

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА МАРГАНЦА КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© А. И. Волков, А. О. Ефремова, Е. Г. Толстопятова, В. В. Кондратьев*

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

* E-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 июня 2021 г.
После доработки 12 августа 2021 г.
Принята к публикации 24 августа 2021 г.

Методом электроосаждения на углеродную бумагу получены пленочные электроды с оксидом марганца. С помощью метода рентгеновской дифракции высокого разрешения установлена структура осажденного материала, соответствующая ε - MnO_2 . Методами циклической вольтамперометрии и зарядно-разрядных кривых получены величины удельной емкости катодного материала на основе оксида марганца (110 – $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) и их зависимость от плотности тока. Изучено изменение емкостных характеристик материала с ростом числа циклов при многократном (до 200 циклов) заряде–разряде.

Ключевые слова: электрохимический синтез; оксид марганца; цинк-ионные аккумуляторы; удельная емкость

DOI: 10.31857/S0044461821080119

В последние годы большое внимание привлекают к себе разработки технологий новых безопасных и экологичных металл-ионных аккумуляторов [1, 2]. К числу перспективных редокс-систем для разрабатываемых металл-ионных аккумуляторов относятся водные цинк-ионные системы [2–4].

Цинк как анод для водных аккумуляторов вызывает большой интерес вследствие высокого перенапряжения реакции выделения водорода, широкой распространенности цинка в природе, высокой теоретической емкости цинкового электрода $820 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [3, 5]. Работа катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов, таких как натрий-, магни-, цинк-интеркалируемые материалы, основана на принципе обратимого внедрения ионов металлов в кристаллические структуры материала. Среди таких материалов доступными и перспективными являются оксиды марганца различной структуры [7–9], которым в последнее время уделяется большое внимание в разработках цинк-ионных систем с водными электролитами. Интерес к оксидам марганца связан с их низкой стоимостью и достаточно большой теоретической емкостью ($308 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для одноэлектронного

процесса перезарядки $\text{Mn}^{\text{IV/III}}$ в форме MnO_2) [10], для цинк-марганцевой шпинели теоретическая емкость составляет $224 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [11–13]. Достигнутые в разных работах величины удельных емкостей разных форм MnO_2 составляют от 100 до $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при этом напряжение ячейки достигает 1.35 В [3].

Большое внимание в литературе уделялось исследованию электрохимического внедрения ионов Zn^{2+} в ряд известных полиморфных форм MnO_2 . Различные ионы могут встраиваться в типичные туннельные структуры, такие как α - MnO_2 (2×2), β - MnO_2 (1×1), γ - MnO_2 (1×1 и 1×2), MnO_2 типа тодорокита (3×3) и MnO_2 типа шпинели (3D-туннели). Ионный радиус Zn^{2+} составляет 0.074 нм, поэтому его размеры позволяют диффундировать в канальных или слоистых структурах δ - MnO_2 (до ~ 0.72 нм), образованных октаэдрами MnO_6 [3–6].

Недостатки катодов на основе большинства оксидов марганца состоят в необратимых фазовых переходах, структурном напряжении в результате изменения объема материалов на основе оксида марганца, что может приводить к постепенному нарушению структуры электродов и снижению емкости. Несмотря на

интенсивные исследования последних лет, детальный механизм размещения заряда в оксидах марганца в цинк-ионных системах остается невыясненным [10, 14, 15].

Большое внимание в исследованиях катодных материалов на основе оксидов марганца уделено их наноструктурированию. Однако при использовании наноразмерных частиц оксидов марганца возрастает и вероятность ухудшения их энергозапасующих свойств, вызванного структурными преобразованиями и большей по сравнению с крупными частицами площадью поверхности. Увеличение площади контакта материала с электролитом приводит к более интенсивному восстановлению Mn(IV) до растворимой формы Mn(II) [10]. Для подавления этой побочной реакции и улучшения стабильности свойств катодов было предложено использование солей марганца(II) в качестве добавок в электролит [16–25].

Цель работы — электрохимическое получение оксида марганца в виде слоя электролитического осадка на поверхности углеродной бумаги и исследование электрохимических свойств полученных пленочных электродов как катодов в цинк-ионных водных системах.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: сульфат цинка (ч.д.а., ООО «АО Реакхим»), сульфат марганца(II) (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), сульфат натрия (х.ч., АО «ЛенРеактив»), додецилсульфат натрия (ч., Panreac Química SLU), изопропиловый спирт (х.ч., АО «Вектон»), которые применяли без дополнительной подготовки. Деионизованная вода (18 МОм) получена с использованием системы Millipore Direct-Q UV (Millipore Corp.). В качестве электрода-подложки использовалась углеродная бумага из спрессованного графита (99.95%, толщина 100 мкм, удельный вес $14.5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$, NeoGraf Solutions LLC), которую перед использованием промывали изопропиловым спиртом и сушили. В качестве анодного материала использовалась цинковая фольга (99.99%, толщина 80 мкм, Shanghai Metal Corp.).

