

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, Li₉Ge₄, Li₁₆Ge₅, Li₁₅Ge₄ и Li₂₂Ge₅, 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 Li₁₁Ge₆ [4, 9, 10], Li₇Ge₁₂ [11, 12], Li₁₂Ge₇ [12, 13], Li₁₃Ge₅ [3], Li₁₄Ge₆ [12], Li₇Ge₃ [3, 14], Li₈Ge₃ [3], Li₁₃Ge₄ [12], Li₇Ge₂ [8, 9, 15, 16,], Li₁₇Ge₄ [3, 17]. Переход в ряду Ge → Li₉Ge₄ → Li₇Ge₂ → Li₁₅Ge₄ → Li_{15+θ}Ge₄ 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 Li₁₅Si₄, теоретическая гравиметрическая емкость которого равна 3579 мА ч/г. В этом отношении германий проигрывает кремнию, теоретическая удельная емкость германия при образовании Li₁₅Ge₄ составляет только 1384 мА ч/г. При сравнении волюмометрических удельных емкостей разница оказывается не слишком существенной: 8334 мА ч/см³ для Li₁₅Si₄ и 7366 мА ч/см³ для Li₁₅Ge₄. 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 легированный (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 Li₁₅Si₄ увеличение удельного объема составляет 281%, а при образовании Li₁₅Ge₄ – 246% [24]. Периодические изменения удельного объема при циклировании приводят к разрушению (растрескиванию, pulverization) 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: NaGe₄, NaGe и Na₃Ge [30], хотя в справочнике [31] на диаграмме состояния Na–Ge интерметаллид NaGe₄ отсутствует. В работе [32], опубликованной вскоре после [28], на тонких пленках германия была получена емкость, соответствующая неравновесному соединению Na_{1.16}Ge. В [33] для нановолокон германия получены значения емкости, соответствующие составу Na_{1.6}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 больше 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 агрегацией 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 макропорошка 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 С/10. При увеличении тока разряда емкость менялась незначительно, и в режиме 10 С снизилась до 1190 мА ч/г, т.е. всего на 15%. Емкость электродов, изготовленных из порошка с размером 60 нм, в режиме С/10 составила около 1300 мА ч/г, а в режиме 10 С снизилась на 73%. Емкость электродов из коммерческого макропорошка германия при переходе от режима С/10 к режиму 10 С упала на 90%. Характеристики описанных материалов по обратимому внедрению натрия были скромнее. Электроды, изготовленные из порошка размером 10 нм при разряде в режиме С/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, тетраоксида германия и этиллития в диметоксиэтаноле, 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 С 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 С/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 С их емкость сохранялась на уровне 1048 мА ч/г, а емкость в режиме 10 С 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 М 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 С, около 700 мА ч/г в режиме 5 С и около 450 мА ч/г в режиме 10 С. 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 неодимов-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 С/10, около 600 мА ч/г в режиме 1 С 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 (vapour-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 металлорганического прекурсора – дифенилгермания – в инертной атмосфере. Меньшее распространение получили такие физические методы нанесения нанонитей германия, как магнетронное распыление [28] и вакуумное напыление с электронно-лучевым нагретом [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 $Li_{15}Ge_4$. 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 C. 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 C.

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 $K_2V_4O_7 \cdot 4H_2O$ и GeO_2 синтезировали борогерманат калия $K_2V_2Ge_3O_{10}$. 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 V_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 бистрифторметилсульфонилимиде 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 депляризации 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). Требования использования наноматериалов вытекают 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 mA 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 недостатком 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 mA ч/г при 0.3 С и более 950 mA ч/г при 8 С, причем их деградация при циклировании была не слишком значительной: при циклировании в режиме 0.3 С (300 mA/г) емкость за 45 циклов снизилась с 1110 до 1040 mA 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 mA ч/г на протяжении 60 циклов, тогда как емкость электродов, изготовленных из механической смеси, снизилась в тех же условиях с 1200 до 450 mA 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 mA 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 mA 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 mA ч/г . В [138] на нанонитях сплава $\text{Ge}_{0.952}\text{Sn}_{0.048}$, приготовленных методом VLS, получена емкость около 1000 mA 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 mA 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 C/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 $\alpha\text{-Li}_x(\text{Si}/\text{Ge})$. 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 эквиаомного 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 C/10 составила 1700 и 1250 мА ч/г, а в режиме 10 C, 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 доращивали 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 C/10 и 10 C. 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 поверхность 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 нанокompозитов, 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 развитой 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 . Electrodes 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 двухслойные 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. Electrodes 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 electrodes 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 $Si_{60}Ge_{40}$ наносили магнетронным напылением на внутреннюю поверхность пор в медной подложке с регулярной пористостью. Таким образом получались пористые 3D-структуры. Electrodes 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 двухслойное покрытие – внутренний слой из кремния, наружный из германия.

