

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 621.311.61

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА Ge-Co
НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2025 г. И. М. Гаврилин^{a,*}, И. С. Маринкин^b, Ю. О. Кудряшова^a, Е. В. Ковтушенко^a,
Т. Л. Кулова^{a,**}, А. М. Скундин^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

^bНациональный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, Зеленоград, 1124498, Россия

*e-mail: gavrilin.ilya@gmail.com

**e-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Впервые продемонстрирована возможность электрохимического формирования наноструктур Ge-Co на медной подложке, которые представляют собой глобулы, размер которых достигает 1 мкм, состоящие из более мелких частиц, размер которых не превышает 10 нм. Такие наноструктуры демонстрируют достаточно высокую обратимую емкость около 850 мАч/г и хорошую стабильность при длительном циклировании.

Ключевые слова: германий, наноструктуры, электрохимическое осаждение, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0044453725010107, **EDN:** EINHZL

ВВЕДЕНИЕ

Элементы IV группы Периодической таблицы, такие как кремний (Si) и германий (Ge), являются кандидатами на замену графита (372 мАч/г) в литий-ионных аккумуляторах, ввиду их высокой теоретической удельной емкости (4200 мАч/г для Si и 1600 мАч/г для Ge) [1–3]. В свою очередь, Ge имеет более высокую электропроводность (в 5000 раз выше, чем у Si) и скорость диффузии ионов лития (в 400 раз выше, чем у Si) [4, 5]. К сожалению, внедрение лития в Ge, собственно, как и в Si, сопровождается заметным объемным расширением (до 300%) и соответствующим ростом внутренних напряжений. Такое объемное расширение приводит к быстрой деградации электрода и, как следствие, снижению характеристик аккумулятора в целом. Более того, многократные периодические изменения объема приводят к соответствующим периодическим разрушениям твердоэлектролитного слоя (solid electrolyte interphase, SEI). Для решения этой проблемы можно использовать две стратегии: переход к наноматериалам (в том числе нанопорошкам, нанопроволокам, тонким пленкам) или использование многокомпонентных систем (сплавов, композитов и т.д.) [6–11].

Эффективными наноматериалами являются нитевидные наноструктуры Ge, полученные

электрохимическим осаждением из водного раствора GeO₂ с использованием частиц индия в качестве центров кристаллизации [12]. Будучи промежуточным продуктом в производстве элементарного германия, GeO₂ значительно дешевле германия. Также, такие структуры получают сразу на подложке-токоотводе, в связи с чем электроды не содержат никаких связующих, а также проводящих добавок. Кроме того, используя смешанные растворы электролитов, можно получать многокомпонентные системы [13, 14]. Определенного внимания заслуживает недавняя работа [15], в которой впервые методом катодного осаждения из водных комплексных растворов Ge (IV) и Co (II) с использованием частиц индия были сформированы наноструктуры германий-кобальт-индий (Ge–Co–In). В этом случае, наноструктуры представляют собой сферические глобулы диаметром от 200 до 800 нм, состоящие из более мелких частиц размером от 5 до 10 нм. В пространстве между глобулами расположены нитевидные наноструктуры Ge. Электрод на основе наноструктур Ge–Co–In в процессе гальваностатического циклирования демонстрирует достаточно высокую удельную емкость по внедрению лития, составляющую 1350 мАч/г при C/8 и комнатной температуре, а также высокую кулоновскую эффективность 76% на первом цикле без использования

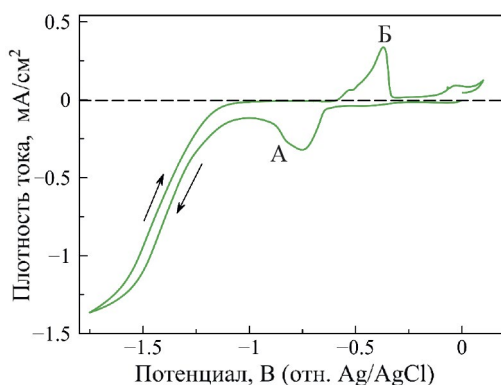


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма, зарегистрированная в растворе 0.01 М InCl_3 + 0.5 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ с использованием медной подложки. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