Электрохимический синтез электродного материала проводили из водного раствора состава 0.06 M ZnSO_4 , 0.12 M MnSO_4 , 0.12 M Na_2SO_4 , 0.04 M додецилсульфата натрия в трехэлектродной ячейке с углеродной бумагой в качестве рабочего электрода, хлоридсеребряным электродом сравнения (Ag/AgCl , $\text{NaCl}_{\text{нас}}$, х.с.э.) и платиновой фольгой в качестве вспомогательного электрода. Электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме при потенциале

1.4 В (х.с.э.). После синтеза электроды с осажденным на их поверхности слоем черного вещества промывали деионизованной водой, затем прокаливали при 300°C в течение 3 ч. Массу осадка MnO_2 на электроде определяли прямым взвешиванием на весах AND GR-202 (дискретность 0.01 мг, A&D Company Ltd). Так, при выбранном времени синтеза 900 с масса осажденного материала составляла $\sim 1.7 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$. Для удобства изложения далее полученные электроды обозначены как УБ/ MnO_2 . Следует отметить, что в отличие от большинства ранее опубликованных результатов по исследованию оксидов марганца в качестве катодных материалов в данной работе исследовали электроосажденный оксид марганца без введения связующих и проводящих добавок.

Структура полученного вещества на поверхности углеродной бумаги и электродов после электрохимических экспериментов была установлена методом рентгеновской дифракции высокого разрешения (Bruker-AXS D8 DISCOVER, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ нм}$).

Электрохимические исследования электродов УБ/ MnO_2 проводили в трехэлектродных ячейках с цинковым вспомогательным электродом и цинковым электродом сравнения. Далее в работе потенциалы приводятся относительно электрода Zn/Zn^{2+} . В качестве электролита использовали смешанный водный электролит 2 M ZnSO_4 и 0.1 M MnSO_4 (pH ~ 4.5).

Свойства электродных материалов исследовали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатических зарядно-разрядных кривых. Циклические вольтамперограммы были получены с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie). Зарядно-разрядные кривые регистрировали с использованием потенциостата-гальваностата BioLogic (BioLogic Science Instruments). Токи заряда–разряда варьировались от 0.1 до $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Структура полученного вещества на поверхности углеродной бумаги была установлена методом рентгеновской дифракции высокого разрешения. Рентгенограмма материала подложки (углеродная бумага) показала соответствие фазе углерода со слоистой гексагональной решеткой графита (рис. 1, а). Содержание примесей незначительно.

Основные рефлексы, зарегистрированные на рентгенограммах электрода после осаждения оксида марганца (рис. 1, б), были идентифицированы как соответствующие фазе минерала ахтенскит (ICDD #00-030-0820), который является разновидностью

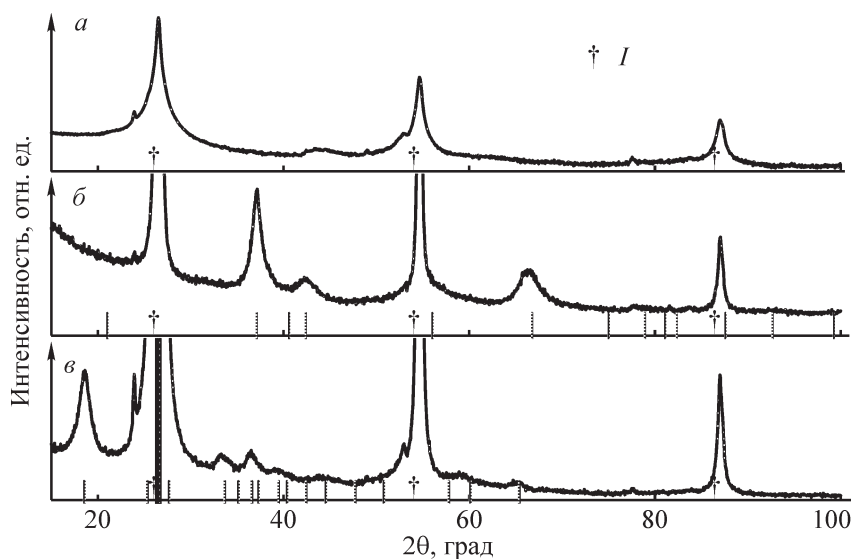


Рис. 1. Рентгенограммы образцов углеродной бумаги (а), углеродной бумаги с электроосажденным оксидом марганца (б) и углеродной бумаги с электроосажденным оксидом марганца после многократной перезарядки (в).

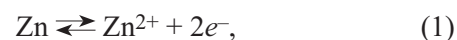
I — рефлексы, относящиеся к углеродной подложке.

