 2016, vol. 125, p. 98.
7. Ahlberg, E. and Asbjornsson J., Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite, *Hydrometallurgy*, 1994, vol. 36, p. 19.
8. Zhuo, C. and Roe-Hoan, Y., Electrochemistry of copper activation of sphalerite at pH 9.2, *Int. J. Miner. Process.*, 2000, vol. 58, p. 57.
9. Teng, F., Liu, Q., and Zeng, H., In situ kinetic study of zinc sulfide activation using a quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D), *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, vol. 368, no. 1, p. 512.
10. O'Brien, P. and McAleese, J., Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS, *J. Mater. Chem.*, 1998, vol. 8, no. 11, p. 2309.
11. Doña, J.M., Process and Film Characterization of Chemical-Bath-Deposited ZnS Thin Films, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 1, p. 205.
12. Hodes, G., *Chemical solution deposition of semiconductor films*, N.Y., Basel: Marcel Dekker, Inc., 2002. 376 p.
13. Agawane, G.L., Kim, S.S., Sung, M., Suryawanshi, M.P., Gurav, K.V., Moholkar, A.V., Lee, J. Y., Ho, Y.J., Patil, P.S., and Hyeok, K.J., Green route fast synthesis and characterization of chemical bath deposited nanocrystalline ZnS buffer layers, *Curr. Appl. Phys.*, 2003, vol. 13, no. 5, p. 850.
14. Akhtar, M.S., Malik, M.A., Riaz, S., Naseem, S., and O'Brien, P., Optimising conditions for the growth of nanocrystalline ZnS thin films from acidic chemical baths, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 30, p. 292.
15. Bayer, A., Boyle, D.S., and O'Brien, P., In situ kinetic studies of the chemical bath deposition of zinc sulfide from acidic solutions, 2002, *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 2940.
16. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. für Physik*, 1959, bd 55, no. 2, s. 206.
17. Hinsberg, W.D., Willson, C.G., and Kanazawa, K.K., Measurement of Thin-Film Dissolution Kinetics Using a Quartz Crystal Microbalance, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, p. 1448.
18. Mengsu, Y., Thompson, M., and Duncan-Hewitt, W.C., Interfacial properties and the response of the thickness-shear-mode acoustic wave sensor in liquids, *Langmuir*, 1993, vol. 9, no. 3, p. 802.
19. Cheng, Y.C., Jin, C.Q., and Gao, F., Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS, *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, p. 123505.
20. Mikhlin, Y., X-ray photoelectron spectroscopy in mineral processing studies, *Applied Sciences*, 2020, vol. 10, p. 5138.
21. Doyle, R.L. and Lyons, M.E.G., The mechanism of oxygen evolution at superactivated gold electrodes in aqueous alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 3271.
22. Adžić, R.R., Strbac, S., and Anastasijević, N., Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes, *Mater. Chem. Phys.*, 1989, vol. 22, no. 3–4, p. 349.
23. Burke, L.D., Ahern, A.J., and O'Mullane, A.P., High Energy States of Gold and their Importance in Electrocatalytic Processes at Surfaces and Interfaces, *Gold Bulletin*, 2002, vol. 35/1, p. 3.

УДК 546.562+66.087

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ(II) В СИСТЕМАХ С ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Т. Ж. Садырбаева*, **

Институт неорганической химии Рижского технического университета, Рига, Латвия

**e-mail: sadyrbaeva@hotmail.com*

***e-mail: Tatiana.Sadyrbaeva@rtu.lv*

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 05.05.2021 г.

Представлен новый процесс извлечения ионов меди(II) из солянокислых растворов жидкими мембранами, содержащими ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту с добавками три-*n*-октиламина, в условиях электродиализа с катодным электроосаждением металла. Изучено влияние концентрации соляной кислоты и меди(II) в исходном растворе, состава органической жидкой мембраны и катодного водного раствора, а также плотности тока электродиализа и материала электродов на скорость извлечения и электроосаждения ионов металла. Показано, что практически полное (96–100%) извлечение ионов меди(II) жидкими мембранами из исходного раствора, содержащего 0.01 М CuCl_2 , достигается за 0.5–3.0 ч электродиализа и сопровождается резким подъемом напряжения в гальваностатическом режиме процесса. Максимальная полученная степень экстракции меди в катодный раствор составляет 94%, а максимальная степень электроосаждения – 74%. Показано, что плотные, матовые или блестящие, хорошо сцепленные с электродом катодные осадки меди получают при электроосаждении из разбавленных растворов серной, соляной, хлорной, азотной и уксусной кислот.

Ключевые слова: медь, жидкая мембрана, электродиализ, электроосаждение, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, катионообменная экстракция, три-*n*-октиламин

DOI: 10.31857/S0424857021120057

ВВЕДЕНИЕ

Медь обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью и применяется для изготовления кабелей, проводов, теплообменников, радиаторов отопления, водопроводных труб, для покрытия крыш, а также в органическом синтезе в качестве катализатора [1]. В машиностроительной и энергетической промышленности широко используются сплавы меди: латуни, бронзы, медноникелевые сплавы, обладающие хорошей коррозионной стойкостью и высокой прочностью. Сульфат меди (медный купорос) применяется в гальванотехнике, в производстве ацетатного волокна, для дубления кожи, в сельском хозяйстве как антисептик, фунгицид и медно-серное удобрение, а также в качестве пищевой добавки. Хлорид меди получил широкое применение в качестве катализатора, в пиротехнике и производстве красок, в химической и фармацевтической промышленности. Хлоридные электролиты также используются для меднения стали. Ацетат меди (жар-медянка) – пигмент для масляной краски, фунгицид и катализатор полимеризации. Оксид меди используется для окраски стекла и эмалей в синий и зеленый цвета. Ионы меди(II) содержат-

ся в сточных водах многих предприятий: гальванических производств, предприятий цветной металлургии, машиностроения и приборостроения, химической и лакокрасочной промышленности, производства стекла, а также в шахтных водах. Несмотря на то, что медь принадлежит к числу необходимых для человека микроэлементов, все соли этого металла токсичны, и сточные воды должны быть очищены от ионов меди(II) [2]. Предельно допустимая концентрация меди в питьевой воде по современным нормам составляет 1.0 мг/л.

Для извлечения тяжелых металлов из водных растворов применяют различные методы: осаждение, сорбцию, ионный обмен, экстракцию, обратный осмос, электродиализ, электроосаждение [2–6]. К недостаткам этих методов относится высокая стоимость реагентов, высокие эксплуатационные расходы, низкая селективность. В течение последних 30 лет развивается перспективный метод извлечения ионов металлов из разбавленных растворов – экстракция жидкими мембранами [7–10]. Жидкая мембрана – это слой органического растворителя с селективным переносчиком, разделяющий два водных раствора. Мембранная экстракция имеет ряд преимуществ

по сравнению с жидкостной экстракцией: одновременная экстракция и реэкстракция в одну стадию процесса, высокая скорость переноса, минимальное количество органических реагентов и растворителей. Существует несколько типов жидких мембран: объемные, импрегнированные, эмульсионные, мембраны с полыми волокнами, а также гибридные системы.

В гидрометаллургических процессах для извлечения катионов различных тяжелых металлов из слабокислых и нейтральных растворов широко используется ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [11]. Этот экстрагент характеризуется быстрой кинетикой экстракции, низкой растворимостью в водной фазе и производится в промышленном масштабе. Процессы мембранной экстракции меди(II) с помощью Д2ЭГФК изучали многие исследователи в системах с объемными [12, 13], импрегнированными [14, 15], эмульсионными [16–19], половолоконными жидкими мембранами [20] и с гибридной жидкой мембраной непрерывного действия [21]. В этих процессах движущей силой переноса ионов меди(II) является градиент pH между отдающим и принимающим водными растворами. Авторами изучено влияние различных параметров на стабильность жидких мембран и кинетику извлечения.