специальных добавок в электролит, таких как винилкарбонат или фторэтиленкарбонат. Кроме того, наноструктуры Ge–Co–In демонстрируют высокие характеристики и при отрицательных температурах вплоть до -35°C . В работе [15] наноструктуры были получены на титановой подложке с нанесенным слоем хрома, однако для применения таких структур в качестве анодного материала целесообразнее использовать медную фольгу, которая используется в отрицательных электродах всех коммерческих литий-ионных аккумуляторов. В свою очередь, подложка может значительно влиять на процесс формирования наноструктур. Поэтому целью данной работы являлось изучение особенностей электрохимического осаждения наноструктур из водных комплексных растворов Ge (IV) и Co (II) на медную подложку, а также тестирование таких структур в качестве материала отрицательного электрода в литий-ионных аккумуляторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое осаждение индия проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали медную фольгу (толщина 9 мкм, чистота 99.999%), которую разрезали на кусочки размером 3×3 см. На обратную сторону подложки и вокруг рабочей зоны был нанесен химически стойкий лак. Площадь рабочей области составляла 6 см^2 . В качестве противоэлектрода использовали платиновую сетку размером 3×3 см, а в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный электрод ($\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ М KCl}$). Раствор для нанесения индиевых затравок состоял из 0.015 М лимонной кислоты и 0.01 М хлорида индия (InCl_3). Осаждение затравок проводили в гальваностатическом режиме при $-1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в течение различного

времени. Осаждение проводили при температуре раствора 20°C .

Для подготовки раствора электролита для получения наноструктур Ge–Co–In смешивали растворы А и Б в соотношении 2:3 (далее по тексту такой раствор будет обозначаться как “раствор GeCo”). Состав раствора А: 0.01 М CoSO_4 и 0.1 М CH_3COONa . Состав раствора Б: 0.1 М GeO_2 , 0.1 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ и 0.5 М K_2SO_4 . Осаждение проводили при постоянном потенциале -1.1 В в течение 10 мин.

Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра HANNA HI 2002-02. Во всех экспериментах плотность тока или потенциал устанавливали с помощью гальваностата-потенциостата Autolab PGSTAT302N. Токи нормированы на геометрическую площадь поверхности электрода. Температуру всех растворов контролировали с помощью термостата Termex VT-01. Сразу после нанесения наноструктуры промывали деионизированной водой и сушили в потоке аргона (марка 6.0). Наноструктуры взвешивали на аналитических весах Metter Toledo XP 205 с точностью 10 мкг.

Морфологию полученных образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Zeiss Supra-40 (использовали детектор InLens SE, ускоряющее напряжение 10 кВ, апертура 30 мкм).

Электрохимическое тестирование электродов с полученными структурами (рабочий электрод) проводили в трехэлектродных герметичных ячейках плоскопараллельной конструкции с литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Противоэлектрод и электрод сравнения изготавливали из металлического лития, накатанного на подложку из никелевой сетки. Электроды были разделены сепаратором из нетканого полипропилена (УФИМ, Россия). В качестве электролита использовали 1 М LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат–диметоксиэтан (7:3) с добавлением 2 об. % винилкарбоната. Все реактивы были приобретены в Aldrich и имели квалификацию “Battery grade”. Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm. Сборку электрохимических ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона (ООО “Спектроскопические системы”, Россия). Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 5 ppm. Гальваностатическое тестирование электрохимических ячеек проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р-208Х (Элинс, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование особенностей электрохимического осаждения индия на медную подложку из водного раствора на основе InCl_3

Для формирования как нитевидных наноструктур Ge, так и наноструктур Ge–Co–In, не-