ϵ - MnO_2 (гексагональная пространственная группа $P63/mmc$). Была проведена систематическая проверка рентгенограмм материала на соответствие другим полиморфным структурам оксида марганца MnO_2 и на возможное присутствие цинк-марганцевой шпинели. Проверка показала отсутствие совпадений со стандартными рентгеновскими картами этих соединений. Таким образом, можно сделать однозначный вывод о получении однофазной системы ϵ - MnO_2 . Рассчитанное для грани (100) межслоевое расстояние составляет 0.24 нм, что согласуется с литературными данными и достаточно для внедрения ионов Zn^{2+} (диаметр ~ 0.15 нм) [26].

На рентгенограммах образцов электродов, подвергавшихся длительному зарядно-разрядному циклированию в интервале потенциалов 1.0–1.8 В (отн. Zn/Zn^{2+}) в водном растворе 2 М ZnSO_4 и 0.1 М MnSO_4 , наблюдаются заметные изменения (рис. 1, в): появляются доминирующие интенсивные рефлексы, соответствующие фазе, содержащей цинк, — $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICDD #00-047-1825, минеральная форма вудруфита). Совпадение с набором сигналов для оксида марганца (в том числе синтезированного изначально) или для цинк-марганцевой шпинели не наблюдалось. О формировании фазы вудруфита туннельного типа, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, было также сообщено в работе [27].

Детали механизма заряжения электродов на основе оксида марганца в водных цинк-ионных системах до настоящего времени являются дискуссионными. Анодный процесс в цинк-ионных системах в сла-

бокислых электролитах ($\text{pH} < 6$) состоит в реакции окисления цинка с образованием преимущественно гидратированных ионов цинка [3–6]:



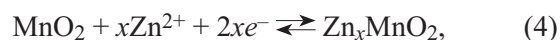
стандартный потенциал которой равен -0.76 (н.в.э.) или 0.00 В (Zn/Zn^{2+}). На катоде в области потенциалов от ~ 1.53 В (Zn/Zn^{2+}) происходит восстановление диоксида марганца согласно реакции



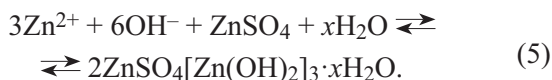
Стандартный потенциал E° для редокс-пары $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$ составляет 1.16 В (н.в.э.), а равновесный потенциал этой реакции $E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}}$ зависит от pH и может быть выражен уравнением

$$E_{\text{MnO}_2/\text{MnOOH}} = E^\circ - 0.059 \text{ pH}. \quad (3)$$

Механизм этой реакции в современной концепции рассматривается как интеркаляция протонов в туннельную или слоистую структуру оксида марганца при перезарядке ионов марганца в структуре оксида при потенциалах около 1.5 В (Zn/Zn^{2+}). При более отрицательных потенциалах 1.2 В (Zn/Zn^{2+}) предполагается протекание реакции интеркаляции ионов цинка:



сопровождаемой параллельно конверсионным процессом образования осадка гидросульфата цинка:



Электродный процесс включает интеркаляцию ионов цинка с формированием Zn_xMnO_2 фазы и возможным параллельным образованием сложных по составу осадков цинка в виде $\text{Zn}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Формирование таких осадков в качестве побочного продукта связано с тем, что при протекании первичного процесса интеркаляции протона (катодный пик, обычно наблюдаемый около 1.4 В) происходит понижение pH раствора в приэлектродном пространстве, и наряду с интеркаляцией ионов цинка возможно образование малорастворимых химических соединений — смешанных гидросульфатов цинка, которые формируют осадки на поверхности электрода и в порах оксида. Надежные доказательства образования как цинк-интеркалированной фазы, так и осадков солей состава $\text{Zn}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получены в ряде работ *in situ* структурными методами [3–6, 24, 25].

Циклические вольтамперограммы (рис. 2) электродов на основе электроосажденного оксида марганца УБ/ MnO_2 после начального первого цикла стабилизируются через 2–3 цикла, наблюдаются сдвоенный плохоразрешенный пик окисления при потенциале около 1.65 В и два пика восстановления при потенциалах около 1.38 и 1.22 В. Положение пиков по шкале потенциалов согласуется с ранее полученными в литературе данными для других по структуре химически синтезированных оксидов марганца и цинк-мар-

ганцевой шпинели [19, 23]. Значения потенциалов пиков соответствуют окислению ионов марганца(III) в составе электрода с деинтеркаляцией ионов при потенциале около 1.6 В и восстановлению ионов марганца(IV) до марганца(III) с последовательно протекающими процессами электрохимической интеркаляции ионов водорода и цинка при потенциалах 1.38 и 1.22 В соответственно [24].