Электродиализ с жидкими мембранами — комбинированный процесс, который объединяет мембранную экстракцию с электродиализом и электроосаждением, был изобретен Б.А. Пуриным [22, 23]. Движущей силой переноса ионов металла в данном процессе является градиент электрического поля. Наложение постоянного электрического поля интенсифицирует перенос ионов через мембрану и значительно облегчает реэкстракцию металлов из органической фазы. В отличие от традиционной мембранной экстракции при электродиализе не требуется высокая кислотность принимающего раствора, так как транспорт катионов металла сонаправлен с переносом ионов водорода. Ранее нами были изучены электродиализные процессы извлечения ионов меди(II) жидкими мембранами на основе Д2ЭГФК из индивидуальных серноокислых растворов [24], а также из бинарных серноокислых смесей с палладием(II) [25]. В этих работах использовали 5-камерную ячейку, состоящую из двух электродных камер, камер отдающего и принимающего растворов и жидкой мембраны. Жидкие мембраны, ограниченные целлофановыми пленками, стабильнее чем традиционные импрегнированные и эмульсионные жидкие мембраны, использующиеся в настоящее время. Продолжительность электродиализных экспериментов достигает 4–5 ч. Дополнительной возможностью повышения стабильности объемной жидкой мембраны является увеличение ее толщины. Компоненты жидкой мембраны, как правило, не выходят из органической фазы при электродиализе.

В последние годы метод электродиализа в системе с импрегнированной жидкой мембраной использовали для разделения катионов щелочных металлов [26]. Авторами [27] предложена жидкая мембрана сэндвичевого типа в процессе электродиализа для селективного извлечения катионов лития с отделением от магния.

Электродиализ с катодным осаждением металлов в системах с жидкими мембранами успешно применялся нами ранее для извлечения ионов серебра(I) и свинца(II) из азотнокислых растворов [28, 29]. Выбором параметров электродиализа: плотности тока, времени, концентрации компонентов, можно достигнуть полного извлечения металла из исходного раствора и повысить степень реэкстракции и электроосаждения. Метод электродиализа имеет преимущество по сравнению с обычным электролизом: состав раствора для электроосаждения отличается по составу от исходного раствора соли металла.

Целью данной работы является изучение процесса извлечения меди(II) из серноокислых растворов жидкими мембранами, содержащими Д2ЭГФК, в условиях гальваностатического электродиализа с электроосаждением металла в катодном растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс мембранной экстракции изучали с помощью сборной фторопластовой ячейки, в которой жидкая мембрана толщиной 0.2 см была заключена между двумя целлофановыми пленками площадью 7.1 см². Катодная и анодная камеры имели объем 17 см³, объем камеры отдающего раствора — 13 см³, объем жидкой мембраны — 2 см³. Камера отдающего раствора была отделена от анодной камеры твердой анионообменной мембраной МА-40. Целлофановые пленки и анионообменные мембраны предварительно вымачивали в дистиллированной воде. Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме с помощью источника постоянного тока АХ-12001 DBL. Использовали плоские платиновые, графитовые, свинцовые и титановые электроды. Температура растворов в ходе экспериментов повышалась от комнатной температуры на 5–10°C, растворы не перемешивали.

Жидкие мембраны готовили растворением необходимого объема Д2ЭГФК и три-*n*-октиламина (ТОА) в 1,2-дихлорэтаноле. Использовали техническую Д2ЭГФК, содержащую ~63% основного вещества, ~16% моноалкилфосфорной кислоты, ~6% триалкилфосфорной кислоты, а также спирты. В большинстве экспериментов применяли 0.4 М (20 об. %) растворы Д2ЭГФК с добавкой 0.1 М ТОА. Отдающий раствор готовили растворением навески хлорида меди CuCl₂·2H₂O (марка “ч. д. а.”) в соляной кислоте нужной концентрации. Концентрацию соляной кислоты в отдающем растворе варьировали от 3×10^{-3} до 1.0 М при постоянной ис-

ходной концентрации соли меди 0.01 М. Концентрацию меди(II) изменяли от 0.01 до 0.3 М при постоянной концентрации соляной кислоты 0.01 М. Концентрацию ионов меди в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом с рубановодородной кислотой при 388 нм [30]. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Jenway 6300. Морфологию поверхности катодных осадков меди изучали с помощью оптического микроскопа Biolux NV (Bresser, Германия).

Для характеристики скорости экстракции ионов меди(II) из отдающего раствора в жидкую мембрану определяли степень извлечения E (%):

$$E = (1 - c_f/c_0) \times 100\%, \quad (1)$$

где c_0 и c_f — начальная и текущая концентрации меди(II) в отдающем растворе (М).

Степень электроосаждения меди D (%) рассчитывали в соответствии с выражением:

$$D = (m \times 100\%)/(Mc_0V_f), \quad (2)$$

где m — масса катодного осадка (г), M — молярная масса меди (г/моль), V_f — объем отдающего раствора (л).

Степень реэкстракции металла из жидкой мембраны R (%) вычисляли, учитывая концентрацию ионов меди(II) в катодном растворе и количество осажденного на катоде металла:

$$R = ((c_k V_k)/(c_0 V_f) \times 100\%) + D, \quad (3)$$

где c_k — концентрация ионов меди(II) в катодном растворе (М), V_k — объем катодного раствора (л).

Для характеристики скорости переноса меди(II) через жидкую мембрану определяли величину потока J (моль/(м² с)):

$$J = (c_k V_k + m/M)/(St), \quad (4)$$

где S — видимая площадь жидкой мембраны (м²), t — продолжительность процесса (с).

Выход по току W (%) для катионов меди(II) рассчитывали как:

$$W = (2c_0 V_f RF)/(It), \quad (5)$$

где F — число Фарадея (96485 Кл/моль), I — сила тока (А), t — продолжительность процесса (с).

Число переноса ионов меди(II) n_{Cu} определяли по формуле:

$$n_{Cu} = W/100\%. \quad (6)$$

МЕХАНИЗМ МЕМБРАННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

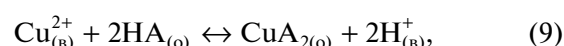
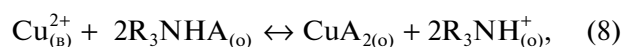
Из литературных данных известно, что Д2ЭГФК существует в димерной форме в малополярных растворителях, образует мономеры в спиртах и промежуточные комплексы в хлороформе и ацетоне [31]. В данной работе использовался достаточно полярный растворитель 1,2-дихлорэтан ($\epsilon > 10$). Можно предположить, что в фазе жидкой мембраны мономеры и димеры Д2ЭГФК существуют в сравнимых

количествах. В присутствии в органическом растворе три-*n*-октиламина в результате реакции переноса протона образуется бинарный экстрагент — ионная пара $R_3NH^+A^-$ [32]:



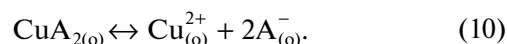
где HA — ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, R_3N — три-*n*-октиламин.

В условиях избытка Д2ЭГФК часть меди(II) взаимодействует с индивидуальным экстрагентом HA . Таким образом, извлечение ионов меди(II) можно представить следующими уравнениями катионообменной экстракции (без учета частичной димеризации Д2ЭГФК):



где $в$ — водная фаза, $о$ — органическая фаза.

