

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КАМЕНСКИЙ Михаил Александрович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ

1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор В.В. Кондратьев

кандидат химических наук, доцент С.Н. Елисеева

Санкт-Петербург

2024

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы .....	18
1.1. Аккумуляторы как химические источники тока .....	18
1.2. Водные цинк-ионные аккумуляторы: принцип действия.....	20
1.3. Оксид марганца как катодный материал водных цинк-ионных аккумуляторов.....	23
1.4. Способы улучшения свойств катодных материалов на основе $\delta$ - $MnO_2$ .....	26
1.5. Механизм электрохимической реакции $Zn/MnO_2$ аккумуляторов .....	37
1.6. Гибридные цинк-ионные аккумуляторы .....	42
1.7. Заключение.....	47
Глава 2. Экспериментальная часть .....	49
2.1. Реактивы .....	49
2.2. Гидротермальный синтез оксида марганца со слоистой структурой.....	49
2.3. Структурно-химическая характеристика синтезированных образцов.....	50
2.4. Приготовление катодных материалов на основе оксидов марганца .....	50
2.5. Электроосаждение PEDOT на поверхность электродных материалов и анализ полученного покрытия.....	51
2.6. Электрохимические измерения .....	52
2.7. Измерения методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии .....	54
2.8. Структурно-химическая характеристика электродных материалов до и после электрохимических тестов.....	55
Глава 3. Изучение функциональных свойств катодных материалов на основе оксидов марганца в водных электролитах.....	56
3.1. Изучение свойств катодных материалов на основе $LiMn_2O_4$ в зависимости от типа электролита .....	56
3.2. Синтез и изучение электрохимических свойств катодных материалов на основе $MnO_2$ в зависимости от способа синтеза.....	63
3.3. Влияние модификатора на основе проводящего полимера на электрохимические характеристики катодных материалов на основе $\delta$ - $MnO_2$ .....	71
3.3.1. Добавление проводящего полимера в состав электродного материала .....	71
3.3.2. Электроосаждение PEDOT на поверхность приготовленных $MnO_2$ -катодов .....	81
Глава 4. Изучение влияния состава электролита на электрохимические свойства катодных материалов на основе $MnO_2$ .....	85
4.1. Электролиты на основе сульфатов цинка/марганца .....	85
4.2. Электролиты на основе сульфата цинка с добавлением ионов щелочных металлов .....	91
4.3. Электролиты на основе ацетатов цинка/марганца .....	97
Глава 5. Интерпретация механизма электрохимической реакции в $Zn/MnO_2$ перезаряжаемых ячейках .....	102

Выводы .....	113
Благодарности.....	115
Перечень условных обозначений.....	116
Список литературы .....	117

## Введение

### Актуальность темы исследования

В течение последних двадцати лет наиболее широко используемыми источниками энергии в различных сферах (от портативной электроники до электротранспорта) являются литий-ионные аккумуляторы, которые обладают высокими плотностями энергии и мощности. На ряду с ними во многих странах для стационарного хранения и накопления энергии (системы резервного или аварийного питания) используются свинцово-кислотные аккумуляторы, что обусловлено дешевизной их производства и обслуживания. Однако оба указанных типа аккумуляторов обладают рядом недостатков. Для литий-ионных систем – это высокая токсичность и взрывоопасность электролитов на основе циклических сложных эфиров, катодных материалов на основе кобальта, сложность в изготовлении и утилизации, а также ограниченные ресурсы и высокая стоимость компонентов, в особенности солей лития. Недостатками свинцовых аккумуляторов являются токсичность свинца и его соединений, ограниченность рабочего температурного диапазона, малая фактическая энергоемкость (около  $30 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  при теоретической величине  $167 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) и относительно небольшой срок эксплуатации (до 1000 циклов перезарядки). Поэтому при стремительном росте спроса на аккумуляторы и расширении областей и масштаба их применения в электрических транспортных средствах, стационарных накопителях энергии и других приложениях возрастают требования к их безопасности, стоимости, доступности и экологичности при сохранении конкурентоспособных функциональных характеристик. Вследствие чего альтернативные электрохимические системы, в частности пост-литиевые металл-ионные аккумуляторы, привлекают все большее внимание со стороны исследователей, в особенности для применения в области стационарного хранения и запасаания энергии. В первую очередь рассматриваются натрий-ионные и калий-ионные аккумуляторы, для которых очевидным преимуществом является доступность соединений натрия и калия. Однако недостатки, присущие литий-ионным системам, а именно токсичность и взрывоопасность компонентов ячейки, еще ярче проявляются для этих двух типов аккумуляторов вследствие более быстрых кинетически побочных реакций взаимодействия металлов и следовых количеств воды.

В последнее десятилетие получили развитие металл-ионные системы, в которых используются неагрессивные водные растворы электролитов, показатель кислотности которых составляет  $\text{pH} = 4 - 8$ . Несмотря на потери в плотности энергии, при использовании таких электролитов повышается безопасность аккумуляторов, что ценно для потребителей, снижается стоимость производства и последующей утилизации аккумуляторов. Кроме того, металл-ионные системы с водными электролитами демонстрируют большие величины плотности энергии ( $100 - 250 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  и более  $300 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) по сравнению со свинцово-кислотными или

металл-ионными аккумуляторами с щелочными электролитами (около  $150 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) [1–4]. Широко используемый в щелочных аккумуляторах цинковый анод обладает умеренным потенциалом редокс-перехода ( $-0.762 \text{ В}$  отн.  $\text{H}_2/\text{H}^+$ ) и теоретической гравиметрической ( $820 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ) и объемной ( $5855 \text{ мАч}\cdot\text{см}^{-3}$ ) емкостью, крайне медленно реагирует с водой, что позволяет использовать металлический цинковый анод, в отличие от других металлов, рассматриваемых для использования в качестве анода для одноименных металл-ионных систем.

Цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА) являются одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений, что подтверждается резким ростом публикаций по данной теме, и в данный момент публикуется около 1000 статей в год (в частности, за последние 3 года) [5]. Лабораторные образцы водных цинк-ионных аккумуляторов с водными растворами электролитов демонстрируют высокие удельные емкости ( $250 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  и выше при низких плотностях тока), а также в ходе сотен-тысяч циклов стабильную емкость (вплоть до  $\approx 80\%$  сохранения емкости при плотности тока  $1.0 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) [6], а также более безопасны при эксплуатации по сравнению с кислотными и щелочными аккумуляторами [7]. Несмотря на то, что данное направление получило свое развитие относительно недавно (с 2012 года [8]), в то время как щелочные элементы питания с металлическим цинком известны более 50 лет, водные цинк-ионные системы на лабораторном уровне демонстрируют более высокие характеристики, что делает их перспективными кандидатами для практического применения [4].

Емкость аккумулятора в целом определяется балансом между достигаемой удельной емкостью катодного и анодного материалов. В случае водных цинк-ионных систем в качестве анода в макетах используется металлический цинк, теоретическая удельная емкость которого превышает достигаемые на практике удельные емкости любого катодного материала. Именно поэтому основная часть исследований в области ЦИА сосредоточена на изучении свойств различных катодных материалов, совместимых с водными нейтральными или слабокислыми электролитами. Среди различных катодов, применяемых в ЦИА, оксиды марганца привлекательны за счет: высокого значения потенциала редокс-перехода ( $1.3 - 1.5 \text{ В}$  отн.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ), что обуславливает высокую мощность катодного материала, широкой доступности, умеренно высокой теоретической емкости ( $308 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ), простоты синтеза и большой вариативности материалов с различной кристаллической структурой. В частности, диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  способен образовывать различные структуры: туннельные ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ), шпинельные ( $\epsilon$ -,  $\lambda$ -,  $\text{R-MnO}_2$ ,  $\text{MeMn}_2\text{O}_4$ ), слоистые ( $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ) [9,10]. Среди полиморфов оксида марганца бирнессит (или  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ) наиболее подходит для интеркаляции катионов  $\text{Zn}^{2+}$  из-за большого межслоевого расстояния ( $\approx 7 \text{ \AA}$ ), что облегчает транспорт ионов цинка в кристаллическую решетку оксида [11–13].

Альтернативной цинк-ионным системам выступают цинк-гибридные аккумуляторы, в которых вместо одного переносчика заряда (например,  $Zn^{2+}$ , как предполагается для ЦИА) существует два носителя заряда, участвующие в отдельных электрохимических реакциях. Для цинк-гибридных водных аккумуляторов катионы  $Zn^{2+}$  принимают участие в анодном процессе, а второй катион ( $Li^+$ ,  $Na^+$  и т.п.) – в катодном [14]. Оксиды марганца, в частности, литированная марганцевая шпинель  $LiMn_2O_4$  широко исследуются в качестве катодных материалов цинк-гибридных аккумуляторов из-за ряда преимуществ: высокого потенциала редокс-переходов (1.8 – 1.9 В отн.  $Zn/Zn^{2+}$ ), быстрой кинетики интеркаляции ионов  $Li^+$  в структуру  $LiMn_2O_4$  в водных растворах.

В настоящее время ключевой проблемой, которая ограничивает возможности разработки как катодных материалов, так и в целом водных цинк-ионных аккумуляторов, в том числе препятствует направленному поиску новых составов композитных катодных материалов на основе  $MnO_2$ , является неоднозначность и дискуссионность механизма электрохимической реакции в водном растворе электролита. В первую очередь, это связано со сложными составами используемых водных растворов и, как следствие, целого ряда протекающих реакций с участием ионов и молекул в гидратированной и дегидратированной формах ( $Zn^{2+}$ ,  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $H_2O$ ). Дополнительно надо учитывать процессы формирования труднорастворимых поверхностных соединений при разряде. Авторы множества работ утверждают, что в ходе заряд/разрядных процессов происходит ряд структурных изменений материала при участии перечисленных ионов [15]. Однако, совокупность данных физико-химических методов (рентгеноструктурных и электронной микроскопии) не всегда является согласованной из-за разных факторов и, таким образом, не до конца позволяет провести корректный анализ образующихся и разрушающихся фаз в ходе заряд/разряда.

Таким образом, актуальность данной работы обусловлена важностью решения, как практической задачи по созданию новых катодных материалов на основе оксидов марганца для водных цинк-ионных аккумуляторов, так и фундаментальной задачи по исследованию транспорта заряда в  $Zn//MnO_2$  системе. Понимание механизма электрохимических процессов – это ключевой вопрос для улучшения функциональных свойств, дизайна новых типов катодных материалов для создания полноразмерных цинк-ионных аккумуляторов, их дальнейшего развития и масштабирования, внедрения в производство.

### **Степень разработанности темы исследования**

Катоды на основе оксидов марганца, которые являются одними из активно исследуемых для ЦИА в настоящее время, имеют ряд проблем, наиболее важной из которых является самопроизвольное растворение катодов ( $MnO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ) в ходе процессов заряд/разряда вследствие реакции диспропорционирования формирующегося в ходе восстановления катиона

$Mn^{3+}$  с образованием катионов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Для снижения доли этих процессов или их маскирования используется ряд стратегий, нацеленных на изменение свойств как электроактивного компонента, так и электродного материала в целом: разработка наноматериалов с заданной морфологией, в том числе синтетическое внедрение в структуру катода чужеродных ионов металлов (т.н. пред-интеркаляция), создание композитов с высокопроводящими материалами, такими как углеродные материалы и проводящие полимеры, и варьирование состава электролита. Активно применяется использование нескольких подходов.

Одним из таких подходов является изменение состава электролита. Для Zn// $MnO_2$  систем в электролит для увеличения количества циклов заряд/разряда и повышения стабильности в ходе длительного тестирования добавляют небольшое количество ( $0.1 - 0.5$  моль·л<sup>-1</sup>) соли марганца [16–18]. В смешанном электролите, содержащем соли цинка и марганца, значительно возрастает стабильность емкостного отклика катода, а также в ряде случаев наблюдается рост удельной емкости в ходе циклирования, вызванный осаждением из раствора дополнительной электроактивной фазы  $MnO_x$  ( $\epsilon$ - $MnO_2$ ) на поверхность катодного материала, что особенно ярко выражено для катодов с малой загрузкой [18,19]. При этом катионы  $Mn^{2+}$ , присутствующие в растворе ( $MnSO_4$ ) не только подавляют растворение исходного оксида путем создания избыточной концентрации восстановленной формы в приэлектродном слое. В ходе окисления ( $E = 1.7$  В) катионы  $Mn^{2+}$ , переходя в  $MnO_2$ , повышают концентрацию свободных ионов  $H^+$  в приэлектродном слое. В ходе разрядного процесса катионы  $H^+$  взаимодействуют с катодным материалом, в результате чего реализуется обратный переход  $Mn^{IV} \rightarrow Mn^{III}$  и далее часть катионов  $Mn^{3+}$  переходит в  $Mn^{2+}$ , в результате чего происходит локальное подщелачивание, приводящее к образованию основной соли цинка [19,20]. Это также подтверждается рядом работ, в которых исследовались свойства катодных материалов в электролите, не содержащем добавки соли марганца, и в которых материал практически не обладает электроактивностью [21–23].

Для улучшения свойств катодных материалов на основе  $MnO_2$ , среди способов модификации, можно выделить модификацию материала проводящими полимерами. Ряд работ посвящен изучению композитов на основе оксидов марганца с полианилином [24–26], полипирролом [27–29] или тройным композитам с проводящим полимером и углеродными материалами [30–33]. Несмотря на выдающиеся характеристики по удельной емкости или циклической стабильности, способы получения таких композитов не являются универсальными для различных полиморфных модификаций  $MnO_2$ , наиболее часто в ходе реакций получения оксида в присутствии мономеров анилина или пиррола получают продукты с туннельной структурой. Исследований, в которых  $MnO_2$  модифицировали поли(3,4-этилендиокситиофеном)

(PEDOT), по сравнению с другими работами меньше [34–36]. Поли(3,4-этилендиокситиофен) является одним из проводящих полимеров, который обладает большим диапазоном электроактивности, а также повышенной химической и электрохимической стабильностью по сравнению с другими проводящими полимерами. Его доступность в виде полиэлектролитного комплекса с полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS), доступного в виде водной дисперсии, значительно облегчает разработку композитных материалов.

Важным вопросом для исследователей Zn//MnO<sub>2</sub> системы является сложность механизма электрохимической реакции, в которой могут принимать участие одновременно несколько катионов: Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, а также молекулы растворителя. Обязательное присутствие в растворе электролита нескольких типов ионов указывает на их участие в электрохимическом процессе, что затрудняет интерпретацию механизма реакции. Здесь важно отметить, что полное раскрытие механизма электрохимической реакции – это задача, которая к настоящему моменту остается нерешенной, несмотря на усилия многих научных групп в мире, и дискуссионной. Основными рассматриваемыми в литературе вариантами механизма на данный момент являются [37]:

1. Обратимая интеркаляция ионов Zn<sup>2+</sup>;
2. Обратимая со-интеркаляция ионов Zn<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup>;
3. Конверсионная реакция MnO<sub>2</sub> → MnOOH с участием ионов H<sup>+</sup>;
4. Электролитическое осаждение/растворение MnO<sub>2</sub>.

Между тем, сложный состав водного электролита, широкое многообразие форм MnO<sub>2</sub> и постоянно формирующийся на поверхности катода при разряде осадок основной соли цинка Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O затрудняют интерпретацию как присутствующих в катоде фаз, так и химических состояний элементов. До сих пор остаются вопросы о роли добавки соли марганца в электролит в функционировании ячейки, соотношении протекающих процессов интеркаляции и фазовых превращений, а также роли поверхностных осадков. Предложенные в литературе подходы к анализу структуры катодов как *ex situ*, так и *post mortem* не дают однозначного ответа на этот вопрос. Поскольку в зависимости от анализа структуры катода различными методами могут быть вынесены противоречивые заключения, и вопрос о механизме остается дискуссионным. Вопрос о возможном участии катионов H<sup>+</sup> в интеркаляционных процессах в водных аккумуляторах справедлив не только в случае Zn//MnO<sub>2</sub> систем, но также в случае катодных материалов для цинк-гибридных аккумуляторов, в частности, Zn//LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Поскольку катионы H<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> обладают малыми размерами и несут на себе единичный положительный заряд, ожидается, что они оба могут интеркалироваться в структуру LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Данный процесс практически не описан в литературе.



Исследование в данной работе, таким образом, направлено на установление механизма протекающих электрохимических реакций путем варьирования состава электролита и контроля за кислотностью среды раствора, в том числе с использованием комплексного электрохимического анализа и исследований массы электрода *in operando* с применением метода электрохимической кварцевой микрогравиметрии, чтобы представить экспериментальные доказательства механизма транспорта заряда, согласующиеся с большим числом литературных данных. Практический аспект исследования заключается в разработке нового простого и универсального метода модификации электродных материалов на основе  $\text{MnO}_2$  со слоистой структурой проводящим полимером поли(3,4-этилендиокситиофеном) с целью улучшения функциональных свойств катодов, в частности стабильности емкостного отклика в ходе циклирования.

Основные цели работы можно разделить на практические и фундаментальные. Практической целью является разработка новых типов катодных материалов для водных цинк-ионных аккумуляторов на основе оксидов марганца, модифицированных проводящим полимером поли(3,4-этилендиокситиофеном) для улучшения их функциональных характеристик (удельной емкости при высоких токах, циклической стабильности). Фундаментальная цель исследования состоит в выявлении общих закономерностей процессов интеркаляции в водных цинк-ионных системах  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$ , в том числе установлении механизма электрохимической реакции в ходе первого и последующего циклов заряд/разряда, а также установления роли электролита и влияния его состава на электрохимические свойства  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  системы.

Для достижения целей были поставлены следующие задачи:

1. Изучение электрохимических параметров катодных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в различных цинк-содержащих растворах электролитов, в том числе рассмотрение возможности электрохимической конверсии  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в  $\lambda\text{-MnO}_2$  или  $\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  в ходе циклирования в растворе электролита, не содержащем ионов  $\text{Li}^+$ .
2. Химический синтез оксида марганца со слоистой структурой ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) в различных условиях, проведение комплексного структурного, морфологического анализа и электрохимических тестов.
3. Получение новых типов катодных материалов на основе  $\delta\text{-MnO}_2$ , модифицированных проводящими полимерами на основе PEDOT различными способами: внесение химически синтезированного полимера в состав электродного материала, создание покрытия из водной дисперсии PEDOT:PSS или электрохимическое покрытие готового электрода слоем PEDOT.

4. Установление корреляций между функциональными характеристиками систем (удельная емкость в различных токовых режимах, стабильность емкости в ходе циклирования, структурно-химическая стабильность) от состава, морфологии и метода получения композитных материалов.
5. Исследование процессов заряд/разряда в модифицированных проводящим полимером катодных материалах и структурных трансформаций электродов в ходе циклирования.
6. Исследование влияния состава электролита на электрохимические свойства  $\text{MnO}_2$  в зависимости от состава и кислотности электролита для проверки имеющихся гипотез о механизме реакции.
7. Анализ процессов массопереноса *in operando* методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии в различных растворах электролитов на основе солей цинка, определение доминирующего процесса на первом и последующем циклах.
8. Анализ результатов, представленных в литературе, и их сопоставление с полученными экспериментальными данными с заключением о механизме процессов заряд/разряда в изучаемых системах.

#### **Научная новизна исследования**

В работе впервые продемонстрирована зависимость свойств катодного материала на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  от состава цинк-содержащих электролитов. Установлено, что катодные интеркаляционные процессы протекают только с участием катионов  $\text{Li}^+$ . Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  встраиваются в структуру шпинели практически необратимо, происходит блокировка поверхности катода, в результате реакция электрохимической конверсии  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в  $\lambda\text{-MnO}_2$  не реализуется и наблюдается деградация электрохимических свойств катодного материала. Таким образом, присутствие соли лития в составе электролита в случае  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -катодов является необходимым. Добавление соли марганца позволяет увеличить начальные величины удельной емкости  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , однако не позволяет добиться существенного улучшения стабильности в ходе продолжительного циклирования из-за конкурирующих процессов окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и воды с выделением кислорода.

Впервые был проведен сравнительный анализ функциональных характеристик катодных материалов с одинаковой кристаллической структурой ( $\delta\text{-MnO}_2$ ), полученных гидротермальным методом различными способами: по реакции взаимодействия между перманганатом калия и сульфатом марганца (метод I) и при разложении водного раствора перманганата калия (метод II). Повышение температуры синтеза и увеличение времени выдерживания реакционной среды позволяет получить материал с низкой степенью агломерации, то есть с большей кристаллическостью, который обладает улучшенной начальной удельной емкостью. Однако в ходе

гальваностатических заряд/разрядных тестов циклическая стабильность составила менее 50% за 100 циклов, что обусловлено разрушением связей между частицами электроактивного материала. Это приводит к существенному ухудшению контакта между частицами электродного материала и росту сопротивления переносу заряда внутри катодного материала. Более аморфный материал меньше подвержен процессам разрушения структуры в ходе циклирования, таким образом, лучше сохраняет свои функциональные свойства.

Практическая новизна заключается в получении новых композитных катодных материалов на основе диоксида марганца со слоистой структурой ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) с проводящим полимером поли(3,4-этилендиокситиофеном) (PEDOT) с применением различных способов модификации: добавление полимера в состав композитного электрода, создание покрытия на основе PEDOT:PSS путем диспергирования зерен  $\text{MnO}_2$  в водной дисперсии с последующим высушиванием или электроосаждение полимера на намазной электрод, и комплексного электрохимического анализа полученных материалов. Результаты исследования выявили, что создание механического покрытия на поверхности зерен синтезированного  $\text{MnO}_2$  путем диспергирования оксида в дисперсии PEDOT:PSS выполняет двойственную роль: улучшение электронно-ионного контакта между частицами за счет проводимости полимера PEDOT:PSS и ограничение площади контакта  $\text{MnO}_2$  с раствором электролита, что снижает растворение катодного материала. Данный способ модификации является достаточно простым и воспроизводимым, а также может быть применен для оксидов марганца любого состава и кристаллической структуры.

Анализ зависимости электрохимических свойств  $\text{MnO}_2$  от состава электролита, проведенный в водных растворах на основе сульфатов цинка и марганца, показал необходимость обязательного присутствия двух типов катионов ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ) в растворе на основе сульфатов ( $\text{pH} \approx 4.5$ ). Измерения массы электрода *in operando* методом кварцевой микрогравиметрии в растворах с добавлением в сульфатный электролит солей щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) показали, что в ходе процессов разряда происходит интеркаляция одновалентного иона. На ряду с изменениями величины  $\text{pH}$  раствора электролита, это подтверждает интеркаляцию ионов  $\text{H}^+$  в растворе 2 М  $\text{ZnSO}_4$  / 0.1 М  $\text{MnSO}_4$ . Ионы  $\text{H}^+$  могут интеркалироваться обратимо в оксид марганца только в смешанном электролите. Ионы  $\text{Zn}^{2+}$ , существующие в виде катиона  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , участвуют в нескольких процессах: десольватация катиона и его последующее внедрение в структуру катода, диссоциация гидратной оболочки и формирование на поверхности  $\text{MnO}_2$  основной соли  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Участие ионов  $\text{H}^+$  в ходе разряда  $\text{MnO}_2$  и последующее образование поверхностной соли  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  регулируют показатель  $\text{pH}$  водного электролита.

### **Практическая значимость работы**

В работе было рассмотрено влияние различных факторов – морфологии частиц оксида марганца, присутствие модификатора на основе проводящего полимера, состава электролита – на функциональные свойства катодных материалов на основе оксидов марганца для водных цинк-ионных и цинк-гибридных аккумуляторов.

Изучено влияние состава электролита на свойства катодных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  для водных цинк-литиевых гибридных аккумуляторов. В частности, рассмотрено влияние добавки катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в раствор электролита с целью подавления растворения катодного материала в ходе циклирования, и продемонстрирована увеличенная начальная емкость материала при низких плотностях тока.

Лучшим среди изученных материалов на основе  $\text{MnO}_2$  со структурой бирнессита для практического применения является материал с низкой степенью кристалличности, поверхность которого модифицирована проводящим полимером поли(3,4-этилендиокситиофен): полистиролсульфонатом. В ходе 100 циклов при плотности тока  $0.3 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  наблюдалось сохранение 99% от максимальной емкости ( $278 \text{ mAч}\cdot\text{г}^{-1}$ ), также достигнуты наиболее высокие значения удельной емкости при высоких плотностях тока разряда ( $133 \text{ mAч}\cdot\text{г}^{-1}$  при плотности тока  $2.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

### **Теоретическая значимость работы**

Проведен систематический анализ электрохимического поведения  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  системы в зависимости от состава электролита с целью установления механизма реакций. В частности, проведенные в растворах сульфата цинка и сульфата марганца тесты показали необходимость присутствия обоих типов катионов ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ) для получения стабильного и воспроизводимого электрохимического отклика системы. В растворах на основе смешанного электролита  $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$  с добавлением катионов щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) было установлено участие последних в интеркаляционных процессах методом кварцевой микрогравиметрии, что косвенно доказывает участие в реакции одновалентных катионов ( $\text{H}^+$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Регулирование pH раствора электролита на основе ацетатов цинка и марганца позволило убедиться в том, что катионы  $\text{H}^+$  принимают участие в общей реакции, в том числе в процессах электролитического осаждения/растворения  $\text{MnO}_2$ . Методами структурного и элементного анализа катодов после циклирования было подтверждено внедрение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуру катодного материала.

Проведен анализ существующих гипотез о механизме протекания электрохимической реакции в  $\text{MnO}_2$  в цинк-содержащих электролитах, в сочетании с полученными экспериментально в данной работе результатами, обобщены основные концепции для описания механизма транспорта заряда. Предложена новая гипотеза для объяснения механизма

электрохимических процессов, протекающих в Zn//MnO<sub>2</sub> системе в растворах на основе сульфатов цинка и марганца. В ходе катодного процесса происходят две параллельные реакции: со-интеркаляция ионов Zn<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup> и диссоциация молекулы воды в составе гидратной оболочки катиона [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Это приводит к появлению дополнительных свободных ионов H<sup>+</sup>, способных интеркалироваться в структуру MnO<sub>2</sub>, а также к формированию ионов [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>+</sup>, выступающих в качестве прекурсора для синтеза основной соли Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O на поверхности частиц MnO<sub>2</sub> в составе композитного катода.

Исследования в растворах с контролируемым значением pH (на основе ацетатов цинка и марганца) показали, что в случае более прочного связывания катионов Zn<sup>2+</sup> с ацетат-ионами и создания буферного раствора механизм реакции может меняться: при высокой и постоянной концентрации ионов H<sup>+</sup> общая реакция может быть описана как электролитическое осаждение/растворение MnO<sub>2</sub>.

### Степень достоверности и апробация результатов

Надежность и достоверность полученных результатов определяется использованием современных методов и средств измерения, согласованностью полученных в работе данных с представленными в литературе, а также согласованностью и непротиворечивостью результатов применяемых методов. По результатам данной работы было опубликовано 4 научных публикаций, включая одну обзорную статью, в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в наукометрических базах Scopus, Web of Science и РИНЦ:

1. M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, A.I. Volkov, V.V. Kondratiev, Electrochemical Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathodes in Zn-Containing Aqueous Electrolytes, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 13 (2022), pp. 177–185. DOI 10.33961/jecst.2021.00689.
2. M.A. Kamenskii, F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, R. Holze, V.V. Kondratiev, Comparative Study of PEDOT- and PEDOT:PSS Modified δ-MnO<sub>2</sub> Cathodes for Aqueous Zinc Batteries with Enhanced Properties, *J. Electrochem. Soc.*, vol 170 (2023), p. 010505. DOI 10.1149/1945-7111/acabec.
3. M.A. Kamenskii, F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, E.G. Tolstopyatova, V.V. Kondratiev, Enhancement of Electrochemical Performance of Aqueous Zinc Ion Batteries by Structural and Interfacial Design of MnO<sub>2</sub> Cathodes: The Metal Ion Doping and Introduction of Conducting Polymers, *Energies*, vol. 16 (2023), p. 3221. DOI 10.3390/en16073221.
4. М.А. Каменский, А.Ю. Попов, С.Н. Елисеева, В.В. Кондратьев, Влияние способа синтеза слоистого диоксида марганца на свойства катодных материалов для водных цинк-ионных аккумуляторов, *Электрохимия*, т. 59 (2023), вып. 12, стр. 856–866. DOI 10.31857/S042485702312006X

Полученные в работе результаты были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях:

1. M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, V.V. Kondratiev, The Electrochemical Performance of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Cathode Material for Aqueous Zinc-Ion Batteries: The Role of Current Collector (22 – 25 August, 2021) – *22<sup>nd</sup> International conference “Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells” (ABAF)*, Brno, Czech Republic.
2. M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, V.V. Kondratiev, Enhancement of the Electrochemical Performance of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Electrodes by Introducing Conducting Polymer (9 – 11 November, 2021) – *International Student Conference “Science and Progress”*, St Petersburg, Russia.
3. M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, V.V. Kondratiev, Synthesis and electrochemical performance of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> as cathode material for aqueous zinc-ion batteries (20 – 24 September, 2021) – *XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»*, Уфа, Россия.
4. М.А. Каменский, С.Н. Елисеева, В.В. Кондратьев, Электрохимические характеристики  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, покрытого проводящим полимером, в составе катодных материалов цинк-ионных аккумуляторов (14 – 22 ноября 2022) – *XVII конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»*, Москва, Россия.
5. М.А. Каменский, Исследования электрохимических реакций, протекающих в ходе заряд/разряда в водных Zn//MnO<sub>2</sub> аккумуляторах (10 – 21 апреля 2023) – *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023»*, Москва, Россия.
6. М.А. Каменский, А.Ю. Попов, С.Н. Елисеева, В.В. Кондратьев, Электрохимические свойства катодных материалов для водных цинк-ионных аккумуляторов на основе диоксида марганца (3 – 7 июля 2023) – *XIV Плесская международная научная конференция «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии. электрохимия в настоящем и будущем»*, Плес, Россия.
7. М.А. Каменский, Влияние катионного состава электролита на свойства и протекание электрохимической реакции в Zn//MnO<sub>2</sub> аккумуляторах (12 – 26 апреля 2024) – *XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*, Москва, Россия.

**Личный вклад автора** заключается в постановке целей и задач работы, разработке планов эксперимента совместно с обоими научными руководителями. Автором лично получены все экспериментальные данные с использованием электрохимических методов, выполнены их

обработка, интерпретация, анализ, а также подготовка результатов к опубликованию в научных журналах и представлению на конференциях.

Характеризация структуры, морфологии и состава полученных образцов были выполнены совместно с сотрудниками Ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности» и «Методы анализа состава вещества». Детальный анализ и обобщение полученных данных выполнены соискателем лично.

#### **Основные научные результаты:**

1. Установлено, что функциональные характеристики катодных материалов на основе оксида марганца со слоистой структурой ( $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ): удельная емкость и циклическая стабильность в ходе длительного циклирования – существенно возрастают в результате создания композитных материалов с проводящим полимером поли(3,4-этилендиокситиофена) двумя способами: при добавлении 5 масс.% химически синтезированного полимера в состав композитного электрода или в виде механического покрытия поли(3,4-этилендиокситиофена): полистиролсульфоната на поверхности частиц  $\text{MnO}_2$ . Создание PEDOT:PSS покрытия на поверхности  $\text{MnO}_2$  позволяет получить максимальную удельную емкость в ходе длительного циклирования из-за улучшенного электронно-ионного контакта и «защитного слоя», подавляющего процессы растворения катодного материала. Емкость композитного электрода составила  $276 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $I = 0.3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  что вдвое превышает емкость катода на основе  $\text{MnO}_2$  ( $134 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Описанные результаты приведены в разделе 3.3. диссертации и опубликованы в работе [38].
2. Предложен механизм со-интеркаляции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  в ходе электрохимической реакции, протекающей в  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  перезаряжаемых электрохимических системах. Он включает со-интеркаляцию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , присутствующих в растворе электролита, а также отщепление ионов  $\text{H}^+$  из молекул воды, находящихся в составе координационной сферы катионов  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с образованием свободных ионов  $\text{H}^+$  и катионов  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ , в дальнейшем реагирующих с избытком сульфат-анионов, образуя основную соль  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Описанные результаты изложены в главе 5 диссертационного исследования.
3. Обоснована необходимость одновременного присутствия ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в составе электролита для  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  перезаряжаемых систем, поскольку в отсутствие одного из катионов происходит деградация свойств. *In operando* измерениями изменения массы электрода методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии при регистрации циклических вольтамперограмм в растворах, содержащих избыток по концентрации

ионов щелочного металла ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), было установлено их участие в интеркаляционном процессе в области потенциалов  $E \approx 1.4$  В отн.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ . Описанные результаты приведены в главе 4 диссертации.

4. Показано, что при варьировании состава раствора и температуры гидротермального синтеза можно получить одну и ту же кристаллическую фазу  $\text{MnO}_2$  со слоистой структурой, но разной морфологией и степенью кристалличности. Увеличение степени кристалличности исходного оксида приводит к практически двукратному росту начальной удельной емкости катода на основе диоксида марганца ( $222 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ , для более аморфного материала –  $103 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Большая степень аморфности оксида позволяет увеличить циклическую стабильность электродных материалов до 90% при плотности тока  $0.3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  в ходе 100 циклов заряд/разряда. Описанные результаты изложены в разделе 3.2 исследования и опубликованы в [39].
5. На основании литературных данных проведен систематический и подробный анализ влияния природы проводящего полимера и пред-интеркалированного катиона на функциональные свойства катодных материалов на основе оксида марганца  $\text{MnO}_2$ . Критически рассмотрены основные выдвигаемые в литературе предположения о природе механизма электрохимической реакции в  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  электрохимических системах, предлагаемые научным сообществом. Проведенный анализ приведен в главах 1 и 5 диссертации, а также опубликован в виде обзорной статьи [40].
6. Для катодных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  показано обязательное присутствие ионов  $\text{Li}^+$  в растворе электролита для получения воспроизводимых функциональных характеристик. Электрохимическая конверсия  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  путем замены раствора электролита не происходит по причине блокировки поверхности катода ионами  $\text{Zn}^{2+}$  в результате их инжекции. Описанные результаты изложены в разделе 3.1 исследования и опубликованы в [41].

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Путем изменения катионного состава электролита экспериментально доказана обратимая интеркаляция ионов  $\text{Li}^+$  и необратимое внедрение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуру катодных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .
2. В зависимости от условий гидротермального синтеза  $\text{MnO}_2$  (реагентов, температуры и времени) получаются материалы с одинаковой кристаллической структурой бирнессита ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) и различной степенью кристалличности, что оказывает влияние на их электрохимические свойства: материалы с аморфной структурой демонстрируют более низкую начальную удельную емкость, однако более стабильны в ходе длительного циклирования.



3. Композитные материалы на основе  $\text{MnO}_2$  с проводящим полимером поли(3,4-этилендиокситиофеном) демонстрируют улучшенные электрохимические характеристики ( $291 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $I = 0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) в смешанном электролите  $2 \text{ М ZnSO}_4 / 0.1 \text{ М MnSO}_4$ .
4. Создание полимерного покрытия на основе PEDOT:PSS на поверхности  $\text{MnO}_2$  позволяет получить максимальную удельную емкость ( $276 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $I = 0.3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) в ходе длительного циклирования из-за улучшенного электронно-ионного контакта и «защитного слоя», подавляющего процессы растворения катодного материала.
5. Участие одновалентного иона ( $\text{H}^+$ ) в электрохимической реакции подтверждено косвенно путем добавления избытка по концентрации одновалентного иона щелочного металла в растворах электролитов на основе сульфатов цинка и марганца, внедрение которого в структуру нанослоев  $\text{MnO}_2$  в ходе циклирования оценено *in situ* регистрацией изменений массы катода методом кварцевой микрогравиметрии.
6. В зависимости от pH раствора электролита на основе ацетата цинка было установлено, что при  $\text{pH} = 4.5$  наблюдаются процессы электролитического осаждения и неполного растворения  $\text{MnO}_2$ , при  $\text{pH} \approx 6.0$  наблюдается иная картина из-за малой концентрации ионов  $\text{H}^+$ . В ацетатных электролитах доминирует механизм электролитического осаждения/растворения оксида марганца.
7. В ходе разрядного процесса в растворах на основе сульфата цинка происходит интеркаляция катионов  $\text{H}^+$  с параллельным переходом  $\text{Mn}^{\text{IV}} - \text{Mn}^{\text{III}}$  ( $E = 1.4 \text{ В}$ ), далее при дальнейшей интеркаляции  $\text{H}^+$  и сопряженной инъекцией ионов  $\text{Zn}^{2+}$  происходит формирование основной соли  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $E = 1.2 \text{ В}$ )
8. В ходе окисления  $\text{MnO}_2$  (при заряде) происходит растворение основной соли с одновременной деинжекцией в раствор катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , в результате чего начинается процесс осаждения дополнительного слоя  $\text{MnO}_2$  в результате окисления катионов  $\text{Mn}^{2+}$ .
9. Общий механизм электрохимического процесса для  $\text{Zn//MnO}_2$  системы может быть описан как со-интеркаляция катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , сопряженная с электролитическим осаждением и растворением  $\text{MnO}_2$ , протекающий при участии катионов  $\text{Mn}^{2+}$ , а также осаждением/растворением осадка основной соли ZHS.