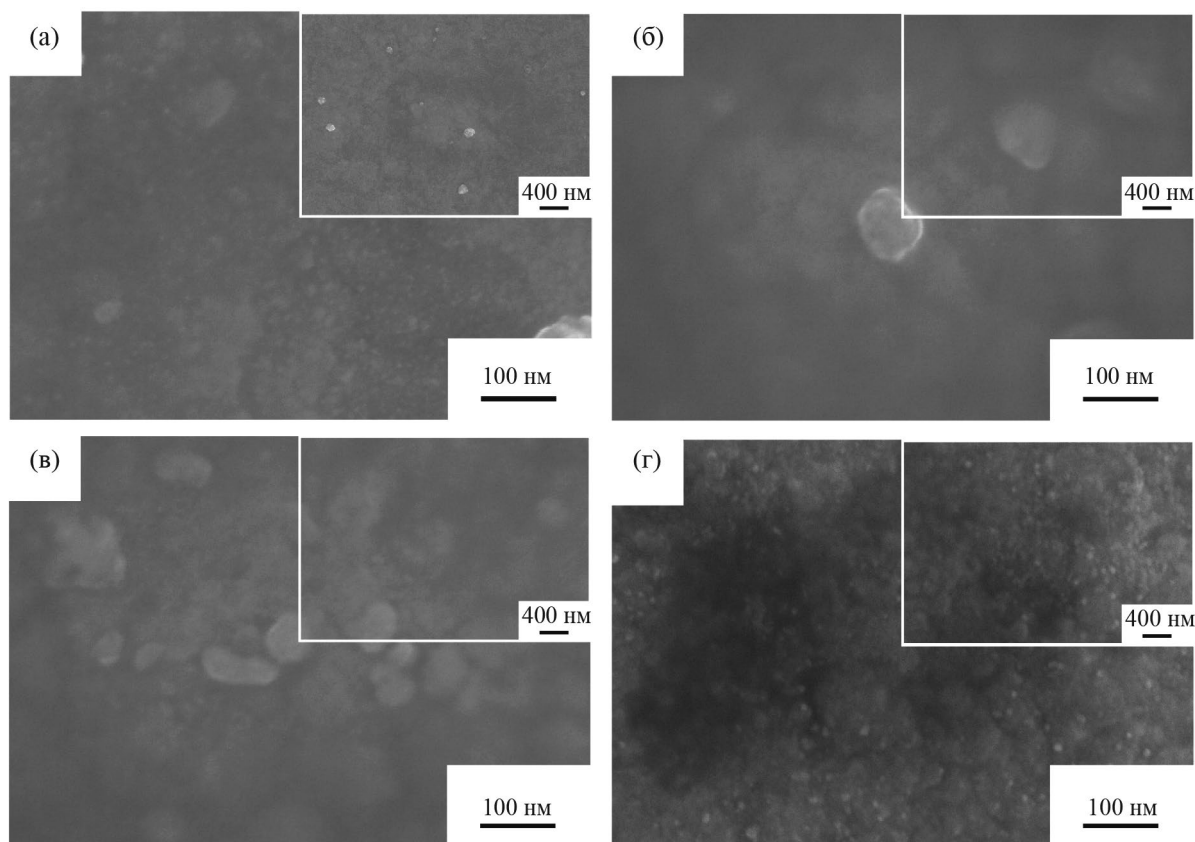


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов, полученных при различном времени осаждения: а) 5 с, б) 15 с, в) 30 с, г) 60 с. На вставках представлены РЭМ-изображения при меньшем увеличении.

обходимо предварительно формировать массив частиц In, которые являются центрами кристаллизации Ge [14]. Поэтому важно исследовать электрохимическое формирование индия на медной подложке.

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные в растворе 0.01 M InCl_3 + 0.5 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (рН раствора 2.3) с использованием в качестве рабочего электрода медной фольги. Графики были построены от значения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) до отрицательных потенциалов (–1.75 В отн. Ag/AgCl), а затем продолжались в противоположном направлении к более положительному потенциалу до –0.01 В, чтобы завершить тест при начальном значении ПРЦ. Скорость развертки потенциала была 5 мВ/с.