Значение тока в максимуме наиболее высокого катодного пика при 1.2 В (рис. 2) быстро снижается с ростом числа циклов, а ток в максимуме катодного пика при 1.4 В возрастает. Это свидетельствует об изменении кристаллической структуры первоначального свежесажденного MnO_2 в течение первых нескольких циклов разряда–заряда, что называют процессом активации. Как было показано с помощью рентгенофазового анализа, действительно происходит трансформация исходной структуры $\epsilon\text{-MnO}_2$ в цинк-содержащую структуру, которая была идентифицирована как $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что похожая форма вольтамперограмм с двумя катодными пиками, соотношение токов в максимуме которых может изменяться в зависимости от экспериментальных условий, наблюдалась ранее для большинства полиморфных оксидов марганца разной структуры [7, 8, 20]. Таким образом, несмотря на заметное различие в кристаллической структуре оксидов марганца, потенциалы редокс-процессов, отвечающих перезарядке ионов марганца(VI/III), изменяются мало. Можно полагать, что

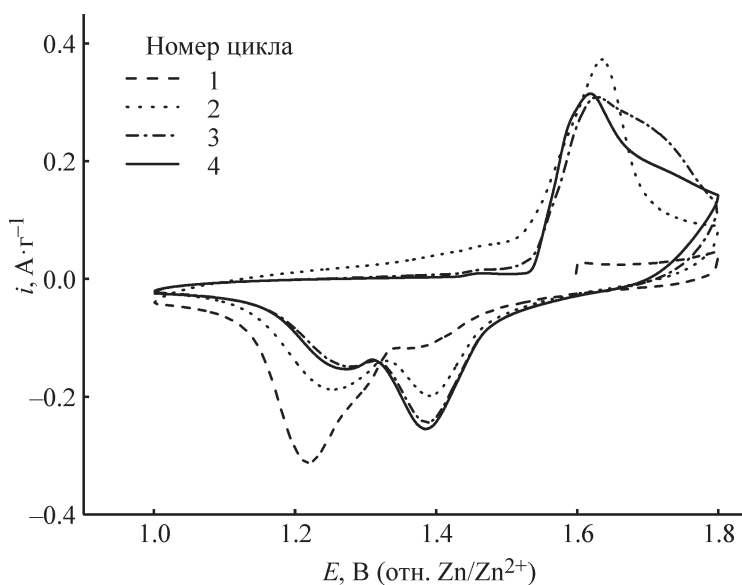


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электрода с оксидом марганца в смешанном электролите (2 М ZnSO_4 + 0.1 М MnSO_4).

Скорость развертки потенциала — $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, величины токов нормированы на массу электроосажденного материала.

решающее влияние на потенциал редокс-процессов оказывает однотипное окружение узловых ионов марганца атомами кислорода в базовых структурных единицах (октаэдры MnO_6), которые могут собираться в разнообразные кристаллические структуры цепного/туннельного/слоистого типа [5].

Различие в площади под первым (1.4 В) и вторым (1.2 В) катодными пиками при выбранной скорости развертки потенциала свидетельствует о разном вкладе процессов интеркаляции ионов цинка и водорода. Заметно меньшая высота пика, соответствующего процессу интеркаляции ионов цинка (1.2 В), по сравнению с пиком при интеркаляции ионов водорода (1.4 В) может быть связана с меньшим числом доступных для включения ионов цинка позиций в структуре оксида марганца. Уменьшение высоты пика, отвечающего интеркаляции цинка, можно также объяснить взаимодействием катионов цинка с анионами кислорода оксида марганца, что может приводить к необратимости процессов, связанных с иммобилизацией ионов Zn^{2+} в структуре решетки.

Из количества электричества, затраченного на восстановление, были рассчитаны величины начальной удельной разрядной емкости полученных электродов, отнесенные к массе оксида марганца, которые составили $110\text{--}120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости развертки потенциала $0.1 \text{ mV}\cdot\text{с}^{-1}$. Эти величины заметно меньше теоретической величины $308 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для одно-электронного процесса перезарядки ионов Mn(IV/III) в оксиде марганца [25]. Одной из причин заниженной величины разрядной емкости может являться низкая проводимость электрохимически синтезированного оксида марганца.

При увеличении скорости развертки потенциала (рис. 3) наиболее заметно увеличение высоты катодного пика при 1.4 В, соответствующего процессу интеркаляции протонов. Это вполне ожидаемо, если принять во внимание, что коэффициенты диффузии протонов заметно выше, чем ионов цинка в твердой фазе оксида, из-за разницы в размерах и заряде. Зависимость токов для обеих пар пиков от скорости развертки потенциала v хорошо описывается уравнением прямой $\lg I = a \lg v + b$ (врезка на рис. 3). Рассчитанная из линейных зависимостей токов для обеих пар пиков (I) от скорости развертки потенциала (v) величина тангенса угла наклона a составила 0.6, что близко к теоретическому значению 0.5, указывающему на преимущественно диффузионный контроль скорости процессов интеркаляции как протонов, так и ионов цинка.