## Глава 1. Обзор литературы

### *1.1. Аккумуляторы как химические источники тока*

Аккумуляторы относятся к вторичным химическим источникам тока, то есть к таким электрохимическим устройствам, которые способны к перезарядке при подключении во внешнюю электрическую цепь. Исторически первым разработанным аккумулятором является свинцово-кислотный, созданный в 1859 году. Аккумулятор состоит из двух свинцовых пластин, на одну из которых нанесен диоксид свинца  $PbO_2$ , помещенных в раствор серной кислоты. Данная технология до сих пор широко применяется как в стационарных устройствах – системах резервного или аварийного питания, так и в автомобильных стартерных аккумуляторах, несмотря на очевидные недостатки: токсичность свинца и его соединений, устойчивость в ограниченном температурном диапазоне (от  $-10$  до  $+45$  °C), малую фактическую энергоемкость ( $\approx 30$  Вт·ч·кг<sup>-1</sup> при теоретической величине  $167$  Вт·ч·кг<sup>-1</sup>), а также их существенный вес.

На втором этапе развития аккумуляторов были созданы электрохимические системы на основе никеля, а именно никель-кадмиевые (1899 г.) и никель-металлогидридные щелочные аккумуляторы (1967 г.), которые нашли свое применение в различных видах электротранспорта, высокомоощных устройствах, а также в устройствах, эксплуатируемых при отрицательных температурах. Однако в настоящее время их применение ограничено по экологическим соображениям. К другим недостаткам никелевых аккумуляторов можно отнести короткий срок службы (около 300 циклов перезаряда) и высокую степень саморазряда.

В 1991 году на рынке аккумуляторов появилась новая технология литий-ионного аккумулятора, которая в настоящее время доминирует в портативной электронике (ноутбуки, смартфоны, иные «умные» устройства) и активно применяется в электромобилях (например, электрокары Tesla). К преимуществам литий-ионных систем относят высокую удельную энергоемкость катодных материалов ( $100 - 260$  Вт·ч·кг<sup>-1</sup>), низкий саморазряд, высокую плотность тока заряда, длительный срок службы. Тем не менее, для литий-ионных аккумуляторов характерны такие проблемы, как высокая пожароопасность за счет использования органических электролитов на основе сложных эфиров и катодных материалов на основе кобальта ( $LiCoO_2$ ,  $LiCo_xNi_yMn_zO_2$ ), высокая токсичность и высокая цена соединений лития и кобальта вследствие их низкой распространенности.

Концепция металл-ионного аккумулятора, которая была предложена еще в 1976 году для литий-ионных систем, основана на перемещении катионов металла, содержащихся в электролите, между катодом и анодом с их последующим обратимым внедрением в кристаллическую решетку электродных материалов. На основе данного механизма функционирования электрохимического устройства в настоящее время активно

разрабатываются пост-литиевые металл-ионные аккумуляторы [42–44], в которых ионы лития заменяются на другие моновалентные ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) [45–47] или мультивалентные ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) [48–50] катионы. Удельная энергия натрий-ионных и калий-ионных аккумуляторов несколько ниже, чем у литий-ионных: около  $100 - 150 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  для натрий-ионных и  $\approx 150 - 180 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  в случае калий-ионных систем (Рисунок 1) [46]. Дополнительно стоит отметить тот факт, что из-за больших размеров дегидратированных радиусов ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  подбор катодных материалов интеркаляционного типа осложнен вследствие необходимости создания больших каналов для внедрения ионов. Сравнительный анализ показывает, что калий-ионные системы обладают некоторыми преимуществами по сравнению с натрий-ионными: более отрицательный потенциал редокс-перехода ( $-2.71 \text{ В}$  для  $\text{Na}/\text{Na}^+$  и  $-2.93 \text{ В}$  для  $\text{K}/\text{K}^+$ ), больший ионный радиус, вследствие чего ионы  $\text{K}^+$  являются более слабыми кислотами Льюиса, что приводит к меньшим сольватационным эффектам, и более высокая емкость графитового анода ( $273 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  для  $\text{K}^+$  и  $35 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  для  $\text{Na}^+$ ), однако оба типа моновалентных металл-ионных систем не являются достаточно развитыми для того, чтобы оспаривать лидерство литий-ионных аккумуляторов [51].

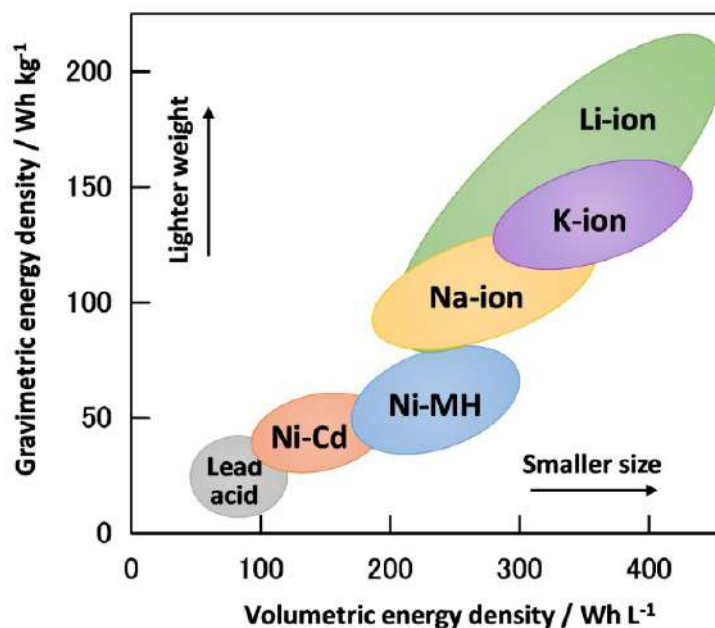


Рисунок 1. Плотность энергии для различных типов аккумуляторов [46].

Основными преимуществами мультивалентных металл-ионных аккумуляторов по сравнению с моновалентными системами является хорошая совместимость с водными электролитами, что повышает безопасность эксплуатации и экологичность данного рода систем. Кроме того, поскольку данные элементы ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ) широко распространены в земной коре, стоимость производства аккумуляторов на их основе будет ниже по сравнению с литий-

ионными системами. К настоящему времени наиболее активно изучаются водные аккумуляторы с анодами на основе цинка [50]. Тем не менее, одним из наиболее сложных аспектов изучения мультивалентных металл-ионных систем является фундаментальный вопрос о механизме накопления заряда в таких системах, который осложнен более сильными электростатическими взаимодействиями, возникающими вследствие большего заряда катиона, а также участия разных видов катионов [49].

### *1.2. Водные цинк-ионные аккумуляторы: принцип действия*

Среди металл-ионных аккумуляторов отдельно можно выделить цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА), в которых в качестве анода широко используется металлический цинк, поэтому их также можно назвать цинк-металлическими. Эти системы привлекательны за счет нескольких факторов: широкой распространенности и, как следствие, дешевизны цинка, умеренного отрицательного потенциала ( $-0.76$  В отн.  $\text{H}_2/2\text{H}^+$ ) и высоких гравиметрической ( $820$  мАч·г $^{-1}$ ) и объемной ( $5855$  мАч·см $^{-3}$ ) теоретических емкостей цинкового анода [52–56].

Принцип действия ЦИА основан на электрохимической реакции, связанной с миграцией катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе электролита между катодом и анодом [57]. В отличие от более привычных механизмов описания работы литий-ионных аккумуляторов, в которых однозначно реализуется обратимая интеркаляция ионов  $\text{Li}^+$  в структуру материала (т.н. механизм «кресла-качалки» [58]), обратимая интеркаляция ионов цинка в структуру катодного материала не является однозначно установленной, поэтому активно изучаются возможные пути электрохимической реакции или множества реакций, протекающих в такой системе. Тем не менее, принято считать, что в ходе разряда ячейки ионы цинка входят в приэлектродное пространство или структуру катода, участвуя в различных протекающих электрохимических процессах, а при заряде покидают границу раздела катод/электролит. На аноде протекает обратимый процесс растворения цинка с поверхности анода при разряде и его осаждение при заряде ( $\text{Zn}^0 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ). Схема подобной ячейки приведена на рисунке 2.

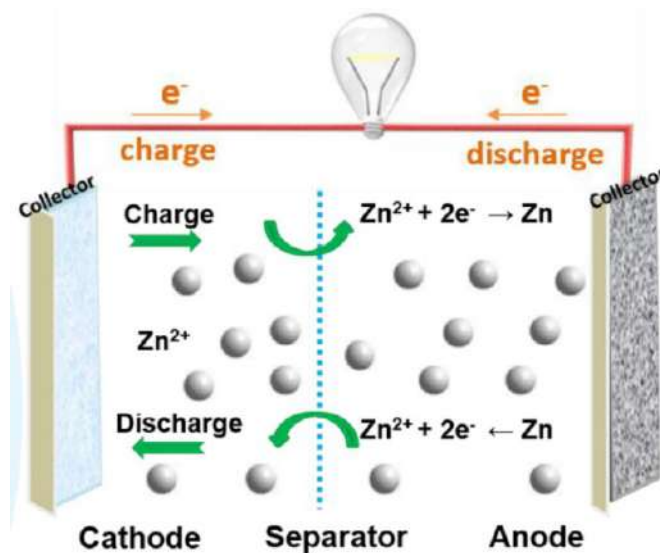


Рисунок 2. Схема водного цинк-ионного аккумулятора [52].

Исторически электрохимические системы с металлическим цинком известны еще с 1865 года, когда был создан солевой гальванический элемент, или элемент Лекланше. В данном элементе, кроме цинка, использовался пастовый электрод на основе  $\text{MnO}_2$ , а в качестве электролита использовался раствор хлорида аммония, который имеет щелочную среду за счет процесса гидролиза. Несмотря на опубликованные в конце XX века исследования по изучению  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  электрохимической системы в растворах с нейтральной или около-нейтральной средой на основе сульфата цинка [59], началом исследований катодных материалов на основе  $\text{MnO}_2$  с водным слабокислым электролитом для перезаряжаемых ЦИА считается 2009 год, когда была обнаружена возможность обратимой интеркаляции ионов цинка в структуру  $\text{MnO}_2$  с образованием  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  [60], а спустя два года той же группой авторов была предложена концепция «цинк-ионных аккумуляторов» [8]. В качестве достоинств таких аккумуляторов указывают высокую емкость, скорость перезарядки, безопасность и экологичность [54,61,62].

Практическая ценность таких аккумуляторов складывается из нескольких факторов: широкой распространенности и, как следствие, низкой стоимости цинка, доступности катодных материалов и их экологичности (в случае  $\text{MnO}_2$ -катодов) [63], совместимости цинка с водными электролитами, то есть возможно создания полностью безопасных, негорючих электрохимических систем. По оценкам специалистов, стоимость энергии цинк-ионных систем составит порядка \$65/кВт·ч, в то время как энергия литий-ионного аккумулятора имеет стоимость не менее \$300/кВт·ч [64]. С 2022 года существует стартап, целью которого является разработка полного производственного цикла цинк-ионного аккумулятора: Salient Energy, Канада (сайт компании <https://salientenergyinc.com/>).

Однако к настоящему моменту, несмотря на перспективы развития, технология цинк-ионного аккумулятора не получила широкого распространения и индустриального развития.

Это связано с недостатками, присущими катодным материалам, цинковому аноду и растворам электролитов. В случае катодных материалов основными проблемами являются их растворение в ходе циклирования, невысокая или низкая собственная электронная проводимость, замедленная диффузия цинка вследствие сильных электростатических взаимодействий с катодом, а также формирование побочных продуктов в ходе разряда [56,64]. Отдельную сложность представляет механизм электрохимической реакции, осложненный взаимодействием как молекул воды, так и продуктов ее автопротолиза – ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , с катодными материалами и катионами  $Zn^{2+}$  в растворе электролита [56].

К основным проблемам цинкового анода относят коррозию цинкового анода, которая способна промотировать ряд побочных процессов: формирование продуктов на катоде [65], формирование дендритов цинка и выделение водорода на поверхности цинка, а также собственную пассивацию цинка в ходе циклирования [66]. Для того, чтобы нивелировать побочные поверхностные реакции, на аноды наносят различные пористые покрытия: органические (проводящие полимеры) и неорганические (оксидные и солевые пленки), а также варьируют состав электролита для повышения эффективности обратимости анодной реакции осаждения/растворения цинка [52,67,68].

Немаловажным компонентом ЦИА является электролит, который не только обеспечивает перенос катионов цинка от катода к аноду, но также может оказывать влияние на механизм катодной и/или анодной реакции. Основными электролитами являются водные растворы  $ZnSO_4$  или  $Zn(CF_3SO_3)_2$  различной концентрации [69,70] с величиной  $pH \approx 4 - 5$ , недостатками которых являются узкий диапазон электрохимической стабильности, низкая кулоновская эффективность процессов осаждения/растворения цинка. Также могут применяться и другие соли ( $ZnCl_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Zn(ClO_4)_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $Zn[(CF_3SO_2)_2N]_2$ ), значительно реже применяются неводные электролиты на основе органических растворителей [71], что объясняется более низкими величинами удельной емкости катодных материалов в подобных органических электролитах. Стратегии улучшения электролитов нацелены, в первую очередь, на улучшение межфазных контактов с поверхностью электрода, расширение диапазона электрохимической стабильности и температур использования, а также эффективности осаждения цинка.

Несмотря на все вышеперечисленные проблемы, в первую очередь свойства аккумулятора определяются свойствами катодного материала. Для ЦИА было предложено множество различных вариантов катодных материалов, которые можно разделить на несколько групп: оксиды переходных металлов, среди которых наиболее часто рассматривают оксиды марганца (например,  $MnO_2$ ) и ванадия ( $V_2O_5$ ) [72], гексацианоферраты ( $Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot H_2O$ ) и дихалькогениды переходных металлов ( $MoS_2$ ), а также ряд органических катодов на основе производных хинона или полианилина [10,63,73,74]. Из данных по сопоставлению энергии и

мощности различных катодных материалов видно, что наибольшими перспективами для коммерческого применения обладают материалы на основе марганца и ванадия (Рисунок 3).

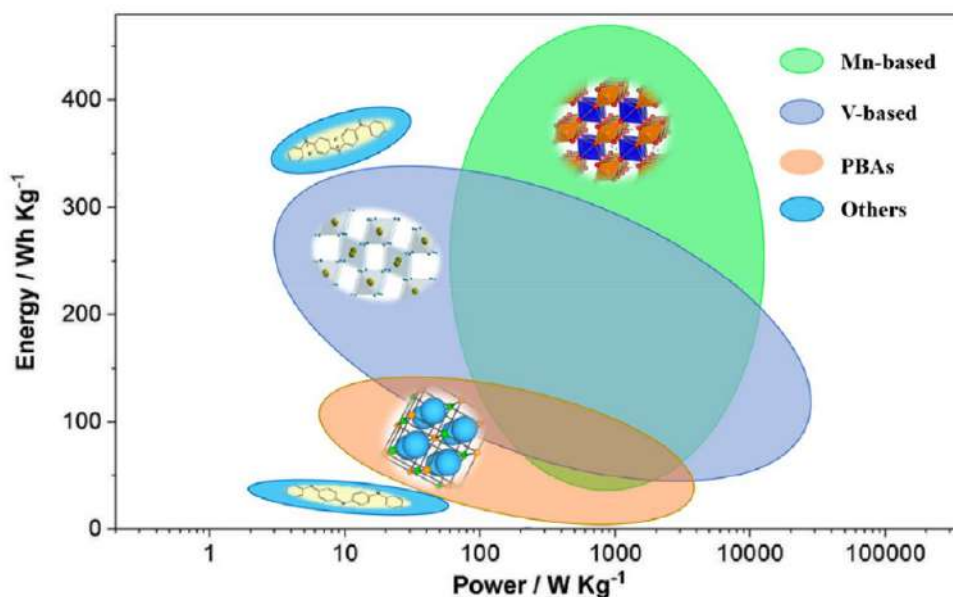


Рисунок 3. Диаграмма Рагона для различных катодных материалов ЦИА [74].

### 1.3. Оксид марганца как катодный материал водных цинк-ионных аккумуляторов

Диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  – один из первых материалов, предложенных в качестве катода для водных цинк-ионных аккумуляторов [6,60], исследования которого интенсивно продолжаются в настоящее время. Оксид марганца состоит из октаэдров  $\text{MnO}_6$ , которые в зависимости от способа координации могут образовывать различные структуры туннельного, слоистого или шпинельного типа (Рисунок 4). К наиболее распространенным и активно изучаемым полиморфам  $\text{MnO}_2$  относят фазы  $\alpha\text{-MnO}_2$  (туннели  $2 \times 2$ , голландит),  $\beta\text{-MnO}_2$  (туннели  $1 \times 1$ , пиролюзит),  $\text{T-MnO}_2$  (туннели  $3 \times 3$ , тодорокит)  $\gamma\text{-MnO}_2$  (туннели  $2 \times 1$ , нсутит),  $\epsilon\text{-MnO}_2$  (плотная структура, ахтенскит),  $\delta\text{-MnO}_2$  (туннели  $1 \times \infty$ , или слоистая структура, бирнессит) и  $\lambda\text{-MnO}_2$  или  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (структура шпинели) [10,75].

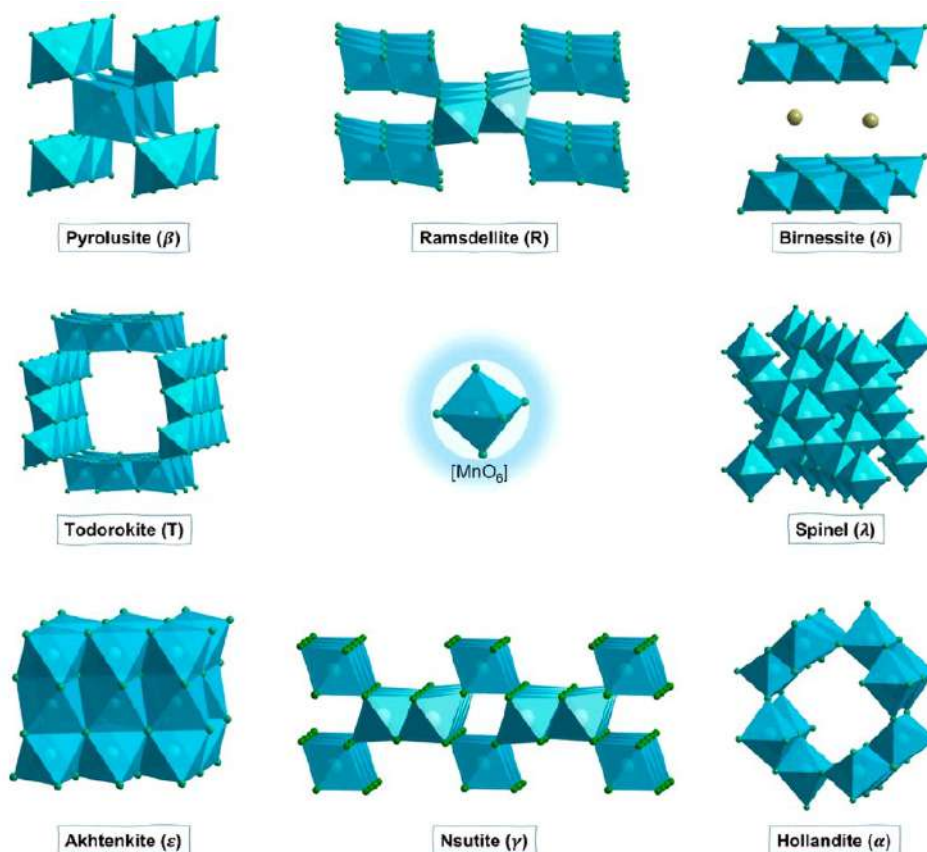


Рисунок 4. Структуры различных полиморфных модификаций  $MnO_2$  [10].

Несмотря на различное строение кристаллической решетки, удельная емкость катодных материалов слабо зависит от исходной структуры оксида вследствие одного и того же редокс-процесса, а именно перехода  $Mn^{IV} - Mn^{III}$  или  $Mn^{IV} - Mn^{II}$  [76,77]. Тем не менее, различные кристаллические структуры влияют на термодинамику и кинетику процессов интеркаляции и деинтеркаляции катионов, что оказывает влияние на такие параметры, как начальная емкость материалов, циклическая стабильность, параметры переноса заряда [77,78]. В частности, структуры шпинели, несмотря на описанные в литературе характеристики [79–81], не являются наиболее подходящими для интеркаляции ионов  $Zn^{2+}$  из-за сильного электростатического отталкивания цинка, находящегося в тетраэдрической позиции, от октаэдров  $MnO_6$  [82]. С другой стороны, слоистые материалы, удерживаемые слабыми взаимодействиями, представляют интерес как раз за счет больших межслоевых расстояний (так, в структуре бирнессита  $\delta$ - $MnO_2$  данный параметр составляет 0.7 нм).

Как было отмечено ранее, для оксидов марганца достигаются весьма высокие значения плотности энергии. Это связано с несколькими факторами: высоким значением потенциала редокс-перехода ( $\approx 1.5$  В отн.  $Zn/Zn^{2+}$ ), относительно высокой теоретической емкостью (308 мАч·г<sup>-1</sup> в случае перехода  $Mn^{IV} - Mn^{III}$  или 616 мАч·г<sup>-1</sup> для реакции  $Mn^{IV} - Mn^{II}$ ) [83]. Кроме того, оксид марганца обладает рядом и других преимуществ: низкой стоимостью,



экологичностью, простотой синтеза и возможностью посредством изменения тех или иных синтетических процедур управлять кристаллической решеткой и морфологией материала, то есть синтезировать материал с заданными характеристиками.

Тем не менее, для катодных материалов на основе  $\text{MnO}_2$  характерны две основные проблемы: это незначительная величина собственной электронной проводимости ( $\approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и падение емкости в ходе циклирования [17]. Данный эффект вызван восстановлением ионов  $\text{Mn}^{4+}$  до катионов  $\text{Mn}^{3+}$ , который является нестабильным вследствие искаженной геометрии структуры (эффект Яна-Теллера), что приводит к диспропорционированию  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$  и растворимой формы  $\text{Mn}^{2+}$ .

Основным способом решения проблемы растворения катода является добавление в состав электролита соли, содержащей катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , чтобы избыточной концентрацией подавить процесс растворения оксида [17,18,84,85]. Действительно, данный подход получил крайне широкое распространение, и в настоящее время смешанный электролит, содержащий соли цинка и марганца, используется практически во всех исследованиях свойств данных катодных материалов.

К способам улучшения собственно катодных материалов на основе  $\text{MnO}_2$  можно отнести следующие стратегии [6]:

- 1) Управление кристаллической решеткой  $\text{MnO}_2$  (синтез частиц с заданной морфологией);
- 2) Направленное создание дефектов в кристаллической решетке  $\text{MnO}_2$ ;
- 3) Допирование чужеродными частицами, в том числе, прединтеркалирование катионами металлов;
- 4) Создание композитных материалов на основе  $\text{MnO}_2$  (добавки углеродных материалов, проводящих полимеров).

Все перечисленные подходы приводят к существенному изменению сразу ряда свойств: структуры, морфологии, проводимости, что влечет за собой изменение функциональных свойств катодных материалов. Также они могут применяться совместно для взаимного усиления и большего улучшения характеристик катодов.

Другой важной проблемой является вопрос о сложном механизме электрохимических превращений в водных  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$ -аккумуляторах. Такая сложность возникает из-за участия трех типов катионов ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ ), а также молекул воды. Большую сложность представляет надежное доказательство обратимого движения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в кристаллическую решетку  $\text{MnO}_2$  за счет сильного электростатического отталкивания.

#### 1.4. Способы улучшения свойств катодных материалов на основе $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

Среди различных способов модификации катодов на основе MnO<sub>2</sub> контроль за кристаллической фазой является менее распространенной стратегией, поскольку большинство полиморфных модификаций MnO<sub>2</sub> обладают электроактивностью в водных слабых электролитах на основе сульфатов цинка и марганца. Тем не менее, диоксид марганца со слоистой структурой обладает большей начальной удельной емкостью по сравнению с  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (126 мАч·г<sup>-1</sup> и 100 мАч·г<sup>-1</sup> при одинаковой плотности тока), что вызвано более эффективной интеркаляцией катионов H<sup>+</sup> в структуру оксида, то есть пониженным внутренним сопротивлением переносу заряда за счет большего размера межслоевого расстояния [86]. Поэтому использование оксида марганца со слоистой структурой представляет больший интерес, поскольку в слоистую структуру могут встраиваться различные катионы металлов, в том числе катионы Zn<sup>2+</sup> [11–13].

Однако слоистая структура является нестабильной в ходе циклирования вследствие перестройки исходной кристаллической решетки. Для увеличения стабильности при циклировании применяют различные синтетические подходы для получения материалов различной морфологии. В частности, нано-хлопья оксида марганца, полученные термическим разложением раствора KMnO<sub>4</sub>, демонстрировали невысокую циклическую стабильность (сохранение  $\approx$  50% емкости за 100 циклов) в растворе, не содержащем соли марганца [87]. Наноленты  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, протестированные в смешанном электролите 1 М ZnSO<sub>4</sub> / 0.1 М MnSO<sub>4</sub>, демонстрировали сохранение 66.5% емкости от максимально достигаемого значения при токе 0.1 А·г<sup>-1</sup>, что авторы связывают с двумерной структурой материала, имеющей большой контакт с поверхностью электролита [88]. Синтезированный на поверхности углеродной бумаги оксид марганца с морфологией наночеток демонстрировал начальную емкость в 323 мАч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 0.3 А·г<sup>-1</sup>, а в ходе циклирования при токе 5.0 А·г<sup>-1</sup> наблюдался рост емкости в ходе 5000 циклов от 100 мАч·г<sup>-1</sup> на 70% [89]. Эффекты роста емкости могут быть связаны с дополнительным осаждением оксида марганца в ходе циклирования из раствора электролита на катод с небольшой загрузкой активного материала, а также собственной емкостью углеродной подложки [88].

Другой эффективный способ регулировать морфологию – это создание сложных «архитектур» катодного материала. Например, гидротермальным методом была получена трехмерная наносетка, состоящая из одномерных нитей  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> [90]. При изготовлении такого материала углеродная сажа, используемая как проводящая добавка, проникает внутрь сетки, что приводит к росту общей электронно-ионной проводимости катода и обуславливает высокие значения удельной емкости (342 мАч·г<sup>-1</sup> при I = 0.162 А·г<sup>-1</sup> и 150 мАч·г<sup>-1</sup> при I = 6.5 А·г<sup>-1</sup>), а также сохранение 75% емкости за 400 циклов при I = 1.623 А·г<sup>-1</sup>. Альтернативой подобным

трехмерным структурам являются полые материалы, в которых внутри зерна активного компонента создается пустота. Полые наносферы  $\delta\text{-MnO}_2$  были получены методом темплатного синтеза на поверхности диоксида кремния, который впоследствии удалялся при щелочной обработке (Рисунок 5, а) [91]. Материалы с поллой структурой являются более предпочтительными для интеркаляции ионов, поскольку диффузия интеркалируемых катионов должна протекать легче, что авторы подтверждают измерениями спектров импеданса при потенциале открытой цепи до и после первого цикла заряд/разряда. Снижение сопротивления переносу заряда после первого разряда связано с облегчением процессов интеркаляции катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуру катода. Как следствие, в ходе 100 циклов заряд/разряда при токе 1 С для полых материалов наблюдается постепенный рост удельной емкости (Рисунок 5, б).

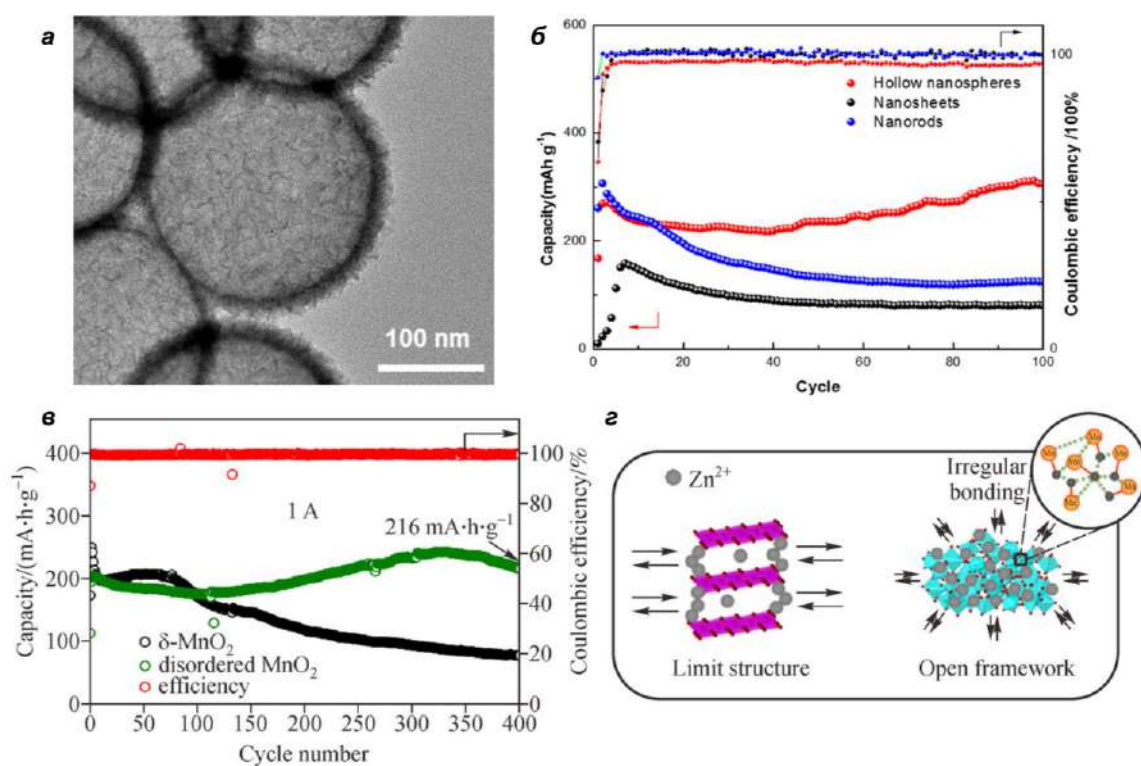


Рисунок 5. а) ПЭМ-изображение высокого разрешения для полых  $\text{MnO}_2$ -наносфер; б) циклическая стабильность  $\text{MnO}_2$ -катодов с различной морфологией [91]; в) циклическая стабильность для  $\text{MnO}_2$ -катодов с различной степенью кристалличности; г) пути диффузии ионов в кристаллическом и разупорядоченном материалах [92].

Чаще всего, для обеспечения высокой скорости диффузии ионов в решетке материала, исследователи стремятся создавать материалы с высокой степенью кристалличности, что обосновано в случае материалов, в которые интеркалируются катионы  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$ . Гидратированные катионы  $\text{Zn}^{2+}$  обладают большим по сравнению с  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  эффективным радиусом, кроме того, увеличение заряда влечет за собой большее электростатическое взаимодействие с кристаллической решеткой материала, что приводит к возникновению

дефектов решетки и ее «аморфизации». Таким образом, направленное создание разупорядоченных оксидов марганца также представляет интерес с целью получения улучшенных функциональных характеристик [92,93]. В аморфных оксидах металлов существует большая концентрация дефектов кристаллической решетки, что уменьшает количество границ раздела и, как следствие, в электродных материалах на их основе понижается сопротивление переносу заряда. Кроме того, смачиваемость разупорядоченных материалов выше по сравнению с высококристаллическими [92]. В ходе циклирования для таких материалов наблюдался искусственный рост емкости из-за дополнительного осаждения электроактивного слоя  $\varepsilon$ -MnO<sub>2</sub>, а также улучшенная эффективность при разряде большой плотностью тока:  $\approx 170$  мАч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 5.0 А·г<sup>-1</sup>, что вызвано увеличением количества активных вакансий и, как следствие, облегченной диффузией ионов в разупорядоченную структуру материала (Рисунок 5, в, г).

Создание композитов на основе MnO<sub>2</sub> с различными углеродными материалами традиционно находит свое применение в улучшении, в первую очередь, электронного контакта между зёрнами активного материала, а также удельной площади поверхности. Например, использование графита в качестве матриц, на которой в дальнейшем формируются наночастицы  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, привело к росту удельной емкости материала как минимум в два раза (до 300 мАч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 0.2 А·г<sup>-1</sup>), однако никак не повлияло на циклическую стабильность, после 100 циклов при плотности тока 0.4 А·г<sup>-1</sup> падение емкости составило практически 50% от максимального значения [94]. Получение катодного материала путем электроосаждения MnO<sub>2</sub> на углеродные нанотрубки, примененный авторами [95], показал, что несмотря на выдающиеся характеристики ( $\approx 200$  мАч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 2.0 А·г<sup>-1</sup>), достигнутые эффекты снижения межфазного сопротивления и облегчения ионного транспорта не решили проблему низкой циклической стабильности. Добавление слоя углеродных нанотрубок на поверхности углеродной бумаги позволило синтезировать на поверхность  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-катод без дополнительных добавок, который обладал высокой объемной емкостью (1.9 мАч·см<sup>-2</sup>), а также удовлетворительной стабильностью (сохранение 76.7% от начальной емкости после 400 циклов при токе 2 мА·см<sup>-2</sup>) [96]. Создание углеродных покрытий из органических веществ (лигнина или допамина) на поверхности зёрен активного материала способствовало увеличению стабильности материалов вследствие снижения прямого контакта между катодным материалом и электролитом, что, по мнению авторов, снизило его растворение [97,98].

Наравне с углеродными материалами широко используется подход к модификации катодных материалов проводящими полимерами, эффективный благодаря их высокой электронной и ионной проводимости, химической и электрохимической стабильности в водных электролитах и низкой растворимости в водных средах [99,100]. Наиболее часто используемыми

проводящими полимерами являются полианилин (PANI), полипиррол (PPy) и поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), благодаря широкому спектру легко контролируемых способов и условий получения как самих полимеров, так и композитных материалов с их включением. Следует отметить, что проводящие полимеры могут быть использованы для создания покрытий на поверхности зерен активного материала или для интеркаляции полимерных фрагментов в решетку диоксида марганца, что будет показано далее. Кроме того, было доказано, что покрытие цинкового анода проводящими полимерами (в частности, PPy) также стабилизирует ячейку Zn//MnO<sub>2</sub> [101].

Одним из вариантов синтеза полимер-модифицированных материалов является взаимодействие на границе между водной и органической фазой или на границе газ/жидкость, что было апробировано для композитов MnO<sub>2</sub>/PANI (Рисунок 6, а) [24,25]. В результате реакции получается послойно сформированный оксид марганца со структурой бирнессита, между слоями которого находятся слои полимера, то есть происходит частичное внедрение полимерных фрагментов в структуру MnO<sub>2</sub>, косвенно доказанное увеличением межслоевых расстояний в композите до  $\approx 1.0$  нм по данным электронной дифракции в выделенной области. Также за счет добавления полимера возросла удельная площадь поверхности композитного материала. Удельная емкость полученных материалов составила 250 – 300 мАч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 0.2 А·г<sup>-1</sup>, а также высокая (> 90%) циклическая стабильность и высокая эффективность при различных плотностях тока (Рисунок 6, б). Другим вариантом полимеризации анилина на поверхности оксида является использование в качестве окислителя матрицы MnO<sub>2</sub>, то есть при окислении мономера происходит направленное понижение степени окисления марганца в итоговом композите. Несмотря на данное обстоятельство, из данных XPS следовало, что основным валентным состоянием марганца оставался катион Mn<sup>4+</sup> [26]. Как и в случае с полимер-интеркалированным материалом, существенно возросла циклическая стабильность в различных токовых режимах (в частности, при токе 2.0 А·г<sup>-1</sup> потеря емкости составила 18% за 2000 циклов). Такое улучшение свойств вызвано как созданием физического барьера для неконтролируемого растворения MnO<sub>2</sub>, так и облегчением диффузионного транспорта.

Стратегия создания тройных композитов на основе оксидов марганца, углеродных материалов и проводящих полимеров также хорошо себя зарекомендовала в области электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. В частности, композиты на основе полианилина и восстановленного оксида графена были получены гидротермальным осаждением MnO<sub>2</sub> на поверхность оксида графена, после чего в присутствии персульфата аммония на поверхности материала был синтезирован PANI [32]. Присутствие полимера позволило увеличить удельную площадь поверхности композита и улучшить электронный

контакт между частицами композита, а также PANI сработал как защитный барьер, подавляя процессы растворения катодного материала. В совокупности это привело к увеличению удельной емкости в широком токовом диапазоне на 20 – 30%, а также увеличению циклической стабильности (83% емкости сохранилось после 600 циклов при  $1.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Схожие характеристики были достигнуты при использовании в качестве окислителя самого  $\text{MnO}_2$  [33]. Кроме улучшения емкости, анализ поведения материалов методом циклической вольтамперометрии показал, что при любом значении скорости развертки потенциала в присутствии полимера возрастает доля псевдоемкостного вклада в общую емкость материала. Использование производного анилина 4,4'-бис-оксибензиламина для осаждения полимерной формы на поверхность углеродной бумаги с последующим электроосаждением наносфер  $\text{MnO}_2$  позволило создать катодный материал без использования проводящих добавок и связующего, обладающий высокой емкостью и стабильностью ( $150 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $2.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  и сохранение 89.3% емкости после 2000 циклов) [102]. Методом теории функционала плотности было показано, что связи Mn–O–C между решеткой оксида и углеродной матрицей, а также связи Mn–N между  $\text{MnO}_2$  и PANI стабилизируют структуру катода и, таким образом, улучшают электронно-ионный контакт в материале.