Нанопористые коралло-подобные 3D-структуры из сплавов $Si_{60}Ge_{40}$ 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 electrodes на основе сплавов германия с кремнием, а также к возможности повышения удельной мощности electrodes 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. Electrodes 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 нескольку 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 этилендиамином с добавлением поверхностно-активного вещества Pluronic F127 (сополимер полипропиленгликоля и полиэтиленгликоля) подвергали криогенной сушке, а затем восстановительному отжигу в аргоно-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/см^3) 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 аргоно-водородной смеси. Степень допирования углерода азотом зависела от температуры термообработки. При температуре 700°C получался гибридный материал 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 элект-

рода упала до 250 мА ч/г, тогда как емкость электрода из гибридного материала 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 аргоно-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 SiO₂ 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 GeO₂ и допамина, 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 HAuCl₄, а затем выращивали нановолокна германия методом CVD из GeH₄. 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 получали 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 получили 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 GeCl₄ 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 GeI₂ 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 привело 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 NaNH_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 аккумуляторов.

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.

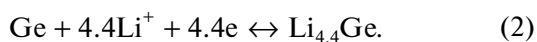
Работ, посвященных внедрению лития и натрия в электроды на основе системы “германий—углерод”, необычайно много. Вероятно, только этим можно объяснить тот факт, что именно в таких системах были зафиксированы рекордные показатели — возможность разряда при токах до 100 С, устойчивое циклирование в течение 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 пени 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 а-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 – а-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

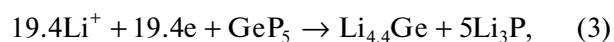
электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, займут лидирующие позиции, поскольку этим существенно упрощается (и удешевляется) технология изготовления электродов. Поскольку механизм функционирования электродов на основе оксидов германия предусматривает предварительное восстановление оксида 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

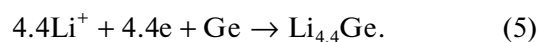
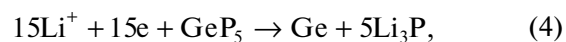
В настоящее время в качестве активного материала отрицательных электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов исследуются различные соединения германия помимо его оксидов, а также различные композиты более или менее сложного состава. Из простых соединений наиболее популярны фосфиды германия разной 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 наночешуйками углерода. Катодный процесс на электроде из GeP_5 при внедрении лития может быть выражен уравнением:



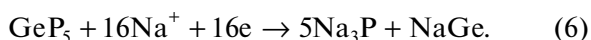
которое можно рассматривать как сумму отдельных процессов литирования фосфора и германия:



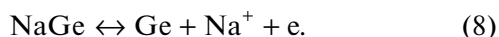
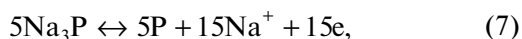
Таким образом, подобно оксидам германия, фосфид германия при первой катодной поляри-

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 нанокompозите 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.)

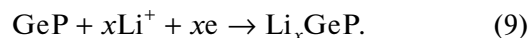
Бликие результаты по внедрению натрия в GeP_5 получены также в работе [297], где отмечена сильная зависимость скорости деградации электрода от тока циклирования. При циклировании током 150 мА/г емкость за первые 30 циклов снизилась с 1200 до 150 мА ч/г. При циклировании с током 1000 мА/г соответствующее 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.

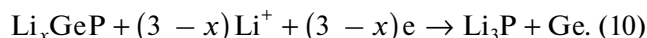
GeP_3 в работе [294] также был изготовлен высокоэнергетическим шаровым помолом из красного фосфора и порошка германия. Electroды из композита этого материала с сажей при внедрении натрия демонстрировали несколько большую емкость и меньшую скорость деградации, чем аналогичные electroды на основе GeP_5 . В работе [291] GeP_3 синтезировали шаровым помолом 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 C/5 и более 500 мА ч/г в режи-

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

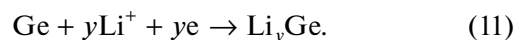
Так же, шаровым помолом в аргоне смеси германия и аморфного красного фосфора с последующей термообработкой был синтезирован GeP [287]. В составе нанокompозита с углеродом такой материал показал при обратимом внедрении лития емкость 1700 мА ч/г при токе 0.2 А/г и около 1100 мА ч/г при токе 5 А/г. При 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 :



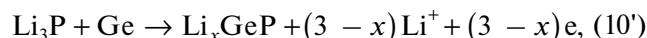
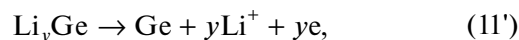
При более отрицательных потенциалах (положительнее 0.4 В) становилась возможной конверсия с образованием фосфида лития и элементарного германия:



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. Electroды 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 $\text{GeO}_2\text{–SnCoS}$ [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., Fraise, 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 GeO₂ 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 GeO₂ and C₂H₅OH, *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., Sn₇₈Ge₂₂@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 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 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., Kravchuk, 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 Ge_xSi_{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 Si_{1-x}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 Li_{4.4}Ge_xSi_{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 Si_{1-x}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 Si_{1-x}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., Germanene 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 $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{Carbon}$ 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 GeP₃ 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 GeP₃/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., GeP₃ 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 GeP₅: 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 GeP₅/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., GeP₅/C composite as Robust anode material for high power sodium-ion batteries with exceptional capacity, *J. Alloys Compds.*, 744 (2018) 15–22.
298. Haghghat-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 GeP₅ 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 GeP₅/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 GeP₅ 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 Metallothermic 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 Cu₂GeS₃ 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 GeS₂ 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 Ge@C and GeX@C (X = S, 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 GeS₂ 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 Ge₄Se₉ 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 CuGeO₃ 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 CuGeO₃/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 Zn₂GeO₄ 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 nanocrystals: 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, *Matt. 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.