Ионы меди(II) переносятся за счет диффузии и электромиграции из объема отдающего раствора к границе раздела отдающий раствор/жидкая мембрана и взаимодействуют с переносчиком HA (Д2ЭГФК), образуя экстрагируемый комплекс CuA_2 . Комплекс меди(II) в 1,2-дихлорэтаноле может частично диссоциировать:



Ионы меди(II) и молекулы нейтрального экстрагируемого комплекса CuA_2 транспортируются через слой жидкой мембраны за счет электромиграции и диффузии. На границе раздела жидкая мембрана/катодный раствор комплекс меди(II) разрушается по реакциям, обратным (8) и (9), и катионы меди(II) переходят в приграничный слой катодного раствора. Затем ионы Cu^{2+} достигают поверхности катода и восстанавливаются до металла. Молекулы переносчиков HA и R_3NHA диффундируют обратно к границе раздела фаз отдающий раствор/жидкая мембрана по градиенту их концентрации. Ионы водорода из отдающего раствора взаимодействуют с переносчиком на межфазной границе отдающий раствор/жидкая мембрана по реакции катионного обмена и транспортируются через жидкую мембрану в катодный раствор в том же направлении, что и катионы меди(II):



Преимуществом электродиализа по сравнению с процессами мембранной экстракции без тока является возможность извлекать ионы металлов в слабокислые или нейтральные растворы. Известно, что в традиционных мембранных системах с Д2ЭГФК потоки ионов металла и катионов водорода направлены противоположно, и поэтому необходима высокая кислотность принимающего раствора и корректировка pH отдающего раствора [33].

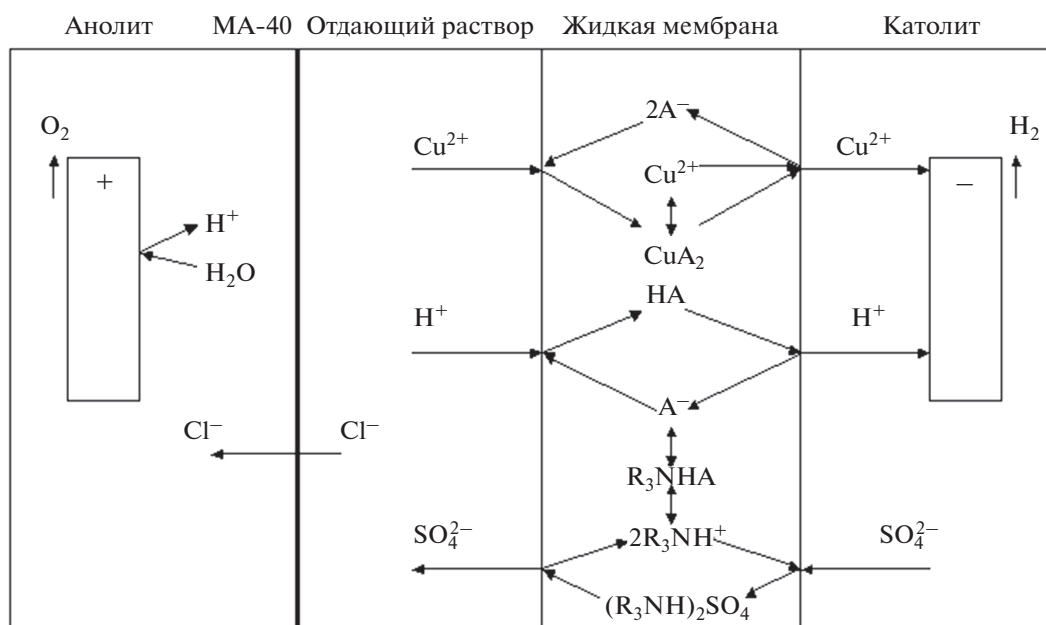
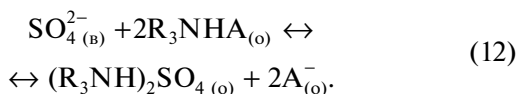


Рис. 1. Схема извлечения ионов меди(II) в процессе электродиализа с жидкой мембраной.

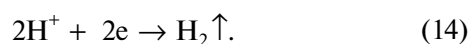
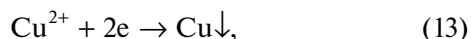
Если в принимающем катодном растворе содержится кислота H_2SO_4 , сульфат-ионы взаимодействуют с бинарным экстрагентом на границе раздела фаз жидкая мембрана/катодный раствор:



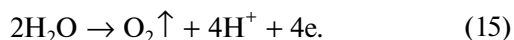
Затем образовавшийся сульфат триоктиламмония $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ переносится через органический слой в обратном направлении по отношению к катионам меди и водорода, и сульфат-ионы реэкстрагируются из жидкой мембраны в отдающий раствор по реакции, обратной (12).

Механизм мембранной экстракции, описанный выше, является наиболее вероятным и не противоречит экспериментальным данным. На рис. 1 схематически изображен процесс электродиализного извлечения меди(II) в системе с жидкой мембраной.

На инертных платиновых электродах протекают окислительно-восстановительные реакции, которые сопряжены с переносом ионов через жидкую мембрану и твердую анионообменную мембрану. На катоде в растворах серной кислоты, обычно использовавшихся в качестве католита, происходит электроосаждение меди и выделение водорода:



На инертном аноде в сернокислом растворе выделяется газообразный кислород в результате окисления молекул воды:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние состава катодного раствора

В предварительных экспериментах было установлено, что в отсутствие электрического поля экстракция ионов меди(II) в жидкую мембрану незначительна (2% за 1 ч), а степень реэкстракции практически равна нулю. При наложении постоянного электрического поля на систему происходит перенос ионов меди(II) через жидкую мембрану в катодный сернокислый раствор, и в ходе электродиализа наблюдается электроосаждение меди на катоде. При умеренной плотности тока 2.8 мА/см^2 полное извлечение меди(II) из отдающего раствора достигается за 3 ч электродиализа при использовании в качестве католита разбавленных (0.1 М) растворов серной, соляной или уксусной кислот (табл. 1). Наиболее высокая

Таблица 1. Влияние природы кислоты в катодном растворе на степень извлечения ионов меди(II) в жидкую мембрану (E), в катодный раствор (R), степень электроосаждения (D) и поток (J)

Кислота (<i>c</i> = 0.1 М)	<i>E</i>	<i>R</i>	<i>D</i>	<i>J</i> , мкмоль/(м ² с)
	%			
H ₂ SO ₄	97	83	45	14
HCl	100	80	67	14
CH ₃ COOH	100	70	68	12
HClO ₄	69	62	37	11
HNO ₃	63	62	18	10

Примечание. $c_{\text{Cu(II)}} = 0.01 \text{ М}$; $i = 2.8 \text{ мА/см}^2$; $t = 3 \text{ ч}$; $c_{\text{длэгфк}} = 0.4 \text{ М}$; $c_{\text{ТОА}} = 0.1 \text{ М}$.

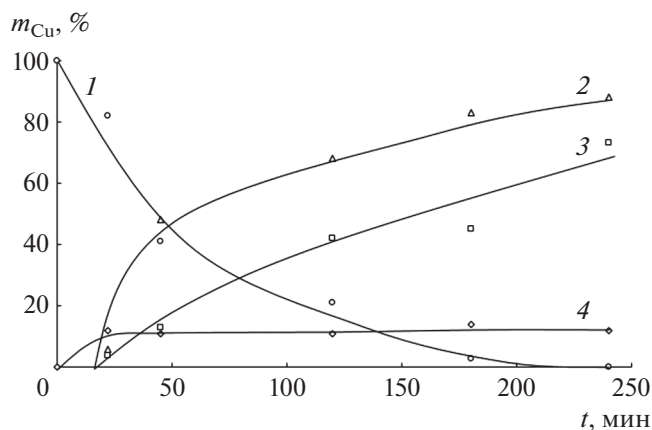


Рис. 2. Кинетические зависимости извлечения меди(II) из отдающего раствора (1), реэкстракции в катодный раствор (2), электроосаждения на катоде (3) и накопления в жидкой мембране (4). $c_{\text{Cu(II)}} = 0.01 \text{ M}$, $c_{\text{ДЭГФК}} = 0.4 \text{ M}$, $c_{\text{ТОА}} = 0.1 \text{ M}$, $i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$, католит — $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

скорость переноса меди(II) через жидкую мембрану $14 \text{ мкмоль/(м}^2 \text{ с)}$ была достигнута в системах с сернокислым и солянокислым катодным раствором. Максимальная степень реэкстракции металла из органической фазы получена при использовании сернокислого католита. Электродиализ в системе с уксусной кислотой, которая является слабым электролитом, отличается значительно более высоким напряжением. В случае использования хлорнокислого или азотнокислого католита, скорость извлечения ионов меди(II) и напряжение на электродиализной ячейке в гальваностатическом режиме снижаются по сравнению с другими системами. В дальнейших экспериментах в качестве католита применяли 0.1 M раствор H_2SO_4 .