На полученной ЦВА для медной подложки в катодной части первое значительное увеличение тока начинается при потенциале около –0.6 В и достигает максимума при потенциале –0.75 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения (рис. 1, пик А). Также стоит заметить ярко выраженное плечо около –0.85 В. Таким образом, наблюдаемый пик является суперпозицией пиков, что может

свидетельствовать о многостадийности электрохимического процесса осаждения индия в данных условиях. В анодной области ЦВА наблюдался пик с максимумом тока около –0.37 В (рис. 1, пик Б), связанный с окислением индия до индийсодержащих ионов с почти конечным нулевым током, что указывает на полное растворение индиевого покрытия.

Далее проводили эксперименты в гальваностатическом режиме при различной плотности тока: 0.5, 1 и 2 мА/см² в течение 60 с. Однако только при плотности тока 1 мА/см² наблюдается равномерное покрытие. В частности, при плотности тока 0.5 мА/см² визуально пленка не формировалась, а в случае 2 мА/см² наблюдали интенсивное выделение газа, что приводило к нарушению покрытия. Поэтому дальнейшие исследования проводили при плотности тока, равной 1 мА/см². Для исследования последовательности формирования слоя индия на медной подложке на начальных стадиях были подготовлены образцы при различном времени осаждения: 5, 15, 30 и 60 с, а также получены соответствующие изображения в растровом электронном микроскопе (РЭМ-изображения) их морфологии поверхности (рис. 2).

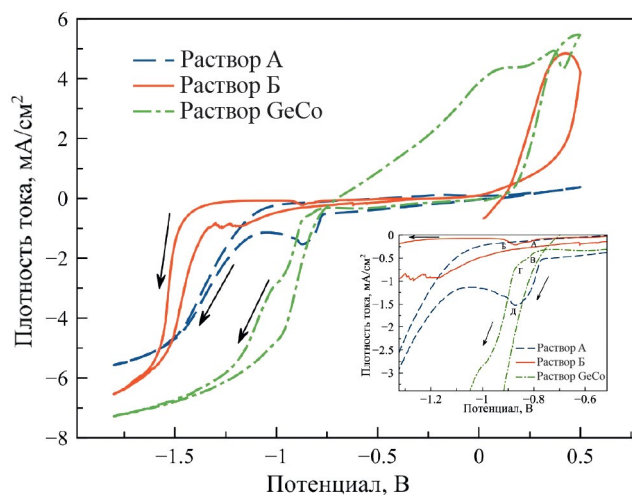


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в различных растворах с использованием медной подложки с нанесенным слоем индия. Типы растворов указаны на рисунке.

Как можно видеть из полученных результатов РЭМ, на поверхности медной подложки отсутствуют ярко выраженные сферические частицы, как это наблюдалось в случае использования раствора электролита такого же состава и подложки Ti-Cr [15]. Тем не менее в некоторых случаях можно наблюдать островковые образования уже после 5 с процесса, размер которых может достигать 100 нм. Также при большем масштабе изображения видно множество наночастиц размером не более 10 нм, которые можно наблюдать на всех образцах. Анализ литературы [16–19] показал, что электрохимическое осаждение индия на медную подложку происходит в два этапа, в отличие от других материалов подложки (хром, платина, стеклоуглерод). На первом этапе происходит образование сплава CuIn, в результате взаимной диффузии атомов. После чего наблюдается рост островков In. Однако механизм электрохимического осаждения индия на медные подложки требует более детального исследования, что выходит за рамки настоящей работы.

Исследование особенностей электрохимического осаждения Ge–Co на медную подложку с индиевыми затравками

Для определения значений потенциалов осаждения структур Ge–Co были получены ЦВА в растворе GeCo с использованием в качестве рабочего электрода медной фольги с нанесенным индием. На основе полученных результатов для получения структур Ge–Co время осаждения индия составило 60 с. На рис. 3 представлены полученные ЦВА при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Для

сравнения также были получены ЦВА в отдельных растворах для осаждения кобальта (раствор А) и германия (раствор Б).