По сравнению с полианилином, полипиррол, за счет гетероциклической структуры, обладает большей термической и химической стабильностью, что также обуславливает его применение в катодных материалах ЦИА [103]. Были изучены как композиты  $\text{MnO}_2/\text{PPy}$  [27,28], так и тройные композиты с включением углеродных материалов [30,31,104]. Включение проводящего полимера позволило увеличить циклическую стабильность материала, а также промотировало искусственный рост емкости материала при низкой плотности тока вследствие формирования связей Mn–N [27]. Совместный синтез  $\text{MnO}_2$  в присутствии пиррола позволяет, в свою очередь, получить микросферы, состоящие из наностержней  $\beta\text{-MnO}_2$  и нанонитей PPy. Данный композит демонстрировал удельную емкость  $105 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при токе  $1.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ , а также высокую циклическую стабильность при низкой плотности тока [28]. Использование углеродных нанотрубок позволило увеличить начальную емкость до  $160 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при плотности тока  $1.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  за счет сильного уменьшения сопротивления переносу заряда, а также облегченной диффузии ионов в трехмерную высокопористую структуру, в которой все компоненты равномерно распределены [30]. Авторами [31] был получен  $\text{MnO}_2$  на оксиде графена с последующим покрытием полипирролом. Материал состоял из непрерывных нитей, в которых нанопроволоки оксида покрыты полимером, что позволило достигнуть  $190 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при токе  $1.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ . Таким образом, основной вклад в улучшение электрохимических характеристик катодных материалов вносит углеродная добавка, а проводящий полимер дополнительно усиливает ее действие.

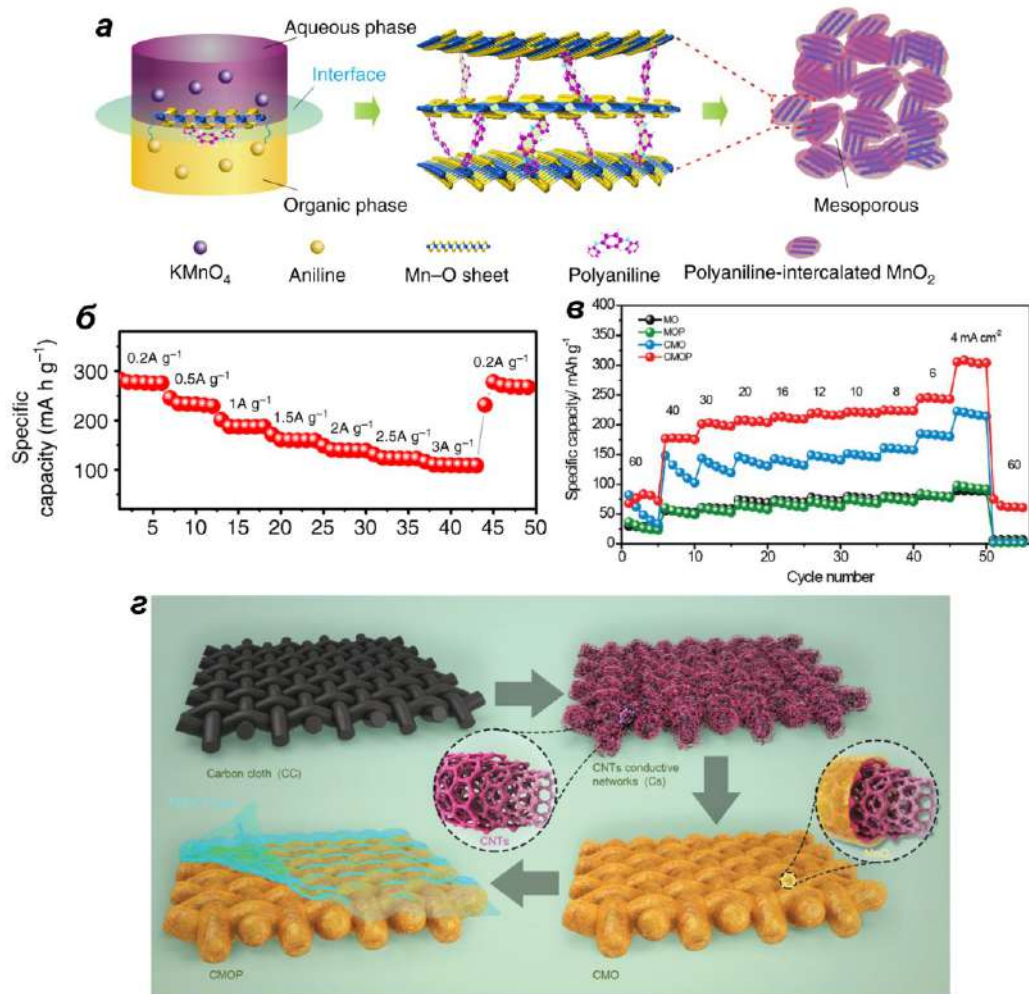


Рисунок 6. а) Схема синтеза PANI-интеркалированного MnO<sub>2</sub> на межфазной границе [25]; зависимости удельной емкости от номера цикла при разных плотностях тока для PANI-модифицированного оксида (б) [25] и для PEDOT-модифицированного материала (в) [105]; г) схема синтеза тройного композита на основе MnO<sub>2</sub>, модифицированного PEDOT и углеродными нанотрубками [105].

Одним из широко рассматриваемых проводящих полимеров в настоящее время является поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) в силу высокой химической, термической и электрохимической стабильности, а также низкой растворимости практически в любом типе растворителей и превосходной для данного класса соединений проводимости и различных доступных методов получения [106]. В частности, химическое осаждение PEDOT возможно с использованием перманганата калия как окислителя и прекурсора для получения MnO<sub>2</sub>, однако данный метод является достаточно долгим. В реакции *in situ* полимеризации и восстановления KMnO<sub>4</sub> были получены нанонити δ-MnO<sub>2</sub>, покрытые полимером, длиной до сотен нанометров, между которыми дополнительно сформировались пустоты [107]. Данный композит демонстрировал удельную емкость в 133 мАч·г<sup>-1</sup> при плотности тока 2.0 А·г<sup>-1</sup> за счет возросшего псевдоемкостного вклада в общую емкость материала вследствие присутствия

полимерного покрытия. Стабильность композита также возросла, так, после 1000 циклов при  $2.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  сохранилось до 85% емкости. Удельная энергия такого материала составила  $\approx 406 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  при мощности  $0.5 \text{ кВт}\cdot\text{кг}^{-1}$ . При проведении реакции окисления раствора, содержащего мономер EDOT и сульфат марганца, раствором перманганата калия был получен оксид марганца со слоистой структурой, между слоями которого находились олигомерные фрагменты [108]. Несмотря на утверждения авторов об увеличении межслоевых расстояний, которое они подтверждают методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, это увеличение незначительно ( $d \approx 0.7 \text{ нм}$ ), что является стандартным показателем для бирнессита. Содержание полимера в композите составило около 6.5%, вследствие чего возросла пористость материала, что привело к улучшению контакта с электролитом, а незначительный рост межслоевых расстояний – к облегчению ионного транспорта. Другой способ создать полимерное покрытие на поверхности материала – использование в качестве окислителя матрицы оксида марганца – было применено для нанесения на поверхность микросфер  $\text{MnO}_2$  покрытия PEDOT [34]. В ходе синтеза были получены частицы  $\varepsilon\text{-MnO}_2$  размером  $\approx 1.5 \text{ мкм}$ , толщина полимерного покрытия составила до 4 нм, а содержание полимера – до 8.8%. Величины удельной емкости сопоставимы с рассмотренным ранее композитом [108] ( $135 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $2.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ ), также было показано увеличение емкостного вклада, то есть полимерное покрытие играет роль физического барьера и вносит вклад в удельную емкость за счет накопления двойнослойной емкости по нефарадеевскому механизму вне зависимости от исходной структуры оксида.

Получение тройных композитов на основе  $\text{MnO}_2$ , PEDOT и углеродных добавок также позволило улучшить как функциональные свойства, так и кинетические параметры переноса заряда. Наиболее необычным примером является нанесение смеси оксидов марганца ( $\alpha\text{-MnO}_2$  и  $\delta\text{-MnO}_2$ ) на углеродную ткань как обычного электродного материала, после чего готовый электрод был покрыт PEDOT путем электрополимеризации [35]. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы  $\delta\text{-MnO}_2$  были равномерно распределены и взаимосвязаны с нитями  $\alpha\text{-MnO}_2$ , для большей устойчивости на поверхность был нанесен слой полимера. Данный подход позволил достичь выдающихся величин удельной емкости ( $360.5 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $0.1 \text{ С}$  и  $94 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $5 \text{ С}$ ), а также существенно увеличить скорость диффузии ионов в структуру материала. Альтернативный подход по осаждению  $\text{MnO}_2$  на поверхность углеродного материала с последующим нанесением дисперсии PEDOT:PSS был применен для получения композита с графеновой матрицей [36]. Такая трехслойная структура позволила добиться высокой пористости материала, а также создать трехмерную сеть для распределения в ней электролита. Это позволило достичь удельной емкости  $148 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $6.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ , а также сохранения 68% емкости после 1000 циклов при  $5.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ . Последовательное



электроосаждение на поверхность модифицированной углеродными нанотрубками углеродной ткани сначала  $\text{MnO}_2$ , а потом PEDOT позволило получить коаксиально-кабельную структуру на основе взаимосвязанных нанотрубок, покрытых  $\text{MnO}_2$  и шероховатым толстым слоем PEDOT, равномерно распределенным по поверхности [105]. Данный материал демонстрировал емкость  $176 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при токе  $10.8 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ , что является одним из наиболее высоких достигнутых показателей при высокой нагрузке материала (около  $3 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) (Рисунок 6, в, г).

Другой активно применяемой стратегией по улучшению свойств катодных материалов ЦИА является внедрение в структуру  $\text{MnO}_2$  гетероатомов, преимущественно катионов металлов [109]. Внедрение чужеродных металлов позволяет достичь нескольких положительных эффектов: увеличения межслоевых расстояний в кристаллической решетке материала, создания большего количества дефектов структуры и стабилизации решетки вследствие образования новых химических связей между октаэдрами  $\text{MnO}_6$  и катионом металла. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных синтезу преинтеркалированных оксидов марганца и их исследованию в различных областях, включая водные цинк-ионные системы. В качестве катионов-допантов могут быть рассмотрены совершенно различные ионы: катионы  $\text{M}^+$  ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ),  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) и другие ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  –  $\text{Mo}^{6+}$ ). Манипулирование параметрами кристаллической решетки в случае оксида марганца со слоистой структурой представляет особый интерес ввиду стабилизации структуры и предотвращения растворения материала в ходе циклирования.

Сравнительный анализ материалов на основе  $\text{MnO}_2$ , допированных различными катионами со схожей химической природой, был проведен для щелочных металлов [110] и переходных металлов VIII группы [111]. В случае модификации катионами  $\text{M}^+$  было установлено, что наилучшими функциональными характеристиками обладают  $\text{K}^+$ -допированные материалы ( $270 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при токе  $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $95 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $3.0 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ), для которых методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции были получены большие значения межслоевых расстояний ( $0.65 \text{ нм}$ ) по сравнению с  $\text{Li}^+$ - ( $0.52 \text{ нм}$ ) или  $\text{Na}^+$ -допированными ( $0.55 \text{ нм}$ ) материалами (Рисунок 7, а, б). Незначительное уменьшение относительно стандартного межслоевого расстояния в структуре бирнессита во всех допированных материалах вызвано отсутствием интеркалированных молекул воды [110]. В этой связи, катионы калия, присутствие которых в структуре наиболее часто обусловлено использованием в качестве прекурсора  $\text{KMnO}_4$ , дает наибольший положительный эффект на свойства катодных материалов, что подтверждается рядом исследований [112–116]. Для ионов переходных металлов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) сравнительный анализ показал, что материал  $\text{Fe}_x\text{MnO}_2$  обладает большей циклической стабильностью по сравнению с  $\text{Co}$ - и  $\text{Ni}$ -допированными катодами [111]. Несмотря на это, катионы  $\text{Co}^{2+}$  часто применяются для модификации катодов на

основе оксида марганца [117–119], поскольку катионы кобальта способны подавлять эффект Яна-Теллера, а также оказывают положительное влияние на электронно-ионную проводимость катодного материала. Одним из интересных эффектов, которые оказывает присутствие кобальта, является облегчение осаждения  $\text{MnO}_x$  на поверхности катода вследствие собственной электрохимической реакции перехода  $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ , что приводит к постоянному росту емкости на низких токах (Рисунок 7, в) [117]. Приготовление катодного материала методом электроосаждения на углеродную бумагу из раствора, содержащего ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , позволило получить катод, допированный одновременно ионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , что позволило существенно увеличить эффективность работы при высоких токах: в частности, наблюдались величины удельной емкости  $280 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $1.2 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $205 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $I = 3.0 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ , в то время как немодифицированный материал демонстрировал  $170$  и  $70 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при тех же величинах плотности тока [118].

Катионы  $\text{Zn}^{2+}$ , которые исходно присутствуют в растворе электролита и интеркалируются в ходе первичного разряда, также могут быть рассмотрены в качестве ионов-допантов для катодов на основе оксидов марганца [120–123]. Внедрение ионов цинка в слоистую структуру оксида марганца привело к увеличению прочности кристаллической структуры оксида, а также значительно увеличило удельную поверхность частиц. В растворе электролита, содержащем ионы марганца, материалы демонстрировали крайне высокую стабильность, процент падения емкости в различных токовых режимах ( $1$  и  $3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  в ходе  $500$  и  $2000$  циклов, соответственно) был очень низким (около  $10\%$  падения емкости за  $2000$  циклов). Столь высокая стабильность связана как с увеличением удельной поверхности материала, так и с осаждением  $\text{MnO}_2$  из раствора электролита [120]. Усиление положительных эффектов при допировании ионами металлов может быть проведено путем дополнительной модификации углеродными материалами. В частности, синтез сложного композитного материала на основе Zn-допированного  $\text{MnO}_2$  с квантовыми точками на основе оксида графена (GQDs) позволил получить наночастицы размером до  $200 \text{ нм}$ , равномерно покрытые квантовыми точками (Рисунок 7, г). Данная синергия позволила снизить поляризацию в ячейке на  $50 - 100 \text{ мВ}$ , а также существенно уменьшить сопротивление переносу заряда между частицами, что обусловлено улучшенным электронным контактом (Рисунок 7, е, ж). Удельная емкость при плотности тока  $1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  составила около  $370 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  и после  $500$  циклов сохранилось до  $88\%$  от начального значения емкости [123].

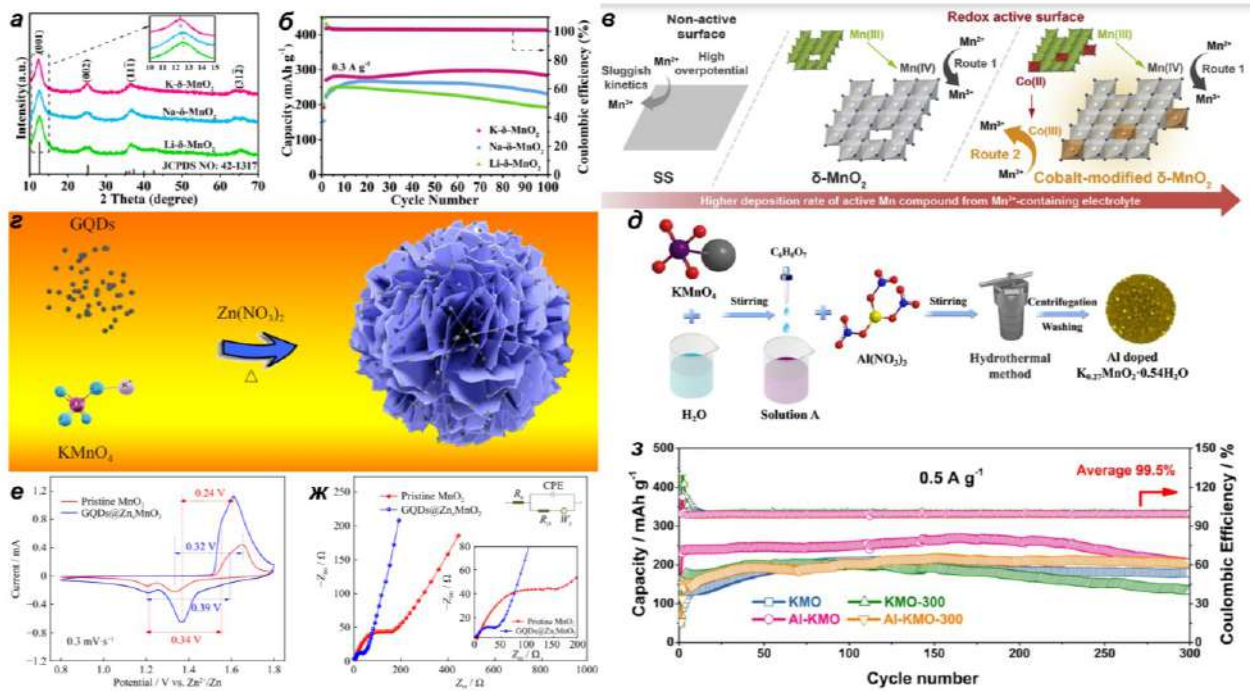


Рисунок 7. Дифрактограммы (а) и циклическая стабильность при токе  $0.3 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  (б) для катодов  $M\text{-}\delta\text{-MnO}_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [110]; схема механизма каталитического эффекта при самокатализе Mn (маршрут 1) и при катализе, вызванном кобальтом (маршрут 2) (в) [117]; синтез композита Zn-MnO<sub>2</sub> с графеновыми квантовыми точками (г) [123] и Al-допированного K<sub>0.27</sub>MnO<sub>2</sub> (д) [124]; ЦВА (е) и спектры импеданса (ж) для композита GQDs@Zn<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> [123]; 3) циклическая стабильность для MnO<sub>2</sub>-катодов, допированных ионами K<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup> [124].

Прочные связи между ионами трехвалентных металлов и кислородной подрешеткой оксида марганца существенно улучшают структурную стабильность допированных материалов. В качестве допантов M<sup>3+</sup> могут быть использованы Al<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> [124–128]. Крупные гетеровалентные частицы (La<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) увеличивают размеры диффузионных каналов, что облегчает процессы транспорта ионов в решетку катодного материала. Но из-за большого радиуса ионов-допантов нарушается собственный электронный перенос в структуре катода, что приводит к падению функциональных характеристик, как было показано для Bi-допированных катодов на основе δ-MnO<sub>2</sub> [128]. Таким образом, необходим баланс между зарядом катиона и его размером для обеспечения устойчивости кристаллической структуры и высокой ионной проводимости.

Интересным подходом является внедрение сразу двух ионов со схожей или различной химической природой. Например, внедрение сразу двух ионов щелочных металлов (Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>) в слоистую структуру δ-MnO<sub>2</sub> привело к увеличению межслоевых расстояний в структуре материала, что облегчило диффузию ионов в материале и повысило циклическую стабильность до 95% при плотности тока  $0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$  [129]. Одновременное использование одновалентного (K<sup>+</sup>) и трехвалентного (Al<sup>3+</sup>) ионов при гидротермальном синтезе би-допированной структуры

$\delta$ -MnO<sub>2</sub> (Рисунок 7, д) [124], позволило получить материал с меньшим размером кристаллитов (для би-допированного Al-KMO размер зерен составил 6.7 нм, а для KMO – 8.4 нм), то есть присутствие ионов Al<sup>3+</sup> облегчило нуклеацию частиц материала. Данный прием позволил увеличить как удельную емкость материала (314 мАч·г<sup>-1</sup> при 0.2 А·г<sup>-1</sup>), так и циклическую стабильность материала (около 85% после 300 циклов при 0.5 А·г<sup>-1</sup>). Кроме того, авторы заявляют, что допирование катионами Al<sup>3+</sup> стабилизирует слоистую структуру оксида, что позволяет добиваться высокой степени циклируемости материала (Рисунок 7, з).

Электрохимические свойства допированных ионами металлов оксидов можно также улучшить путем добавления углеродных материалов. Например, направленное электроосаждение Na-допированного оксида марганца на поверхность графеноподобной углеродной подложки позволило создать равномерно распределенный по поверхности углеродного материала оксид, который далее использовался как электрод без приготовления традиционного электродного материала [130]. Выдающиеся электрохимические свойства такого электродного материала (382 мАч·г<sup>-1</sup> при 0.1 А·г<sup>-1</sup> и сохранение 75% емкости после 1000 циклов при 1.0 А·г<sup>-1</sup>) связаны с высокопористой 3D-структурой композита и более сильным электростатическим взаимодействием между ионами Zn<sup>2+</sup> и кристаллической решеткой MnO<sub>2</sub>, что было подтверждено квантовохимическими расчетами. Химический синтез оксида марганца, допированного катионами калия, на поверхности сфер SiO<sub>2</sub> с последующим его удалением позволил получить полые пористые сферы гидратированного K-допированного MnO<sub>2</sub>, покрытого углеродной оболочкой [131]. Данный материал за счет большой пористости и множества пустот был способен эффективно работать при высоких скоростях заряд/разряда, кроме того, обеспечивает циклическую стабильность выше 80% в ходе 2000 или даже 6000 циклов. За счет синергетического эффекта от интеркаляции в структуру ионов K<sup>+</sup>, большого количества кислородных вакансий и мезопористых полых углеродных наносфер достигается улучшение транспорта заряда и снижение изменения объема материала в ходе циклирования, что приводит к блестящей кинетике переноса заряда, что было показано методом спектроскопии импеданса: наблюдалось уменьшение сопротивления переносу заряда в три раза после 30 циклов заряд/разряда, а также уменьшение константы Варбурга, что свидетельствует об облегчении диффузионных процессов.

Катодные материалы на основе допированных оксидов марганца, модифицированных проводящими полимерами, также активно изучаются в настоящее время, поскольку нанесение проводящего полимерного покрытия позволяет стабилизировать материал и минимизировать процесс растворения, а допирование, за счет частичного изменения кристаллической решетки и увеличения межслойного расстояния способствует облегчению транспорта заряда и ионов в решетке материалов. Например, допированный ионами Fe<sup>3+</sup>  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> был покрыт PPy [29]

методом химической полимеризации, в качестве окислителя выступил сам  $\text{MnO}_2$ , а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  не вступали в реакцию окисления. Альтернативным методом нанесения полимерного покрытия выступает электрохимическая полимеризация, использованная для получения композита PEDOT/Co-MnO<sub>2</sub> [132]. В обоих случаях достигались улучшенные характеристики по разрядной емкости и циклической стабильности катодных материалов вследствие вышеупомянутых факторов, которые подтверждались как понижением сопротивления переносу заряда, так и различными методами оценки диффузионных параметров.

Таким образом, существует несколько способов управления и улучшения свойств катодных материалов на основе  $\text{MnO}_2$ , но наиболее интересны те, которые будут легкодоступны и воспроизводимы, а также выгодны с точки зрения получаемых характеристик. Очевидно, что комбинация различных подходов более эффективна, чем какой-то один, однако это, чаще всего, трудно масштабируемые процессы, в которых тяжело добиться 100%-ной воспроизводимости как структурно-морфологических, так и электрохимических свойств катодных материалов.

### *1.5. Механизм электрохимической реакции Zn//MnO<sub>2</sub> аккумуляторов*

Одним из наиболее важных вопросов при изучении водных цинк-ионных аккумуляторов до настоящего времени остается механизм электрохимической реакции в слабокислых или нейтральных водных электролитах. Основная сложность заключается в наличии большого количества участников реакции в составе электролита (катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , молекулы воды), конкурирующих между собой.

К настоящему моменту существует несколько мнений о механизме электрохимической реакции в Zn//MnO<sub>2</sub> системе [37,133,134]:

- 1) Обратимая интеркаляция только катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- 2) Отсутствие интеркаляции цинка и участие в процессе только катионов  $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ ;
- 3) Механизм со-интеркаляции катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ ;
- 4) Электролитическое осаждение/растворение  $\text{MnO}_2$ .

Отдельные сложности вносит формирующаяся при разряде соль состава  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (гидроксосульфат цинка, ZHS), присутствие которой обусловлено локальным изменением величины pH приэлектродного слоя и увеличением концентрации комплексов  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [135]. Роль данной основной соли не ограничивается лишь формированием физического препятствия для дальнейшей интеркаляции ионов и/или барьера, предотвращающего растворение  $\text{MnO}_2$  с поверхности катода. Напротив, поскольку в ходе циклирования происходит ее обратимое растворение, данный поверхностный процесс влияет на содержание ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  в приэлектродном слое, таким образом, создавая динамическое равновесие вблизи поверхности катода [136].

По аналогии с более распространенными моновалентными металл-ионными системами (литий-ионные, натрий-ионные аккумуляторы), был предложен механизм обратимой интеркаляции ионов цинка в кристаллическую решетку катодного материала, а в случае слоистых оксидов – в межслоевое пространство [17,29,113,125,137]. Примечательно, что в современных статьях данный механизм обсуждается только в случае прединтеркалированных оксидов марганца, что может быть связано с влиянием катиона-допанта на кристаллическую решетку и, как следствие, подавлением некоторых из возможных реакций (Рисунок 9, а). Этот механизм можно считать исторически первым из предложенных [8,60], однако многочисленные исследования других авторов показали, что данный подход оказался не вполне корректным, поскольку никак не учитывал ряд важных для функционирования ячейки параметров.

Другим представленным в литературе вариантом механизма, который не учитывает в целом участие цинка в катодной реакции, является обратимая интеркаляция ионов  $H^+/H_3O^+$ , вызывающая конверсию исходной решетки  $MnO_2$  [20,22,138–140]. В данном механизме изменение концентрации протонов вследствие их интеркаляции приводит к локальным изменениям pH, что как раз объясняет факт зависимости функциональных свойств от показателя кислотности раствора. Детальное исследование изменений pH в процессе циклирования [22,138] показало, что локальный pH изменялся от 4.3 до 5.2, поскольку дальнейшее увеличение pH до 5.6 приводило к реакции выделения кислорода, которая может быть конкурентным процессом при высоких значениях напряжения ячейки. Данный механизм объясняет формирование поверхностного слоя соли ZHS как продукта локального подщелачивания приэлектродной области, в ходе которого ионы  $Zn^{2+}$  не встраиваются в структуру катода, но реагируют с формирующимися анионами  $OH^-$ , что и приводит к образованию на поверхности электрода осадка основной соли (Рисунок 9, б). В частности, измерения pH *in operando* в растворах различного состава авторами [22] показали, что в случае раствора чистого  $ZnSO_4$  величина pH достигает 5 и практически не меняется в ходе циклирования, в растворе  $MnSO_4$  и смешанном электролите наблюдаются флуктуации pH: понижение в области потенциалов  $E \approx 1.7$  В и повышение при  $E \approx 1.3$  В, что коррелирует с процессами осаждения  $MnO_2$  и ZHS, соответственно (Рисунок 8).

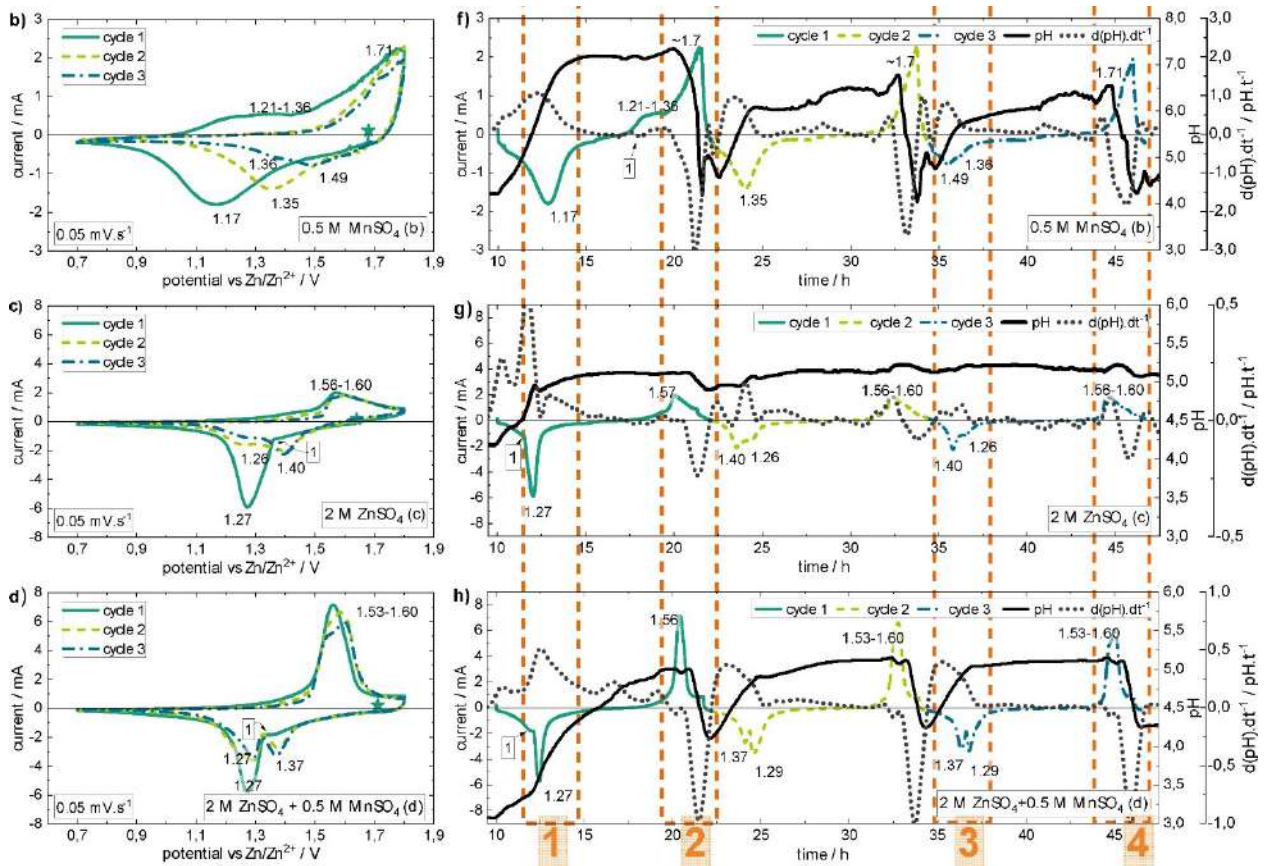


Рисунок 8. ЦВА-кривые для Zn//MnO<sub>2</sub> ячейки в зависимости от состава электролита (слева) и ЦВА в виде  $I-t$  зависимостей, совмещенных с измерениями pH *in operando* (справа) [22].

Подобные наблюдения фиксировались и при других добавках, создающих буферность в системе, например, при добавлении к электролиту 0.1 М КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> [141]. Авторы наблюдали, что в присутствии дигидрофосфата калия в растворе, рН электролита не превышал 2.8, а также наблюдали улучшенные функциональные характеристики при высоких плотностях тока (сохранение 61% емкости после 9000 циклов при 5 А·г<sup>-1</sup>). Тем не менее, чисто протонный механизм никак не объясняет форму ЦВА или заряд/разрядных кривых, а также не учитывает формирование наблюдаемых цинк-содержащих фаз на поверхности катодов.

Наиболее широко встречаемым вариантом описания механизма электрохимической реакции является двойная интеркаляция, или со-интеркаляция ионов Zn<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup>. Одна из версий такого механизма представлена на схеме ниже: в ходе первого цикла происходит интеркаляция ионов Zn<sup>2+</sup>, далее основным участником реакции становится ион H<sup>+</sup>, а в результате процесса образуются фазы Zn<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> и MnOOH (Рисунок 9, г) [11]. Эти продукты разряда могут быть связаны с совместным внедрением протонов и ионов Zn<sup>2+</sup> в решетку с частичным восстановлением MnO<sub>2</sub> и локальным повышением рН вблизи поверхности электрода. Методом *ex situ* XPS было показано, что валентное состояние марганца в полностью разряженном



состоянии близко к  $Mn^{3+}$ , а также подтверждено присутствие ионов  $Zn^{2+}$ , которые покидали структуру катода параллельно протекающему процессу окисления марганца  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  [142].

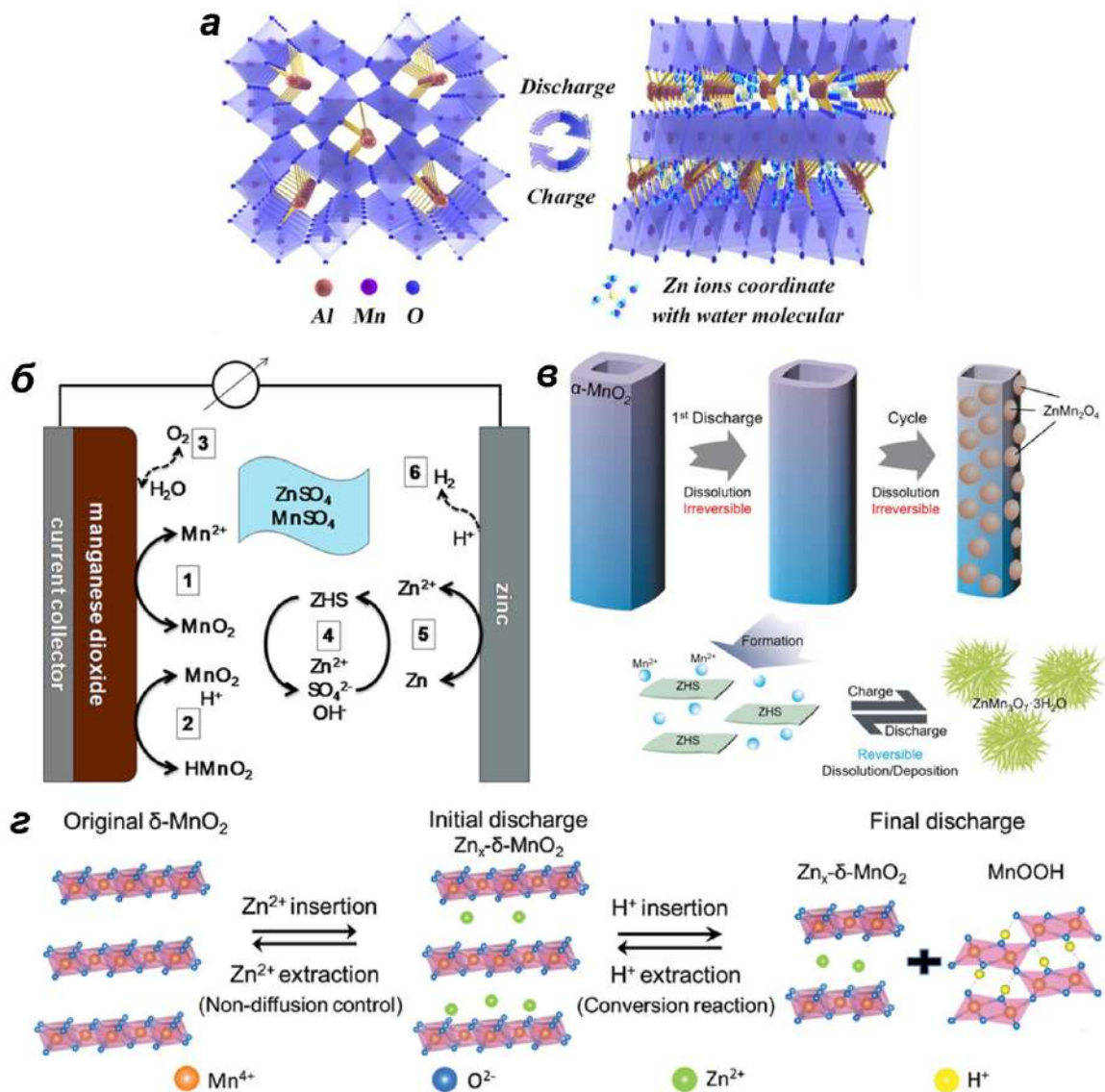


Рисунок 9. а) Схема превращения в Al-допированном  $MnO_2$  с обратимой интеркаляцией ионов  $Zn^{2+}$  [125]; б) краткое описание процессов, протекающих в Zn// $MnO_2$  ячейке в отсутствие интеркаляции  $Zn^{2+}$  [22]; в) схема реакции в катодах  $\alpha$ - $MnO_2$  с механизмом растворения/осаждения катода [143]; г) совместный недиффузионный контролируемый механизм реакции интеркаляции  $Zn^{2+}$  и конверсии  $H^+$  в  $\delta$ - $MnO_2$  [11].

Данный процесс также хорошо объясняет формирование электрохимически инактивных фаз типа  $ZnMn_3O_7$  путем реакции между поверхностной солью ZHS и ионами  $Mn^{2+}$  из раствора электролита, в то время как  $MnOOH$  превращается в  $MnO_2$  в процессе заряда. Это свидетельствует об участии в реакции всех трех ионов ( $H^+$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ ), и после длительного циклирования в разряженном состоянии сосуществуют многие формы цинк-содержащих оксидов марганца и ZHS, причем все фазы, кроме ZHS, формируются необратимо [136]. Кроме



того, согласно данной версии механизма, на различных стадиях разряда происходит интеркаляция различных ионов: в области потенциалов  $E \approx 1.4$  В обычно говорят об участии ионов  $H^+$ , а в области потенциалов  $E \approx 1.2$  В – об участии ионов  $Zn^{2+}$  [25,28,88,90,97].