Методом гальваностатического заряда–разряда изучены электрохимические свойства электродов УБ/ MnO_2 . Разрядные кривые (рис. 4) содержат два плато

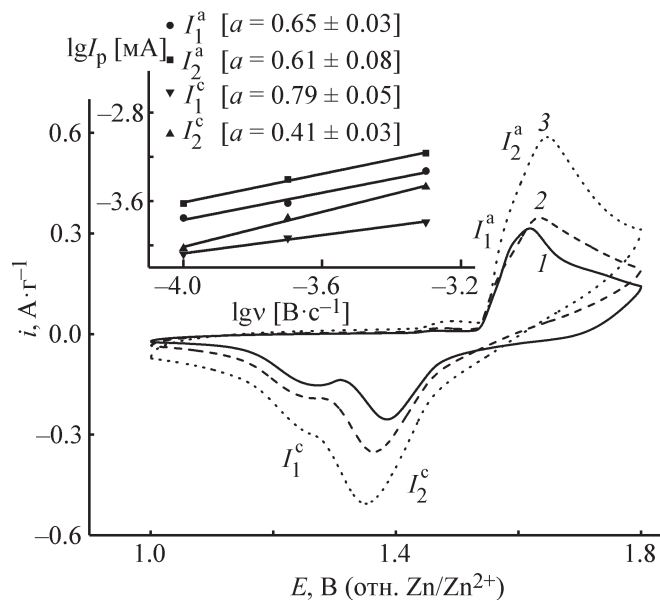


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электрода с оксидом марганца в смешанном электролите ($2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) при разных скоростях развертки потенциала ($\text{mV}\cdot\text{с}^{-1}$): 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.5.

На рисунке приведен 3-й цикл каждой серии. На врезке — зависимости токов пиков от скорости развертки потенциалов и величины тангенса угла наклона a .

со средними значениями потенциала 1.42 и 1.27 В, что соответствует наличию двух пиков восстановления на циклических вольтамперограммах.

При плотности тока $0.1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ начальная величина разрядной емкости составляла около $114 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и за первые 10 циклов снижалась до $107 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Основное уменьшение разрядной емкости с ростом числа циклов происходило при потенциале около 1.2 В, т. е. за счет процесса интеркаляции ионов цинка, приводившего к частично необратимому встраиванию катионов Zn^{2+} в кристаллическую решетку материала (рис. 4).

Кулоновская эффективность первого цикла (рис. 4) заряда–разряда составляет величину $\sim 112\%$, что свидетельствует о протекании побочных процессов. Как правило, для подобных материалов наблюдается пониженная кулоновская эффективность, которую обычно связывают с трудностью интеркаляции ионов цинка [18], побочными процессами коррозии и выделения водорода (свойственными цинковому аноду) [28] или необходимостью начальной активации материала [9]. Увеличенную кулоновскую эффективность начальных циклов можно отнести к процессу трансформации материала в новую активную цинксодержащую фазу $\text{ZnMn}_3\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образование которой было показано методом рентгеновской дифракции

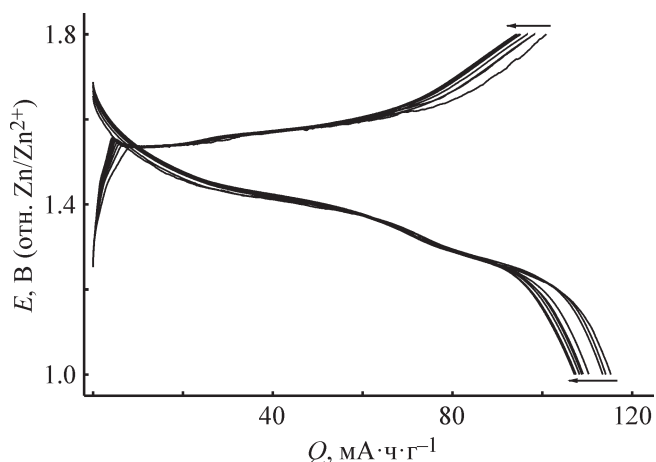


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые электрода с оксидом марганца в смешанном электролите (2 M ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄) при плотности тока 0.1 A·г⁻¹ (приведены 10 первых циклов).

высокого разрешения и согласуется с ранее опубликованными данными [27]. С ростом плотности тока (от 0.2 A·г⁻¹ и выше) кулоновская эффективность приближается к 100%, что говорит об обратимости электрохимических процессов интеркаляции с участием цинксодержащей фазы и поверхностного слоя MnOOH [9, 18].