Кинетические зависимости извлечения и электроосаждения катионов меди(II) при плотности тока 2.8 mA/cm^2 приведены на рис. 2. В этих условиях за 4 ч электродиализа из отдающего раствора извлекается более 99.5% меди(II), степень

реэкстракции в катодный раствор достигает 88%, и степень электроосаждения металла на катоде составляет 73%. Масса катодного осадка в ходе эксперимента непрерывно возрастает, в то время как содержание меди(II) в жидкой мембране незначительно изменяется в течение 0.5–4 ч процесса и составляет 11–12% (кривые 3, 4). Надо отметить, что после окончания электродиализа в органической фазе наблюдается образование водного слоя голубого раствора меди(II), объем которого составляет примерно 0.5 мл при общем объеме жидкой мембраны 2 мл. Электроосаждение металла начинается через 12–15 мин электродиализа на нижних углах прямоугольного платинового катода. В ходе процесса образуются плотные медные покрытия розового цвета, хорошо сцепленные с электродом, которые могут быть матовыми или блестящими в зависимости от плотности тока и продолжительности электродиализа. В экспериментах не наблюдалось падение частиц осадка меди с катода. Структура катодного осадка меди, полученного из раствора серной кислоты, показана на рис. 3. Покрытие имеет губчатую структуру, так как электроосаждение меди на электроде происходит одновременно с выделением водорода.

Влияние плотности тока и материала электродов

Повышение плотности тока от 0 до 4.2 mA/cm^2 приводит к пропорциональному росту степени экстракции меди(II) из отдающего раствора в органическую фазу, степени реэкстракции в катодный раствор, степени электроосаждения на катоде и величины потока ионов меди(II) через жидкую мембрану, а при увеличении плотности тока до 5.7 mA/cm^2 зависимости выходят на плато (рис. 4). При дальнейшем повышении плотности тока продолжительность процесса электродиализа сокращается из-за полного извлечения меди(II) из отдающего раствора. Наиболее высокая степень извлечения металла в жидкую мембрану, полученная при плотности тока 5.7 mA/cm^2 , со-

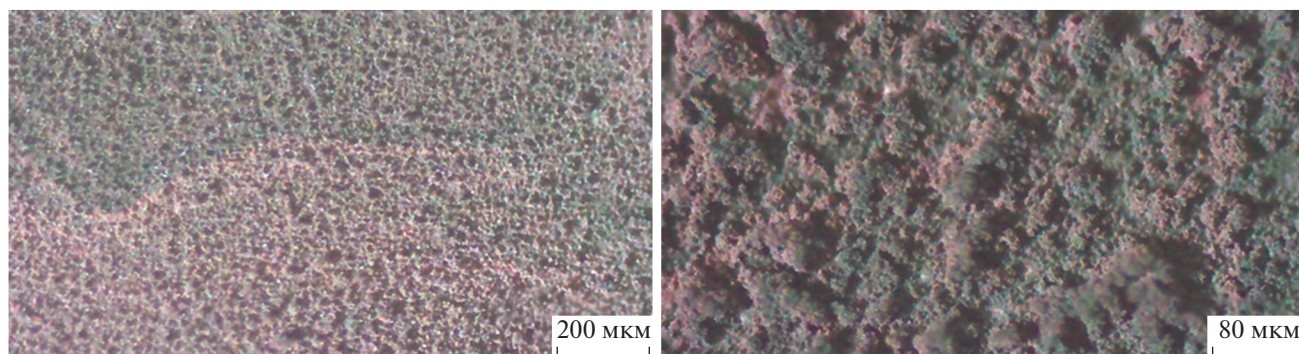


Рис. 3. Микрофотографии медного покрытия, осажденного из $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на платиновом катоде; $i = 4.2 \text{ mA/cm}^2$; $t = 2 \text{ ч}$.

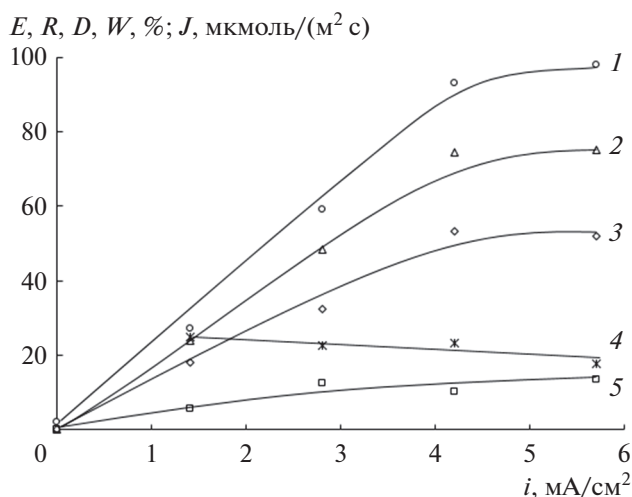


Рис. 4. Зависимости степени извлечения меди(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2), скорости переноса металла J (3), выхода по току W (4) и степени электроосаждения D (5) от плотности тока; $t = 45$ мин; католит — $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

ставляет 98%, а максимальная скорость трансмембранного переноса меди(II) достигает $53 \text{ мкмоль}/(\text{м}^2 \text{ с})$. Величина выхода по току для переноса ионов меди(II) через жидкую мембрану составляет примерно 25% при плотности тока $1.4 \text{ мА}/\text{см}^2$ (соответствующее число переноса катионов Cu^{2+} , рассчитанное по формуле (6), равно 0.25). Увеличение плотности тока приводит к незначительному снижению выхода по току ионов меди(II). Ток через жидкую мембрану переносится в основном катионами водорода из отдающего раствора и сульфат-ионами из катодного раствора.

В ходе гальваностатического электродиализа напряжение в системе может значительно изменяться в зависимости от условий эксперимента

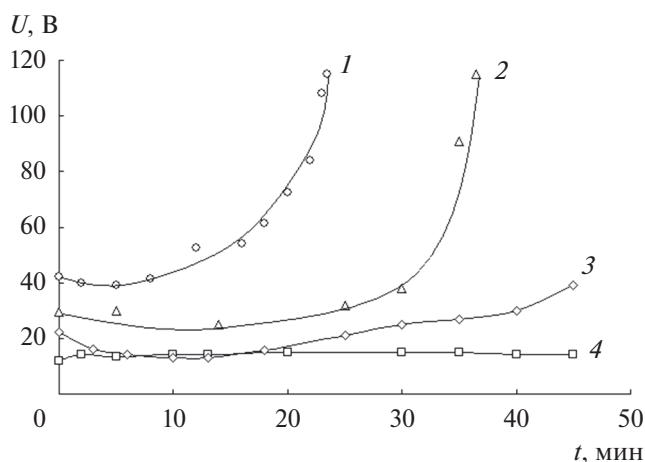


Рис. 5. Влияние плотности тока электродиализа на кинетические зависимости изменения напряжения; i ($\text{мА}/\text{см}^2$): 1 — 7.1; 2 — 5.7; 3 — 4.2; 4 — 1.4.

(рис. 5). При низкой плотности тока напряжение почти постоянно (кривая 4), в то время как при повышении плотности тока электродиализ заканчивается резким подъемом напряжения (кривые 1, 2). Подъем напряжения происходит тем раньше, чем выше плотность тока электродиализа. Было установлено, что резкое повышение напряжения и снижение электропроводности системы соответствуют практически полному ($\geq 98\%$) извлечению меди(II) в жидкую мембрану. В результате экстракции катионов меди(II) и водорода в органическую фазу и переноса хлорид-ионов через твердую анионообменную мембрану в анодную камеру происходит обессоливание отдающего раствора. При низкой плотности тока количественное извлечение меди(II) из отдающего раствора во время эксперимента не достигается, и подъем напряжения не происходит. Таким образом, форма хронопотенциограмм может служить критерием полноты извлечения меди(II) из отдающего раствора.

