

И.М. Гаврилин, кандидат химических наук  
(Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Национальный исследовательский университет «МИЭТ»)

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕРМАНИЯ**

Натрий-ионные аккумуляторы являются перспективными источниками тока поскольку их электрохимические характеристики сравнимы с характеристиками литий-ионных аккумуляторов, а доступность натрийсодержащего сырья значительно выше, чем литийсодержащего.

Одними из перспективных материалов отрицательного электрода (анода) натрий-ионного аккумулятора являются материалы на основе германия. Например, германий может образовывать сплавы с натрием до состава  $\text{Na}_3\text{Ge}$  [1], что соответствует теоретической удельной емкости германия 1107 мАч/г. В работах [2, 3] было показано, что практическая удельная емкость германия может достигать 590 мАч/г при плотности тока 90 мА/г.

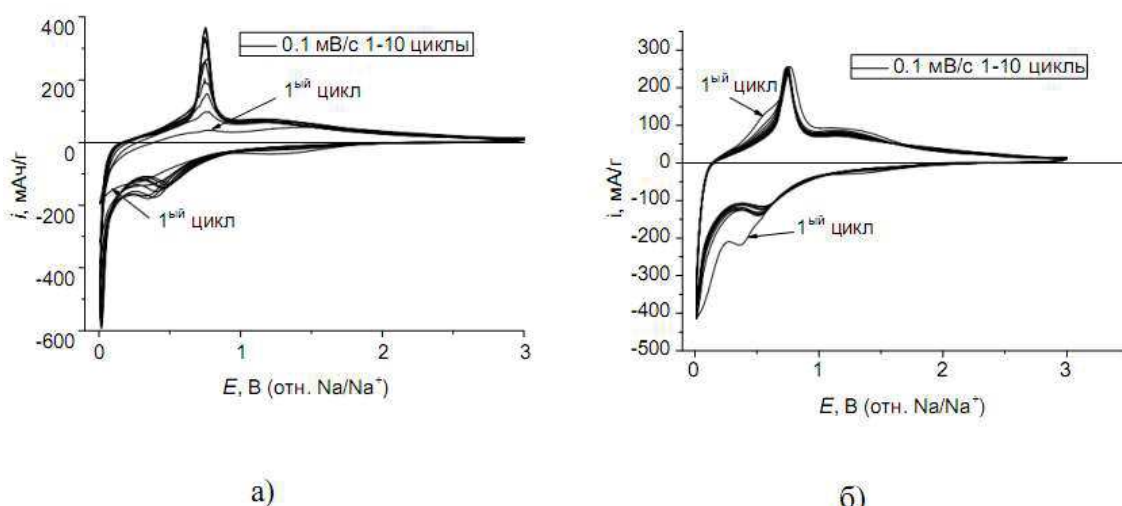
Однако проблемой анодных материалов натрий-ионных аккумуляторов является необратимая емкость на первом цикле, а также большая деградация при циклировании, что связано с образованием нестабильной твердоэлектролитной пленки на поверхности электродов.

В данной работе было изучено влияние добавления виниленакарбоната в электролит на свойства твердоэлектролитной пленки, формируемой на поверхности наноструктур германия.

Образцы наноструктур германия были получены электролизом из водного раствора оксида германия на титановую подложку с предварительно нанесенным массивом наночастиц индия. Раствор содержал 0,05 М оксида германия (IV)  $\text{GeO}_2$ , 0.5 М сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в качестве индифферентного электролита и 0.5 М янтарной кислоты в качестве буферирующей добавки. Электролиз проводили при температуре 90°C в потенциостатическом режиме при потенциале -1.3 В относительно электрода сравнения (Pt|Ag|AgCl|KCl). Электрохимическое тестирование проводили в трехэлектродных герметичных ячейках с противоэлектродом и электродом сравнения из металлического натрия. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (1:1), а также этот же электролит с добавкой 2% виниленакарбоната (ВК). Скорость развертки потенциала составляла 0.1 мВ/с.

Циклические вольтамперограммы германиевых электродов показали, что при циклировании в электролите без добавки виниленкарбоната разрядная емкость, которая на первом цикле составила 233 мАч/г, постепенно увеличивалась при циклировании и на 10-ом цикле составила 418 мАч/г. Разрядная емкость германиевых электродов в электролите с добавкой виниленкарбоната с 1-ого по 10-ый циклы была стабильна и составила около 490 мАч/г.