С ростом токов заряда-разряда от 0.1 до 2 A·г⁻¹ (рис. 5) происходит сокращение участков плато потенциала, что говорит о сокращении величины удельной емкости электродного материала. Наблюдаемое уменьшение удельной емкости материала связано с кинетическими причинами — низкой скоростью процессов интеркаляции ионов, приводящей к неполно-

му заряду и соответственно разряду при повышении плотности тока. Из кривых заряда-разряда видно, что наиболее сильное сокращение происходит с ростом тока для разрядного плато при потенциале около 1.2 В, что согласуется с вышеприведенными данными циклической вольтамперометрии. Это связано с более медленной инжекцией ионов цинка в структуру материала, что приводит к падению емкости при высоких токах. Так, при 2 A·г⁻¹ достигаемая емкость составляет лишь 8 mA·ч·г⁻¹.

Изменение емкостных характеристик материала в течение 10 циклов заряда-разряда при различных плотностях тока показывает (рис. 6), что после возвращения к начальной плотности тока (0.1 A·г⁻¹) емкость электрода практически восстанавливается, что подтверждает вывод о кинетической природе сокращения величин емкости при высоких скоростях заряда-разряда. Для электродов из этой серии были получены емкостные характеристики при длительном циклировании при плотности тока 0.1 A·г⁻¹ (рис. 7). Следует отметить немонотонный характер изменения удельной емкости в ходе длительного циклирования потенциала: уменьшение емкости на начальных циклах (до 20 циклов) с последующим ростом емкости при длительном циклировании до 180 циклов. Такое поведение электродов можно объяснить снижением доли активного участия цинксодержащей фазы в процессе перезарядки на начальном этапе циклирования. В дальнейшем, возможно, материал активируется из-за постепенной трансформации его структуры, обеспечивающей обратимую инжекцию ионов цинка и протонов. Дополнительно в ходе длительных процессов перезарядки на поверхности

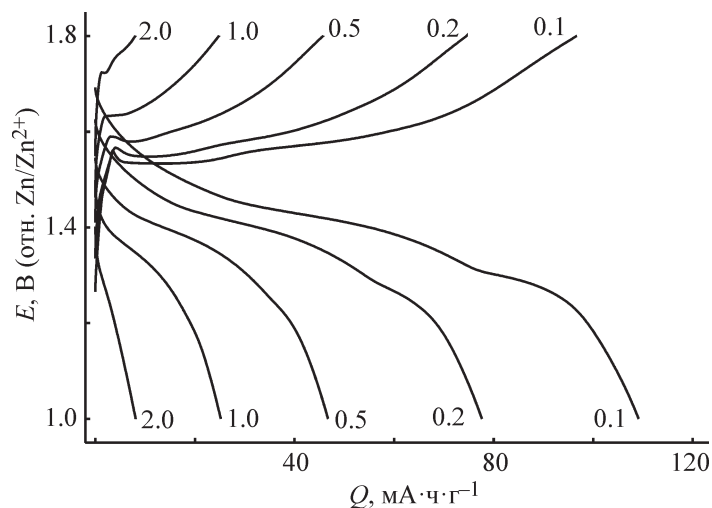


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые электрода с оксидом марганца в смешанном электролите (2 M ZnSO₄ + 0.1 M MnSO₄) при различных плотностях тока.

Плотности тока (A·г⁻¹) указаны на рисунке, значения емкостей нормированы на начальную массу электродного материала.

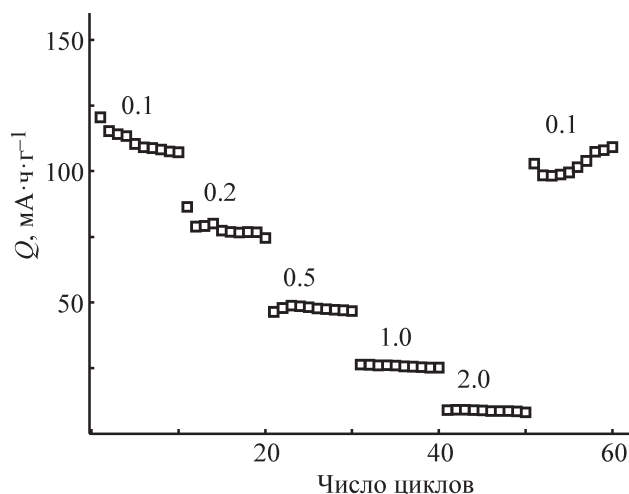


Рис. 6. Зависимость разрядной емкости электрода с оксидом марганца в смешанном электролите ($2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) от плотности тока.

Плотности тока ($\text{A} \cdot \text{г}^{-1}$) указаны на рисунке.