Надо отметить, что сокращение продолжительности электродиализа при высокой плотности тока может приводить к снижению степени реэкстракции и электроосаждения металла по сравнению с более длительными экспериментами при умеренной плотности тока. Поэтому большинство экспериментов в данной работе проводили при плотностях тока $2.8\text{--}4.2 \text{ мА}/\text{см}^2$.

Для изучения влияния материала электродов на процесс электродиализа использовали плоские платиновые, титановые, графитовые и свинцовые электроды. Было показано, что величина напряжения и форма хронопотенциограмм значительно изменяются в зависимости от материала электродов (рис. 6). При использовании титановых электродов напряжение значительно выше, чем в других изученных системах (кривая 1).

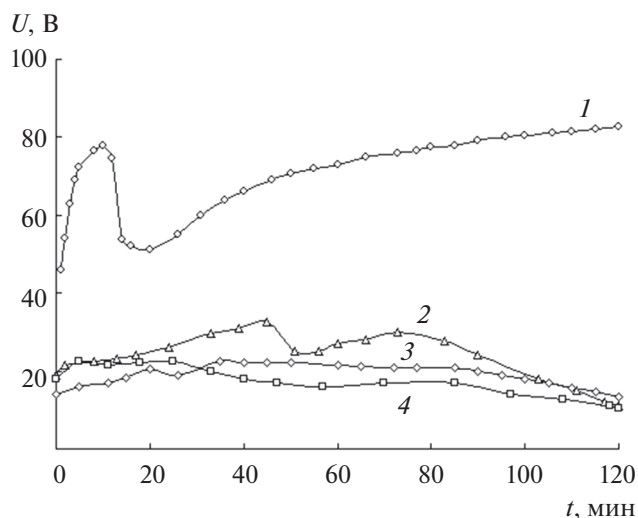


Рис. 6. Влияние материала электродов на кинетические зависимости изменения напряжения: $i = 2.8 \text{ мА}/\text{см}^2$; электроды: 1 — Ti, 2 — C (графит), 3 — Pt, 4 — Pb.

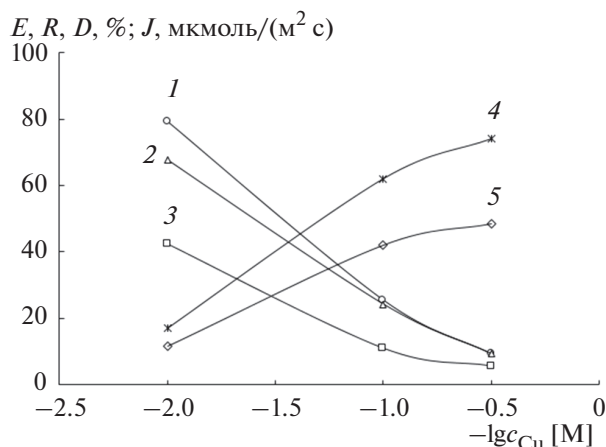


Рис. 7. Зависимости степени извлечения меди(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2), степени электроосаждения D (3), скорости переноса J (4) и выхода по току W (5) от исходной концентрации металла: $i = 2.8 \text{ мА/см}^2$; $t = 2 \text{ ч}$; католит — $0.1 \text{ М Н}_2\text{SO}_4$.

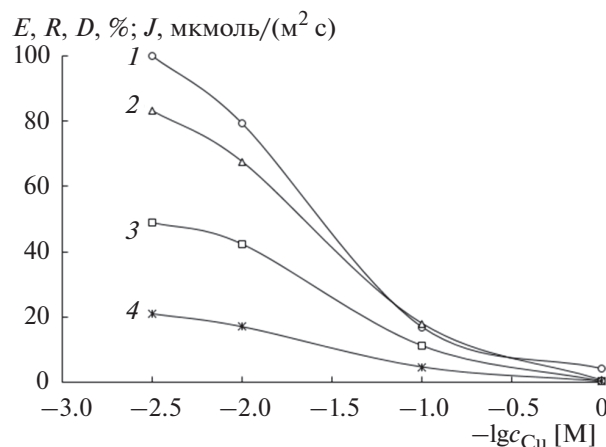


Рис. 8. Зависимости степени извлечения меди(II) в жидкую мембрану E (1), степени реэкстракции R (2), степени электроосаждения D (3) и скорости переноса J (4) от концентрации HCl в отдающем растворе. Условия см. рис. 7.

Это связано с относительно низкой электропроводностью титана. После электродиализа на титановом аноде наблюдаются следы растворения — розового раствора хлорида титана(III). В случае свинцовых электродов на аноде также наблюдались следы растворения и образования белого осадка солей свинца. Было установлено, что графитовый катод мало пригоден для электроосаждения металла из-за плохого сцепления с осадком: наблюдалось падение части катодного осадка меди с электрода во время разборки электродиализной ячейки. Кроме того в ходе длительных экспериментов может происходить частичное разрушение обоих графитовых электродов. Таким образом, из четырех изученных материалов наиболее подходящим, инертным и стабильным электродным материалом является платина.

Влияние состава исходного раствора

При повышении концентрации меди(II) в отдающем растворе от 1×10^{-2} до 0.3 М скорость переноса ионов металла через жидкую мембрану, а также масса катодного осадка возрастают, но степени извлечения и электроосаждения снижаются (рис. 7). Анализ рис. 7 позволяет заключить, что для электродиализного извлечения целесообразно использовать растворы меди(II) с концентрацией не выше $1 \times 10^{-2} \text{ М}$. Максимальный полученный поток ионов меди(II) при исходной концентрации металла 0.3 М достигает $74 \text{ мкмоль/(м}^2 \text{ с)}$. Надо отметить, что при увеличении исходной концентрации меди(II) повышается величина выхода по току для переноса ионов металла. При наиболее высокой исходной концентрации меди(II) выход по току составляет около 50%.

Повышение концентрации соляной кислоты в отдающем растворе от 3×10^{-3} до 1.0 М при постоянной концентрации меди(II) приводит к снижению степеней извлечения и электроосаждения металла, а также скорости переноса через жидкую мембрану (рис. 8). Негативное влияние избытка соляной кислоты в растворе меди(II) на эффективность электродиализного извлечения связано со снижением экстракционной способности Д2ЭГФК при повышении кислотности водной фазы [11]. Кроме того, при повышении концентрации соляной кислоты, которая при электродиализе является фоновым электролитом, возрастает поток катионов водорода через жидкую мембрану.

Оптимальная концентрация соляной кислоты в исходном растворе меди(II) — 3×10^{-3} – 0.01 М HCl . Надо отметить, что при низких концентрациях соляной кислоты сокращается продолжительность электродиализа, а в условиях высокой кислотности возможен электрический пробой — скачкообразное падение напряжения в системе.