Как можно видеть из ЦВА, полученной в растворе Б (раствор без ионов кобальта), значительное увеличение катодного тока наблюдается только по достижению потенциала около -1.3 В. Такое значительное увеличение катодного тока в большей степени обусловлено электрохимическим восстановлением воды (рН раствора 6.3). При изменении масштаба осей (вставка) регистрируется широкий пик в диапазоне потенциалов от -0.7 В до -0.95 В, причем пик имеет два максимума (максимумы А и Б, вставка рис. 3), что говорит о нескольких электрохимических реакциях (или многостадийности процесса). В данном диапазоне потенциалов, по всей видимости, происходит осаждение германия, причем небольшой катодный ток свидетельствует о низкой эффективности реакции. Известно, что электрохимическое осаждение Ge из водных растворов ограничивается получением пленки толщиной не более нескольких нанометров [20]. При добавлении в раствор ионов кобальта (раствор GeCo, рН 6.7) происходит значительное увеличение катодного тока в рассматриваемом диапазоне потенциалов (рис. ЦВА в растворе GeCo). Также стоит отметить, что примерно в этом же диапазоне потенциалов наблюдается пик на ЦВА (пик Д, вставка рис. 3), полученной в чистом растворе кобальта (раствор А, рН 7.7), который соответствует восстановлению кобальтсодержащих ионов, причем катодный ток также меньше, чем в случае смешанного раствора. Таким образом, добавление ионов кобальта в раствор приводит к повышению эффективности электрохимического процесса.

На основе результатов анализа ЦВА для дальнейших исследований в потенциостатическом режиме использовали потенциал -1.1 В. На рис. 4 представлены РЭМ-изображения морфологии полученного образца в растворе GeCo при потенциале -1.1 В.

Как можно видеть, на поверхности сформировались глобулы, размер которых достигает в некоторых случаях 1 мкм. При большем увеличении видно, что глобула представляет собой скопление маленьких частиц, размер которых не превышает 10 нм. Следует отметить отсутствие нитевидных наноструктур Ge, которые наблюдали в случае использования подложки титана с нанесенным слоем хрома в нашей предыдущей работе [14]. Это связано с отсутствием ярко выраженных частиц In на медной подложке, которые являются центрами кристаллизации Ge, как это было отмечено ранее. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии полученная структура содержит элементы Ge, Co и O, концентрация которых составляет 44, 23, 33 ат. % соответственно.

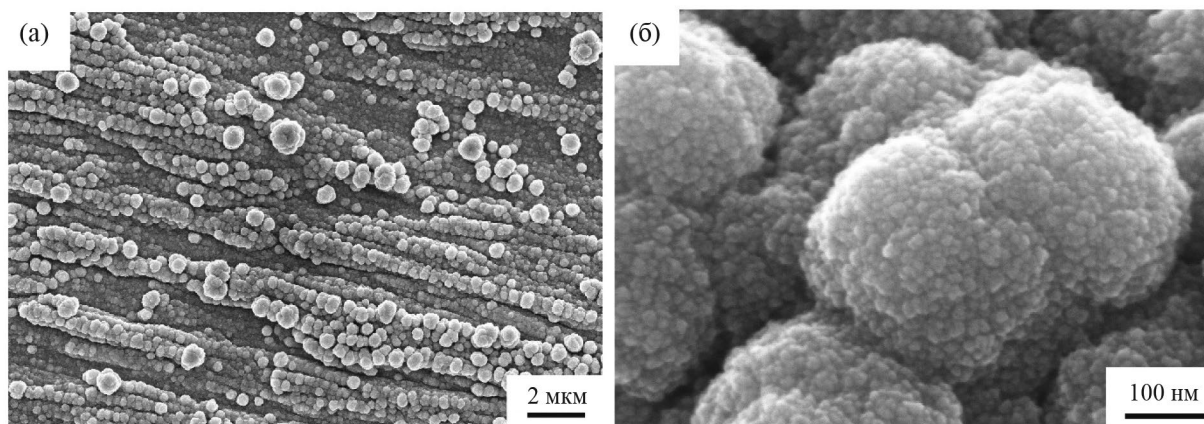


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образца, полученного после электрохимического осаждения из раствора GeCo, при различном увеличении: а) 15000х и б) 400000х.