Тем не менее, в ряде работ авторы утверждают, что обратимая интеркаляция  $Zn^{2+}$  отсутствовала или была незначительна, поскольку наблюдалось необратимое внедрение  $Zn^{2+}$  в структуру  $MnO_2$ -катодов, что приводило к необратимым трансформациям катода [20,139]. Это приводит к следующей интерпретации механизма процесса, особенно активно обсуждаемой в последние два-три года, согласно которой основным процессом накопления заряда в ячейке выступает электролитическое осаждение и растворение оксида марганца в ходе циклирования (Рисунок 9, в) [140,143–145]. Один из наиболее очевидных факторов, свидетельствующий в пользу данной версии механизма – это снижение электроактивности системы в растворах, не содержащих ионов  $Mn^{2+}$  [21]. Кроме того, сохранение обратимой емкости катода в условиях подавленного транспорта ионов  $Zn^{2+}$  также может служить доказательством такого пути реакции. Например, использование хелатирующих агентов, таких как триметафосфат натрия, позволило снизить долю цинка в общей электрохимической реакции за счет образования прочных комплексов с ионами  $Zn^{2+}$ , и подавить формирование основной соли цинка на поверхности катода, при этом электроактивность системы сохранялась [139]. В основе данного механизма лежит процесс формирования и растворения «активной фазы»  $MnO_2$  на поверхности катода (или токосъемника), однако, несмотря на ряд экспериментальных доказательств [145], он не объясняет участие ионов  $Zn^{2+}$ , многократно зафиксированное другими авторами.

Отдельно стоит рассмотреть исследования неводных  $Zn//MnO_2$  систем, поскольку использование апротонных растворителей исключает возможность транспорта ионов  $H^+$ , таким образом, основным процессом должна быть обратимая интеркаляция ионов  $Zn^{2+}$ . В частности, система  $Zn//MnO_2$  была протестирована в растворе  $Zn[N(CF_3SO_2)_2]_2$ , растворенного в ацетонитриле [146]. В неводном растворителе и при отсутствии добавок ионов марганца в электролит обратимая емкость ячейки составила  $123 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$  при плотности тока  $0.04 \text{ С}$ , кроме того, форма заряд/разрядных кривых существенно отличается от наблюдаемых в водных электролитах: наблюдается плато при  $E = 1.37 \text{ В}$ , а общая форма кривой больше напоминает псевдоемкостную с квазилинейным падением потенциала (Рисунок 10). Величина емкости коррелирует с интеркаляцией  $0.2$  моль  $Zn^{2+}$  на одну структурную единицу  $MnO_2$ , при этом происходит обратимый переход между слоистой структурой и структурой шпинели, подтвержденный данными XRD. Таким образом, в неводных электролитах основным процессом накопления заряда действительно является интеркаляция ионов  $Zn^{2+}$ , которая вызывает структурную трансформацию материала, что приводит к медленному падению емкости. Данные процессы также наблюдались и для литированных оксидов марганца [71].

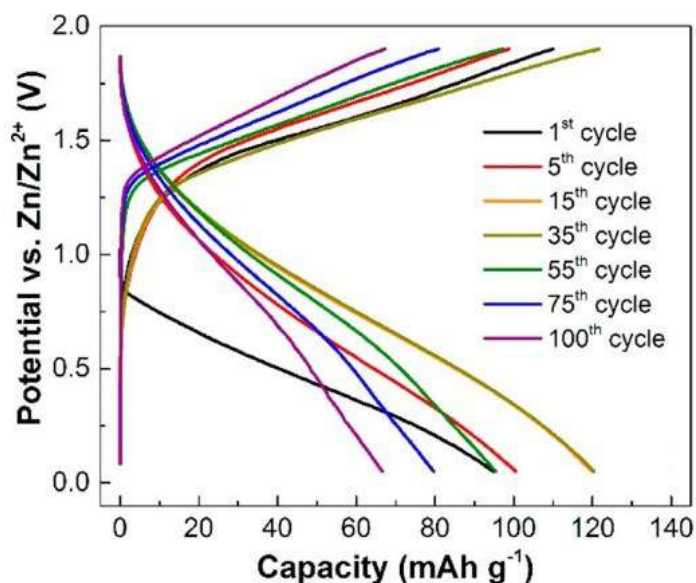


Рисунок 10. Заряд/разрядные кривые для Zn//MnO<sub>2</sub> системы в растворе электролита 0.5 M Zn[N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> в ацетонитриле при плотности тока 0.04 C [146].

Таким образом, наиболее часто встречаемой версией механизма осуществления электрохимической реакции является совместная интеркаляция ионов H<sup>+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, в то время как зависящий от концентрации ионов H<sup>+</sup> механизм электролитического осаждения/растворения не противоречит ему, а лишь дополняет. Многие публикации подтверждают, что внедрение ионов Zn<sup>2+</sup> и образование электрохимически неактивного Zn-содержащего оксида марганца приводили к снижению емкости, а образование основной соли Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O является процессом, контролируемым рН, и оказывающим существенное влияние на обратимость и свойства Zn//MnO<sub>2</sub> системы.

### 1.6. Гибридные цинк-ионные аккумуляторы

Наряду с цинк-ионными аккумуляторами, в которых реализуются электрохимические реакции с участием ионов Zn<sup>2+</sup> в анодном и катодном процессах, активно исследуются и гибридные системы, в которых существует два типа переносчиков заряда: катионы M<sup>n+</sup> (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) и катионы Zn<sup>2+</sup> [1,147]. В данных аккумуляторах реализуются анодные процессы с участием катионов Zn<sup>2+</sup> и катодные процессы с участием второго катиона. Подобные гибридные аккумуляторы на основе цинка и катиона щелочного металла (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) привлекательны именно за счет двух отдельно протекающих реакций, благодаря которым можно достичь высоких функциональных характеристик (Рисунок 11).

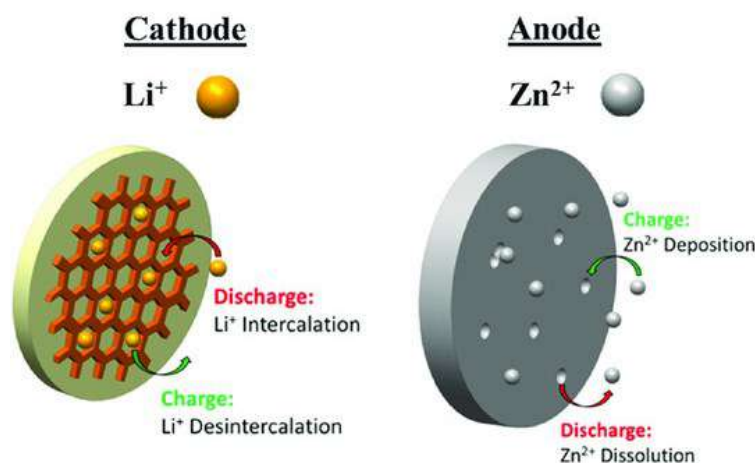
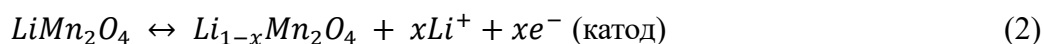


Рисунок 11. Механизм работы цинк-литиевого гибридного водного аккумулятора [14].

Одним из первых вариантов цинк-литиевых гибридных аккумуляторов была система Zn/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с водным электролитом 3 М LiCl / 4 М ZnCl<sub>2</sub>, предложенная в 2012 году [148]. Реализуемая в системе электрохимическая реакция выглядит следующим образом:



В настоящее время различные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов, помимо LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, изучаются для применения в гибридных системах: LiFePO<sub>4</sub> [14,149,150], LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> [151], Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [152,153]. Из-за таких недостатков этих материалов, как высокая склонность к электрохимической деградации катодов на основе оксидов кобальта и ванадия, и низкий потенциал редокс-перехода катодов на основе LiFePO<sub>4</sub>, катоды на основе LMO являются одними из наиболее привлекательных для исследования. Перспективность данной системы заключается в следующих факторах: высокое среднее значение напряжения ячейки ( $\approx 1.9$  В), хорошая совместимость материалов на основе марганца с водными электролитами, способность к быстрой перезарядке (плотности тока до 10 С), простота синтеза и модификации LMO-катодов, а также низкая стоимость плотности энергии аккумулятора (50 \$ за 1 кВт·ч) [154]. С другой стороны, катодные материалы на основе LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> склонны к растворению вследствие реакции диспропорционирования образующегося в ходе разряда катиона Mn<sup>3+</sup>, а также обладают низкой электронной проводимостью ( $\approx 10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>). Кроме того, из-за высокого потенциала перехода Mn<sup>3+</sup> – Mn<sup>4+</sup> конкурирующим процессом на катоде является реакция окисления воды с выделением кислорода, а на цинковом аноде – реакция выделения водорода, протекающая при более низких потенциалах (Рисунок 12).

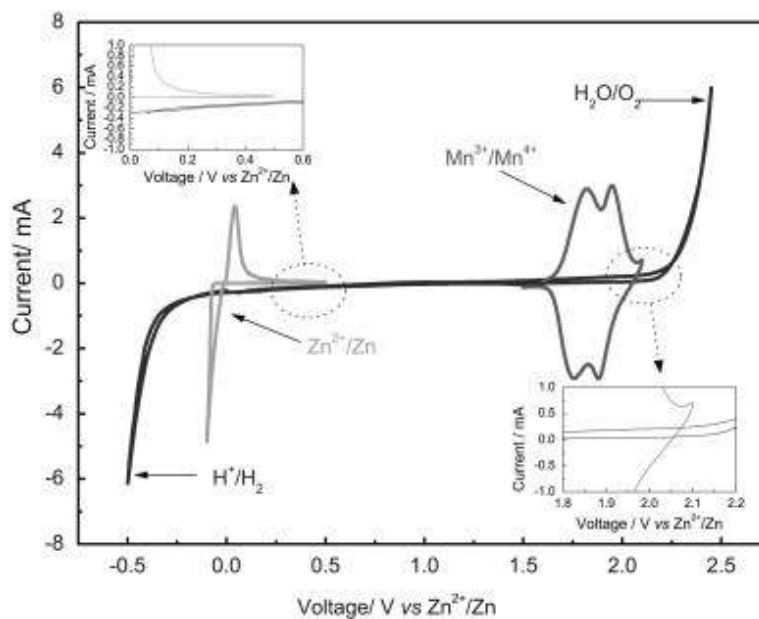


Рисунок 12. ЦВА для различных компонентов Zn//LMO ячейки в водном растворе электролита 3 M LiCl / 4 M ZnCl<sub>2</sub> при скорости развертки  $v = 0.5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  [148].

Поскольку, как было установлено для тонкослойных катодов [155], физико-химические и электрохимические свойства катодов на основе LMO в водных и неводных электролитах являются схожими, способы улучшения катодных материалов будут аналогичными применяемым для литий-ионных аккумуляторов, и их можно разделить на следующие основные группы:

- Синтез наноразмерных частиц LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с заданной морфологией;
- Создание композитов LMO с углеродными материалами;
- Дизайн состава электролита.

В зависимости от способа или условий синтеза катодного материала можно получать образцы с различной морфологией. В частности, для получения наночастиц LMO с размером частиц 100 – 300 нм, сначала при прокаливании раствора перманганата калия был получен MnO<sub>2</sub>, который далее был обработан спиртовым раствором LiOH и прокален [156]. Удельные емкости катодных материалов на основе наноразмерного LMO в водном растворе электролита 0.5 CH<sub>3</sub>COOLi / 0.5 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> составили 129 мАч·г<sup>-1</sup> при токе 0.2 С и 66.3 мАч·г<sup>-1</sup> при токе 10 С (1 С = 148 мА·г<sup>-1</sup>), что на 12% и 35% выше, чем для более крупных частиц LMO. Данный эффект вызван увеличением активной площади поверхности катода вследствие уменьшения размеров частиц и большей границы раздела электрод/электролит. Механическое измельчение частиц LMO на шаровой мельнице позволило получить однородные частицы размером от 300 до 900 нм вне зависимости от времени измельчения [157]. Это позволило увеличить коэффициент диффузии практически в 5 раз для измельченного материала ( $D_{\text{Li}} = 1.542 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ), что позволило существенно повысить циклическую стабильность

катодного материала как в макете CR2032, так и в полноразмерном аккумуляторе емкостью 5 А·ч (Рисунок 13, а,б).

Одним из широко используемых подходов по улучшению свойств электродных материалов является модификация углеродными материалами. В частности, углеродные нанотрубки являются часто применяемым углеродным материалом для LMO-катодов [158,159]. Комбинация ацетиленовой сажи и углеродных нанотрубок позволила создать 3D-композитный материал, в котором зерна LMO находились в углеродной сетке (Рисунок 13, г), что значительно увеличивало электронно-ионную проводимость электродного материала и оказало существенное влияние на величину удельной емкости в диапазоне токов 1 С – 10 С ( $1 \text{ С} = 120 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ ) (Рисунок 13, д), однако не позволило достигнуть высокого процента сохранения емкости в ходе циклирования [158]. Схожие эффекты достигаются при помещении частиц LMO в матрицу на основе графена и углеродных нанотрубок [159]. Углеродные материалы также могут быть использованы в качестве покрытий для зерен LMO с целью увеличения электронной проводимости и площади активной поверхности материала. В частности, покрытие на основе графена было применено как искусственный поверхностный ионный слой для LMO-анода, протестированного в смешанном растворе сульфатов цинка и лития [160], что позволило увеличить удельную емкость и циклическую стабильность в широком диапазоне токов. Причинами данного роста являются собственная емкость графенового покрытия, а также снижение прямого контакта LMO и раствора электролита, что подавляет диспропорционирование и растворение катодного материала.

Кроме улучшения свойств самого катодного материала, модификация электролита также оказывает влияние на свойства материалов в макете аккумулятора. Например, использование тройного электролита, созданного на основе электролита элемента Лекланше – содержащего хлорид аммония, состава  $0.5 \text{ M ZnCl}_2 / 2.34 \text{ M NH}_4\text{Cl} / 2 \text{ M LiCl}$  позволило существенно увеличить ионную проводимость по сравнению с раствором электролита  $3 \text{ M LiCl} / 4 \text{ M ZnCl}_2$  ( $235 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$  для тройного электролита и  $107.5 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$  для бинарного) [14]. Удельные емкости LMO-катодов при низких плотностях тока слабо зависели от состава электролита, тем не менее, при повышении тока до 3 С ( $1 \text{ С} = 130 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ ) в тройном электролите емкость составила  $80 \text{ mA} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что на 80% выше, чем в бинарном электролите. Циклическая стабильность катодов за 80 циклов при токе 0.2 С также существенно выше в электролите с добавкой соли аммония: сохраняется до 75% емкости по сравнению с 18% в случае немодифицированного раствора (Рисунок 13, в). Причина данных эффектов заключается в более сильном взаимодействии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с активным материалом катода за счет тетраэдрической геометрии катиона  $\text{NH}_4^+$ , что изменяет процессы переноса заряда в электродном материале. Кроме того, катион аммония, по мнению авторов, ингибирует реакции выделения водорода,

концентрируясь на границе раздела анод/электролит, что приводит к уменьшению площади контакта металлического цинка с водным раствором.

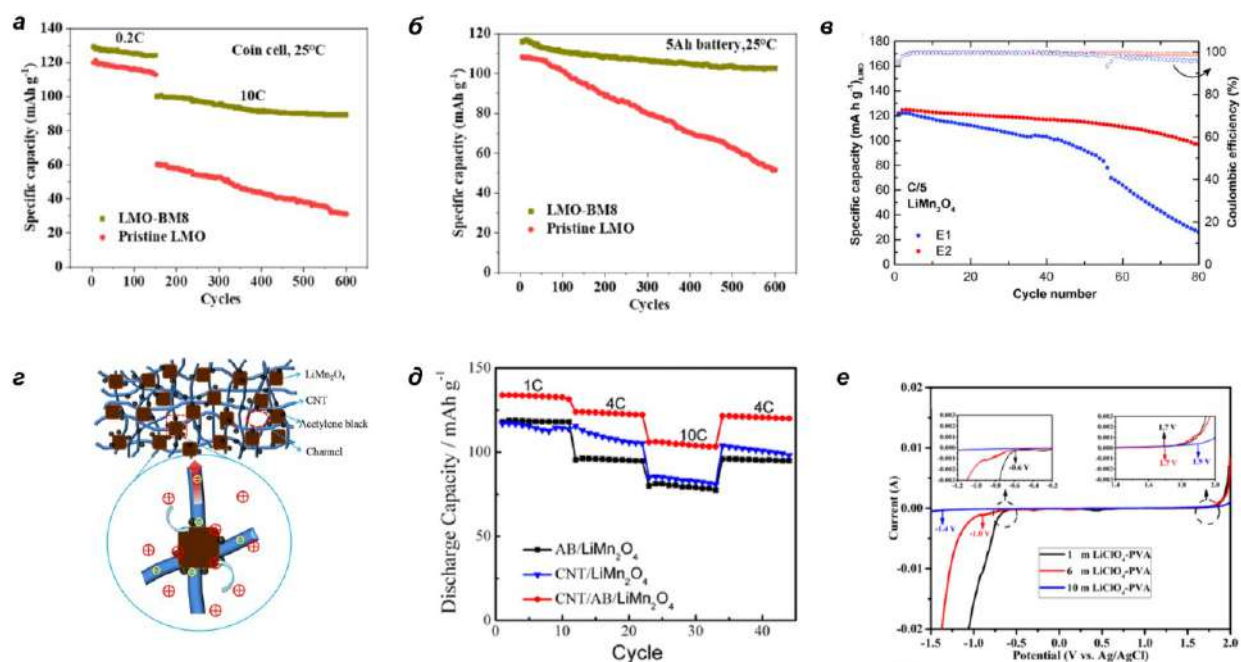


Рисунок 13. Циклическая стабильность для LMO-катодов до и после обработки на шаровой мельнице в макетах CR2032 при токе 10 C (а) и для макета на 5 Ач (б) [157]; циклическая стабильность для LMO-электродов в растворах электролитов E1 (3 M LiCl / 4 M ZnCl<sub>2</sub>) и E2 (0.5 M ZnCl<sub>2</sub> / 2.34 M NH<sub>4</sub>Cl / 2 M LiCl) (в) [14]; схема тройного композита LMO/углеродная сажка/углеродные нанотрубки (д) и зависимость емкости от номера цикла для LMO-катодов с различным составом композита (д) [158]; диапазон электрохимической стабильности для гелевого электролита в зависимости от концентрации перхлората лития (е) [161].

Использование высококонцентрированных электролитов типа «water-in-salt» [149,162] или гелевых электролитов [161,163,164] также позволяет повысить циклическую стабильность Zn//LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ячеек. В частности, в электролитах типа «вода-в-соли» свободная вода практически отсутствует за счет большого количества прочных связей с ионами. Предложенный в 2018 году состав на основе смеси 1 m Zn[N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> + 20 m Li[N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] в первую очередь стабилизировал реакцию, протекающую на цинковом аноде, что привело к росту циклической стабильности Zn//LMO ячейки при плотностях тока 0.2 C (88.4% от начальной емкости после 500 циклов) и 4 C (85% от начальной емкости после 4000 циклов), однако достигнутые величины емкости катодов были очень малы (70 и 30 мАч·г<sup>-1</sup>, соответственно) [162]. Замена крупного органического аниона на меньший по размерам ацетатный ион позволяет увеличить ионную проводимость раствора электролита при одной и той же концентрации [165]. При тестировании в смешанном растворе 30 m CH<sub>3</sub>COOK / 3 m CH<sub>3</sub>COOLi / 3 m Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, проводимость которого вследствие крайне высокого содержания ацетат-ионов составляла

$6.5 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ , что сопоставимо с величиной проводимости электролита  $2 \text{ М ZnSO}_4$  ( $9.7 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ ), для LMO-катодов при плотности тока  $0.05 \text{ С}$  ( $1 \text{ С} = 148 \text{ мА}\cdot\text{г}^{-1}$ ) наблюдалась емкость в  $122 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  [149]. В ходе 300 циклов при плотности тока  $2 \text{ С}$  падение емкости катодного материала составило  $\approx 50\%$  из-за процесса растворения катода в ходе циклирования.

Использование гелевых или гель-полимерных электролитов снижает процессы дендритообразования на цинковом аноде, в результате чего возрастает обратимость анодного процесса и общая стабильность циклирования ячейки. В частности, использование электролита на основе  $2 \text{ М ZnSO}_4 / 1 \text{ М Li}_2\text{SO}_4$  с полиэтиленгликолем (3 масс.%) и отожженным диоксидом кремния (fumed silica – 2 масс.%) подавило паразитные реакции на аноде, что привело к росту циклической стабильности на 39% в ходе 1000 циклов [163]. Гелевые электролиты на основе высококонцентрированных растворов солей также регулируют сольватную оболочку катиона  $\text{Zn}^{2+}$ , что позволяет стабилизировать анодную реакцию, а также расширить диапазон циклирования вплоть до  $2.7 \text{ В}$  благодаря подавлению процессов генерации водорода и кислорода (Рисунок 13, е) [161].

Направление развития гибридных аккумуляторов в настоящее время является активно исследуемым, не в последнюю очередь благодаря доступности катодов, потенциальными возможностями масштабирования и коммерциализации данных электрохимических систем. Стоит отметить, что во всех рассмотренных выше примерах рассматривается случай, когда в растворе электролита обязательно содержатся ионы  $\text{Li}^+$ , обеспечивающие катодную реакцию. Между тем, согласно уравнению (2), в случае полной деинтеркаляции ионов лития из раствора электролита на катоде формируется фаза  $\text{MnO}_2$  со структурой шпинели ( $\lambda\text{-MnO}_2$ ) [166]. Образующаяся фаза шпинели способна обратимо превращаться в фазу  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , что было доказано *in situ* рентгеновской дифракцией [80]. Однако возможность электрохимической конверсии  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  не была рассмотрена ранее.

### 1.7. Заключение

Направление разработки водных перезаряжаемых источников тока с металлическим цинковым анодом, безусловно, является перспективным как в области стационарного хранения и запасаания энергии, так и в некоторых областях портативной электроники, в первую очередь связанных с медициной. Катодные материалы на основе диоксида марганца, которые применяются как в перезаряжаемых элементах питания, так и в литий-ионных аккумуляторах, имеют все шансы для дальнейшего развития и коммерциализации из-за приведенных выше преимуществ. Существующие подходы к улучшению  $\text{MnO}_2$ -катодов обладают достаточной эффективностью, однако некоторые из них еще далеки от практического использования из-за различных факторов: труднодоступности некоторых реагентов, сложных

синтетических процедур, малой вероятности масштабируемости. Трудности в интерпретации механизма электрохимической реакции  $\text{MnO}_2$  тормозят практическое развитие ЦИА, однако оставляют большой простор для исследований, направленных на окончательное установление и верификацию протекающих в системе электрохимических и химических реакций. Возможность электрохимического замещения катионов лития на катионы цинка в структуре литий-марганцевой шпинели может способствовать эффективным способам получения новых типов катодных материалов на основе коммерчески доступного  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Основываясь на вышеизложенных аспектах, целями данной работы являлись: i) рассмотрение возможности электрохимической трансформации литий-марганцевой шпинели в цинк-содержащую фазу в соответствующем растворе электролита; ii) разработка и изучение функциональных свойств новых типов катодных материалов на основе оксидов марганца, и iii) фундаментальное исследование механизма электрохимической реакции, протекающей в  $\text{Zn//MnO}_2$  ячейках.

Доказательство интеркаляции ионов цинка в структуру  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  представляет собой интересную задачу, направленную как на решение проблемы создания эффективного высоковольтного катодного материала для цинк-ионных аккумуляторов путем варьирования состава электролита, так и в качестве подтверждения альтернативного гибридного механизма электрохимической реакции в  $\text{Zn//LiMn}_2\text{O}_4$  аккумуляторах, в котором катионы  $\text{Zn}^{2+}$  участвуют в катодной реакции.

Одним из способов управлять функциональными свойствами электродных материалов является заданное изменение структурно-морфологических параметров, достигаемое путем вариации простых синтетических процедур, а именно синтез оксидов марганца со слоистой структурой различной морфологии. Важным является создание композитных материалов на основе  $\delta\text{-MnO}_2$ , модифицированного проводящим полимером PEDOT или PEDOT:PSS различными способами: добавлением полимера в состав композита, механическим нанесением полимерного покрытия на поверхность частиц  $\text{MnO}_2$  или электроосаждением полимера на готовый электрод, а также сопоставление их электрохимических свойств.

Фундаментальная часть данной работы ориентирована на более полное изучение электрохимических процессов, протекающих в  $\text{Zn//MnO}_2$  ячейках, в том числе на установление потенциальных переносчиков заряда и роли катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  в ходе заряда/разряда. Для экспериментального исследования протекающих в системе электрохимических процессов был использован подход с изменением катионного или анионного состава водных цинк-содержащих растворов электролитов, а также контроль за его кислотностью, которая оказывает существенное влияние на свойства и механизм реакции.



## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Реактивы

Для синтеза оксидов марганца слоистой морфологии использовались перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  (х.ч.) и моногидрата сульфата марганца  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (АО «ЛенРеактив», РФ, х.ч.).

Химический синтез полимера PEDOT осуществлялся с использованием мономера EDOT (Aldrich, США), безводного хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  (х.ч.). В качестве растворителя использовался безводный ацетонитрил (Вектон, РФ, ч.д.а.).

Для приготовления электродных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  использовался коммерчески доступный материал  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO, MTI Corp., США). В составы катодных материалов на основе оксидов марганца (LMO или  $\text{MnO}_2$ ) также входили углеродная сажа «Super P» (Timcal Inc., Бельгия), связующее PVDF (Aldrich, США) и добавка дисперсии проводящего полимера PEDOT:PSS (1.3 %, Aldrich, США). В качестве растворителя для приготовления смеси использовался N-метил-2-пирролидон (NMP, Aldrich, США). В качестве токосъемника для нанесения смесей электродных материалов использовалась титановая фольга (толщина 20 мкм) для катодов на основе  $\text{MnO}_2$  и стальная фольга (толщина  $\approx 50$  мкм) для катодов на основе LMO.

Водные электролиты для цинк-ионных аккумуляторов были приготовлены на основе гептагидрата сульфата цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (АО «ЛенРеактив», РФ, ч.д.а.), моногидрата сульфата марганца  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), дигидрата ацетата цинка  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (АО «ЛенРеактив», РФ, х.ч.), тетрагидрата ацетата марганца  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), безводного сульфата лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (х.ч.) и десятиводного сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (АО «ЛенРеактив», РФ, х.ч.).

Деионизованная вода ( $>18$  МОм·см) была получена с использованием системы Millipore DirectQ UV.

### 2.2. Гидротермальный синтез оксида марганца со слоистой структурой

Гидротермальный синтез материалов осуществлялся по двум методикам, представленным в литературе: по реакции сопропорционирования между перманганатом калия и сульфатом марганца (материал обозначен как  $\text{MnO}_2\text{-I}$  [11]), и по реакции термического разложения водного раствора перманганата калия (материал обозначен как  $\text{MnO}_2\text{-II}$  [167]).

Для синтеза материала  $\text{MnO}_2\text{-I}$  навеска перманганата калия (0.948 г) была растворена в 50 мл деионизованной воды для получения 0.12 М раствора, после чего к нему было добавлено 0.151 г сульфата марганца. Молярное соотношение компонентов составило 6:1. Полученный раствор перемешивался на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего был перенесен в стальной автоклав на 100 мл. Гидротермальный синтез осуществлялся в течение 12 ч при температуре 160 °С. Полученный черный порошок был три раза промыт

деионизованной водой с использованием центрифуги (скорость вращения  $4500 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ , время 5 мин), после чего высушен под вакуумом при  $55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 18 ч.

Синтез материала  $\text{MnO}_2\text{-II}$  осуществлялся путем гидротермальной обработки водного раствора  $0.025 \text{ M}$  раствора перманганата калия. Для приготовления данного раствора  $0.2004 \text{ г}$   $\text{KMnO}_4$  было растворено в  $50 \text{ мл}$  деионизованной воды при перемешивании, после чего был перемещен в стальной автоклав на  $100 \text{ мл}$ . Гидротермальный синтез осуществлялся при температуре  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $24 \text{ ч}$ . Полученный черный порошок был промыт деионизованной водой с использованием центрифуги (скорость вращения  $4500 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ , время  $5 \text{ мин}$ ), после чего высушен под вакуумом при  $55 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $20 \text{ ч}$ .

### *2.3. Структурно-химическая характеристика синтезированных образцов*

Анализ фазового состава синтезированных оксидов осуществлялся методом рентгеновской дифракции (XRD) в диапазоне  $10 - 70 \text{ }^\circ$  с использованием излучения  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ нм}$ ) на дифрактометре Bruker-AXS D8 DISCOVER (Германия) при шаге сканирования  $0.02 \text{ }^\circ$ . Морфология полученных частиц исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе SUPRA 40VP Carl Zeiss (Германия). Элементный анализ поверхности полученных материалов проводился методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) с использованием приставки к электронному микроскопу INCAx-act (Oxford Instruments plc, Великобритания).

### *2.4. Приготовление катодных материалов на основе оксидов марганца*

Электродные материалы на основе LMO были приготовлены по стандартной методике путем смешивания компонентов в агатовой ступке. Перед приготовлением порошок LMO был прокален под вакуумом при  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Соотношение компонентов составило  $80 \text{ масс.}\%$  активного компонента (LMO),  $10 \text{ масс.}\%$  углеродной сажи и  $10 \text{ масс.}\%$  PVDF. Сперва порошок PVDF был растворен в необходимом минимальном количества N-метил-2-пирролидона, после чего был добавлен порошок активного компонента и углеродной сажи. Перемешивание проводилось в течение  $1 \text{ ч}$  до полностью гомогенного состояния. Полученная вязкая смесь была нанесена на стальную фольгу толщиной  $200 \text{ мкм}$  и высушена под вакуумом при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $12 \text{ ч}$ , после чего подвергнута прокатке. Загрузка активного материала составила  $4 - 5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Для приготовления катодных материалов на основе оксидов марганца  $\text{MnO}_2\text{-I}$  и  $\text{MnO}_2\text{-II}$  было использовано иное соотношение компонентов:  $70 \text{ масс.}\%$  активного материала,  $20 \text{ масс.}\%$  углеродной сажи и  $10 \text{ масс.}\%$  PVDF. Компоненты смешивались в том же порядке, полученная смесь наносилась на титановую фольгу аппликатором Dr Blade (толщина нанесения составила  $150 \text{ мкм}$ ), после чего материалы были высушены под вакуумом при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение суток, далее

подвергались прокатке для более полного прижима материала к подложке. Загрузка материала на электрод составила  $\approx 1 - 1.5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Для изготовления образцов электродного материала  $\text{MnO}_2$ -I, модифицированного поли-3,4-этилендиокситиофеном, был предварительно осуществлен химический синтез полимера PEDOT путем окислительной полимеризации. В качестве окислителя использовалось 200 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  в ацетонитриле, приготовленного путем разбавления из 7 М раствора соли. Синтез проводили в круглодонной колбе при перемешивании  $1000 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ . К раствору окислителя было добавлено 2 мл мономера 3,4-этилендиокситиофена и раствор перемешивался 2 ч. Полученный продукт был промыт ацетонитрилом и деионизованной водой, высушен при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Полученный порошок полимера был добавлен в количестве 5 масс.% к катодному материалу как четвертый компонент суспензии.

Модификация образцов электродного материала  $\text{MnO}_2$ -I полимером PEDOT:PSS осуществлялась посредством диспергирования активного материала в водной дисперсии PEDOT:PSS под действием ультразвука в течение 30 минут с последующим высушиванием при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Соотношения компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы электродных материалов на основе  $\text{MnO}_2$ -I с добавлением проводящего полимера в качестве модификатора.

Образец	$\delta\text{-MnO}_2$	C	PVDF	PEDOT	PEDOT:PSS
$\text{MnO}_2$	70	20	10	0	0
$\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$	68	20	7	5	0
$\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$	70	20	8	0	2

После прокатки из каждого образца были вырублены диски диаметром 12 мм для электрохимических тестов в ячейках типоразмера CR2032 против металлического цинка в качестве анода с использованием сепаратора на основе стекловолокна Whatman GF/A, смоченного соответствующим раствором электролита. Часть электродов была подготовлена в виде тонких полос шириной не больше 0.5 см, которые использовались для сборки трехэлектродных ячеек различной конфигурации.

### 2.5. Электроосаждение PEDOT на поверхность электродных материалов и анализ полученного покрытия

Электроосаждение PEDOT на поверхность намазных электродов осуществлялось в трехэлектродной ячейке, где в качестве рабочего электрода использовался катодный материал (для подключения к прибору удалялось до 5% материала с поверхности титановой фольги), в

качестве вспомогательного электрода использовалась стеклоуглеродная пластина, серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра, была использована как псевдоэлектрод сравнения (сдвиг потенциала отн. стандартного хлоридсеребряного электрода составил  $-0.2$  В). Состав использованного раствора:  $0.01$  М EDOT /  $0.1$  М LiClO<sub>4</sub> / ацетонитрил. Осаждение проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале  $E = 1.1$  В отн. Ag/AgCl псевдоэлектрода сравнения, что соответствует величине  $E \approx 1.8$  отн. Zn/Zn<sup>2+</sup>, время осаждения составляло  $300$  и  $600$  с. После синтеза образцы подвергались сушке при  $70$  °С. Характеризация поверхности осуществлялась методами EDX и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с использованием спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (США).

### 2.6. Электрохимические измерения

Для электрохимических измерений использовались потенциостаты-гальваностаты Autolab PGSTAT12 (Eco-Chemie, Нидерланды), BioLogic BCS805 (Biologic, Франция), Elins 20X8 (SmartStat, РФ) и автоматическая гальваностатическая рабочая станция Neware CT-4008 (Neware Co., Китай).

Для проведения электрохимических тестов были приготовлены растворы водных цинк-содержащих электролитов, которые сведены в таблице 2. Для приготовления всех указанных растворов электролитов соответствующие количества солей были растворены в  $50$  мл деионизованной воды, при необходимости для приготовления растворов с большой концентрацией солей осуществлялся нагрев до  $40 - 45$  °С. Часть электролитов, приготовленных из ацетатов цинка и марганца, были дополнительно подкислены раствором  $0.25$  М уксусной кислоты до постоянного значения pH.

Таблица 2. Составы электролитов для проведения электрохимических тестов катодных материалов на основе оксидов марганца.

Катодный материал	Составы использованных растворов электролитов
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2 М ZnSO <sub>4</sub>
	1 М ZnSO <sub>4</sub> / 2 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	1 М ZnSO <sub>4</sub> / 2 М Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.1 М MnSO <sub>4</sub>
δ-MnO <sub>2</sub>	2 М ZnSO <sub>4</sub> / 0.1 М MnSO <sub>4</sub>
	2 М ZnSO <sub>4</sub>
	0.1 М MnSO <sub>4</sub>
	2 М ZnSO <sub>4</sub> / 1.0 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	2 М ZnSO <sub>4</sub> / 0.1 М MnSO <sub>4</sub> / 1.0 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

	2 M ZnSO <sub>4</sub> / 1.0 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	2 M ZnSO <sub>4</sub> / 0.1 M MnSO <sub>4</sub> / 1.0 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	1.0 M Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
	1.5 M Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
	1.0 M Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> / 0.2 M Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
	1.0 M Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> / 0.05 M Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> COOH
	2 M ZnSO <sub>4</sub> / 0.1 M MnSO <sub>4</sub>
	2 M ZnSO <sub>4</sub>
	2 M ZnSO <sub>4</sub> / 0.1 M MnSO <sub>4</sub> / 1.0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Электроосажденный MnO <sub>2</sub>	2 M ZnSO <sub>4</sub> / 1.0 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	1.0 M Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> / 0.2 M Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
	1.0 M Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> / 0.05 M Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> COOH
	0.1 M Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>

Электрохимические ячейки с катодами на основе LMO были собраны по трехэлектродной схеме, в которой LMO-катод использовался как рабочий электрод, в качестве вспомогательного и электрода сравнения использовалась цинковая фольга, а также по двухэлектродной схеме без одного цинкового электрода. Катоды на основе MnO<sub>2</sub> были собраны в макеты двухэлектродных ячеек с использованием водного электролита 2 M ZnSO<sub>4</sub> / 0.1 M MnSO<sub>4</sub> для изучения функциональных свойств материалов, прочие указанные электролиты использовались для изучения механизма электрохимической реакции в ячейках Zn//MnO<sub>2</sub> как в двухэлектродных, так и в трехэлектродных конфигурациях.

Измерения методами гальваностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии для катодных материалов на основе LMO осуществлялись в диапазоне потенциалов 1.4 – 2.1 В отн. Zn/Zn<sup>2+</sup> на потенциостате/гальваностате Elins 20X8. Измерения заряд/разрядных кривых проводились в диапазоне токов 0.2 – 5 С (ток 1 С равен 115 мА·г<sup>-1</sup>), регистрация ЦВА осуществлялась при скоростях развертки потенциала 0.1 – 0.5 мВ·с<sup>-1</sup>. Спектры электрохимического импеданса были получены в диапазоне частот 10 кГц – 0.1 Гц с амплитудой 5 мВ в различных состояниях заряда по трехэлектродной схеме на потенциостате/гальваностате Biologic BCS–805.

Электрохимические тесты катодных материалов на основе MnO<sub>2</sub> методом гальваностатического заряд/разряда проводились на автоматической гальваностатической рабочей станции СТ–4008 в диапазоне напряжений 1.0 – 1.8 В относительно Zn/Zn<sup>2+</sup> при токах 0.1 – 5.0 А·г<sup>-1</sup>. Стабильность катодных материалов исследовалась при постоянной плотности тока 0.3 А·г<sup>-1</sup>. Регистрация ЦВА и спектров электрохимического импеданса осуществлялись на

потенциостате/гальваностате Biologic BCS-805 или Autolab PGSTAT12. Измерения ЦВА проводились при скорости развертки  $0.1 - 0.5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  в диапазоне значений  $E = 1.0 - 1.8 \text{ В}$  отн.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ . Спектры электрохимического импеданса были получены в диапазоне частот  $10 \text{ кГц} - 0.1 \text{ Гц}$  с амплитудой  $5 \text{ мВ}$  в ходе разряда при величинах  $E = 1.48, 1.38$  и  $1.30 \text{ В}$ . Все исследования проводились при комнатной температуре  $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  с незначительными сезонными отклонениями.