Рисунок 9 иллюстрирует изменение формы хронопотенциограмм в зависимости от состава отдающего раствора. Если содержание меди(II) или соляной кислоты в растворе низкое (10^{-3} М), процесс электродиализа непродолжителен и заканчивается резким ростом напряжения, связанным с обессоливанием отдающего раствора и полным извлечением меди(II) (кривые 1, 2). При увеличении концентрации меди(II) или более высокой кислотности отдающего раствора напряжение в ходе электродиализа непрерывно понижается, при этом иногда наблюдаются скачкообразные падения напряжения (кривые 4–6), а в случае 0.003 М HCl хронопотенциограмма имеет вид кривой с максимумом. Повышение напряжения в интервале 60–80 мин электродиализа на кривой 3

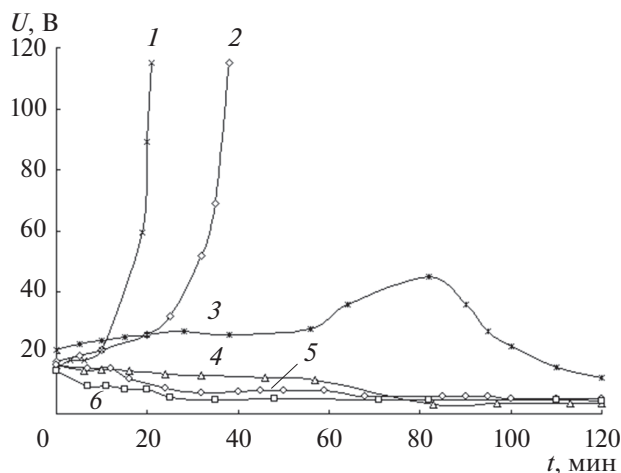


Рис. 9. Влияние концентрации меди(II) и HCl в отдающем растворе на кинетические зависимости изменения напряжения: $i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$; катодит – $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; $c_{\text{Cu(II)}} \text{ (M)} = 0.001$ (1), 0.01 (2, 3, 4); 0.1 (5), 0.3 (6). $c_{\text{HCl}} \text{ (M)} = 0.001$ (2), 0.003 (3); 0.01 (1, 5, 6), 1.0 (4).

можно объяснить извлечением меди(II) в жидкую мембрану и снижением концентрации электролита в отдающем растворе. Электропроводность системы с жидкой мембраной, как правило, определяется составом органической фазы. Снижение напряжения в ходе электродиализа связано с накоплением воды в жидкой мембране. Вода переносится в органическую фазу в составе гидратно-сольватных оболочек экстрагируемых ионов и за счет электроосмоса [34]. Накопление воды негативно влияет на транспортные свойства жидких мембран.

Измерения pH растворов

Экспериментально было показано, что электродиализное извлечение меди(II) сопровождается значительным повышением величины pH отдающего раствора и некоторым снижением pH анодного сернокислого раствора (табл. 2). Повышение величины pH отдающего раствора, содержащего медь(II), связано с извлечением ионов водорода в жидкую мембрану и обессоливанием отдающего раствора. Хлорид-ионы из отдающего раствора, а также сульфат-ионы, которые переносятся через жидкую мембрану в отдающий раствор из католита, транспортируются через твер-

Таблица 2. Изменение величины pH водных растворов в ходе электродиализа ($i = 4.2 \text{ mA/cm}^2$)

t , мин	Исходный раствор 0.01 M CuCl_2 в 0.01 M HCl	Анолит $0.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	Катодит $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
0	2.0	1.2	1.4
40	2.7	1.1	1.4

дую анионообменную мембрану МА-40 в анолит. Перенос хлорид-ионов и сульфат-ионов в анолит сопряжен с образованием ионов водорода в ходе анодной реакции (15). В ходе процесса снижается величина pH анодного сернокислого раствора в результате накопления в нем соляной кислоты. Кислотность катодного раствора за 40 мин электродиализа не изменяется, так как расход ионов водорода в катодной реакции (14) компенсируется притоком катионов H^+ из отдающего раствора через жидкую мембрану.

Влияние состава жидкой мембраны

Повышение содержания технической Д2ЭГФК в жидкой мембране от 0.1 до 0.8 M ($5\text{--}40 \text{ об. \%}$) при постоянной концентрации три- n -октиламина 0.1 M приводит к увеличению степени извлечения меди(II) из отдающего раствора, степени экстракции металла и скорости переноса через мембрану (табл. 3). Значительное снижение степени электроосаждения и повышение потока меди(II) при максимальной концентрации Д2ЭГФК 0.8 M связано с сокращением продолжительности процесса. Оптимальная концентрация Д2ЭГФК – $0.4\text{--}0.6 \text{ M}$.

Растворы технической Д2ЭГФК, которые использовались в качестве жидких мембран, имеют довольно низкую электропроводность. Это объясняется содержанием в них значительного количества сильно ассоциированной моноалкилфосфорной кислоты [11]. Поэтому индивидуальные растворы Д2ЭГФК в электродиализных экспериментах не применялись. Для повышения электропроводности органических растворов в них вводили добавки три- n -октиламина. Повышение содержания ТОА в жидкой мембране от 0.05 до 0.4 M при постоянной концентрации Д2ЭГФК 0.4 M приводит к снижению степени извлечения меди(II) из отдающего раствора, степени экстракции, степени электроосаждения металла и скорости переноса через мембрану (табл. 3). Избыток анионообменного переносчика ТОА спо-

Таблица 3. Влияние концентрации переносчика Д2ЭГФК и добавки ТОА в жидкой мембране на скорость извлечения и электроосаждения ионов меди(II) ($i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$; $t = 2 \text{ ч}$; катодный раствор – $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

$c_{\text{Д2ЭГФК}}$, М	$c_{\text{ТОА}}$, М	E	R	D	J ,
		%			мкмоль/(м ² с)
0.1	0.1	69	69	31	18
0.2	0.1	91	84	29	22
0.4	0.1	88	76	41	19
0.6	0.1	95	82	44	21
0.8*	0.1	99	84	17	42
0.4	0.05	99	99	53	26
0.4	0.2	96	88	32	22
0.4	0.4	64	61	29	16

* $t = 1 \text{ ч}$.

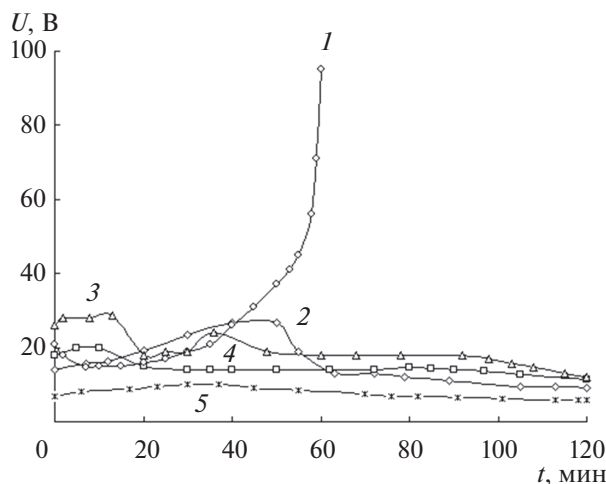


Рис. 10. Влияние концентрации Д2ЭГФК и ТОА в жидкой мембране на кинетические зависимости изменения напряжения: $i = 2.8 \text{ mA/cm}^2$; католит – $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. $c_{\text{Д2ЭГФК}} (\text{M}) = 0.1$ (2), 0.4 (3, 5); 0.6 (4), 0.8 (1). $c_{\text{ТОА}} (\text{M}) = 0.05$ (3), 0.1 (1, 2, 4); 0.4 (5).

способствует интенсификации переноса сульфат-ионов из катодного раствора через жидкую мембрану, и это приводит к снижению выхода по току для катионов меди(II). Оптимальная концентрация добавки ТОА – $0.05\text{--}0.1 \text{ M}$.