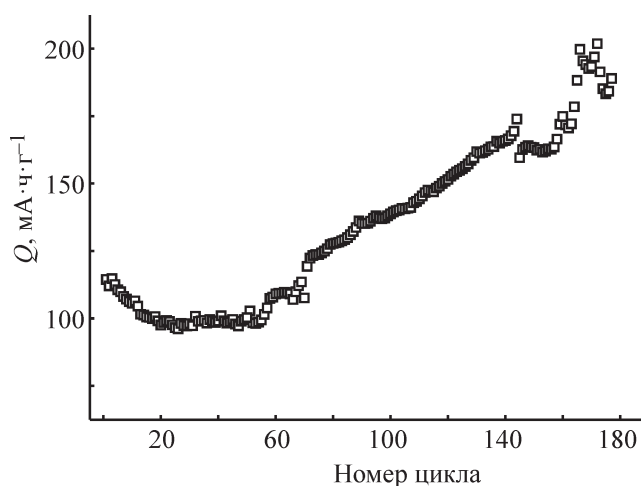


Рис. 7. Зависимость удельной разрядной емкости электрода с оксидом марганца в смешанном электролите ($2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$) от номера цикла при плотности тока $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$.

электрода происходит соосаждение оксида марганца из добавки к электролиту, содержащей 0.1 M MnSO_4 .

На более поздних циклах заряда–разряда (после ~150-го цикла) изменение емкости становится менее регулярным, что может быть связано как с нарушением структуры материала, так и с возможными концентрационными изменениями электролита.

Выводы

В потенциостатических условиях электрохимического синтеза возможно получение оксида марганца на поверхности подложек из углеродной бу-

маги. Согласно результатам исследования методом рентгеновской дифракции высокого разрешения, в результате синтеза образуются осадки с кристаллической структурой $\epsilon\text{-MnO}_2$, а структура продукта его конверсии при циклических зарядно-разрядных процессах в смешанном водном электролите $2 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$ — цинксодержащая фаза $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При плотности тока заряда–разряда $0.1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ достигаются достаточно высокие величины начальной удельной емкости электродов ($100\text{--}110 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), а рост данных значений при длительном зарядно-разрядном циклировании (до 180 циклов) позволяет рассматривать электродный материал как перспективный для дальнейшей разработки и применения в составе водных цинк-ионных аккумуляторов.

Благодарности

Спектры рентгеновской дифракции высокого разрешения получены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Выражаем благодарность старшему научному сотруднику ресурсного центра к.х.н. И. В. Касаткину за участие в обсуждении результатов рентгенофазового анализа образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, совместный проект РФФИ и ГФЕН, грант № 21-53-53012.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. И. Волков и В. В. Кондратьев разработали схему эксперимента; А. И. Волков и А. О. Ефремова подготовили электродные материалы и провели электрохимические измерения; Е. Г. Толстопятова участвовала в написании текста статьи.

Информация об авторах

Волков Алексей Игоревич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8113-2595>
Ефремова Александра Олеговна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2217-0062>

Толстомятова Елена Геннадьевна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8098-776X>

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н.,
проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9640-3765>