### 2.7. Измерения методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии

Измерения массы электродов *in operando* проводились методом электрохимической кварцевой микрогравиметрии (EQCM) одновременно с регистрацией циклических вольтамперограмм. В качестве рабочего электрода использовался кварцевый пьезоэлектрический кристалл (срезанный под углом  $35^\circ$ ) с напыленным слоем золота, помещенный в держатель. В качестве вспомогательного электрода были взяты титановая / цинковая фольга и как электрод сравнения использовались цинковая фольга / хлоридсеребряный электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , заполненный насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  ( $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Все измерения проводились на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT12. Массу пленок оксида марганца оценивали с использованием комплекса QCM200 Quartz Crystal Microbalance Analog Controller + QCM25 Crystal Oscillator (Stanford Research Systems, США).

Измерения проводились как в ходе электроосаждения  $\text{MnO}_2$  на поверхность электрода, так и на предварительно для синтезированных на поверхности кристалла пленках  $\text{MnO}_2$ . Потенциодинамический синтез осуществлялся методом ЦВА при скорости развертки потенциала  $0.5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  в диапазоне потенциалов  $0.0 - 0.8 \text{ В}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $1.0 - 1.8 \text{ В}$  отн.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ ). Предварительный синтез проводился в потенциостатическом режиме при  $E = 0.7 \text{ В}$  в ячейке  $\text{Au} / \text{Ti} / \text{Ag}/\text{AgCl}$  из раствора электролита  $0.1 \text{ М Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в течение  $50 - 100 \text{ с}$  в соответствии с методикой, опубликованной в [168]. Полученный электрод был промыт деионизованной водой и высушен при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 часов.

Электрохимические тесты проводились в растворах, уже обозначенных в разделе 2.6 (таблица 2) для электроосажденного  $\text{MnO}_2$ . Измерения проводились методом ЦВА при скорости развертки  $0.5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  в диапазоне потенциалов  $0.0 - 0.8 \text{ В}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  или  $1.0 - 1.8 \text{ В}$  отн.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  в течение  $3 - 5$  циклов. В ходе эксперимента оксидная пленка электроосаждалась на кристалл, что приводило к изменению резонансной частоты его собственных колебаний в зависимости от массы нанесенной пленки. Пересчет частоты, измеряемой на приборе, в массу осадка на поверхности кристалла осуществлялся в соответствии с уравнением Зауэрбрея с использованием программного обеспечения OriginPro 2021:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (3)$$

где  $\Delta f$  – измеряемая частота (Гц),  $C_f$  – фактор чувствительности кварцевого кристалла ( $56.6 \text{ Гц} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  для воздуха),  $\Delta m$  – изменение массы осадка на поверхности кристалла ( $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ ).

### *2.8. Структурно-химическая характеристика электродных материалов до и после электрохимических тестов*

Фазовый состав и структура электродов после электрохимических испытаний была охарактеризована методом рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения (Bruker-AXS D8 DISCOVER, Германия) с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Морфологию материалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SUPRA 40VP, Carl Zeiss), распределение элементов в электроде было оценено из данных энергодисперсионного рентгеновского анализа. Поверхность катодных материалов была исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Содержание цинка в катодах на основе  $\text{MnO}_2$  было оценено с использованием метода рентгеновского флуоресцентного анализа электродных материалов в различных состояниях: после 10 и 30 циклов при плотности тока  $0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  с последующей выдержкой 1 час в разряженном состоянии и после 30 циклов с выдержкой в полностью заряженном состоянии. Электроды были промыты деионизованной водой, а также частично – раствором  $0.25 \text{ М}$  уксусной кислоты для устранения поверхностного осадка основного сульфата цинка  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### Глава 3. Изучение функциональных свойств катодных материалов на основе оксидов марганца в водных электролитах

#### 3.1. Изучение свойств катодных материалов на основе $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ в зависимости от типа электролита

Поскольку ранее в работах [79–81] сообщалось, что фаза  $\lambda\text{-MnO}_2$ , образующаяся при полном делиитировании LMO, обладала электроактивностью в макетах ЦИА, нами было выдвинуто предположение о возможности электрохимического перехода между  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . С целью проверки данной гипотезы катодный материал на основе LMO был протестирован методом ЦВА в двух электролитах: водном растворе 2 M  $\text{ZnSO}_4$  и растворе 1 M  $\text{ZnSO}_4$  / 2 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . В смешанном электролите, содержащем ионы лития, форма ЦВА-кривой коррелирует с литературными данными для данного типа катодов в водном электролите: наблюдается две пары пиков при  $E = 1.81/1.74$  В (первая пара) и  $E = 1.94/1.88$  В (вторая пара), соответствующие процессам обратимой интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в решетку LMO [166]. Электрод демонстрирует высокую стабильность в ходе 10 циклов (Рисунок 14, а) [41].

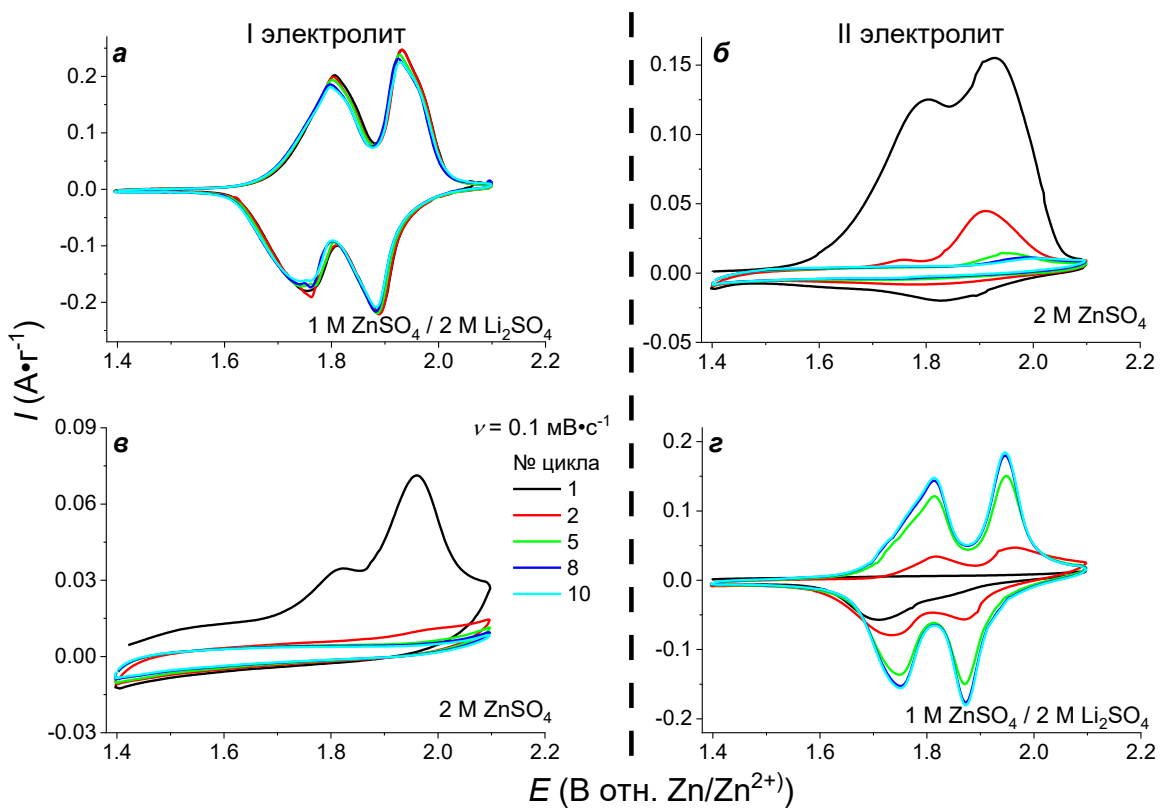


Рисунок 14. Циклические вольтамперограммы LMO-катодов, последовательно протестированные в двух типах электролитов при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .



При переносе того же электрода из смешанного раствора в раствор 2 М ZnSO<sub>4</sub>, на первом цикле наблюдается только два анодных пика, соответствующих процессам деинтеркаляции ионов лития, в то время как высота катодного пика существенно уменьшается, затем на втором цикле токи анодных пиков уменьшаются в 5 и более раз, а к 5-му циклу пропадают окончательно (Рисунок 14, б). Столь существенное падение токов свидетельствует о том, что в отсутствие ионов лития в растворе 2 М ZnSO<sub>4</sub>, интеркаляции катионов Zn<sup>2+</sup> в обедненную по литию шпинельную структуру (обозначенную как λ-MnO<sub>2</sub>) не происходит.

В том случае, когда первым использовался электролит 2 М ZnSO<sub>4</sub> (Рисунок 14, в), на первом анодном полуцикле наблюдались два пика, сильно отличающихся по высоте, в то время как на катодной ветви и со второго цикла на анодной ветви величина тока упала практически до нуля с полным отсутствием пиков. Однако после переноса электрода в смешанный электролит за первые 5 циклов протекает процесс частичной «регенерации» электрохимической активности, и к 8-му циклу величины анодных и катодных токов стабилизируются (Рисунок 14, г). При этом величина емкости катода, который был помещен в электролит 1 М ZnSO<sub>4</sub> / 2 М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после циклирования в 2 М ZnSO<sub>4</sub>, уступает емкости катода, исходно помещенного в смешанный электролит: 93 мАч·г<sup>-1</sup> на 10 цикле для электрода, который был протестирован после регистрации ЦВА в растворе сульфата цинка, и 119 мАч·г<sup>-1</sup> на 10 цикле для электрода, исходно помещенного в смешанный электролит. Таким образом, происходит практически полное восстановление емкости катода, а значит, потеря электроактивности в растворе чистого сульфата цинка вызвана блокировкой электроактивных позиций, то есть вакансий в кристаллической структуре материала, которая может быть вызвана поверхностным взаимодействием между катионами Zn<sup>2+</sup> и катодным материалом.

Для более глубокого анализа границы раздела катод/электролит были зарегистрированы спектры электрохимического импеданса для электродных материалов после регистрации 5 циклов ЦВА в соответствующем электролите с их последующей сменой. На спектрах LMO-катодов, первоначально полученных в растворе чистого сульфата цинка (врезка к рисунку 15, а) основной составляющей является псевдоемкостной отклик, наблюдаемый как линейный участок под углом, близким к 90 °, что коррелирует с квази-прямоугольной формой ЦВА в растворе чистого ZnSO<sub>4</sub>. При рассмотрении в увеличенном масштабе высокочастотной области спектра становится видна полуокружность, отвечающая одной из возможных границ раздела фаз. Малая величина данного межфазного сопротивления (≈ 15 Ом) может быть связана как с цинковым противозлектродом, так и с границей раздела подложка/электролит (Рисунок 15, а). Слабая зависимость спектров импеданса электродов в растворе сульфата цинка от потенциала связана с низким токовым откликом, вызванным практически полным отсутствием ионов лития в структуре LMO. После смены раствора электролита на содержащий ионы лития, форма

спектров существенно меняется: появляется вторая полуокружность, наиболее четко заметная при  $E = 1.96$  В (Рисунок 15, б, красная кривая), а также появляется линейный участок в области средних частот под углом  $\approx 45^\circ$ , что свидетельствует о диффузионном отклике. Поскольку реакция осаждения/растворения цинка на аноде является поверхностной и контролируется подводом ионов  $Zn^{2+}$  к поверхности анода, можно сделать вывод, что новые части спектра соответствуют границе раздела LMO/электролит.

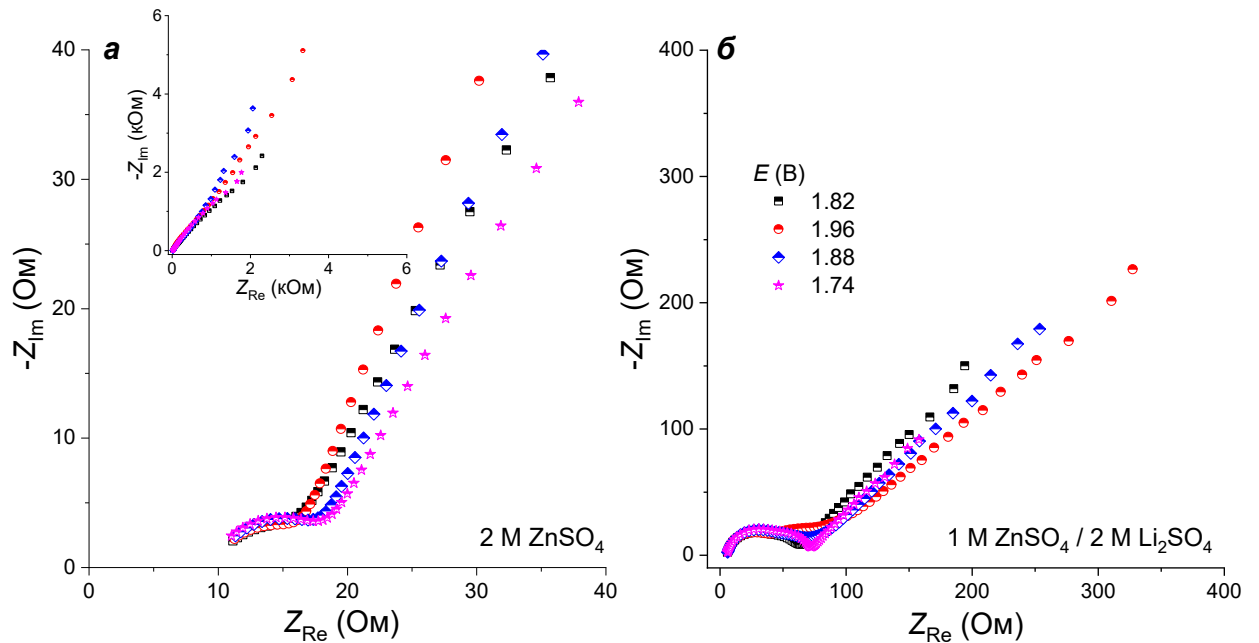


Рисунок 15. Спектры импеданса для LMO-катодов, после регистрации ЦВА в растворах  $2\text{ M ZnSO}_4$  (а), и далее перемещенных в раствор  $1\text{ M ZnSO}_4 / 2\text{ M Li}_2\text{SO}_4$  (б). На врезке показаны спектры для LMO-катодов в полном диапазоне частот.

Для более детального изучения процесса интеркаляции ионов были получены спектры импеданса в ходе разряда ячейки. В смешанном электролите  $1\text{ M ZnSO}_4 / 2\text{ M Li}_2\text{SO}_4$  форма спектра слабо зависит от величины потенциала редокс-перехода и существенно отличается только в полностью заряженном состоянии при  $E = 2.1$  В (Рисунок 16, а). На всех спектрах присутствует четкая полуокружность, соответствующая сопротивлению переносу заряда на границе LMO/электролит и линейный участок в области средних частот, отвечающий диффузионным ограничениям по транспорту ионов  $Li^+$  в структуре материала. Величина  $R_{ct}$  составляет  $\approx 65 - 70$  Ом. После перемещения катода в заряженном состоянии в раствор  $2\text{ M ZnSO}_4$  наблюдается двухкратный рост сопротивления переносу заряда, появление на спектрах дополнительной полуокружности в области высоких частот, а также псевдоемкостного отклика. Это свидетельствует о формировании новой границы раздела (Рисунок 16, б), которая может быть связана с изменением поверхности катода вследствие заполнения поверхностных

вакансий в структуре LMO ионами цинка, что приводит к электрохимической инактивации катодного материала.

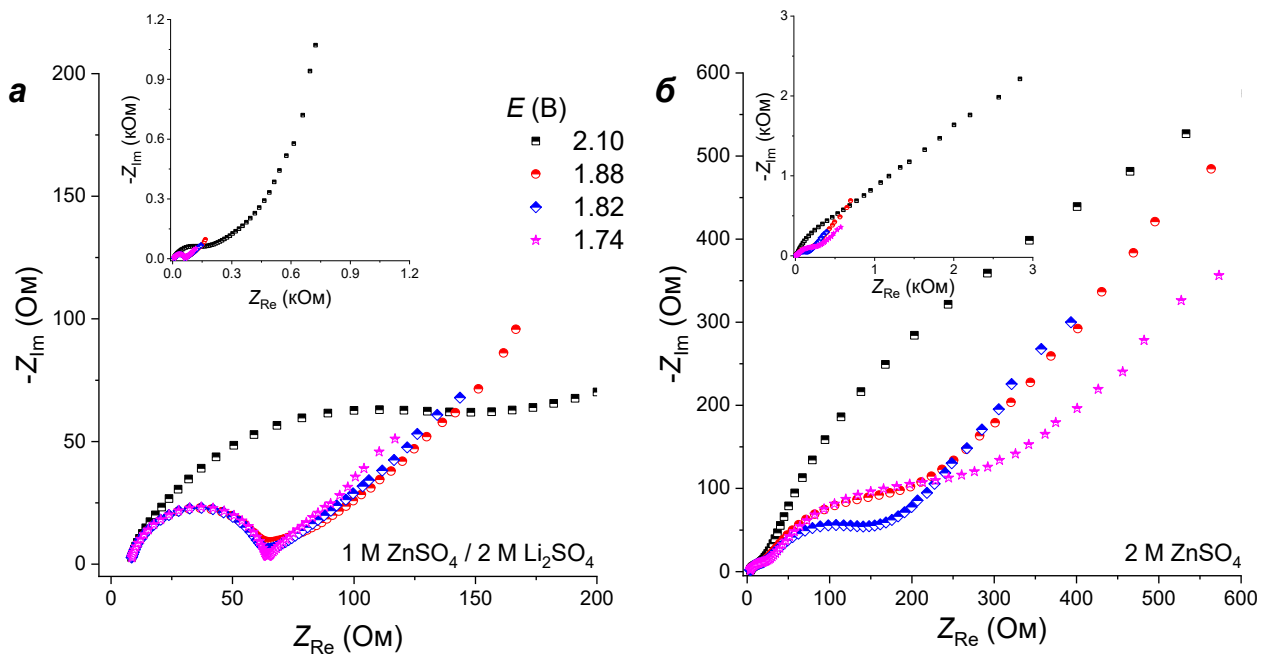


Рисунок 16. Спектры импеданса для LMO-катодов после регистрации ЦВА в растворах 1 M ZnSO<sub>4</sub> / 2 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а) с последующим переходом в раствор 2 M ZnSO<sub>4</sub> (б).

Чтобы подтвердить возможную блокировку поверхности катода катионами Zn<sup>2+</sup>, были получены СЭМ-изображения электродов после электрохимических измерений в двух разных электролитах и проведен EDX-анализ с картированием по цинку (Рисунок 17). По результатам подсчета содержания элементов методом EDX было выявлено, что поверхностная концентрация цинка в электроде, проциклированном в растворе 2 M ZnSO<sub>4</sub>, составила 27 масс.% от общего содержания, что в 10 раз выше, чем для электрода после тестирования в смешанном электролите 1 M ZnSO<sub>4</sub> / 2 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 масс.%). При этом наглядно видно, что цинк в обоих случаях распределен равномерно по всей поверхности электрода.

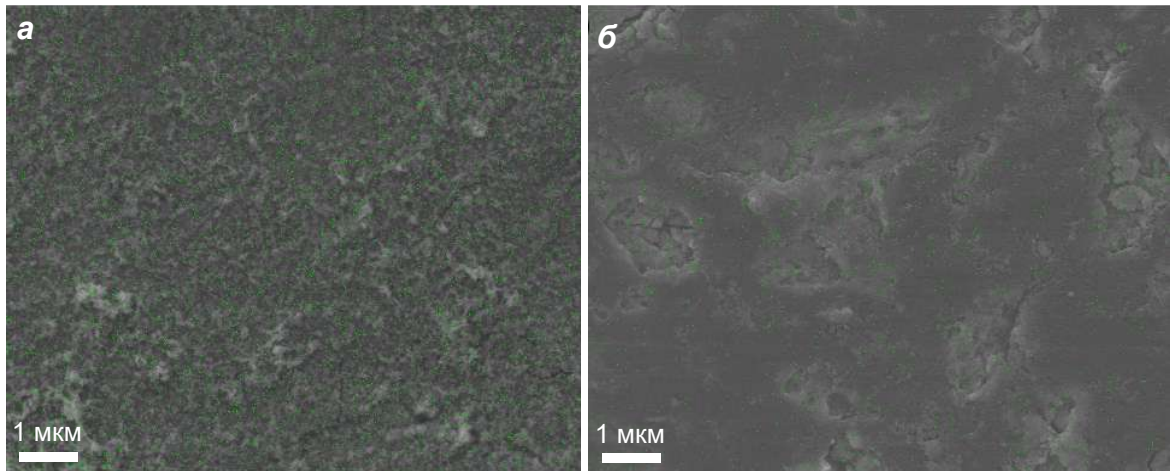


Рисунок 17. EDX-картирование по цинку, наложенное на СЭМ-изображения LMO-катодов после тестов в электролите на основе 2 М  $ZnSO_4$  (а) и 1 М  $ZnSO_4$  / 2 М  $Li_2SO_4$  (б).

Кроме того, поверхность электрода, протестированного в растворе 1 М  $ZnSO_4$  / 2 М  $Li_2SO_4$ , более гладкая по сравнению с образцом из раствора 2 М  $ZnSO_4$ , на котором наблюдаются шероховатые чешуйчатые структуры, которые, вероятно, возникли в результате трансформации структуры поверхности при внедрении ионов  $Zn^{2+}$ .

Помимо морфологического анализа электродов *ex situ*, был проведен анализ фазового состава электродных материалов после тестирования в обоих типах электролитов методом рентгеновской дифракции. На рисунке 18 приведены дифрактограммы катодных материалов после тестов в цинк-содержащих электролитах. Для катода, проциклированного в водном растворе сульфатов цинка и лития, наблюдается единственная фаза, соответствующая  $LiMn_2O_4$  (карточка PDF #01-070-8343). Небольшие смещения пиков, в частности, относящихся к плоскостям (5,1,1), (4,4,0) и (5,3,1), при  $58.34^\circ$ ,  $64.09^\circ$  и  $67.41^\circ$  соответственно, связаны с фиксированным положением кристаллов LMO в композитном электроде, что уменьшает случайное распределение ориентации кристаллов или связано с различной степенью интеркаляции материала [169].

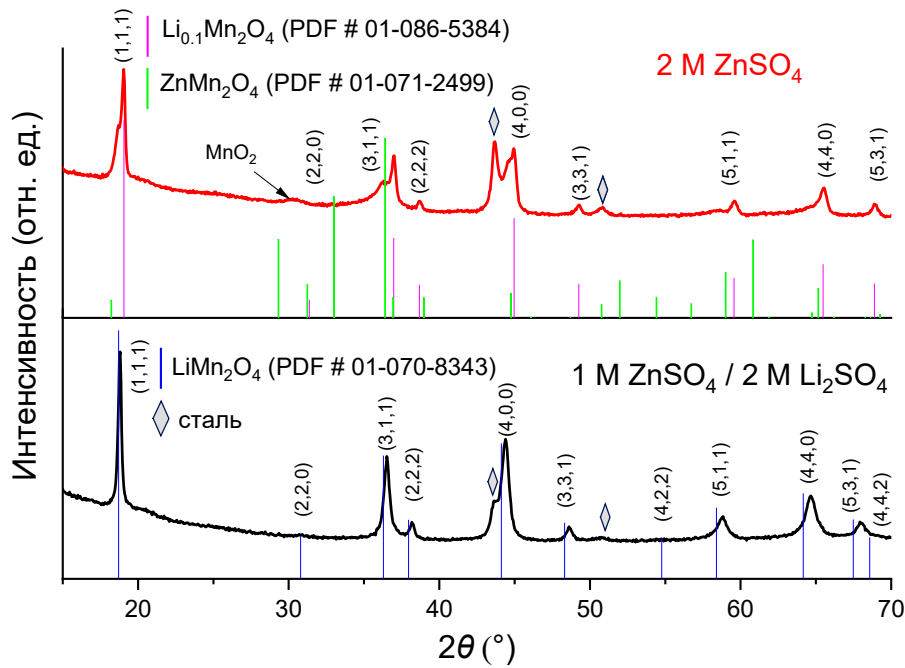


Рисунок 18. Дифрактограммы LMO-катодов после тестирования в двух цинк-содержащих электролитах.

После тестов в растворе сульфата цинка основной наблюдаемой фазой является делитированная шпинель  $\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (карточка PDF # 01-086-5384) с небольшой примесью фазы  $\lambda\text{-MnO}_2$  (присутствует слабый пик при  $30.43^\circ$ ), то есть продукты, образующиеся при практически полном делитировании LMO. Дифракционных максимумов, соответствующих кристаллической фазе  $\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , обнаружено не было: так, наиболее интенсивные пики при  $29.32^\circ$ ,  $33.01^\circ$  и  $60.83^\circ$  отсутствуют. Тем не менее, в максимумах, отвечающих плоскостям (1,1,1), (3,1,1) и (4,0,0) наблюдается расщепление. Таким образом, интеркаляционные процессы с участием ионов  $\text{Zn}^{2+}$  практически не выражены, то есть образуются фазы, содержащие оба сорта ионов  $\text{Zn}_x\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ , не обладающие электрохимической активностью [41].

Поскольку присутствие соли марганца в растворе электролита для Zn//MnO<sub>2</sub> перезаряжаемых систем приводит к улучшению функциональных свойств, данная добавка была использована для тестирования с катодным материалом на основе LMO. На рисунке 19, а – в, приведено сопоставление характеристик LMO-катодов в присутствии и отсутствии сульфата марганца в растворе электролита. В первую очередь стоит отметить изменения в форме ЦВА (Рисунок 19, а), а именно увеличение токов пиков (в особенности при  $E = 2.05$  В), а также появление небольшого подъема тока в области потенциалов, близких к  $E \approx 2.2$  В, связанного с конкурирующими процессами выделения кислорода и осаждения  $\text{MnO}_x$  из раствора электролита. Во избежание данных процессов и предотвращения существенного искусственного роста емкости, дальнейшие тесты проводились до верхнего предела по потенциалу  $E = 2.0$  В.

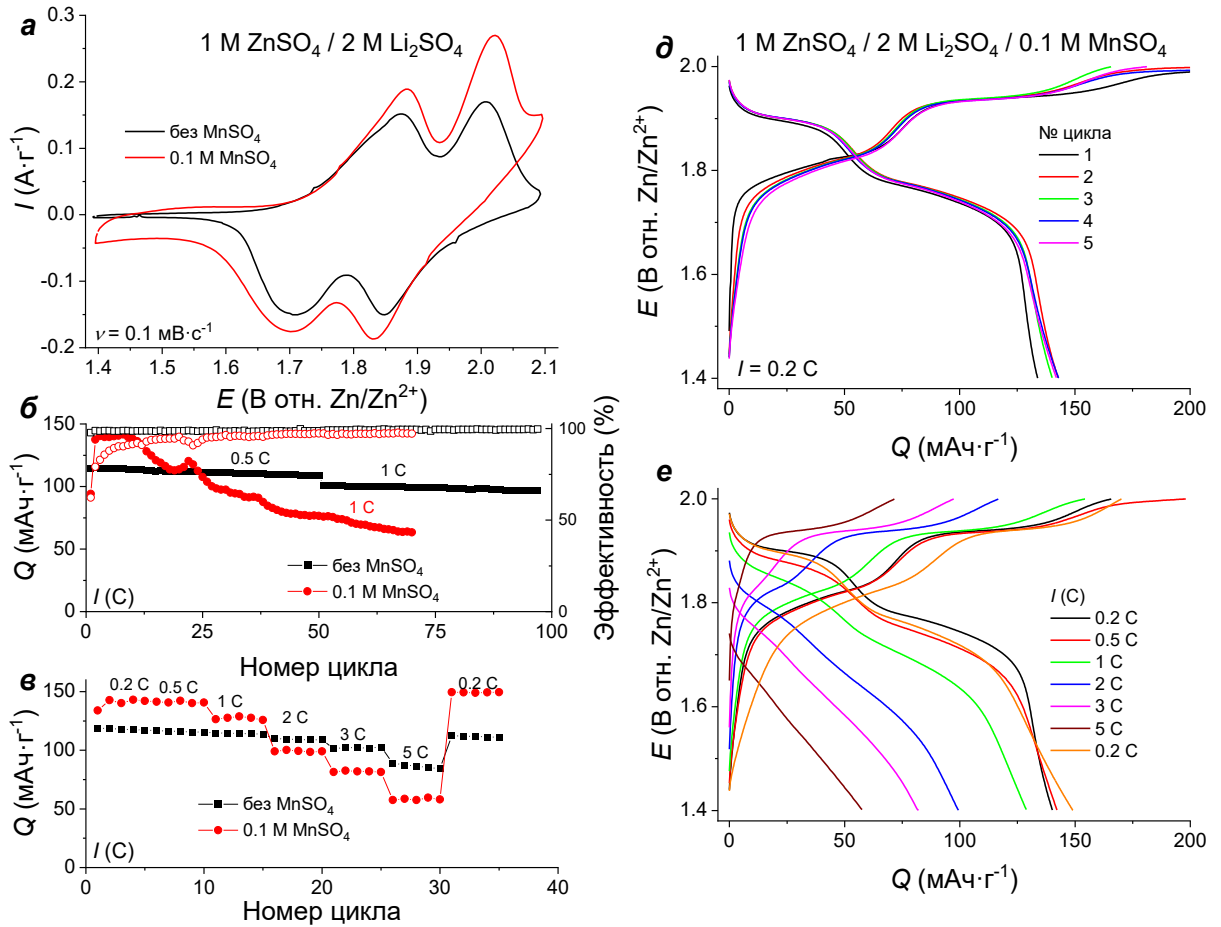


Рисунок 19. Электрохимические характеристики ЛМО-катодов в растворах электролитов с добавлением и в отсутствие добавки сульфата марганца: сопоставление ЦВА при  $v = 0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (а), удельной емкости в ходе циклирования (б) и в зависимости от тока разряда (в); заряд/разрядные кривые в тройном электролите при  $0.2 \text{ С}$  (д) и в зависимости от тока разряда (е).

В тройном электролите, содержащем  $0.1 \text{ М MnSO}_4$  наблюдается более высокая начальная удельная емкость материалов по сравнению с двойным электролитом  $1 \text{ М ZnSO}_4 / 2 \text{ М Li}_2\text{SO}_4$  вне зависимости от тока заряда:  $140 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$  при плотности тока  $0.2 \text{ С}$  и  $137 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$  при  $I = 1 \text{ С}$ . Несмотря на это, в ходе циклирования емкость катода, находящегося в тройном электролите, уменьшается существенно быстрее, чем в двойном (Рисунок 19, б,в). Так, при плотности тока  $5 \text{ С}$  емкость ЛМО в тройном электролите составила всего  $56 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ , в то время как в растворе сульфатов цинка и лития при той же величине тока емкость достигала  $86 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ . В ходе 100 циклов заряд/разряда для катода в двойном электролите сохранилось 85% от начальной емкости, в то время как в растворе  $1 \text{ М ZnSO}_4 / 2 \text{ М Li}_2\text{SO}_4 / 0.1 \text{ М MnSO}_4$  емкость упала на 54% за 80 циклов.

На заряд/разрядных кривых при низкой плотности тока ( $0.2 \text{ С}$ ) в тройном электролите появляется третье плато при потенциалах выше  $2.0 \text{ В}$ , которое можно отнести к процессу

окисления катионов  $Mn^{2+}$  из раствора на поверхности электрода. Поскольку обратный процесс растворения осадка  $MnO_x$  отсутствует, кулоновская эффективность электродов становится существенно ниже 100% (Рисунок 19, д). При повышении плотности тока (Рисунок 19, е) существенно возрастает поляризация электрода, потенциалы редокс-переходов становятся практически неразличимы [41].

Суммируя все вышесказанное, можно сделать вывод, что улучшение свойств катодных материалов на основе ЛМО путем добавления в состав электролита соли марганца приводит к увеличению возможно в ограниченном диапазоне плотностей тока. Несмотря на увеличение удельной емкости, вследствие интенсивного осаждения слоя  $MnO_x$  на поверхности катода и высокой вероятности протекания реакции выделения кислорода, стабильность такого макета намного ниже, чем системы с бинарным электролитом на основе сульфатов цинка и лития.

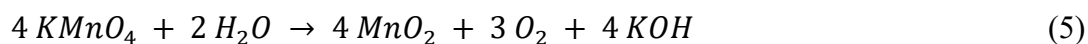
### *3.2. Синтез и изучение электрохимических свойств катодных материалов на основе $MnO_2$ в зависимости от способа синтеза*

Среди множества полиморфных модификаций оксида марганца в задачи работы входило получить оксид со слоистой структурой, поэтому после анализа литературы было выбрано две методики гидротермального синтеза  $\delta$ - $MnO_2$ , продукт одной из которых ранее не исследовался в качестве катодного материала для водных ЦИА, а именно материал, полученный гидротермальной обработкой водного раствора  $KMnO_4$  в отсутствие прочих реагентов [167]. Синтез исходных оксидов марганца осуществлялся в соответствии со следующими реакциями:

*Реакция синтеза  $MnO_2$ -I:*



*Реакция синтеза  $MnO_2$ -II:*



Первичный анализ полученных порошков  $MnO_2$ -I и  $MnO_2$ -II был проведен методом рентгеновской дифракции с целью установить фазовый состав продуктов синтеза. Было установлено, что независимо от состава реакционной смеси и температуры гидротермального синтеза был получен диоксид марганца, допированный калием, со структурой бирнессита (Рисунок 20). Полученные дифрактограммы хорошо коррелируют с карточкой PDF 01-086-0666, отвечающей элементному составу  $K_{0,27}MnO_2 \cdot 0,54H_2O$ : присутствуют два интенсивных пика при 12.3 и 24.7 °, которые соответствуют плоскостям (0,0,3) и (0,0,6), а также ряд спаренных пиков, характерных для слоистых кристаллических структур. Наличие ионов калия в структуре

связано с присутствием и избытком  $\text{KMnO}_4$  в реакционных системах, кроме того, они удерживают слои диоксида марганца на фиксированных расстояниях [93].

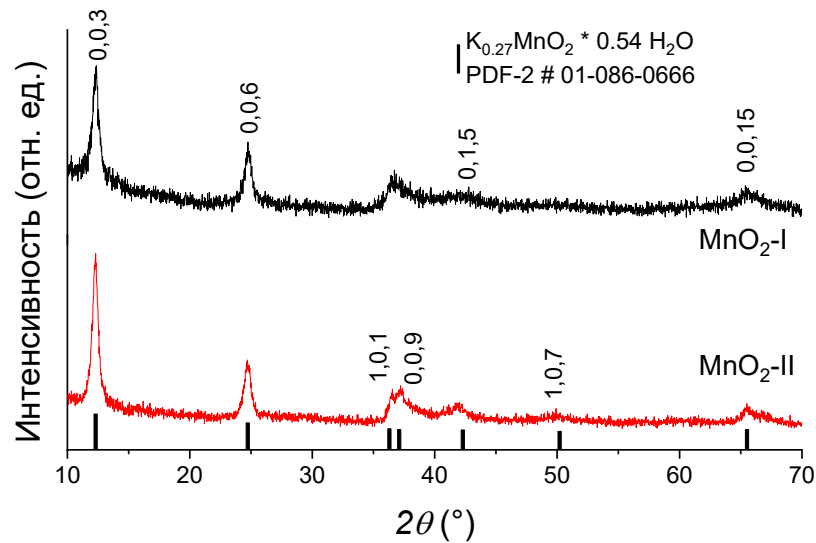


Рисунок 20. Диффрактограммы диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ , синтезированного двумя различными способами.

Из данных XRD также были оценены размеры кристаллитов, которые незначительно отличаются: для материала  $\text{MnO}_2\text{-I}$  наблюдаются кристаллиты около 8 нм, для  $\text{MnO}_2\text{-II}$   $\approx 10$  нм. Рост размера кристаллитов закономерен из-за роста температуры гидротермального синтеза образцов в случае  $\text{MnO}_2\text{-II}$ . Кроме того, в образце  $\text{MnO}_2\text{-I}$  дифракционные максимумы менее интенсивные, а также уширены вследствие большей степени аморфности материала, что подтверждает более низкую кристалличность порошка.

На СЭМ-изображениях порошков  $\text{MnO}_2$  (Рисунок 21) наблюдаются некоторые отличия в размере формируемых агломератов частиц: для материала  $\text{MnO}_2\text{-I}$  заметна тенденция к образованию агломератов больших размеров ( $\approx 90$  мкм), на которых слабо различимы отдельные кристаллы (Рисунок 21, а), при увеличении масштаба в 10 раз (Рисунок 21, б) практически отсутствуют четко выраженные кристаллические фрагменты, что косвенно свидетельствует о том, что данный материал более аморфный. Напротив, для материала  $\text{MnO}_2\text{-II}$  отчетливо видно, что несмотря на крупные агломераты, в них отчетливо прослеживаются более мелкие частицы размером от 1.5 до 6 мкм (Рисунок 21, г), которые четко различимы при большем увеличении (Рисунок 21, д). В совокупности с данными рентгеновской дифракции можно сделать вывод, что при росте температуры и времени синтеза наблюдается закономерный рост размеров кристаллитов и, как следствие, повышение кристалличности образца. При максимальном разрешении (Рисунок 21, в, е) видно, что оба материала состоят из случайно ориентированных слоистых структур, напоминающих «наноцветки» или нанолисты.