На рис. 10 представлены хронопотенциограммы систем с различным составом жидкой мембраны. Повышение концентрации Д2ЭГФК в органической фазе приводит к некоторому увеличению начального напряжения электролиза (кривые 1, 2, 4), в то время как увеличение содержания ТОА повышает электропроводность системы и способствует снижению начального напряжения (кривые 2, 3, 5). При самой высокой концентрации Д2ЭГФК 0.8 M происходит непрерывный рост напряжения в ходе экспериментов, связанный с полным извлечением меди(II) из отдающего раствора (кривая 1). При самых низких концентрациях Д2ЭГФК (0.1 M) и ТОА (0.05 M) на хронопотенциограммах наблюдаются максимумы напряжения (кривые 2, 3). Рост напряжения и снижение электропроводности может быть связано с экстракцией меди(II) и образованием в органической фазе нейтрального комплекса CuA_2 . Понижение напряжения в ходе электролиза, как уже было сказано выше, обусловлено накоплением воды в фазе жидкой мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод электролиза через жидкие мембраны позволяет осуществить одностадийную полную экстракцию ионов меди(II) из солянокислых растворов 0.01 M CuCl_2 , перенос через жидкие мембраны на основе Д2ЭГФК и катодное электроосаждение металла из разбавленных раство-

ров серной, соляной, хлорной, азотной и уксусной кислот. Плотные, хорошо сцепленные с электродом, матовые или блестящие катодные осадки меди получены из раствора $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Степени извлечения и электроосаждения металла, а также скорость трансмембранного переноса возрастают при повышении плотности тока, продолжительности процесса и концентрации Д2ЭГФК в жидкой мембране. Увеличение исходной концентрации меди(II), соляной кислоты в отдающем растворе и содержания ТОА в органической фазе негативно влияют на эффективность извлечения. Резкий рост напряжения в системе может служить критерием полноты извлечения металла и обессоливания отдающего раствора. Оптимальным материалом для инертных электродов является платина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подчайнова, В.Н., Симонова, Л.Н. *Медь*. М.: Наука, 1990. 279 с. [Podchainova, V.N. and Simonova, L.N., *The Copper* (in Russian), M.: Nauka, 1990. 279 p.]
2. Al-Saydeh, S.A., El-Naas, M.H., and Zaidi, S.J., Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review, *J. Industr. Engineer. Chem.*, 2017, vol. 56, p. 35.
3. Долина, Л.Ф. *Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов*. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с. [Dolina, L.F., *Modern techniques and technologies for purification of wastewater from salts of heavy metals* (in Russian), Dnepropetrovsk: Kontinent, 2008. 254 p.]
4. Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, J., and Naushad, Mu., Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, no. 3, p. 2782.
5. Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W.J., Jaafar, J., and Ismail, A.F., Recent trends of heavy metal removal from water/waste water by membrane technologies, *J. Industr. Engineer. Chem.*, 2019, vol. 76, p. 17.
6. Chai, W.S., Cheun, J.Y., Kumar, P.S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S.-H., and Show, P.L., A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, *J. Clean. Prod.*, 2021, no. 126589, in press.
7. Kislik, V.S. (Ed.), *Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Oxford: Elsevier, 2010. 462 p.
8. *Мембраны и мембранные технологии*, под ред. Ярославцева, А.Б. М.: Научный мир, 2013. 612 с. [Yaroslavtsev, A.B. (Ed.), *Membranes and membrane technologies* (in Russian), M.: Nauchnyi mir, 2013. 612 p.]
9. Hao, Z., Li, Q., Ho, W.S.W., and Li, N.N., *Liquid Membranes*, in *Comprehensive Membrane Science and Engineering (2nd Ed.)*, Drioli, E., Giorno, L., and Fontananova, E. (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 2017, vol. 2, p. 411.
10. Kolev, S.D., *Membrane techniques / Liquid Membranes*, in *Encyclopedia of Analytical science (3rd Ed.)*, Worsfold, P.,

- Townsheld, A., Poole, C., and Miro, M. (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 2019, p. 1.
11. Ягодин, Г.А., Каган, С.З., Тарасов, В.В. и др. *Основы жидкостной экстракции*. М.: Химия, 1981. 400 с. [Yagodin, G.A., Kagan, S.Z., Tarasov, V.V. et al., *Fundamentals of liquid-liquid extraction* (in Russian), M.: Khimiya, 1981. 400 p.]
 12. Chang, S.H., Teng, T.T., and Norli, I., Cu(II) transport through soybean oil-based bulk liquid membrane: Kinetic study, *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 173, p. 352.
 13. Kermiche, M. and Djerad, S., Facilitated transport of copper through bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexylphosphoric acid, *Desalin. Water Treat.*, 2011, vol. 36, p. 261.
 14. Venkateswaran, P., Navaneetha Gopalakrishnan, A., and Palanivelu, K., Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid – coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater, *J. Environ. Sci. (China)*, 2007, vol. 19, no. 12, p. 1446.
 15. Ncib, S., Barhoumi, A., Bouguerra, A., Larchet, C., Dammak, L., Hamrouni, B., and Elaloui, E., Copper(II) Removal from Synthetic Wastewater Solutions Using Supported Liquid Membrane and Polymer Inclusion Membrane, *J. Environ. Eng.*, 2020, vol. 146, no. 2.
 16. Fouad, E. A., Zinc and Copper Separation through an Emulsion Liquid Membrane Containing Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid as a Carrier, *Chem. Eng. Technol.*, 2008, vol. 31, no. 3, p. 370.
 17. Chiha, M., Hamdaoui, O., Ahmedchekkat, F., and Pétrier, C., Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, vol. 17, p. 318.
 18. Azarang, A., Rahbar-Kelishami, A., Norouzbeigi, R., and Shayesteh, H., Modelling and optimization of pertraction performance of heavy metal ion from aqueous solutions using M2EHPA/D2EHPA: Application of response surface methodology, *Environ. Technol. Innov.*, 2019, vol. 15, no. 100432.
 19. Zereskhi, S., Shokri, A., and Karimi, A., Application of a green emulsion liquid membrane for removing copper from contaminated aqueous solution: extraction, stability and breakage study using response surface methodology, *J. Molec. Liq.*, 2021, vol. 325, no. 115251.
 20. Zhang, W., Cui, C., and Hao, Z., Transport Study of Cu(II) Through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2010, vol. 18, no.1, p. 48.
 21. Chang, S.H., Parametric studies on an innovative waste vegetable oil-based continuous liquid membrane (WVCLM) for Cu(II) ion separation from aqueous solutions, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, vol. 50, p. 102.
 22. Пурин, Б.А. Экстракционно-электрохимический метод получения особо чистых металлов и их соединений. *Известия АН ЛатвССР. Сер. Хим.* 1971. № 5. С. 31. [Purin, B.A., Electrochemical extraction method for obtaining highly pure metals and their compounds, *Izvestiya AN LatvSSR. Ser. Chim.* (in Russian), 1971, no. 5, p. 31.]
 23. Кизим, Н.Ф. Работы Б.А. Пурина и его научной школы по электродиализу, в сб.: *Экстракция и мембранные методы в разделении веществ: Тез. докл. междунар. конф., посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина*, под ред. Юртова, Е.В. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018, С. 7. [Kizim, N.F., *The works of B.A. Purin and his scientific school on electrodialysis*, in: *Extraction and membrane methods in the separation of substances: Abstracts of the international conference dedicated to the 90th anniversary of the birth of academician B.A. Purin*, Yurtov, E.V. (Ed.), (in Russian), M.: D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, p. 7.]
 24. Садырбаева, Т.Ж., Пурин, Б.А. Мембранная экстракция меди(II) ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой в условиях электродиализа. *Хим. технология*. 2000. № 11. С. 23. [Sadyrbaeva, T.Zh. and Purin, B.A., Membrane extraction of copper(II) by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid under electrodialysis conditions, *Khimicheskaya Tekhnologiya* (in Russian), 2000, no. 11, p. 23.]
 25. Садырбаева, Т.Ж., Пурин, Б.А. Мембранная экстракция и разделение меди(II) и палладия(II) в условиях электродиализа. *Хим. технология*. 2001. № 10. С. 17. [Sadyrbaeva, T.Zh. and Purin, B.A., Membrane extraction and separation of copper(II) and palladium(II) under electrodialysis conditions, *Khimicheskaya Tekhnologiya* (in Russian), 2001, no. 10, p. 17.]
 26. Qian, Z., Miedema, H., Sahin, S., de Smet, L.C.P.M., and Judholter, E.J.R., Separation of alkali metal cations by a supported liquid membrane (SLM) operating under electrodialysis (ED) conditions, *Desalination*, 2020, vol. 495, no. 114631.
 27. Zhao, Z., Liu, G., Jia, H., and He, L., Sandwiched liquid-membrane electrodialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high Mg/Li ratio, *J. Membr. Sci.*, 2020, vol. 596, no. 117685.
 28. Sadyrbaeva, T.Zh., Liquid membrane system for extraction and electrodeposition of silver(I), *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 648, no. 2, p. 105.
 29. Садырбаева, Т.Ж. Электродиализное извлечение и электроосаждение свинца(II) в системах с жидкими мембранами. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 70. [Sadyrbaeva, T.Zh., Electrodialysis Extraction and Electrodeposition of Lead(II) in Systems with Liquid Membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 70.]
 30. Fornea, V., Trupina, S., Iosub, A.V., and Bulgariu, L., Spectrophotometric determination of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions in mono and multi-component systems, *Bul. Inst. Polit. Iasi*, 2016, vol. 62, p. 9.
 31. Михайлов, В.А. *Химия экстракции металлов диалкилфосфорными кислотами и их солями, в сб.: Современные проблемы химии и технологии экстракции*. М.: РАН, 1999. Т. 1. С. 72. [Mikhailov, V.A., *Chemistry of extraction of metals by dialkyl phosphoric acids and their salts*, in: *Modern problems of extraction chemistry and technology* (in Russian), M.: RAN, 1999. vol. 1, p. 72.]
 32. Kholkin, A.I., Belova, V.V., Pashkov, G.L. et al., Solvent binary extraction, *J. Molec. Liq.*, 1999, vol. 82, nos. 1–2, p. 131.
 33. Ивахно, С.Ю., Юртов, Е.В. *Мембранная экстракция*, М.: ВИНТИ, 1990. 174 с. [Ivakhno, S.Yu. and Yurtov, E.V., *Membrane extraction* (in Russian), M.: VINITI, 1990. 174 p.]
 34. Голубев, В.Н., Пурин, Б.А. Исследование электрического пробоя жидкостных мембран при переносе через них некоторых анионов. *Докл. АН СССР*. 1977. Т. 232. № 6. С. 1340. [Golubev, V.N. and Purin, B.A., Investigation of the Electrical Breakdown of the Liquid Membranes during Anions Transfer, *Doklady AN SSSR* (in Russian), 1977, vol. 232, no. 6, p. 1340.]