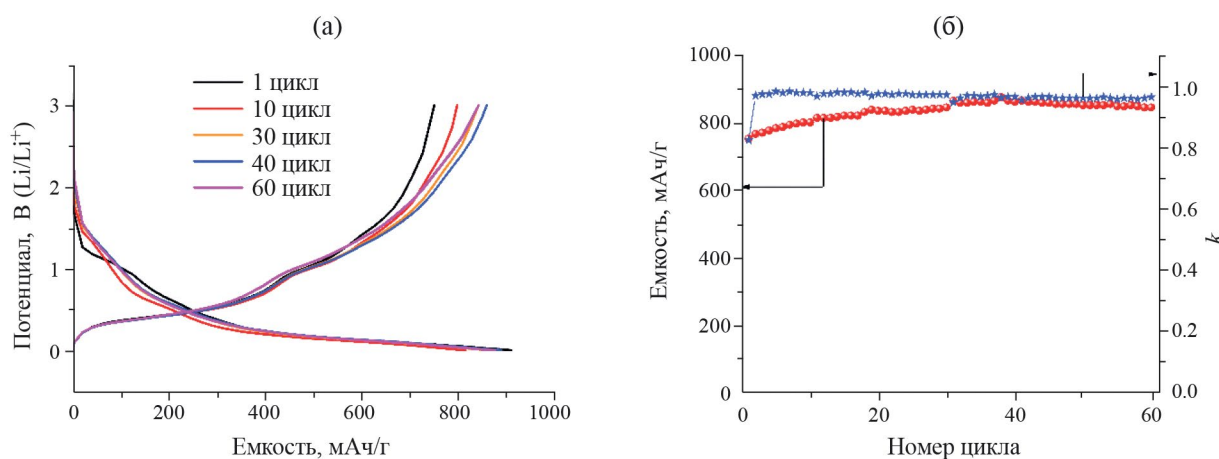


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые (а), изменение разрядной емкости и кулоновской эффективности (б) при внедрении/экстракции лития в/из наноструктуры Ge–Co. Ток заряда/разряда 250 мА/г.

Таким образом, добавление ионов кобальта в раствор приводит к инициированию процесса совместного осаждения германия и кобальта. Подобный процесс наблюдали при добавлении в раствор германия ионов меди и серебра [21, 22].

Исследование обратимого внедрения лития в наноккомпозит Ge–Co на медной подложке

На рис. 5 представлены зарядно-разрядные кривые и изменение разрядной емкости в процессе циклирования полученного образца Ge–Co.

В целом форма зарядно-разрядной кривой типичная для наноструктур на основе германия, полученных катодным осаждением [12, 14]. Стоит отметить, что металлический кобальт не внедряет литий [23]. На катодной (зарядовой) кривой первого цикла, представленной на рис. 5а, можно

выделить небольшое плато в области потенциалов 1.37–1.24 В (против Li/Li⁺), что связано с образованием твердоэлектролитной пленки (SEI) на поверхности наноструктур Ge–Co. На первом цикле зарядная и разрядная емкости составили 915 и 753 мАч/г, соответственно. При дальнейшем циклировании наблюдался рост разрядной емкости вплоть до 32 цикла, которая составила около 850 мАч/г, после чего значение было постоянным. Также стоит отметить достаточно высокую кулоновскую эффективность на первом цикле, которая составила около 82%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые продемонстрирована возможность электрохимического формирования наноструктур Ge–Co на медной подложке,