Список литературы

- [1] Larcher D., Tarascon J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage // *Nature Chem.* 2014. V. 7. P. 19–29. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>
- [2] Huang J., Guo Z., Ma Y., Bin D., Wang Y., Xia Y. Recent progress of rechargeable batteries using mild aqueous electrolytes // *Small Methods.* 2019. V. 3. ID 1800272. <https://doi.org/10.1002/smt.201800272>
- [3] Zeng X., Hao J., Wang Z., Mao J., Guo Z. Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 20. P. 410–437. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.022>
- [4] Song M., Tan H., Chao D., Fan H. J. Recent advances in Zn-ion batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. ID 1802564. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802564>
- [5] Tang B., Shan L., Liang S., Zhou J. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 3288–3304. <https://doi.org/10.1039/c9ee02526j>
- [6] Blanc L. E., Kundu D., Nazar L. F. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries // *Joule.* 2020. V. 4. P. 771–799. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.002>
- [7] Hao J., Mou J., Zhang J., Dong L., Liu W., Xu C., Kang F. Electrochemically induced spinel-layered phase transition of Mn₃O₄ in high performance neutral aqueous rechargeable zinc battery // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 259. P. 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.166>
- [8] Alfaruqi M. H., Islam S., Putro D. Y., Mathew V., Kim S., Jo J., Kim S., Sun Y. K., Kim K., Kim J. Structural transformation and electrochemical study of layered MnO₂ in rechargeable aqueous zinc-ion battery // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 276. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.139>
- [9] Liu Y., Chi X., Han Q., Du Y., Huang J., Liu Y., Yang J. α -MnO₂ nanofibers/carbon nanotubes hierarchically assembled microspheres: Approaching practical applications of high-performance aqueous Zn-ion batteries // *J. Power Sources.* 2019. V. 443. ID 227244. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227244>
- [10] Guo X., Zhou J., Bai C., Li X., Fang G., Liang S. Zn/MnO₂ battery chemistry with dissolution-deposition mechanism // *Mater. Today Energy.* 2020. V. 16. ID 100396. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100396>
- [11] Knight J. C., Therese S., Manthiram A. Chemical extraction of Zn from ZnMn₂O₄-based spinels // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 21077–21082. <https://doi.org/10.1039/C5TA06482A>
- [12] Zhang N., Cheng F., Liu Y., Zhao Q., Lei K., Chen C., Liu X., Chen J. Cation-deficient spinel ZnMn₂O₄ cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 12894–12901. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05958>
- [13] Zhang H., Wang J., Liu Q., He W., Lai Z., Zhang X., Yu M., Tong Y., Lu X. Extracting oxygen anions from ZnMn₂O₄: Robust cathode for flexible all-solid-state Zn-ion batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 21. P. 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.019>
- [14] Liu H., Wang J. G., You Z., Wei C., Kang F., Wei B. Rechargeable aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and future perspectives // *Mater. Today.* 2021. V. 42. P. 73–98. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.08.021>
- [15] Kim S. J., Wu D., Sadique N., Quilty C. D., Wu L., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., Takeuchi E. S., Zhu Y. Unraveling the dissolution-mediated reaction mechanism of α -MnO₂ cathodes for aqueous Zn-ion batteries // *Small.* 2020. V. 16. ID 2005406. <https://doi.org/10.1002/smll.202005406>
- [16] Soundharrajan V., Sambandam B., Kim S., Islam S., Jo J., Kim S., Mathew V., Sun Y. kook, Kim J. The dominant role of Mn²⁺ additive on the electrochemical reaction in ZnMn₂O₄ cathode for aqueous zinc-ion batteries // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 28. P. 407–417. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.021>
- [17] Guo S., Qin L., Zhang T., Zhou M., Zhou J., Fang G., Liang S. Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries // *Energy Storage Mater.* 2021. V. 34. P. 545–562. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.019>
- [18] Islam S., Alfaruqi M. H., Putro D. Y., Park S., Kim S., Lee S., Ahmed M. S., Mathew V., Sun Y. K., Hwang J. Y., Kim J. In situ oriented Mn deficient ZnMn₂O₄@C nanoarchitecture for durable rechargeable aqueous zinc-ion batteries // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. ID 2002636. <https://doi.org/10.1002/advs.202002636>
- [19] Yao Z., Cai D., Cui Z., Wang Q., Zhan H. Strongly coupled zinc manganate nanodots and graphene composite as an advanced cathode material for aqueous zinc ion batteries // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 11237–11245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.148>
- [20] Cai Y., Chua R., Huang S., Ren H., Srinivasan M. Amorphous manganese dioxide with the enhanced pseudocapacitive performance for aqueous rechargeable zinc-ion battery // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 396. ID 125221. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125221>

- [21] Lee B., Yoon C. S., Lee H. R., Chung K. Y., Cho B. W., Oh S. H. Electrochemically-induced reversible transition from the tunneled to layered polymorphs of manganese dioxide // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. ID 6066. <https://doi.org/10.1038/srep06066>
- [22] Zhang T., Tang Y., Guo S., Cao X., Pan A., Fang G., Zhou J., Liang S. Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: A comprehensive review // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 4625–4665. <https://doi.org/10.1039/d0ee02620d>
- [23] Poyraz A. S., Laughlin J., Zec Z. Improving the cycle life of cryptomelane type manganese dioxides in aqueous rechargeable zinc ion batteries: The effect of electrolyte concentration // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 305. P. 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.093>
- [24] Gao X., Wu H., Li W., Tian Y., Zhang Y., Wu H., Yang L., Zou G., Hou H., Ji X. H⁺-insertion boosted α -MnO₂ for an aqueous Zn-ion battery // *Small.* 2020. V. 16. ID 1905842. <https://doi.org/10.1002/sml.201905842>
- [25] Zhang X., Wang L., Fu H. Recent advances in rechargeable Zn-based batteries // *J. Power Sources.* 2021. V. 493. ID 229677. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229677>
- [26] Wang L., Cao X., Xu L., Chen J., Zheng J. Transformed akhtenskite MnO₂ from Mn₃O₄ as cathode for a rechargeable aqueous zinc ion battery // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 16055–16063. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02502>
- [27] Li Y., Wang S., Salvador J. R., Wu J., Liu B., Yang W., Yang J., Zhang W., Liu J., Yang J. Reaction Mechanisms for long-life rechargeable Zn/MnO₂ batteries // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 2036–2047. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05093>
- [28] Borchers N., Clark S., Horstmann B., Jayasayee K., Juel M., Stevens P. Innovative zinc-based batteries // *J. Power Sources.* 2021. V. 484. ID 229309. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229309>
-