Данная нано-морфология материалов подтверждает слоистую структуру синтезированного оксида марганца для обоих способов синтеза, а влияние температуры синтеза и исходных реагентов проявляется в микро-морфологии.

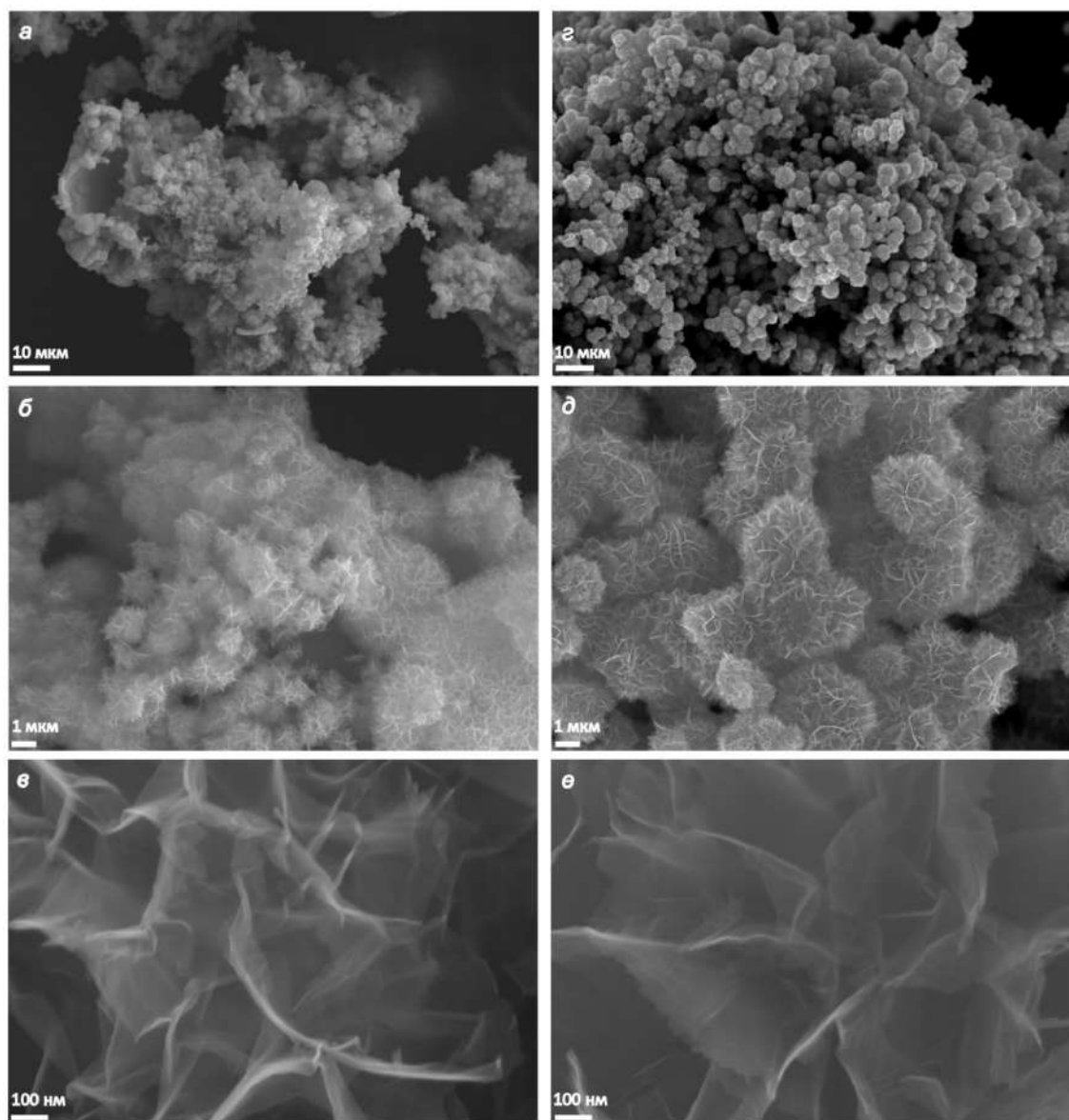


Рисунок 21. СЭМ-изображения материалов  $MnO_2$ -I (а – в) и  $MnO_2$ -II (з – е) при различных разрешениях: 10 мкм (а, з), 1 мкм (б, д) и 100 нм (в, е).

Для изучения электрохимических свойств приготовленных катодных материалов была осуществлена сборка макетов  $Zn/MnO_2$  аккумуляторов типа CR2032 с водным электролитом 2 М  $ZnSO_4$  / 0.1 М  $MnSO_4$ , выбранного на основании анализа литературы по функциональным характеристикам катодных материалов на основе  $MnO_2$ . Первичная характеристика свойств макетов была проведена с использованием метода ЦВА при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Здесь и далее под термином «потенциал» следует понимать разницу электрических потенциалов на металлических контактах двухэлектродной ячейки, обычно используют термин

«напряжение ячейки». На ЦВА для обоих типов материалов, приведенных на рисунке 22, наблюдается две пары пиков при  $E = 1.57/1.25$  В и  $E = 1.61/1.37$  В. Примечательно, что на первом цикле разряда присутствует только один пик при  $E = 1.21$  В для материала  $MnO_2$ -I и  $E = 1.18$  В для  $MnO_2$ -II. Данная форма вольтамперограмм отвечает наблюдаемым в литературе зависимостям [89,92], детальное обсуждение и соотносении пиков на вольтамперных кривых и протекающих в системе электрохимических реакций с участием катионов  $H^+$  и  $Zn^{2+}$  будет представлено далее в главе 4 и главе 5 данной работы.

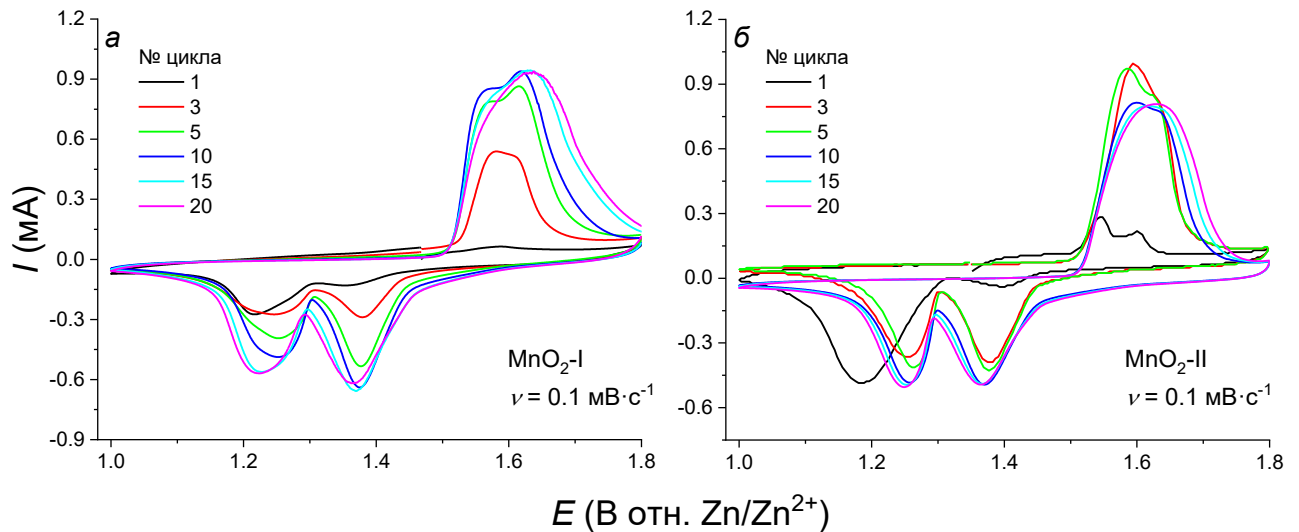


Рисунок 22. ЦВА для  $MnO_2$ -катодов в зависимости от номера цикла при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ :  $MnO_2$ -I (а) и  $MnO_2$ -II (б).

Из представленных данных видна разница в электрохимическом поведении материалов с различной степенью кристалличности. Для образца  $MnO_2$ -I наблюдается постепенный рост анодных и катодных токов от первого цикла к десятому и далее продолжается менее интенсивный рост плотности тока с последующей стабилизацией токового отклика (Рисунок 22, а). Рост токов объясняется как более полной «проработкой» электродного материала, так и сопутствующим процессом осаждения фазы  $MnO_x$  из раствора электролита [17]. Образец  $MnO_2$ -II, синтезированный из раствора  $KMnO_4$  в отсутствие сульфата марганца, демонстрирует рост анодного тока после первого катодного цикла, при этом величина тока на катодной кривой меняется несущественно. После пятого цикла происходит незначительное падение анодного тока и его последующая стабилизация, в то время как катодные токи несущественно возрастают (Рисунок 22, б). Причиной такого поведения является разница в кристалличности исходных материалов: в более аморфном материале процессы интеркаляции и сопутствующий процесс осаждения  $MnO_x$  на поверхность катода протекают легче, чем в случае оксида с большей кристалличностью. Подобный эффект широко известен для катодных материалов на основе

оксидов ванадия [170,171], а также был показан для катодов на основе  $\text{MnO}_2$  [92,93]. Для обоих материалов на ЦВА-кривых наблюдается смещение анодных пиков в более положительную область, а для катодных в сторону меньших значений потенциала. С ростом количества циклов исходно хорошо разделенные анодные пики становятся менее выражены, и на кривых наблюдается один широкий анодный пик. Поскольку массы электроактивных компонентов в составе катодных материалов равны, данные ЦВА приведены в абсолютных величинах тока.

Функциональные свойства макетов аккумуляторов были изучены методом гальваностатического заряд/разряда. На рисунке 23 приведена зависимость свойств макетов аккумуляторов от плотности тока разряда для двух типов материалов. Видно, что начальная емкость вдвое выше для катода на основе  $\text{MnO}_2$ -II –  $222 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ , в то время как для материала  $\text{MnO}_2$ -I –  $103 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Тем не менее, для катода  $\text{MnO}_2$ -I при низких токах наблюдается рост удельной емкости при постоянстве плотности тока, что вызвано дополнительным осаждением  $\text{MnO}_x$  из раствора электролита (емкость на 35 цикле при плотности тока  $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  составила  $210 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ). В диапазоне плотностей тока  $0.5 - 5.0 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  удельные емкости материалов имеют близкие значения (Рисунок 23, а) [39].

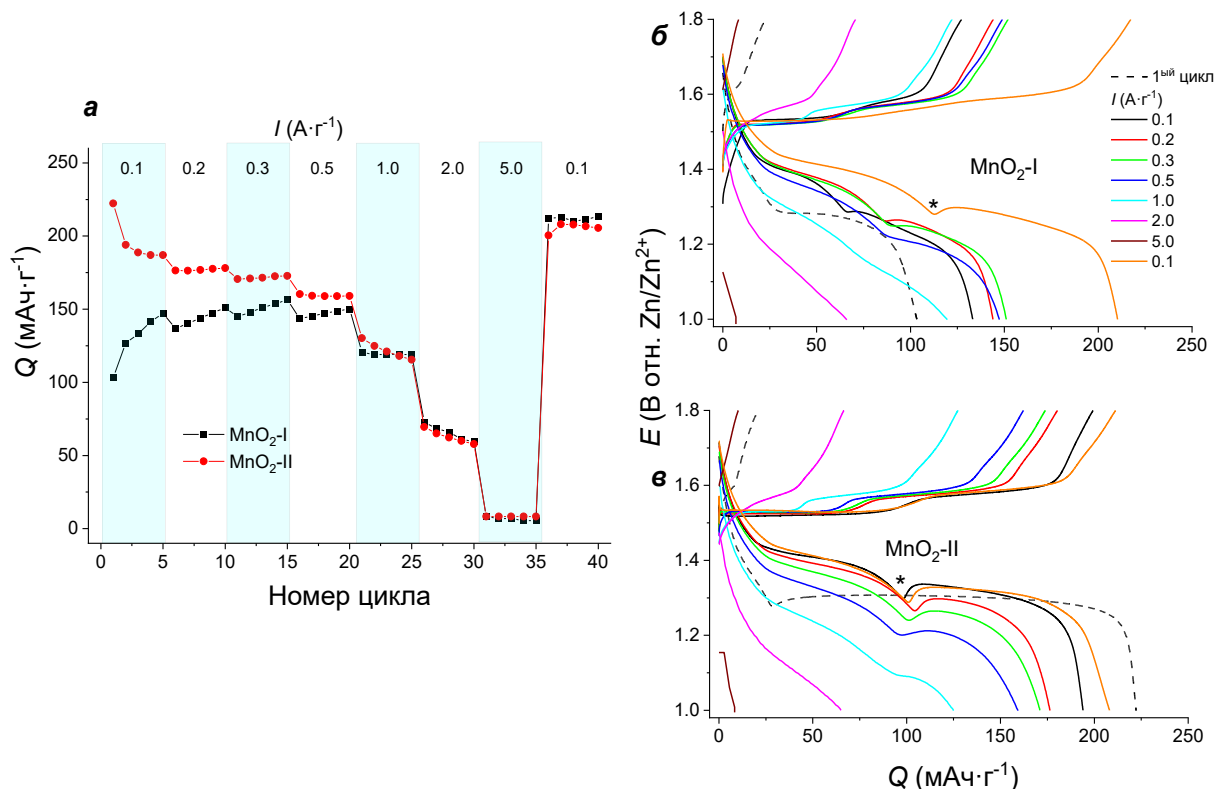


Рисунок 23. Зависимость удельной емкости макетов  $\text{Zn}/\delta\text{-MnO}_2$  от тока разряда (а), заряд/разрядные кривые для материалов  $\text{MnO}_2$ -I (б) и  $\text{MnO}_2$ -II (в).

На первом цикле заряд/разряда для обоих типов материалов (Рисунок 23, б, в) присутствует только одно плато на разряде при  $E = 1.30$  В, которое можно сопоставить с первым циклом восстановления на ЦВА. На последующих кривых наблюдается два плато на разрядной кривой при значениях потенциала  $E = 1.4$  В и  $E = 1.28$  В. Также на разрядной кривой присутствует характерная особенность: незначительный подъем или излом при величине потенциала  $E = 1.24 - 1.27$  В при различных величинах тока разряда (обозначен символом \*), который связан с химической реакцией осаждения основной соли гидрососульфата цинка (ZHS), вызванной локальным изменением pH приэлектродного слоя [13,25,143,168,172]. На зарядной кривой наблюдается два плато при величине  $E \approx 1.55$  В. Величины напряжений наблюдаемых плато хорошо коррелируют с пиками на ЦВА. При повышении тока от 1 до 5  $A \cdot g^{-1}$  плато становятся менее выраженными вследствие высокой скорости процессов и, как следствие, неполного извлечения емкости катодного материала.

Циклическая стабильность катодных материалов была исследована при плотности тока  $0.3 A \cdot g^{-1}$  в ходе 100 циклов (Рисунок 24). Для аморфного материала  $MnO_2-I$  начальная емкость составила  $113.6 mAч \cdot g^{-1}$ , а для оксида  $MnO_2-II$  наблюдалась стартовая емкость  $183.3 mAч \cdot g^{-1}$ . В ходе первых 30 циклов для  $MnO_2-I$  наблюдался рост емкости до  $134.7 mAч \cdot g^{-1}$ , после чего падение составило 10% от максимального значения. Для  $MnO_2-II$ , несмотря на присутствие добавки  $MnSO_4$  в растворе электролита, процесс осаждения  $MnO_x$  не привел к значительному положительному эффекту: наблюдалось сперва резкое (в течение 25 циклов), а затем более плавное снижение емкости, которая стабилизировалась после 60 циклов, в результате чего сохранилось только 52% от первоначальной емкости. Кулоновская эффективность для обоих материалов близка к 100% (Рисунок 24, а). Таким образом, с точки зрения циклической стабильности интересен более аморфный материал вследствие большего количества внутренних дефектов кристаллической решетки, о которых ранее говорилось в работах [92,93].

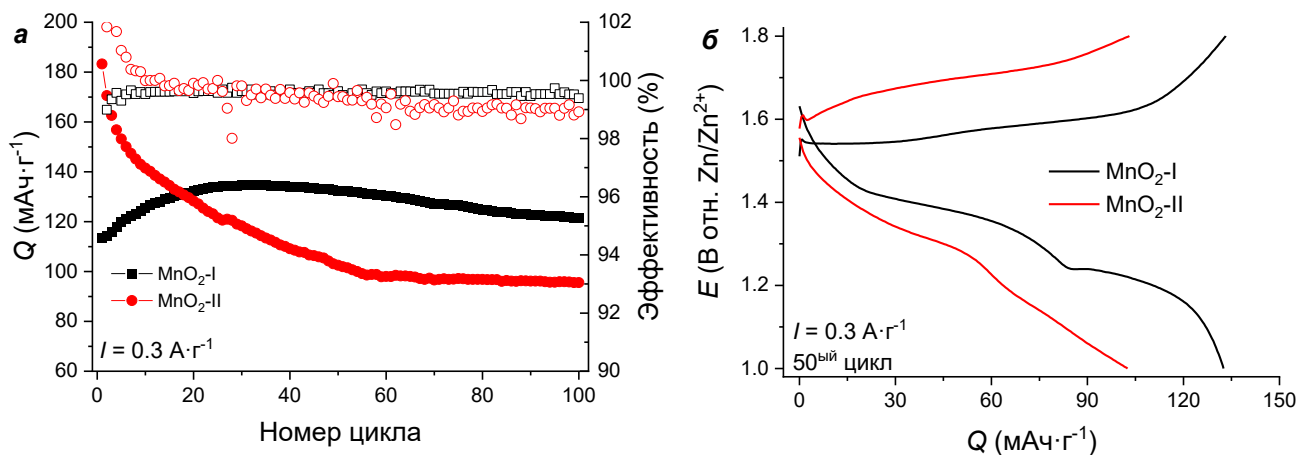


Рисунок 24. Циклическая стабильность (а), заряд/разрядные кривые (б) при токе  $0.3 A \cdot g^{-1}$  для  $Zn/MnO_2$  ячеек.

Разница между материалами отчетливо видна на заряд/разрядных кривых. Для аморфного оксида марганца наблюдаются два слабо разделенных плато на зарядной кривой при  $E = 1.56$  В и  $E = 1.60$  В, которым отвечают четко разделенные плато на разрядной кривой при  $E = 1.37$  В и  $E = 1.22$  В. Также на кривой присутствует излом при  $E = 1.26$  В, описанный выше. Для материала  $\text{MnO}_2\text{-II}$  зарядные и разрядные плато выражены слабее, поляризация электрода практически вдвое выше по сравнению с материалом  $\text{MnO}_2\text{-I}$  и излом на разрядной кривой практически незаметен (Рисунок 24, б).

Исходя из более высокой поляризации  $\text{MnO}_2\text{-II}$  катода при длительном циклировании, можно сделать вывод об увеличении внутреннего омического сопротивления ячейки в ходе ее работы. Для проверки данной гипотезы и изучения кинетических параметров была применена спектроскопия электрохимического импеданса. Измерения проводились после регистрации 20 циклов ЦВА при скорости развертки  $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  при потенциалах, близких к величинам редокс-переходов: 1.48, 1.38 и 1.30 В, поскольку спектры при  $E = 1.8$ , 1.26 и 1.0 В малоинформативны. Полученные данные приведены на рисунке 25.

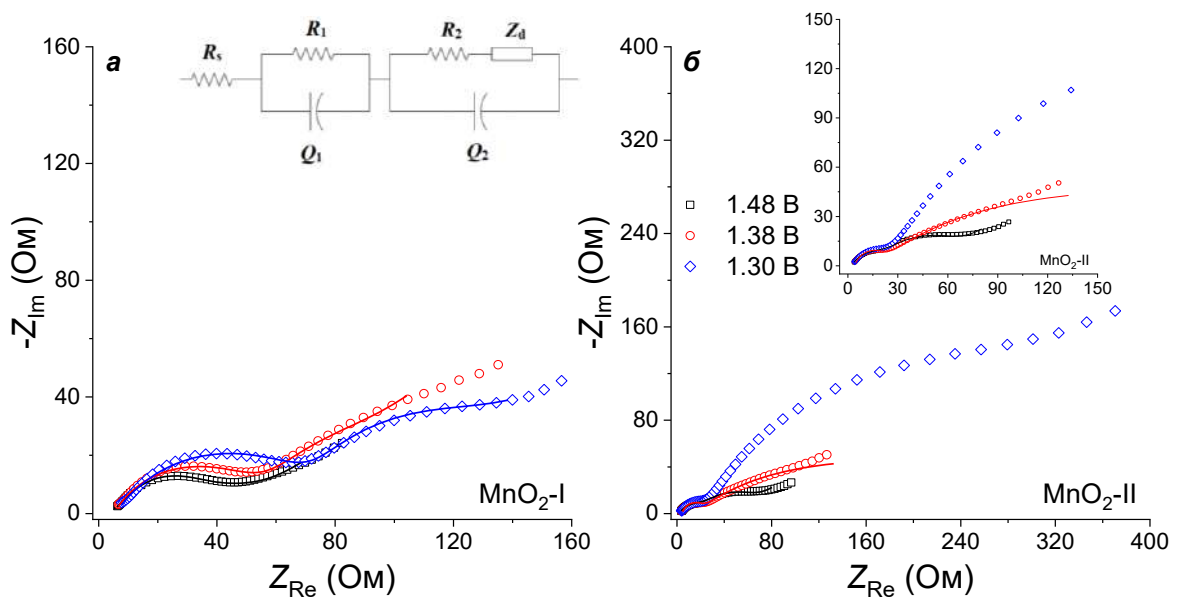


Рисунок 25. Спектры импеданса для ячеек  $\text{Zn//MnO}_2$  на основе  $\text{MnO}_2\text{-I}$  (а) и  $\text{MnO}_2\text{-II}$  (б), полученные при различных значениях потенциала в ходе разряда. На врезке указан спектр для ячейки на основе  $\text{MnO}_2\text{-II}$  при большем увеличении. На рисунке приведена эквивалентная схема, точками на графике обозначены экспериментальные данные, линиями – расчетные импедансные спектры, соответствующие эквивалентной схеме.

Для ячейки  $\text{Zn//MnO}_2\text{-I}$  форма спектра слабо зависит от величины напряжения на ячейке: наблюдаются две полуокружности в области высоких и средних частот и линейный участок в области низких частот, имеющий наклон в  $45^\circ$ , отвечающий диффузионному сопротивлению

ячейки (Рисунок 25, а). В случае катода  $\text{MnO}_2\text{-II}$  присутствует четко выраженная полуокружность в области высоких частот, совпадающая по величине сопротивления (врезка к рисунку 25, б), а также вторая полуокружность, увеличивающаяся с уменьшением потенциала ячейки, что особенно заметно при переходе от  $E = 1.38$  В к  $E = 1.30$  В. Диффузионный участок спектра слабо выражен. Все приведенные спектры могут быть удовлетворительно описаны с использованием эквивалентной схемы, описанной в литературе для  $\text{Zn//MnO}_2$  ячеек [13,142,173]. В данной схеме межфазное сопротивление  $R_1$  отвечает границе раздела на границе цинковый анод/электролит, сопротивление  $R_2$  формируется на границе раздела фаз катод/электролит или же определяется совокупностью цинкового анода и катодного материала, диффузионное сопротивление  $Z_d$  отвечает интеркаляции ионов в структуру  $\text{MnO}_2$  катода [13].

Анализ спектров по методу эквивалентных схем показал, что для обоих катодных материалов во всех измеренных состояниях величина сопротивления  $R_1$ , отвечающая первой полуокружности, меняется незначительно, что позволяет отнести ее к постоянной границе раздела фаз, то есть границе раздела между цинковым анодом и раствором электролита. Для межфазного сопротивления  $R_2$ , отвечающего второй полуокружности, наблюдаются иные тенденции: его величина несущественно увеличивается при изменении потенциала для материала  $\text{MnO}_2\text{-I}$ , в то время как для катода на основе  $\text{MnO}_2\text{-II}$  рост более резкий. Скачок сопротивления при  $E = 1.30$  В может быть вызван начавшимся процессом формирования непроводящей фазы на поверхности электрода – основной соли цинка ZHS.

Дополнительно был проведен анализ диффузионных участков в координатах  $Z_{\text{Re}}, -Z_{\text{Im}} - \omega^{-1/2}$ , в соответствии с критериями Матиаса-Хааса [174]. Из полученных зависимостей были оценены величины констант Варбурга  $\sigma_w$ , которые связаны с коэффициентом диффузии интеркалируемых ионов ( $\text{Zn}^{2+}$  и/или  $\text{H}^+$ ) согласно следующему уравнению:

$$D_{\text{Me}^{+n}} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma_w^2} \quad (6)$$

Из данного уравнения следует обратная зависимость между коэффициентом диффузии и величиной константы Варбурга. Количественный расчет величины  $D_{\text{Me}}$  не представляется возможным провести по причинам сложности механизма функционирования  $\text{Zn//MnO}_2$  ячеек (возможного участия двух типов катионов), а также неизвестной концентрации ионов-переносчиков заряда ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ ) в кристаллической решетке  $\text{MnO}_2$ .

Из зависимостей  $Z_{\text{Re}}, -Z_{\text{Im}} - \omega^{-1/2}$  следует, что величина наклона параллельного участка, то есть величина константы Варбурга, ниже для материала  $\text{MnO}_2\text{-I}$ , что означает более быструю

диффузию ионов в кристаллической решетке более аморфного материала (Рисунок 26), что также наблюдалось ранее [92].

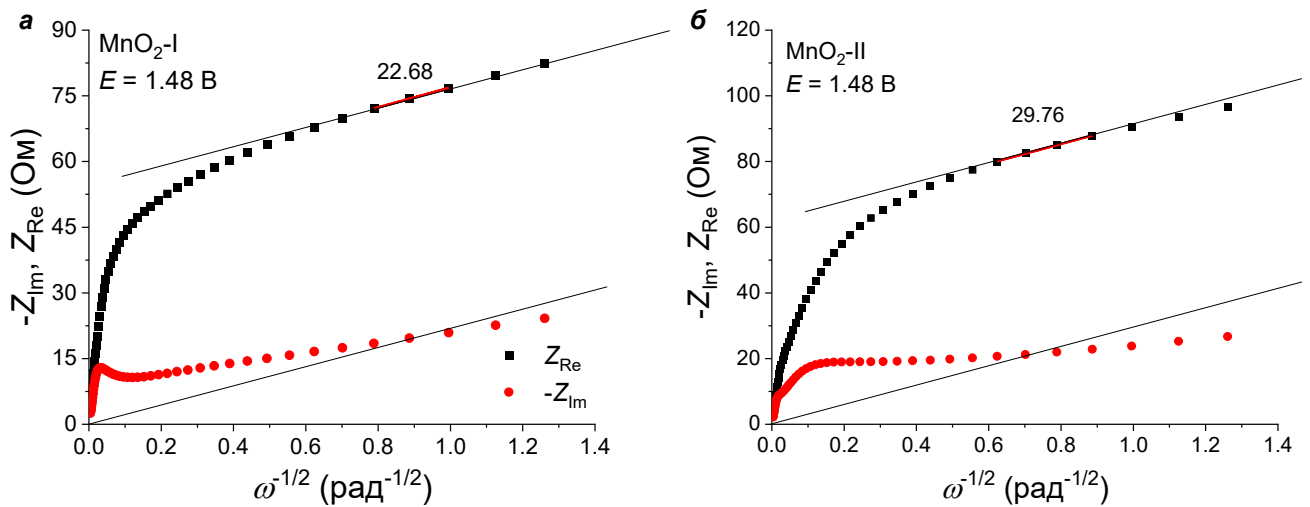


Рисунок 26. Зависимости  $Z_{Re}$ ,  $-Z_{Im} - \omega^{-1/2}$  для ячеек  $Zn//MnO_2$ , полученные при  $E = 1.48$  В: для  $MnO_2$ -I (а) и  $MnO_2$ -II (б).

Таким образом, в зависимости от методики синтеза (состава раствора, времени и температуры гидротермального синтеза) получаются образцы с одинаковым фазовым составом и наноструктурой, для которых наблюдаются различия в микроморфологии и степени кристалличности. Данные различия оказывают существенное влияние на функциональные свойства катодных материалов, а именно начальную величину емкости и циклическую стабильность. В случае более кристаллического оксида  $MnO_2$  начальная емкость существенно выше, однако в ходе циклирования материал теряет практически 50% от начальной емкости всего за 100 циклов. В то же время материал с большей степенью аморфности ( $MnO_2$ -I) имеет меньшее значение емкости, но за счет роста удельной емкости в ходе циклирования из-за осаждения дополнительных слоев  $MnO_x$  демонстрирует 90% от максимального значения емкости после 100 циклов заряд/разряда [39], что делает его более перспективным материалом для дальнейшего изучения и создания катодов на его основе.

### 3.3. Влияние модификатора на основе проводящего полимера на электрохимические характеристики катодных материалов на основе $\delta$ - $MnO_2$

#### 3.3.1. Добавление проводящего полимера в состав электродного материала

Как было показано в многочисленных работах, приведенных в обзоре свойств катодных материалов на основе оксидов марганца [40], проводящие полимеры являются перспективными с точки зрения улучшения общей электронно-ионной проводимости данных оксидов, а также



оказывают существенное влияние на величины удельной емкости и стабильности. Для улучшения свойств катодных материалов на основе  $\text{MnO}_2$ -I (далее обозначение синтеза будет опущено) был выбран проводящий полимер поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), в том числе взятый в виде водной дисперсии PEDOT:PSS.

Модификация катодного материала осуществлялась двумя способами: добавлением химически синтезированного полимера PEDOT в состав электрода (при этом уменьшалось количество активного материала и связующего) и диспергированием порошка  $\delta\text{-MnO}_2$  в водной дисперсии PEDOT:PSS с последующим выпариванием воды с целью создания полимерной оболочки на поверхности зерен активного компонента. Соотношения компонентов в составе электродов, а также обозначения материалов приведены в таблице 1.

Полимер PEDOT, полученный путем химического синтеза, был охарактеризован методом EDX-анализа с целью установления соотношения элементов. Было показано, что массовая доля углерода близка к теоретическому значению (56.88 масс.%), в то время как количество кислорода несколько ниже, а серы – выше (11.64 масс.% и 31.47 масс.%, соответственно). Морфология порошка была исследована методом СЭМ (Рисунок 27). Порошок представляет собой мелкие пористые гранулы, легко агломерирующие в частицы размером  $\approx 30$  мкм, при этом встречаются малохарактерные для данного полимера частицы идеальной сферической формы, в которых присутствует 0.1 – 0.2 масс.% хлора, из-за присутствия в смеси  $\text{FeCl}_3$  как окислителя. Размер сфер в среднем составляет 2 – 5 мкм (Рисунок 27, б).

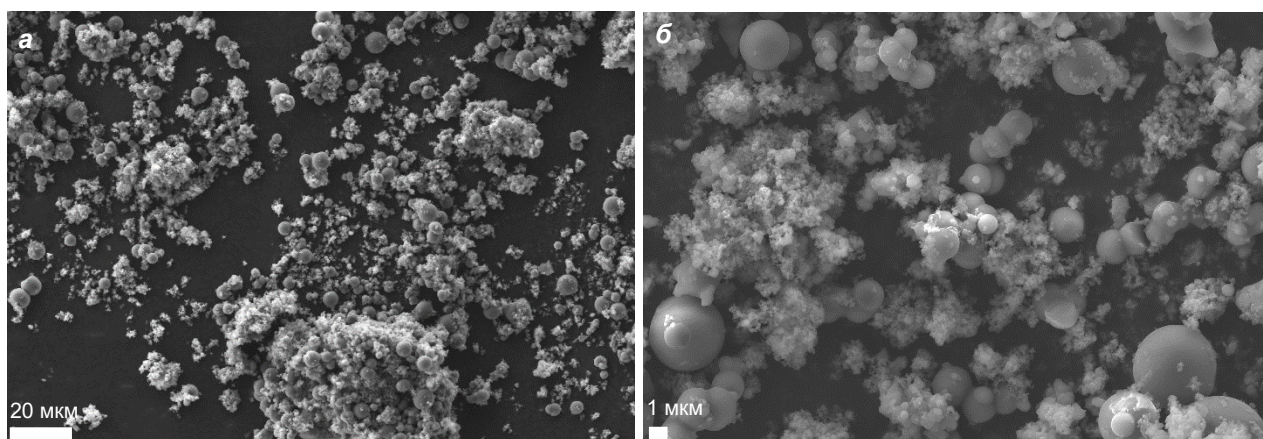


Рисунок 27. СЭМ-изображения порошка PEDOT при различных разрешениях: 20 мкм (а) и 1 мкм (б).

Морфология электродов после нанесения также была исследована методом сканирующей электронной микроскопии с EDX-анализом. Для электродного материала на основе  $\text{MnO}_2$  (Рисунок 28, а) характерна неоднородная структура, в которой зерна активного компонента



агломерируют в крупные фрагменты. Для обоих типов полимер-модифицированных электродов, напротив, наблюдается более гладкая поверхность электродов (Рисунок 28, б, в).

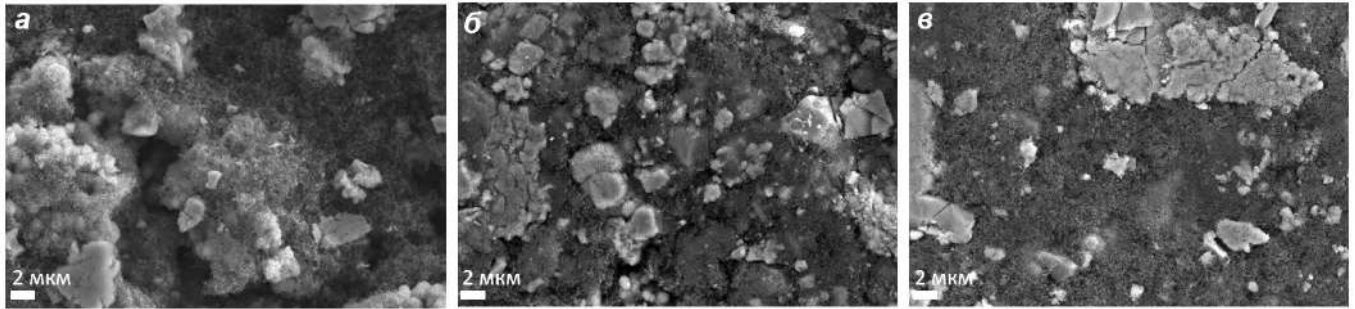


Рисунок 28. СЭМ-изображения электродных материалов  $MnO_2$  (а),  $MnO_2/PEDOT$  (б) и  $MnO_2/PEDOT:PSS$  (в).

Элементное распределение по основным компонентам катодных материалов было исследовано методом EDX-анализа. Во всех случаях видна полная корреляция между распределением по марганцу и кислороду, что подтверждает присутствие оксида марганца, а также равномерное распределение фтора, что подтверждает однородность электродного материала (Рисунок 29).

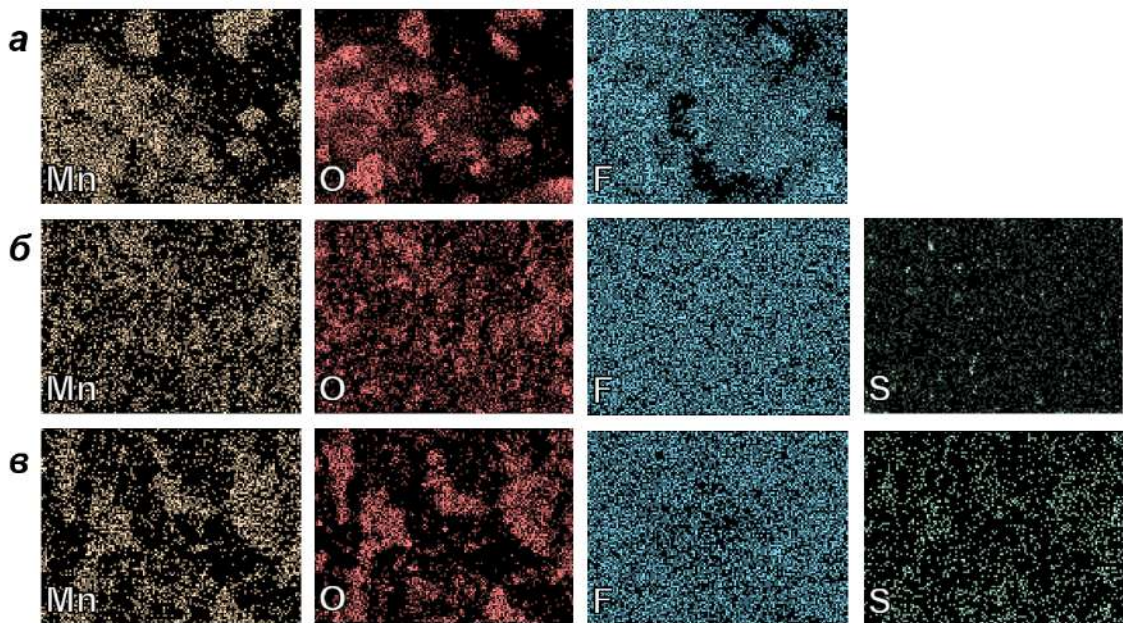


Рисунок 29. Распределение по элементам  $Mn$ ,  $O$ ,  $F$ ,  $S$  для электродных материалов  $MnO_2$  (а),  $MnO_2/PEDOT$  (б) и  $MnO_2/PEDOT:PSS$  (в).