которые представляют собой глобулы, размер которых достигает 1 мкм, состоящие из более мелких частиц, размер которых не превышает 10 нм. Такие наноструктуры демонстрируют достаточно высокую обратимую емкость по отношению к внедрению лития около 850 мАч/г и хорошую стабильность при циклировании. Вышесказанное позволяет заключить, что показанная возможность электрохимического формирования наноструктур Ge–Co на медной подложке ускорит внедрение таких структур в коммерческие литий-ионные аккумуляторы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10312, <https://rscf.ru/project/20-79-10312/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park M., Kim K., Kim J. et al. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 415.
2. Harper G., Sommerville R., Kendrick E. et al. // *Nature*. 2019. V. 575. P. 75.
3. Choi S., Kwon T.W., Coskun A. et al. // *Science*. 2017. V. 357. P. 279.
4. Graetz J., Ahn C.C., Yazami R. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A698.
5. Chou C.-Y., Hwang G.S. // *J. Power Sources*. 2014. V. 263. P. 252.
6. Hao J., Wang Y., Guo Q. // *Part. Part. Syst. Charact.* 2019. V. 36. Article # 1900248.
7. Wu S., Han C., Iocozzia J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 7898.
8. Liu Y., Zhang S., Zhu T. // *Chem. Electro. Chem.* 2014. V. 1. P. 706.
9. Kim D.-H., Park C.M. // *Mater. Today Energy*. 2020. V. 18. Article # 100530.
10. Jing Y.-Q., Qu J., Jia X.-Q. et al. // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 408. Article # 127266.
11. Zhao W., Chen J., Lei Y. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 815. Article # 152281.
12. Gavrilin I.M., Kudryashova Yu.O., Kuz'mina A.A. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 888. Article # 115209.
13. Kulova T.L., Skundin A.M., Gavrilin I.M. et al. // *Batteries*. 2022. V. 8. P. 98.
14. Gavrilov S.A., Gavrilin I.M., Martynova I.K. et al. // 2023. *Ibid.* V. 9. P. 445.
15. Gavrilin I., Martynova I., Petukhov I. et al. // *J. Solid State Electrochem.* 2023. V. 28. P. 1521.
16. Lee S.M., Ikeda S., Otsuka Y. et al. // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 79. P. 189.
17. Chung Y., Lee C.-W. // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2013. V. 4. P. 93.
18. Huang Q., Reuter K., Amhed S. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. D57.
19. Valderrama R.C., Miranda-Hernández M., Sebastian P.J. et al. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 3714.
20. Liang X., Kim Y.-G., Gebergziabihier D.K. et al. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 2877.
21. Bahmani E., Zakeri A., Aghdam A.S.R. // *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56. P. 6427.
22. Zhao F., Xu Y., Mibus M. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. D354.
23. Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema F.I. et al. // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2022. V. 9. Article # 100233.

Physical chemistry of nanoclusters, supramolecular structures and nanomaterials

STUDY OF FORMATION FEATURES AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ge-Co NANOCOMPOSITE ON COPPER SUBSTRATE

I. M. Gavrilin^{a, *}, I. S. Marinkin^b, Y. O. Kudryashova^a,
E. V. Kovtushenko^a, T. L. Kulova^{a, **}, and A. M. Skundin^a

^aA. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

^bNational Research University "MIET", Moscow, Zelenograd, 124498 Russia

*e-mail: gavrilin.ilya@gmail.ru

**e-mail: tkulova@mail.ru

Abstract. In this work, we have demonstrated for the first time the possibility of electrochemical formation of Ge-Co nanostructures on a copper substrate, which are globules whose size reaches 1 μm , consisting of smaller particles whose size does not exceed 10 nm. Such nanostructures demonstrate a sufficiently high reversible capacity of about 850 mAh/g and good stability under long-term cycling.

Keywords: germanium, nanostructures, electrochemical deposition, lithium-ion battery