ОЛЕГ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПЕТРИЙ (24.08.1937–30.07.2021)

DOI: 10.31857/S0424857021120082



30 июля 2021 г. на 84-м году жизни скончался выдающийся ученый в области электрохимии, профессор и один из старейших сотрудников Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Олег Александрович Петрий. Олег Александрович родился 24 августа 1937 г. в г. Краснодаре. После окончания школы он поступил на Химический факультет МГУ, с которым в дальнейшем более 60-ти лет была связана его активная научно-педагогическая и научно-организационная деятельность. Все эти годы Олег Александрович плодотворно работал на кафедре электрохимии Химического факультета. Им опубликовано более 400 научных статей в рецензируемых изданиях, две монографии, одна из которых, “Адсорбция органических соединений на электродах” (1968 г.), переведена и издана в США и Германии и до сих пор активно цитируется. Он является соавтором фундаментального учебника по электрохимии, выдержавшего два издания (2001 и 2006 гг.), Практикума по электрохимии (1991 г.), трех учебных пособий (одно переведено на китайский, два — на английский, испанский и португальский языки), а также научно-популярной книги по электрохимии. Ряд статей О.А. Петрия помещен в Химической энциклопедии, Большой Российской энциклопедии и энциклопедических международ-

ных изданиях. Только за последние 5 лет им было подготовлено и опубликовано 3 высококлассных обзора по актуальным проблемам современной электрохимии и монография.

Еще в студенческие годы Олег Александрович начал свою научную работу на кафедре электрохимии Химического факультета МГУ под руководством академика А.Н. Фрумкина, здесь он закончил аспирантуру, защитил кандидатскую (1962 г.) и докторскую (1970 г.) диссертации. Среди широкого круга направлений научной работы Олега Александровича следует выделить фундаментальные исследования по кинетике электровосстановления анионов, разработку термодинамической теории поверхностных явлений на электродах из металлов группы платины, изучение сорбционных свойств металлогидридных электродов, кинетики электродных процессов на платиновых металлах, проводящих оксидах, карбидах и электродах с модифицированной поверхностью. Под руководством О.А. Петрия выполнены работы по электросинтезу высокотемпературных сверхпроводниковых покрытий и электрохимическому наноструктурированию. При его непосредственном участии проведены исследования элементарного акта электрохимических реакций, которые сочетают в себе современные квантово-механические представления и моделирование границы электрод/раствор на атомно-молекулярном уровне.

Результаты работ О.А. Петрия широко известны и востребованы в самых разных направлениях электрохимии и родственных областях науки. Это относится как к ставшим классическими трудам его прежних лет, так и к выполненным в последние годы. Индикатором этого является очень высокий индекс цитирования его работ (более 8000 цитирований по базе данных Web of Science). Среди наиболее активно цитируемых работ можно выделить результаты исследований по термодинамике адсорбционных слоев на совершенно поляризуемых электродах, выполненных О.А. Петрием совместно с А.Н. Фрумкиным. Обнаруженное О.А. Петрием в 1960-х годах явление синергизма в электрокаталитических процессах на электролитических платино-рутениевых осадках по-прежнему сохраняет свою актуальность в связи с активными разработками метанольного топливного элемента.

С 1998 по 2009 гг. О.А. Петрий возглавлял кафедру электрохимии. Он уделял большое внимание сотрудничеству кафедры с другими подразделениями Химического факультета, с факультетом наук о материалах, а также с рядом зарубежных научных центров; с 1985 г. он заведовал лабораторией электрокатализа и коррозии. О.А. Петрий был опытным и одним из наиболее уважаемых студентами лекторов, создавшим новые курсы лекций по электрохимии и электрохимическому материаловедению. Работа Олега Александровича по подготовке научных кадров включала руководство студентами и аспирантами. Его учениками защищено 36 кандидатских и семь докторских диссертаций. В течение многих лет он был организатором, горячо поддерживал и с блеском проводил Рождественские лекции по химии на Химическом факультете МГУ. На этих лекциях, привлекавших большое внимание молодых ученых из разных вузов и научных организаций Москвы, в популярной форме и подчас с парадоксальной точки зрения рассматривались актуальные проблемы химической науки.

Научно-организационная деятельность О.А. Петрия была очень многообразна. Он занимал должность заместителя декана Химического факультета МГУ по науке (1982–1986, 1995–1997 гг.), был заместителем председателя Научного Совета по электрохимии и коррозии РАН, в течение многих лет работал заместителем главного редактора журнала “Электрохимия”, входил в состав редколлегии ряда российских и международных научных журналов. Он активно работал в Международном электрохимическом обществе (МЭО), из-

бирался национальным секретарем от СССР и России, был членом издательских и наградных комитетов МЭО.

О.А. Петрий удостоен звания “Заслуженный деятель науки РФ” и почетного знака “Изобретатель СССР”, был Лауреатом премии Президента РФ в области образования за 2002 г., награжден орденом Дружбы (2005 г.). В 2009 г. МЭО в знак международного признания выдающихся научных достижений в области фундаментальной электрохимии присудило О.А. Петрию одну из наиболее авторитетных своих наград – Памятную медаль им. А.Н. Фрумкина (Frumkin Memorial Medal).

Олег Александрович был очень обаятельным человеком, его отличали активная жизненная позиция, беззаветная преданность науке и высочайшая эрудиция. До последних дней он сохранил лучшие душевные качества – неизменную доброжелательность, оптимизм, чувство юмора, готовность помогать коллегам и любовь к семье.

Мы выражаем наши искренние соболезнования родным и близким О.А. Петрия, в первую очередь, его жене Ольге Петровне и сыну Александру. Светлая память об Олеге Александровиче Петрии, выдающемся ученом и преподавателе, прекрасном и жизнерадостном человеке, навсегда сохранится в наших сердцах.

*С. Н. Калмыков, Е. В. Антипов, Б. И. Подловченко,
В. А. Сафонов, Е. В. Стенина, Б. М. Графов,
В. Н. Андреев, А. Д. Давыдов, А. М. Скундин,
М. А. Воротынцев, А. Г. Кривенко, Ф. И. Данилов*