При добавлении проводящего полимера как дополнительного компонента наблюдается более равномерное распределение компонентов по поверхности электродного материала, частицы

полимера связаны с большинством зерен активного материала (Рисунок 29, б). В случае катодного материала с нанесенным покрытием PEDOT:PSS, элементное распределение по сере имеет более высокое совпадение с распределением по марганцу, что свидетельствует о создании полимерного покрытия на поверхности  $\text{MnO}_2$  (Рисунок 29, в).

Электрохимические свойства макетов были исследованы методом ЦВА в диапазоне скоростей развертки  $0.1 - 0.5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . Для всех трех типов катодных материалов форма ЦВА-кривых схожа: наблюдается два анодных пика, слабо разделенных в случае электрода  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$ , а также два четких катодных пика при  $E = 1.37$  и  $E = 1.24$  В. Эффект от добавки проводящего полимера наблюдается в повышении анодного тока в  $\approx 1.5$  раза для электродов  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  и  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$ , катодные токи незначительно больше, чем для электрода на основе  $\text{MnO}_2$ . Кроме того, катодный пик при  $E = 1.24$  В уширен относительно немодифицированного катода, наблюдается так называемый «диффузионный хвост», вызванный более интенсивным осаждением соли ZHS на поверхность катода вследствие дополнительной пористости PEDOT или PEDOT:PSS (Рисунок 30, а).

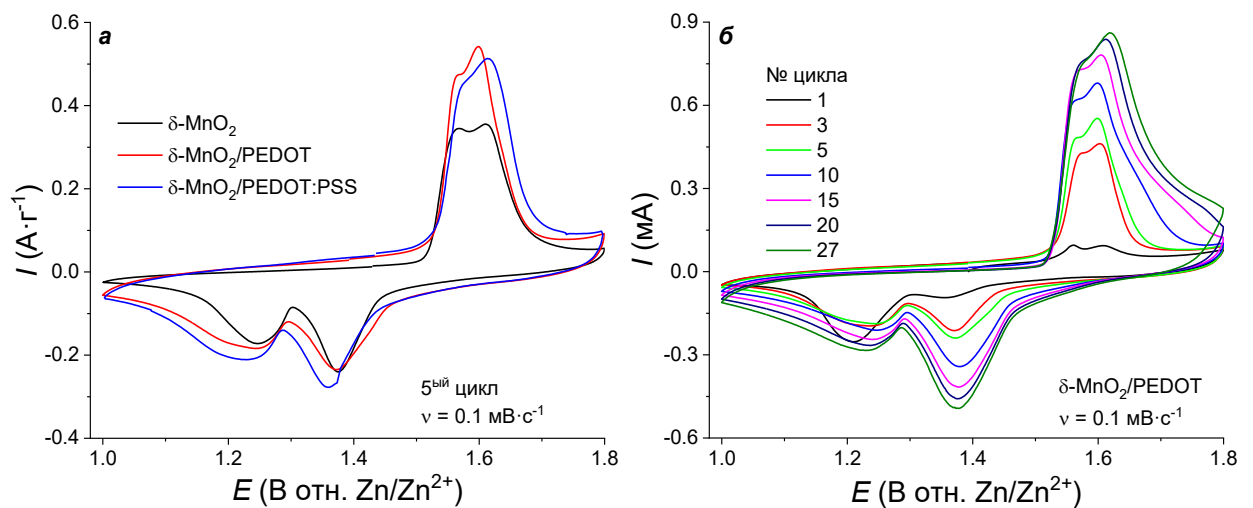


Рисунок 30. ЦВА для  $\text{MnO}_2$ -катодов при скорости развертки  $0.1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ : сопоставление разных электродных материалов на 5-ом цикле (а) и  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  в зависимости от номера цикла (б).

Как упоминалось ранее, в растворе электролита с добавкой сульфата марганца для всех трех катодных материалов наблюдается постепенный рост токов, уже зафиксированный ранее (см. рисунок 22, а) за счет формирования на поверхности электродов слоя  $\text{MnO}_x$ , обладающего собственной электроактивностью. В частности, для электрода  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  рост емкости наблюдается на протяжении 25 циклов ЦВА (Рисунок 30, б) [38].

Чтобы оценить влияние проводящего полимера на кинетику переноса заряда в модифицированных катодных материалах, была проанализирована природа лимитирующей

стадии методом ЦВА при изменении скорости развертки. С ростом скорости развертки от 0.2 до 0.5 мВ·с<sup>-1</sup> для обоих типов электродов наблюдаются схожие тенденции: анодные пики становятся практически неразделимы и смещаются в область более положительных потенциалов при увеличении скорости развертки. Катодный пик при  $E = 1.24$  В с ростом скорости развертки практически пропадает, в то время как второй пик при  $E = 1.4$  В увеличивается по интенсивности и крайне слабо смещается влево по оси потенциалов (Рисунок 31, а, в).

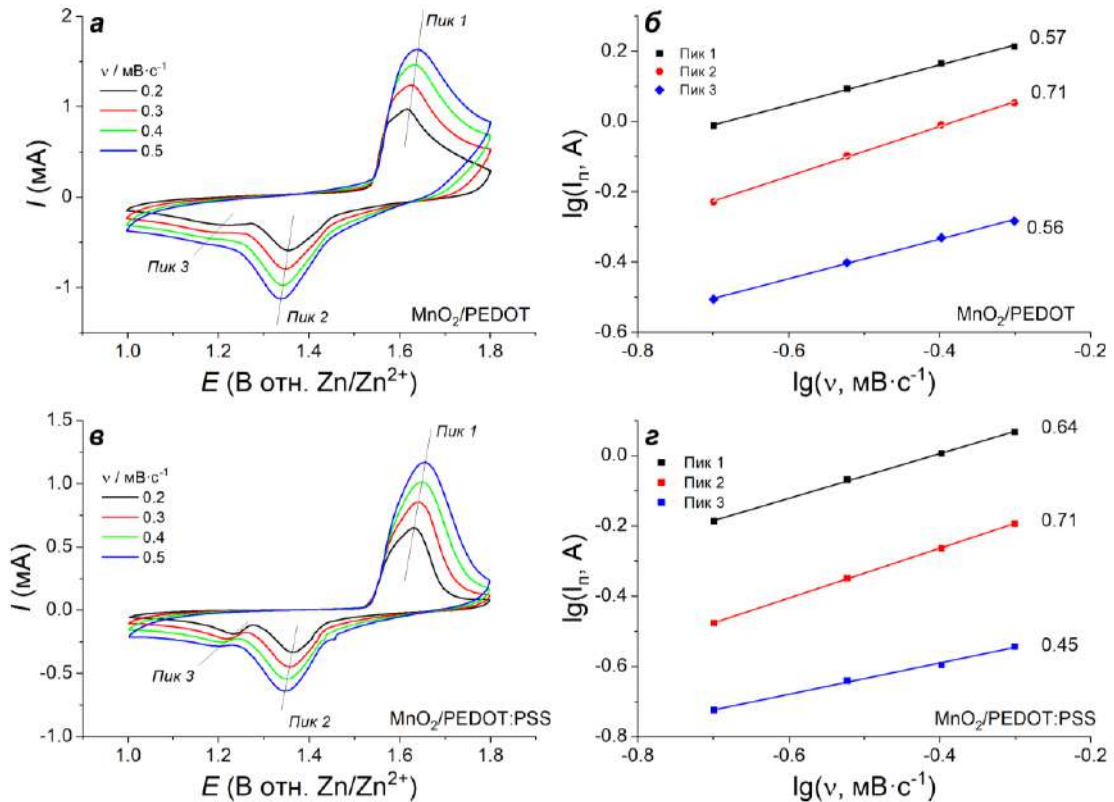


Рисунок 31. ЦВА для MnO<sub>2</sub>/PEDOT (а) и MnO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS (б) катодов в зависимости от скорости развертки; билогарифмические зависимости тока пика от скорости развертки для MnO<sub>2</sub>/PEDOT (в) и MnO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS (г) электродов.

Для оценки лимитирующей стадии электродного процесса величина тока пика (анодного или катодного) была проанализирована в зависимости от скорости развертки. Данная зависимость может быть описана эмпирическим уравнением, записанным в логарифмической форме:

$$(\log I_p) = \log a + b \cdot \log v \quad (7)$$

Значение  $b$ , определяемое как тангенс угла наклона логарифмической зависимости, лежит в диапазоне 0.5 – 1.0. При  $b \approx 0.5$  лимитирующей стадией процесса является массоперенос, а при

$b \approx 1$  – собственно электрохимическая стадия. Однако ввиду сложности механизма и различной природы протекающих реакций (как химических, так и электрохимических) данный анализ для оценки диффузионных ограничений носит исключительно качественный характер. Например, для материала  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  были получены величины тангенса угла 0.57, 0.71 и 0.56, что отвечает в большей степени диффузионному контролю в случае процессов деинтеркаляции и второму редокс-переходу при  $E \approx 1.2$  В, в то время как для первого катодного процесса ( $E = 1.34$  В) следует говорить о смешанном диффузионно-емкостном контроле (Рисунок 31, б). В случае  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$  электрода величины  $b$  составили 0.64, 0.71 и 0.45. Отличие величины показателя  $b$  для второго катодного процесса от теоретического ( $b < 0.5$ ) обусловлено параллельным химическим процессом осаждения ZHS и, таким образом, здесь корректнее говорить о движении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и гидроксид-анионов к поверхности катода (Рисунок 31, г). Таким образом, в значительной степени скорость электрохимического процесса лимитируется стадией массопереноса ионов.

Исследования функциональных свойств макетов ЦИА с тремя видами катодов проводились методом гальваностатического заряд/разряда в различных режимах. При низких величинах тока ( $0.1 - 0.5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) видно, что для электродов с добавками проводящего полимера удельная емкость существенно выше, чем для немодифицированного  $\text{MnO}_2$ -анода. При плотности тока  $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  емкости анодов составили 133, 210 и 291  $\text{мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  для электродов  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  и  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$ , соответственно (Рисунок 32, а). В широком диапазоне токов емкость материала, модифицированного PEDOT:PSS, близка к теоретическому значению удельной емкости (для случая переноса одного электрона, или процесса  $\text{Mn}^{\text{IV}} - \text{Mn}^{\text{III}}$ ). Также в случае всех трех катодных материалов наблюдается рост удельной емкости при постоянном токе разряда вследствие образования дополнительного осадка, наблюдаемого визуально на поверхности нержавеющей стали, находившейся в контакте с электролитом. При высоких плотностях тока емкости материалов существенно уменьшаются, в частности, при токе  $I = 2.0 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  величина удельной емкости составила 66, 103 и 133  $\text{мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ , а при дальнейшем повышении тока до  $5.0 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  емкость упала до 6  $\text{мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  для  $\text{MnO}_2$ -анода и до 35 – 40  $\text{мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  для анодов, модифицированных проводящим полимером.



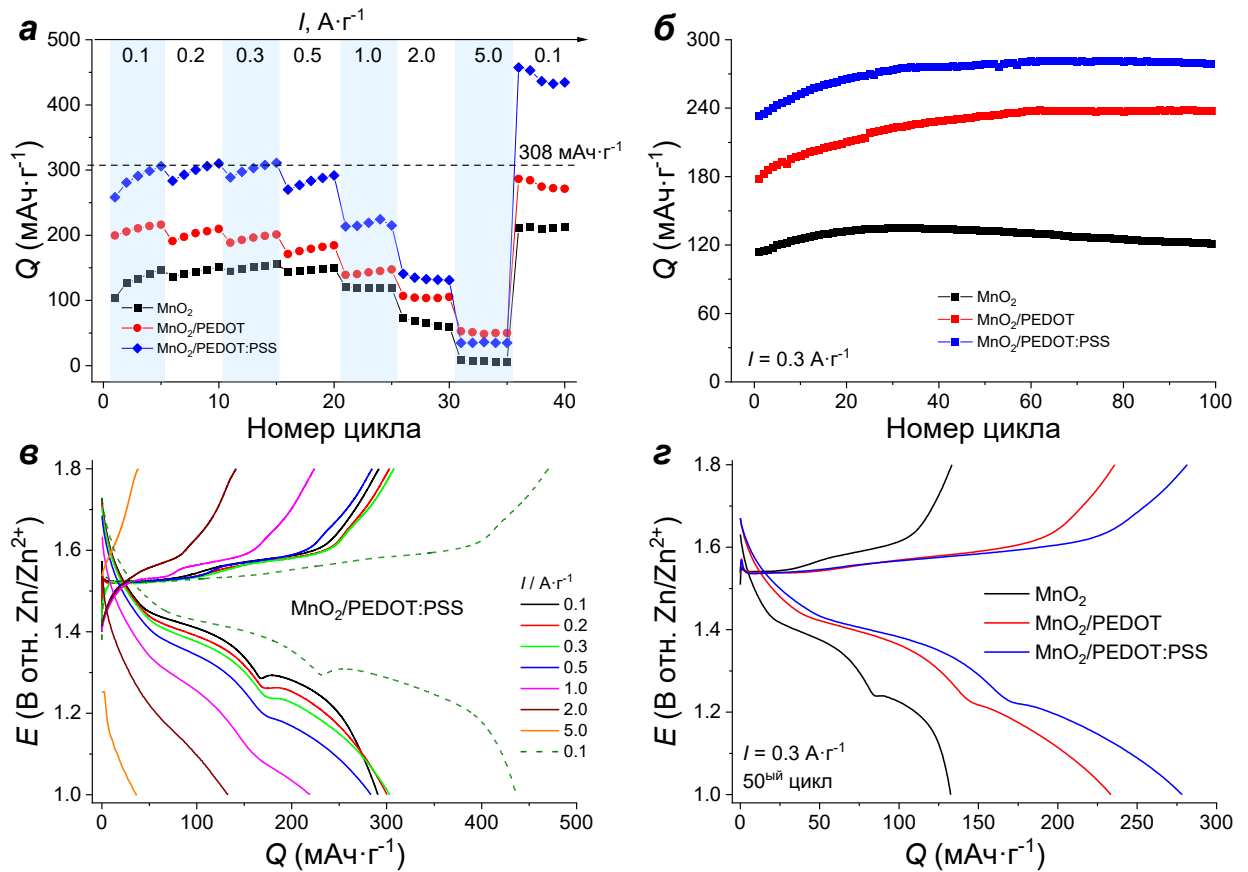


Рисунок 32. Функциональные свойства катодных материалов на основе MnO<sub>2</sub>: зависимость емкости от тока разряда (а), и от номера цикла при токе 0.3 A·г<sup>-1</sup> (б); заряд/разрядные кривые для материала MnO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS (в) и для трех материалов при токе 0.3 A·г<sup>-1</sup> (г).

Циклическая стабильность материалов была оценена при плотности тока 0.3 A·г<sup>-1</sup> в течение 100 циклов (Рисунок 32, б). В ходе первых 20 – 30 циклов для всех трех катодных материалов наблюдается рост удельной емкости на 15%, 25% и 20% для катодов MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/PEDOT и MnO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS, соответственно. При дальнейшем циклировании для MnO<sub>2</sub>-катодов наблюдается незначительное падение (на 10% от максимального значения 134 mAh·г<sup>-1</sup>), в то время как катоды, модифицированные проводящим полимером, практически не подвержены процессам деградации и сохраняют 99% от максимально достигнутой емкости [38].

Для электродного материала MnO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS форма заряд/разрядных кривых совпадает с наблюдавшейся для катодов на основе оксида марганца (Рисунок 32, в): наблюдаются два разрядных плато при  $E = 1.4$  В и  $E = 1.25$  В, а также плато на зарядной кривой при  $E = 1.55$  В. На разрядных кривых отчетливо видно, что плато при  $E = 1.4$  В немного длиннее второго, то есть данный катодный процесс в случае модифицированных электродов является более доминирующим. Также на разрядных кривых при  $E = 1.26 - 1.28$  В заметен излом кривой и малый рост потенциала. Это соответствует интеркаляции ионов цинка и/или химическому осаждению побочного продукта гидрокосульфата цинка ZHS. Для материалов с проводящим

полимером наклон разрядной кривой в конце более плавный, чем для исходного катода на основе  $\text{MnO}_2$  (Рисунок 32, г), что коррелирует с формой ЦВА электродов  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  и  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$  в данной области потенциалов.

Для анализа изменений поверхности в ходе циклирования электрохимических ячеек материалы до и после 100 циклов заряд/разряда были охарактеризованы *ex situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS). На обзорных спектрах электродных материалов (Рисунок 33, а, б) видны изменения в интенсивностях пиков основных компонентов, произошедшие после длительного тестирования. Так, наблюдается резкий рост интенсивности пика кислорода и увеличение его поверхностного содержания практически в 7 раз ( $\approx 9\%$  до циклирования и  $\approx 70\%$  после), что обусловлено рядом факторов: формированием на поверхности основной соли цинка (ZHS) и частичным разложением компонентов электродного материала вследствие общей деградации катода, что выражено в снижении поверхностного содержания углерода, фтора и марганца, как видно из изменения интенсивности соответствующих им пиков. Также после циклирования наблюдаются новые пики в диапазоне 1020 – 1050 эВ, которые соответствуют присутствию ионов цинка в составе материала, при этом в случае чистого  $\text{MnO}_2$  данные пики более интенсивные, чем в случае модифицированного полимером композита.

Более детальное рассмотрение состояния марганца в составе электродных материалов приведено на рисунке 33, в. Видно, что после циклирования происходит незначительное смещение пиков на одну и ту же фиксированную величину, при этом величина энергии спин-орбитального расщепления составляет 11.7 эВ, что коррелирует с ранее полученными для  $\text{MnO}_2$  данными [175]. В зависимости от способа модификации меняется и поверхностное содержание марганца в катодном материале (Рисунок 33, в, красные кривые): в случае немодифицированного оксида наблюдается практически нулевая интенсивность пиков марганца, в то время как для полимер-модифицированных электродов интенсивность сохраняется, в случае  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$  катода интенсивность пиков до и после тестов практически совпадает. Это свидетельствует о том, что покрытие PEDOT:PSS на поверхности частиц  $\text{MnO}_2$  препятствует растворению активного материала в ходе циклирования.

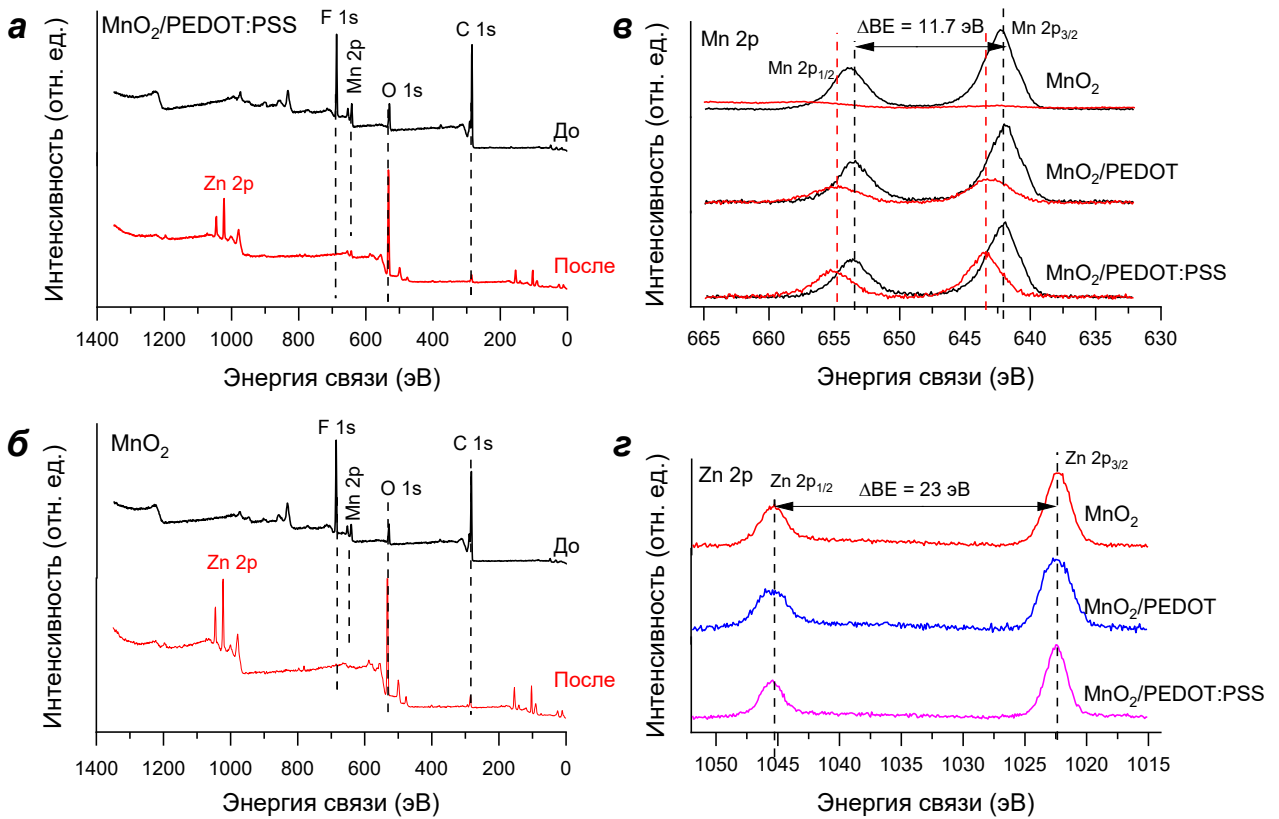


Рисунок 33. XPS-спектры катодов на основе  $\text{MnO}_2$  до и после электрохимических тестов: обзорные спектры для  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$  (а) и  $\text{MnO}_2$ -катодов (б); спектр марганца  $\text{Mn } 2p$  (в) и цинка  $\text{Zn } 2p$  (г) для трех катодных материалов.

После 100 циклов заряд/разряда в разряженном состоянии во всех трех материалах присутствуют пики, отвечающие катионам  $\text{Zn}^{2+}$  (Рисунок 33, г), то есть происходит поверхностное взаимодействие ионов цинка и катодного материала, в том числе возможен процесс интеркаляции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуру  $\text{MnO}_2$ . При этом по соотношению содержания элементов цинк преобладает: для немодифицированного оксида соотношение  $\text{Mn}:\text{Zn}$  составило примерно 1:15 атомных процентов, в то время как для полимер-модифицированных катодов – примерно 1:3. Таким образом, в случае отсутствия проводящего полимера происходит существенное изменение поверхности катодного материала, вызванное растворением  $\text{MnO}_2$ , в то время как использование PEDOT или PEDOT:PSS в составе электродного материала позволило подавить растворение катода и, как следствие, позитивно сказалось на функциональных свойствах системы.

Для изучения состава электродов и формирующихся фаз при разряде и заряде в ходе электрохимических тестов, образцы были изучены методом рентгеновской дифракции (XRD). На дифрактограммах материалов в разряженном состоянии (Рисунок 34, а) присутствует несколько различных фаз:  $\delta\text{-MnO}_2$  ( $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$ ), причем для катода без проводящего полимера отсутствуют главные дифракционные максимумы (присутствуют только максимумы

при 36 и 65 °), что может быть связано как с растворением катода в ходе циклирования, так и с понижением степени окисления марганца в катоде. Однако максимумы плоскостей (0,0,3) и (0,0,6) сохраняются для катодов, модифицированных проводящим полимером, что доказывает защитные функции полимерных модификаторов. Второй наблюдаемой фазой является цинк-содержащий оксид марганца  $ZnMn_3O_7 \cdot 2H_2O$  (карточка PDF-2 #00-047-1825), которую можно идентифицировать по дифракционным пикам при 18.55, 33.67, 36.59 and 65.39 °. Помимо этого, часть пиков оксидов марганца, в частности, при 12.35, 25.14, 32.75, 35.12 °, уширена, поскольку данные максимумы совпадают с фазой основной соли цинка  $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 1.55 H_2O$  (ZHS, карточка PDF-2 #00-044-0674). Для электродов с проводящим полимером пиков, соответствующих фазе  $ZnMn_3O_7$ , меньше и они ниже по интенсивности, чем пики  $MnO_2$ -катода, при этом более выражены пики фазы ZHS. Это является свидетельством того, что добавка PEDOT или покрытие PEDOT:PSS препятствует активному протеканию процесса необратимого внедрения ионов цинка в решетку материала электрода.

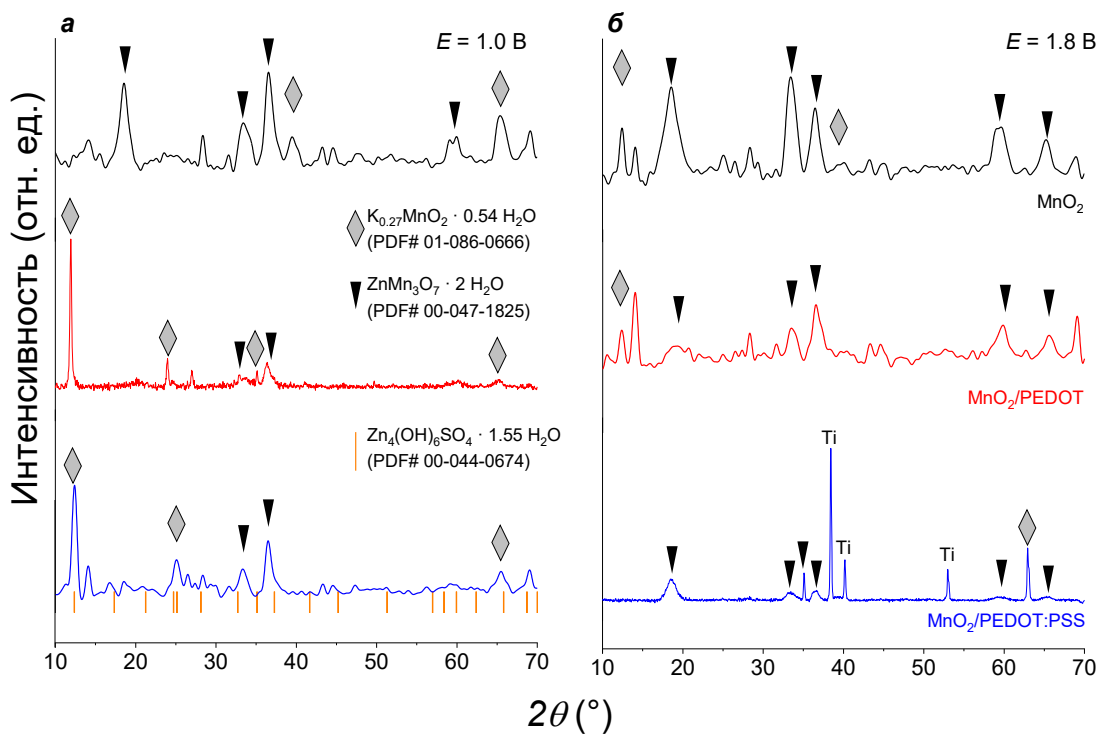


Рисунок 34. Дифрактограммы электродных материалов на основе  $MnO_2$  после электрохимических тестов в разряженном (а) и заряженном (б) состояниях.

В заряженном состоянии (Рисунок 34, б) на всех дифрактограммах не наблюдается пиков, соответствующих фазе ZHS, следовательно, в ходе заряда происходит изменение значения pH приэлектродного слоя, в результате чего основная соль растворяется, что наблюдалось ранее для электроосажденного  $MnO_2$  [168]. Основными наблюдаемыми фазами являются  $MnO_2$ ,



образующийся в ходе заряда из-за присутствия в составе электролита  $\text{MnSO}_4$ , и  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7$ , не обладающий электрохимической активностью и не участвующий в процессе заряд/разряда [38]. Присутствие цинк-содержащей фазы оксида марганца в заряженном состоянии может являться свидетельством необратимой интеркаляции ионов цинка в кристаллическую решетку  $\text{MnO}_2$ .

### 3.3.2. Электроосаждение PEDOT на поверхность приготовленных $\text{MnO}_2$ -катодов

Альтернативным способом модификации катодных материалов может быть создание полимерного покрытия на поверхности намазного электрода, по аналогии с ранее примененным подходом в работе [35] для смеси оксидов марганца различной морфологии. Синтез полимера PEDOT на поверхности электродного материала осуществлялся в потенциостатическом режиме при  $E = 1.1$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  псевдоэлектрода сравнения с варьированием времени осаждения (300 и 600 с). Полученный композит был охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

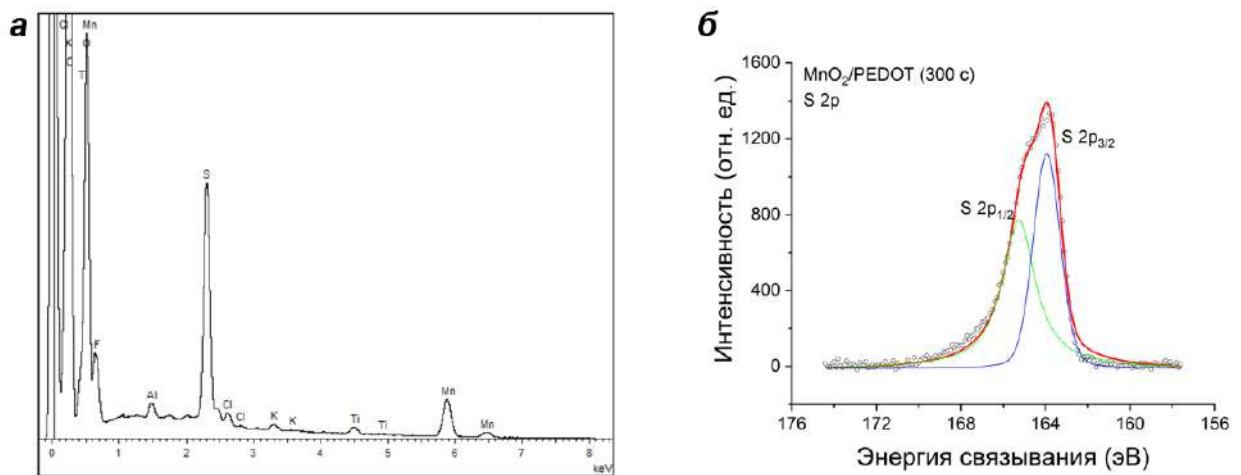


Рисунок 35. EDX-спектр (а) и XPS-спектр S 2p (б) для электродов  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$ , полученных электроосаждением полимера в течение 300 с.

На EDX-спектрах образцов присутствуют элементы Mn и O, отвечающие наличию  $\text{MnO}_2$ , а также ярко выраженный пик серы при 2.3 кэВ (Рисунок 35, а). На XPS-спектрах серы наблюдается два пика при 163.9 и 165.1 эВ, которые отвечают энергии связи серы в тиофеновом кольце ( $\text{S } 2p_{3/2}$  и  $\text{S } 2p_{1/2}$ , соответственно) (Рисунок 35, б) [176]. Таким образом, в процессе электроосаждения формируются полимерные или олигомерные фрагменты PEDOT на поверхности катодного материала.

Модифицированные полимером электродные материалы были протестированы в составе  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  ячеек. На рисунке 36 приведены зависимости изменения удельной емкости катодных материалов в различных токовых режимах. При изменении плотности тока разряда емкости

электродов, покрытых полимером, выше на 15% при плотности тока  $0.1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  (Рисунок 36, а), процесс роста емкости от цикла к циклу вследствие осаждения  $\text{MnO}_x$  из раствора электролита в случае модифицированных электродов выражен слабее. Более высокое значение удельной емкости, связано с улучшением электронно-ионного контакта между частицами активного материала через дополнительную проводящую сетку PEDOT на поверхности катода.

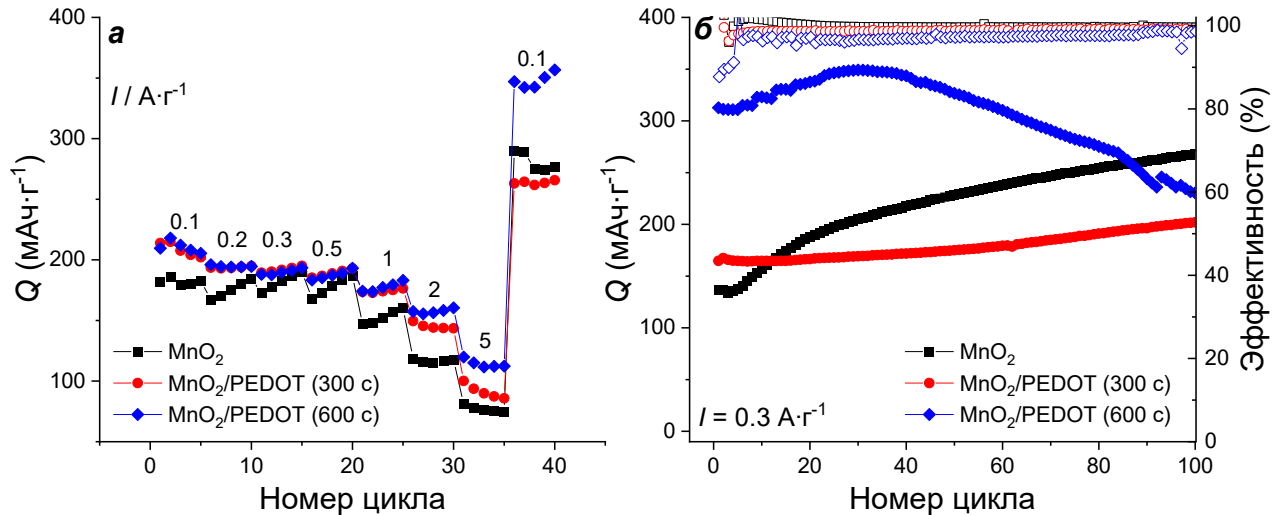


Рисунок 36. Зависимости удельной емкости  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  катодных материалов в зависимости от тока разряда (а) и от числа циклов при токе  $0.3 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  (б).

В ходе длительного циклирования при плотности тока  $0.3 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  (Рисунок 36, б) после первых циклов начинается активное осаждение  $\text{MnO}_x$  из раствора электролита на поверхность не покрытого полимером катода (черная кривая), а в случае PEDOT-модифицированных катодов данный процесс или протекает в меньшей степени (для  $t = 300 \text{ c}$ , красная кривая) или же полностью подавлен ( $t = 600 \text{ c}$ , синяя кривая), то есть покрытие проводящего полимера в некоторой степени блокирует осаждение дополнительного оксида марганца на поверхность электрода и препятствует искусственному росту емкости.

Электрохимический отклик катодного материала  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  с модифицирующим поверхностным слоем PEDOT был изучен методом ЦВА. Видно, что для первого цикла наблюдается четкий катодный пик при  $E = 1.22 \text{ В}$ , далее на всех последующих циклах наблюдается две пары пиков при  $E = 1.55/1.25 \text{ В}$  и  $E = 1.60/1.39 \text{ В}$  (Рисунок 37, а).

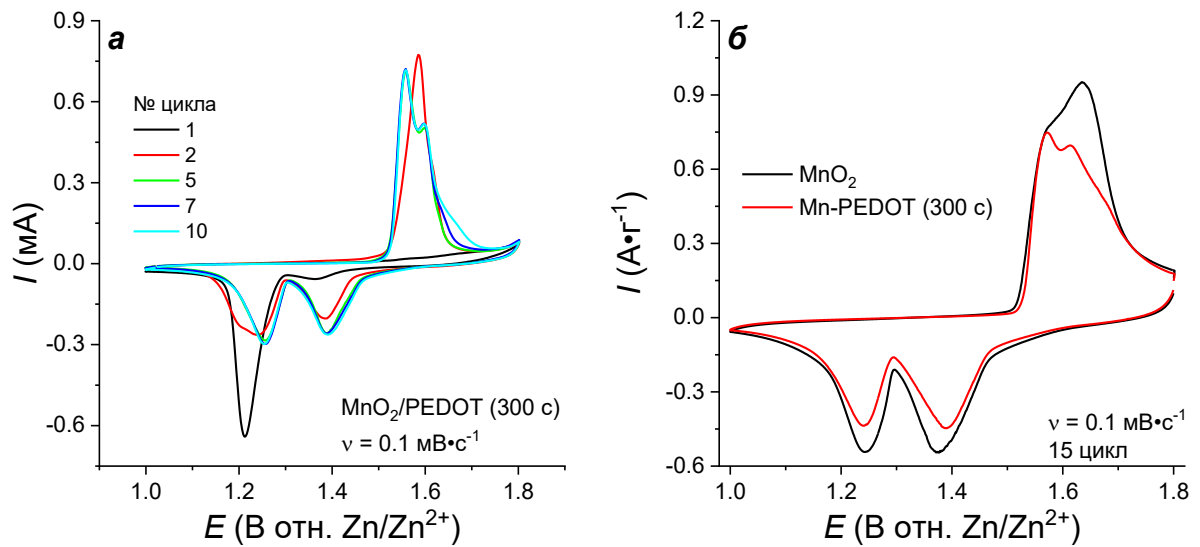


Рисунок 37. ЦВА для катодов  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  в зависимости от номера цикла (а); сопоставление ЦВА кривых для двух типов электродов с нормировкой на массу активного компонента (б) при скорости развертки  $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При сравнительном анализе (Рисунок 37, б) видно, что форма ЦВА практически не зависит от наличия проводящего полимера, однако небольшая разница присутствует на анодных пиках: для электрода без проводящего полимера более интенсивным является второй пик при  $E = 1.62 \text{ В}$  при малой интенсивности токов первого анодного пика, в то время как для электрода, покрытого PEDOT, более интенсивным является первый пик при  $E = 1.56 \text{ В}$  и сохраняется четкое разделение пиков. Вследствие ранее наблюдавшегося замедленного роста емкости, обусловленного понижением скорости осаждения  $\text{MnO}_x$  для покрытого полимером электрода в процессе циклирования наблюдается снижение удельного тока, что коррелирует с заряд/разрядными характеристиками в ходе длительного циклирования.