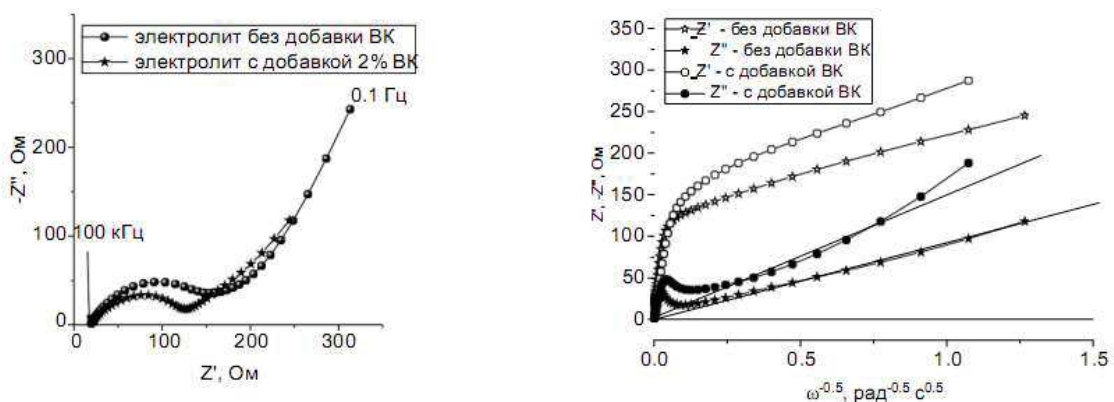
Необратимая емкость на первом цикле нитевидных наноструктур германия, связанная с формированием твердоэлектролитной пленки, составила 75 и 21.5 мАч/г в электролите без добавки виниленкарбоната и с добавкой виниленкарбоната, соответственно.



**Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы нитевидных наноструктур германия в электролите без добавки (а) и с добавкой 2 % виниленкарбоната (б). Скорость развертки потенциала и номера циклов указаны на рисунках.**

Импедансные измерения нитевидных наноструктур германия (рис. 2а) показали, что общее сопротивление германиевых электродов в электролите с добавкой ВК меньше, чем в электролите без ВК. Для оценки эффективных коэффициентов диффузии натрия в германии проводили анализ Варбурговских участков спектров импеданса в координатах  $-Z''$ ,  $Z' - \omega^{-0.5}$  (рис. 2б). Расчет проводили для линейных участков зависимостей  $-Z'' - \omega^{-0.5}$  в области низких частот. Дополнительными критериями выбора линейных участков служило наличие параллельных участков зависимостей  $-Z''$  и  $Z'$  от  $\omega^{-0.5}$  и прохождение линейной зависимости  $-Z'' - \omega^{-0.5}$  через начало

координат. Константа Варбурга была вычислена из наклона линейного участка.



**Рисунок 2 – Спектры импеданса нитевидных наноструктур германия в электролите без добавки ВК и с добавкой ВК (а) и зависимости действительной и мнимой составляющих импеданса от  $\omega^{-0.5}$ .**

Эффективный коэффициент диффузии натрия в германии составил  $5.7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $2.3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  в электролите с добавкой ВК и без добавки ВК, соответственно.

Таким образом, добавка виниленакарбоната к электролиту 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (1:1) приводит к увеличению разрядной емкости нитевидных наноструктур германия и повышению стабильности при циклировании, что может быть объяснено формированием более проводящей твердоэлектролитной пленки на поверхности нитевидных наноструктур германия в присутствии виниленакарбоната.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-38-60058. Электронно-микроскопические исследования выполнены в рамках государственного задания 2020-2022 гг. соглашение FSMR-2020-0018.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Wang, P. Wang, D. Zhao, B. Hu, Y. Dua, H. Xua and K. Chang, *Calphad*, 2012, 37, 72.
2. I.M. Gavrilin, V.A. Smolyaninov, A.A. Dronov, S.A. Gavrilov, A.Y. Trifonov, T.L. Kulova, A.A. Kuz'mina, A.M. Skundin, *Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium. Mendeleev Communications*, 2018, 28(6), 659–660.