С целью изучения сопротивления на межфазных границах для катодных материалов была использована спектроскопия электрохимического импеданса (Рисунок 38). Для достоверного анализа спектры были нормированы на массу активного компонента в соответствии с ранее проведенными исследованиями [177]. Для экспериментальных и нормированных спектров в полностью заряженном состоянии ( $E = 1.8 \text{ В}$ ) видно, что присутствие полимера снижает сопротивление переносу заряда, что объясняется высокой проводимостью PEDOT. Для модифицированных катодов более четко выражен диффузионный участок в низкочастотной области спектра, что позволяет предполагать более легкий транспорт ионов в композитном электроде за счет проводящего поверхностного покрытия.

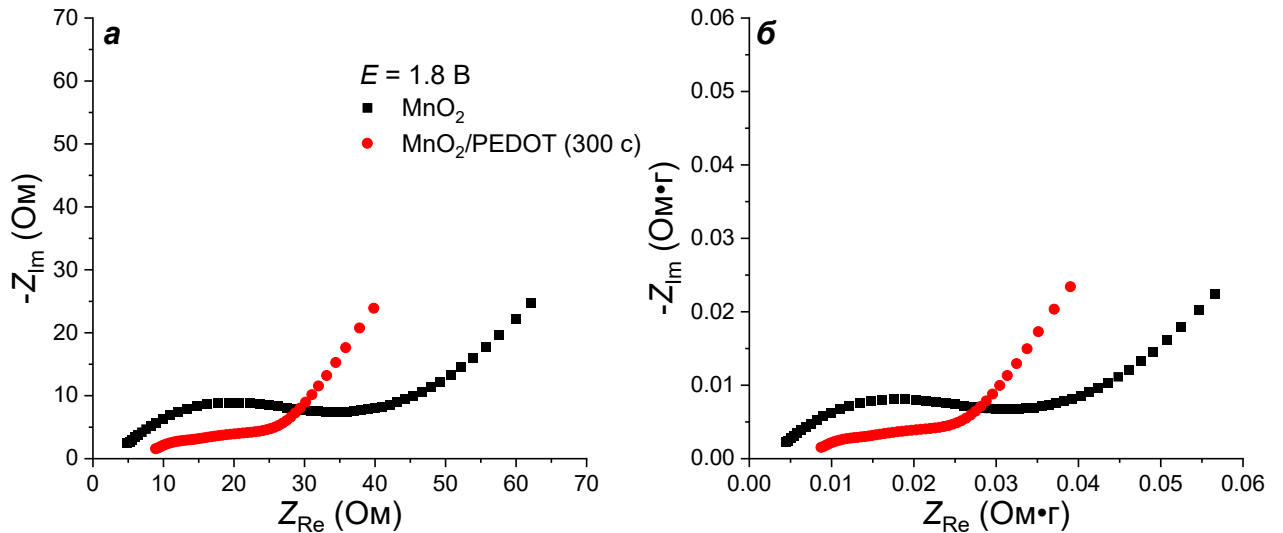


Рисунок 38. Импедансные спектры для катодов  $\text{MnO}_2$  и  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT}$  после 100 циклов заряд/разряда при  $E = 1.8 \text{ В}$ : экспериментальные (а) и нормированные на массу  $\text{MnO}_2$  (б).

Исходя из проведенного анализа функциональных характеристик катодных материалов на основе диоксида марганца в составе перезаряжаемых  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  электрохимических систем, для высокой обратимости удельной емкости при длительном циклировании необходимы материалы, обладающие малой степенью кристалличности. Среди различных способов модификации катодов проводящим полимером PEDOT наибольшие величины удельной емкости наблюдались в случае покрытия зерен  $\text{MnO}_2$  тонким слоем PEDOT:PSS (массовая загрузка не превышала 2 %) и в случае длительного ( $t = 600 \text{ с}$ ) осаждения пленки PEDOT на поверхность готового катода. Тем не менее, остаются неясными вопросы о протекании реакции в данных системах. Поскольку форма кривых практически не зависит от типа катода, вопросы о механизме реакции будут рассмотрены на примере немодифицированного  $\text{MnO}_2$ -катада.

## Глава 4. Изучение влияния состава электролита на электрохимические свойства катодных материалов на основе $\text{MnO}_2$

### 4.1. Электролиты на основе сульфатов цинка/марганца

Важным фундаментальным аспектом исследования являлось установление возможных протекающих реакций в ходе заряд/разрядных процессов для катодов на основе  $\text{MnO}_2$ . Поскольку в электрохимической реакции могут участвовать несколько различных ионов:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , включая их гидратированные формы, то самый простой способ изучить влияние каждого катиона – это исключение его или других катионов из системы. Наиболее часто в качестве электролитов для  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  ячеек используется водный раствор на основе сульфата цинка и марганца ( $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$ ,  $\text{pH} \approx 4.5$ ). Классической особенностью электрохимического поведения катодов в данном электролите, наблюдаемой различными методами в двухэлектродных ячейках, является увеличение электрохимической активности вызванное осаждением дополнительного поверхностного слоя  $\text{MnO}_x$  из раствора электролита, при этом меняется форма кривых от первого цикла к последующему (Рисунок 39).

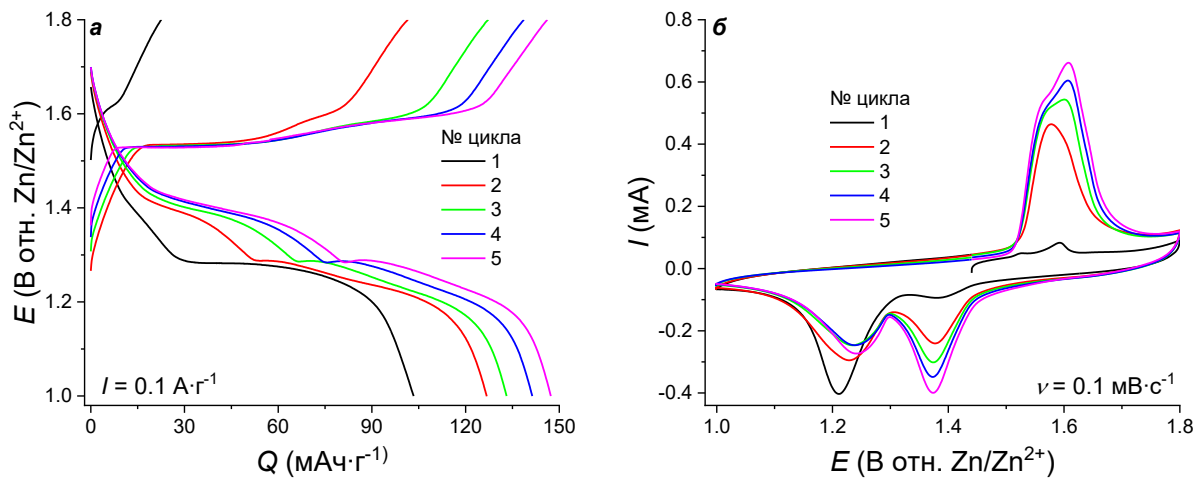


Рисунок 39. Заряд/разрядные кривые при  $I = 0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  (а) и ЦВА при  $v = 0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (б) для  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  двухэлектродных ячеек в электролите  $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$ .

В частности, на первом цикле (черная кривая) присутствует только один редокс-переход при  $E = 1.28 \text{ В}$  (заряд/разряд) и  $E = 1.21 \text{ В}$  (ЦВА), катодный процесс при  $E = 1.38 \text{ В}$  (ЦВА) протекает в очень незначительной степени, первичный процесс заряда не выражен, поскольку фаза  $\text{MnO}_2$  уже является заряженной. Со второго цикла форма кривых изменяется: в ходе разряда появляются четко выраженные два пика/плато при  $E = 1.39 / 1.25 \text{ В}$ , и два слабо разделенных пика/плато в ходе заряда при  $E = 1.56 \text{ В}$ . Появление излома на заряд/разрядных кривых, начиная со второго цикла, может быть вызвано формированием в ходе разряда основной соли ZHS [20],

которое является конкурирующим химическим процессом, протекающим на поверхности катодного материала.

Как было показано для катодов на основе LMO (раздел 3.1) и для электродов, модифицированных проводящим полимером (раздел 3.3.1), наблюдались процессы, связанные с необратимым внедрением катионов  $Zn^{2+}$  в структуру катода. С целью установления изменения электрохимического поведения оксида марганца в зависимости от типа электролита: в отсутствие ионов марганца или цинка и в случае присутствия их обоих, были протестированы электрохимические свойства катодов  $MnO_2$  методом ЦВА. Составы растворов электролитов, использованных для установления влияния его природы на свойства системы, в частности, форму ЦВА кривых, приведены в разделе 2.6 (таблица 2). Для доказательства необходимости присутствия ионов цинка в растворе электролита с целью обеспечения обратимости  $Zn//MnO_2$  системы свойства  $MnO_2$ -электродов были изучены в отсутствие металлического цинкового анода в растворе сульфата марганца и сопоставлены с откликом в бинарном электролите 2 М  $ZnSO_4$  / 0.1 М  $MnSO_4$ . Для этой цели была собрана трехэлектродная ячейка с разделенными пространствами. В качестве рабочего электрода использовался намазной  $MnO_2$ -катод, электрод сравнения – водный мембранный  $Ag/AgCl$ , заполненный 3 М раствором  $NaCl$ . В качестве электролитов для рабочего электрода последовательно использовались растворы 2 М  $ZnSO_4$  / 0.1 М  $MnSO_4$ , далее катод был протестирован в растворе 0.1 М  $MnSO_4$ , после чего снова был взят раствор смешанного электролита. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были соединены через солевой мостик во избежание протекания побочных процессов. Полученные вольтамперные кривые приведены на рисунке 40.

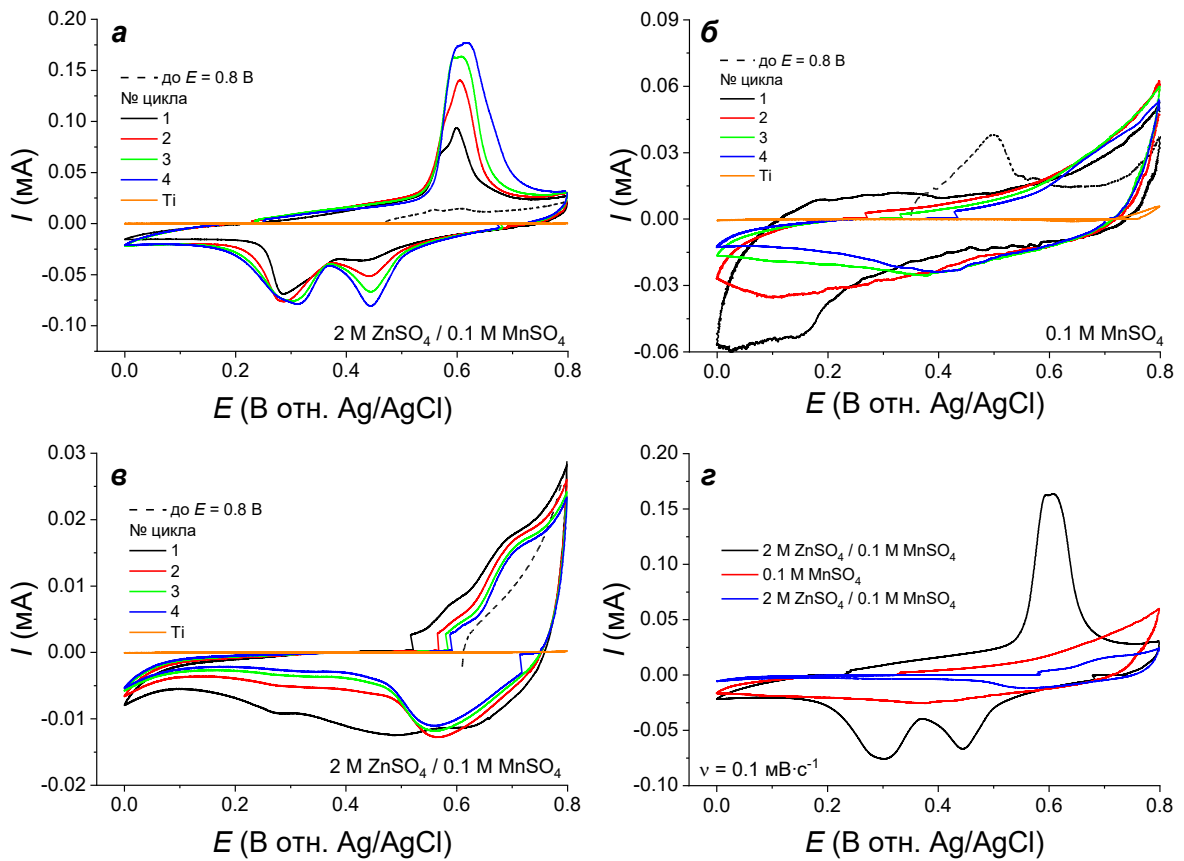


Рисунок 40. ЦВА для  $\text{MnO}_2$ -катода, полученные последовательно в трехэлектродной ячейке в растворах электролитов  $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$  (а),  $0.1 \text{ M MnSO}_4$  (б),  $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$  (в) при  $\nu = 0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; сопоставление кривых, полученных в разных электролитах, на третьем цикле (г).

В растворе традиционного электролита  $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$  форма вольтамперной кривой  $\text{MnO}_2$  соответствует ранее наблюдавшейся (см. п. 3.2.), на анодной ветви наблюдается уширенный пик при  $E = 0.61 \text{ В}$  и на катодной ветви видны пики при  $E = 0.44 \text{ В}$  и  $E \approx 0.3 \text{ В}$  отн.  $\text{Ag/AgCl}$  (Рисунок 40, а). В растворе  $0.1 \text{ M MnSO}_4$  на ЦВА  $\text{MnO}_2$  наблюдаются существенные отличия. При заряде до  $0.8 \text{ В}$  на анодной кривой наблюдается пик при  $E = 0.49 \text{ В}$ , который далее отсутствует. На катодной кривой при первом разряде наблюдается пик при  $E = 0.15 \text{ В}$ , который также крайне слабо выражен на втором цикле и полностью отсутствует на последующих циклах. Форма кривой напоминает прямоугольную, что свидетельствует о накоплении заряда по механизму псевдоконденсатора, при потенциалах выше  $0.7 \text{ В}$  наблюдается рост тока, вызванный процессами осаждения  $\text{MnO}_x$  на поверхность катода (Рисунок 40, б).

Несмотря на процессы осаждения оксида марганца из раствора электролита на поверхность катода, которые ранее приводили к росту емкости, после перемещения катода из раствора сульфата марганца в смешанный электролит восстановления электроактивности материала не происходит. ЦВА в растворе  $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$  после тестов в сульфате марганца

выглядит совершенно иначе, чем до циклирования в растворе  $\text{MnSO}_4$ : после первого цикла присутствует только один катодный пик при  $E = 0.56$  В, на анодной кривой наблюдается интенсивный рост токов после достижения величины потенциала 0.6 В (Рисунок 40, в). Интенсивность тока выше фонового отклика титановой подложки, что свидетельствует о сохранении катодного материала на поверхности. Однако при сопоставлении данных для одного и того же электрода видно, что происходит падение тока в несколько раз при одной и той же площади поверхности катода, помещенной в раствор электролита, для наглядности приведен третий цикл ЦВА, полученных во всех трех типах электролитов (Рисунок 40, г). Таким образом, в растворе сульфата марганца в отсутствие катионов  $\text{Zn}^{2+}$  наблюдается инактивация катода.

Чтобы протестировать необходимость совместного присутствия катионов цинка и марганца, вслед за другими работами [21] нами были протестированы намазные  $\text{MnO}_2$ -катоды в такой же трехэлектродной ячейке в растворах 2 М  $\text{ZnSO}_4$  и смешанном электролите 2 М  $\text{ZnSO}_4$  / 0.1 М  $\text{MnSO}_4$  (Рисунок 41). В растворе чистого  $\text{ZnSO}_4$  наблюдается существенное падение электроактивности в течение 5 циклов: интенсивность катодных токов падает более чем в три раза, на анодной кривой практически отсутствуют характерные пики. На катодной кривой наблюдаются четкий пик при  $E = 0.31$  В и слабо выраженный пик при  $E = 0.42$  В, который к 5-му циклу полностью пропадает (Рисунок 41, а).

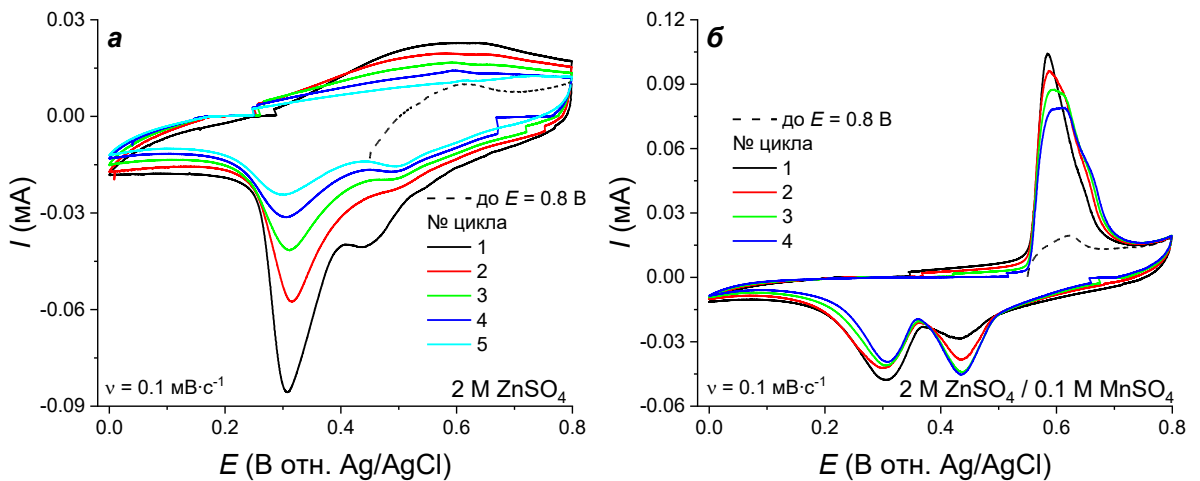


Рисунок 41. ЦВА для  $\text{MnO}_2$ -катода, полученные в трехэлектродной ячейке в растворах электролитов 2 М  $\text{ZnSO}_4$  (а) и 2 М  $\text{ZnSO}_4$  / 0.1 М  $\text{MnSO}_4$  (б) при  $\nu = 0.1 \text{ МВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

После смены раствора электролита с сульфата цинка на смешанный электролит с добавкой  $\text{MnSO}_4$ , после первого цикла разряда наблюдается формирование интенсивного анодного пика при  $E = 0.58$  В, который уширяется при последующем циклировании, а также появление катодного пика при  $E = 0.43$  В, который увеличивается от цикла к циклу (Рисунок 41, б). Данный эффект ранее наблюдался для катодных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , и он



свидетельствует о восстановлении электроактивности катода в смешанном растворе сульфатов цинка и марганца.

Для более глубокого изучения процессов массопереноса были осуществлены эксперименты по измерению *in operando* массы электродного материала с использованием метода кварцевой микрогравиметрии (EQCM). Для проведения измерений на кварцевом кристалле с золотым напылением (далее – золотой электрод) диоксид марганца (далее – Au-MnO<sub>2</sub>) был предварительно синтезирован в потенциостатическом режиме по методике, описанной в работе [168], и протестирован в растворе 2 М ZnSO<sub>4</sub> / 0.1 М MnSO<sub>4</sub>. Как видно, для электроосажденного оксида марганца форма ЦВА в смешанном электролите соответствует традиционной: начиная со второго цикла, наблюдается два катодных пика при  $E = 1.37$  В и  $E = 1.19$  В, а также катодный пик, разделяющийся на два при  $E \approx 1.55$  В (Рисунок 42, а). В ходе циклирования в ходе восстановления (катодная кривая) наблюдается увеличение массы в области потенциалов  $E \approx 1.3$  В, а при окислении (анодная кривая) – резкое снижение массы осадка на поверхности золотого электрода ( $E = 1.55$  В) и небольшой рост массы в области потенциалов  $E > 1.6$  В (Рисунок 42, б).

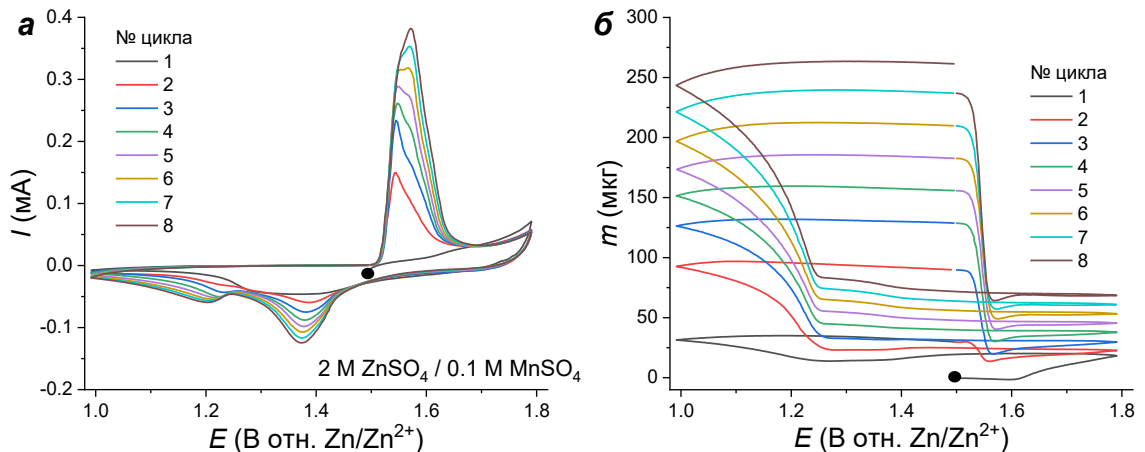


Рисунок 42. ЦВА (а) и зависимости массы от потенциала (б) для Au-MnO<sub>2</sub> электрода, полученного электроосаждением, в растворе 2 М ZnSO<sub>4</sub> / 0.1 М MnSO<sub>4</sub>.

На первом цикле при движении от потенциала открытой цепи ( $E = 1.49$  В) видно, что в области потенциалов  $E > 1.6$  В начинается плавный рост массы, связанный с процессом осаждения MnO<sub>x</sub> на поверхность золотого электрода. При дальнейшем катодном процессе в области потенциалов  $E = 1.4$  В фиксируется незначительное падение массы, которое сменяется ее интенсивным ростом в области потенциалов  $\Delta E = 1.05 - 1.25$  В. полученные зависимости находятся в соответствии с ранее опубликованными научной группой данными [168].

Анализ масскулонограммы для первого цикла разряда показал, что зависимость имеет три различных наклона, которые коррелируют с наблюдаемыми изменениями массы. Рассчитанные

величины молекулярной массы для разных участков катодной кривой по закону Фарадея составили  $87 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $8 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $757 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , которые отвечают формированию  $\text{MnO}_2$  (молярная масса  $87 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), переносу небольшого одновалентного иона (предположительно, перенос ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), и формированию труднорастворимого осадка основной соли цинка (Рисунок 43, а, б). Значения количества электронов  $n$  были выбраны на основании анализа литературы, по которому процесс при  $E = 1.4 \text{ В}$  относят к участию в реакции одновалентного иона ( $\text{H}^+$ ), а процесс при потенциале  $E = 1.25 \text{ В}$  связывают с участием двухвалентного иона ( $\text{Zn}^{2+}$ ) [89,90].

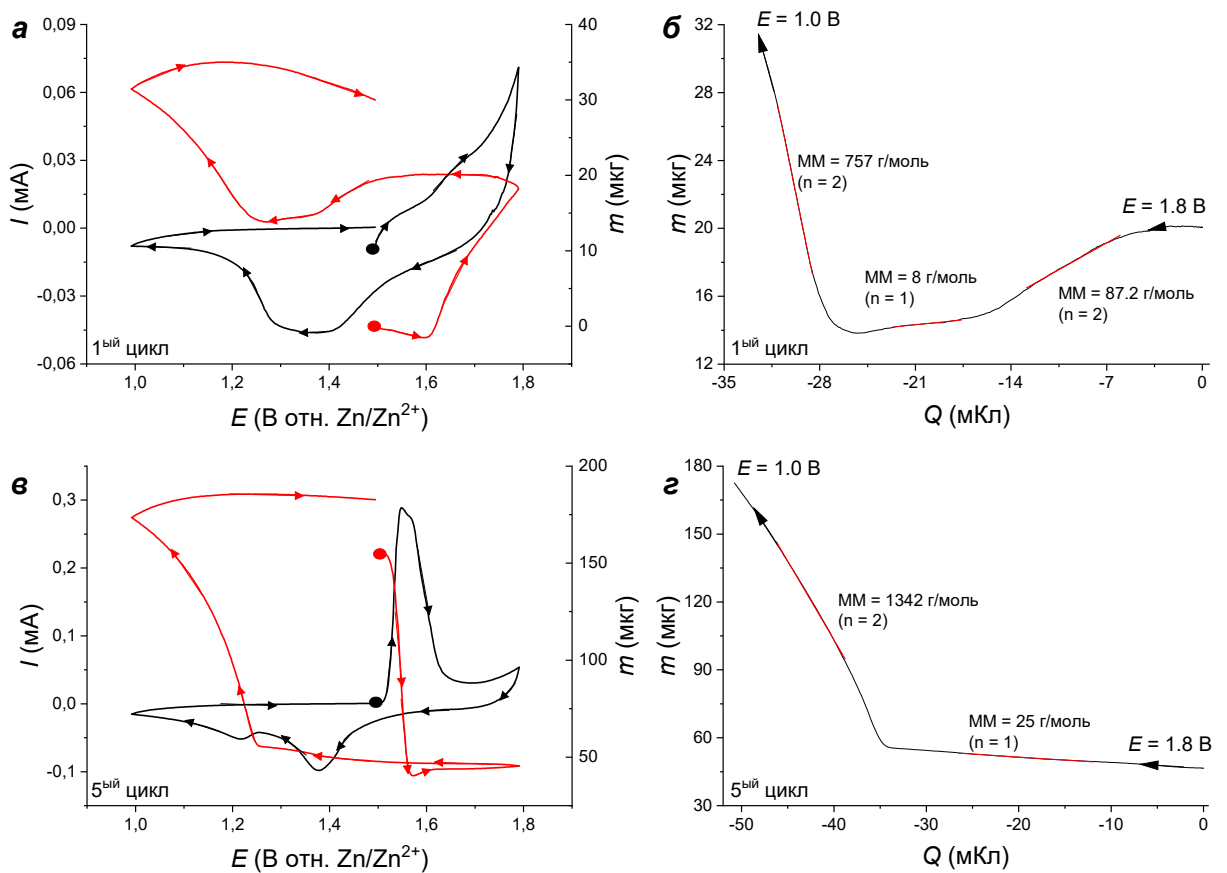


Рисунок 43. ЦВА и  $m - E$  зависимости для первого (а) и пятого (в) цикла; масскулонограммы катодного полуцикла для первого (б) и пятого (г) цикла.

Для пятого цикла ЦВА масса изменяется иначе, чем для первого цикла: в области анодного пика при  $E = 1.54 \text{ В}$  происходит ее резкое падение, далее наблюдается незначительный рост при  $E = 1.57 \text{ В}$ , а в ходе катодного полуцикла масса растет плавно до потенциала  $E = 1.25 \text{ В}$  и затем резко увеличивается в диапазоне потенциалов  $\Delta E = 1.05 - 1.25 \text{ В}$ . На зависимости изменения массы от заряда в ходе катодного процесса видны два наклона, которые отвечают процессам интеркаляции ионов (молярная масса частиц  $\approx 25 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и формирования поверхностного осадка (молярная масса  $1342 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) (Рисунок 43, в, г). Таким образом, зафиксировать прямую

интеркаляцию ионов цинка в структуру материалов из полученных данных не представляется возможным. Тем не менее, на основании анализа литературы можно предположить, что катодный пик в области потенциалов  $E \approx 1.4$  В связан с участием одновалентного иона  $H^+$ . Проведенные в растворе чистого сульфата цинка измерения для  $Au-MnO_2$  показали, что в ходе первого катодного полуцикла наблюдается существенный рост массы в области потенциалов  $E < 1.3$  В, которое коррелирует с процессами осаждения ZHS на поверхность электрода [20,168], после чего масса катода практически не меняется, то есть происходит быстрая блокировка поверхности электрода, из-за чего дальнейшие электрохимические реакции не протекают [168].

Таким образом, можно сделать вывод о необходимости двух типов ионов ( $Zn^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ ) в составе электролита для обеспечения воспроизводимости и получения стабильного отклика  $Zn/MnO_2$  системы.

#### 4.2. Электролиты на основе сульфата цинка с добавлением ионов щелочных металлов

Как было показано в литературном обзоре (раздел 1.5), в общей электрохимической реакции участвуют ионы  $H^+$ , что подтверждается прямыми измерениями *in operando* pH в ходе регистрации ЦВА [22]. Однако форма участия протонов – интеркаляция их в структуру катода или конверсионная реакция с оксидными фрагментами – остается не до конца ясной. Для оценки интеркаляционных процессов с участием одновалентного иона были приготовлены растворы на основе сульфата цинка с добавлением солей щелочных металлов, содержащие избыток по концентрации ионов металлов ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ):  $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Дополнительно были приготовлены растворы, в которые не добавлялся сульфат марганца, для проверки возможности замещения в электрохимической реакции ионов  $Mn^{2+}$  на ион щелочного металла, подробнее составы растворов приведены в таблице 2.

В тройном растворе в присутствии ионов лития форма ЦВА-кривой полностью отвечает наблюдаемой в традиционном растворе  $2 \text{ M ZnSO}_4 / 0.1 \text{ M MnSO}_4$ : на первом цикле наблюдается ярко выраженный катодный пик при  $E = 1.20$  В, а при последующих циклах наблюдается две пары пиков при  $E = 1.60 / 1.24$  В и  $E = 1.64 / 1.36$  В (Рисунок 44, а). После второго цикла форма ЦВА практически не меняется, что свидетельствует о стабилизации электрохимического отклика системы. В отсутствие соли марганца в составе электролита наблюдается иное поведение в ходе циклирования: после первого цикла разряда катодный пик при  $E = 1.39$  В стабилизируется к пятому циклу, после чего величина тока стабилизируется. Интенсивность второго катодного пика при  $E = 1.24$  В постепенно снижается, что свидетельствует о затруднениях, возникающих при протекании данной реакции (Рисунок 44, б).

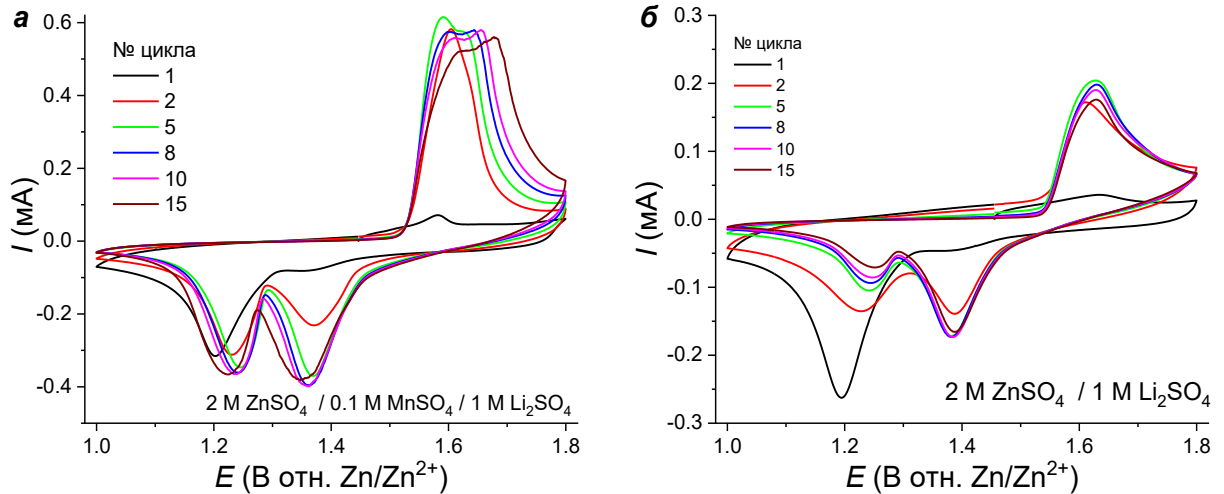


Рисунок 44. ЦВА для  $MnO_2$ -катодов в тройном растворе  $2\text{ M ZnSO}_4 / 0.1\text{ M MnSO}_4 / 1.0\text{ M Li}_2\text{SO}_4$  (а) и в двойном растворе  $2\text{ M ZnSO}_4 / 1.0\text{ M Li}_2\text{SO}_4$  (б) при  $v = 0.1\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Полностью идентичные зависимости наблюдаются при замене ионов  $Li^+$  на катионы  $Na^+$ , при этом в тройном растворе токовый отклик практически не меняется после пятого цикла (Рисунок 45, а), что свидетельствует о высокой обратимости данной системы. В двойном растворе электролита катодный пик при  $E = 1.21\text{ В}$  также сильно уменьшается по интенсивности относительно пика при  $E = 1.4\text{ В}$  (Рисунок 45, б). Таким образом, в отсутствие соли марганца в растворе катодный пик при  $E = 1.21\text{ В}$  смещается в область более положительных потенциалов, и его интенсивность снижается, что свидетельствует о снижении доли интеркалируемых ионов  $Zn^{2+}$  и подавлении реакции образования основной соли цинка, в то время как величина тока второго пика остается стабильной, то есть в данном диапазоне потенциалов происходит интеркаляция однозарядных ионов ( $Li^+/Na^+$ ), присутствующих в избытке над концентрацией свободных катионов  $H^+$  на 3 – 4 порядка.

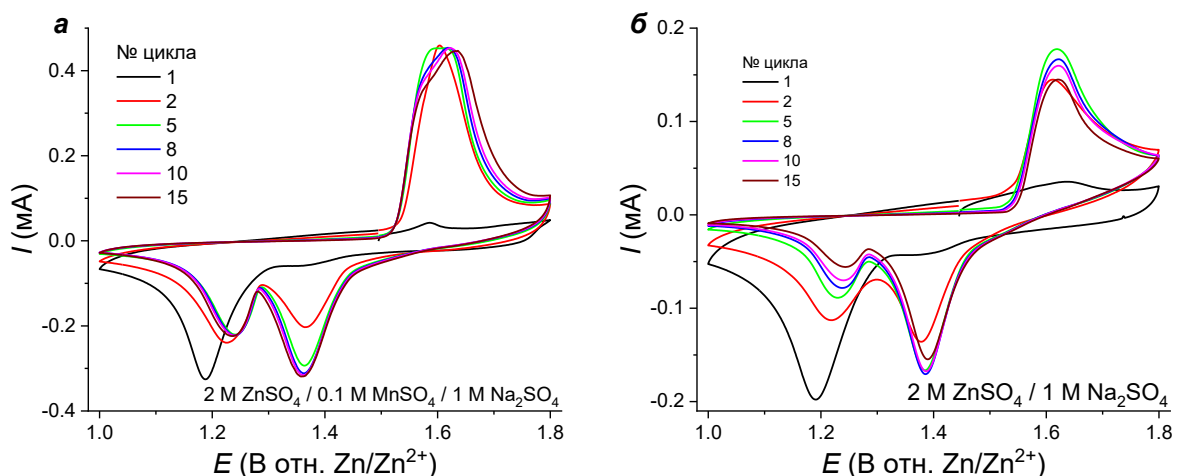


Рисунок 45. ЦВА для  $MnO_2$ -катодов в тройном растворе  $2\text{ M ZnSO}_4 / 0.1\text{ M MnSO}_4 / 1.0\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (а) и в двойном растворе  $2\text{ M ZnSO}_4 / 1.0\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (б) при  $v = 0.1\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Зависимости удельной емкости от тока разряда в двойных и тройных растворах электролитов (Рисунок 46, а, б) демонстрируют, что начальная удельная емкость катодных материалов примерно одинакова (для раствора с ионами  $\text{Li}^+$   $Q_{\text{in}} \approx 165 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ , для Na-содержащего раствора  $Q_{\text{in}} \approx 140 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ ). При проведении тестов в бинарных растворах вне зависимости от природы катиона щелочного металла наблюдается постепенное падение удельной емкости катодов, отсутствует рост емкости вследствие отсутствия в растворе электролита  $\text{MnSO}_4$ . В случае использования тройных растворов при низких значениях плотности тока ( $0.1 - 0.5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) емкость  $\text{MnO}_2$  от цикла к циклу незначительно увеличивается, что хорошо коррелирует с ранее полученными нами данными по циклированию катодов в растворе, содержащем  $0.1 \text{ М MnSO}_4$ . Катоды, протестированные в растворе, содержащем ионы  $\text{Li}^+$ , демонстрируют более высокую емкость по сравнению с материалом, изученным в натрий-содержащем растворе, что может быть вызвано затруднением входа/выхода ионов  $\text{Na}^+$  большего радиуса по сравнению с ионами  $\text{Li}^+$  в дегидратированном состоянии.

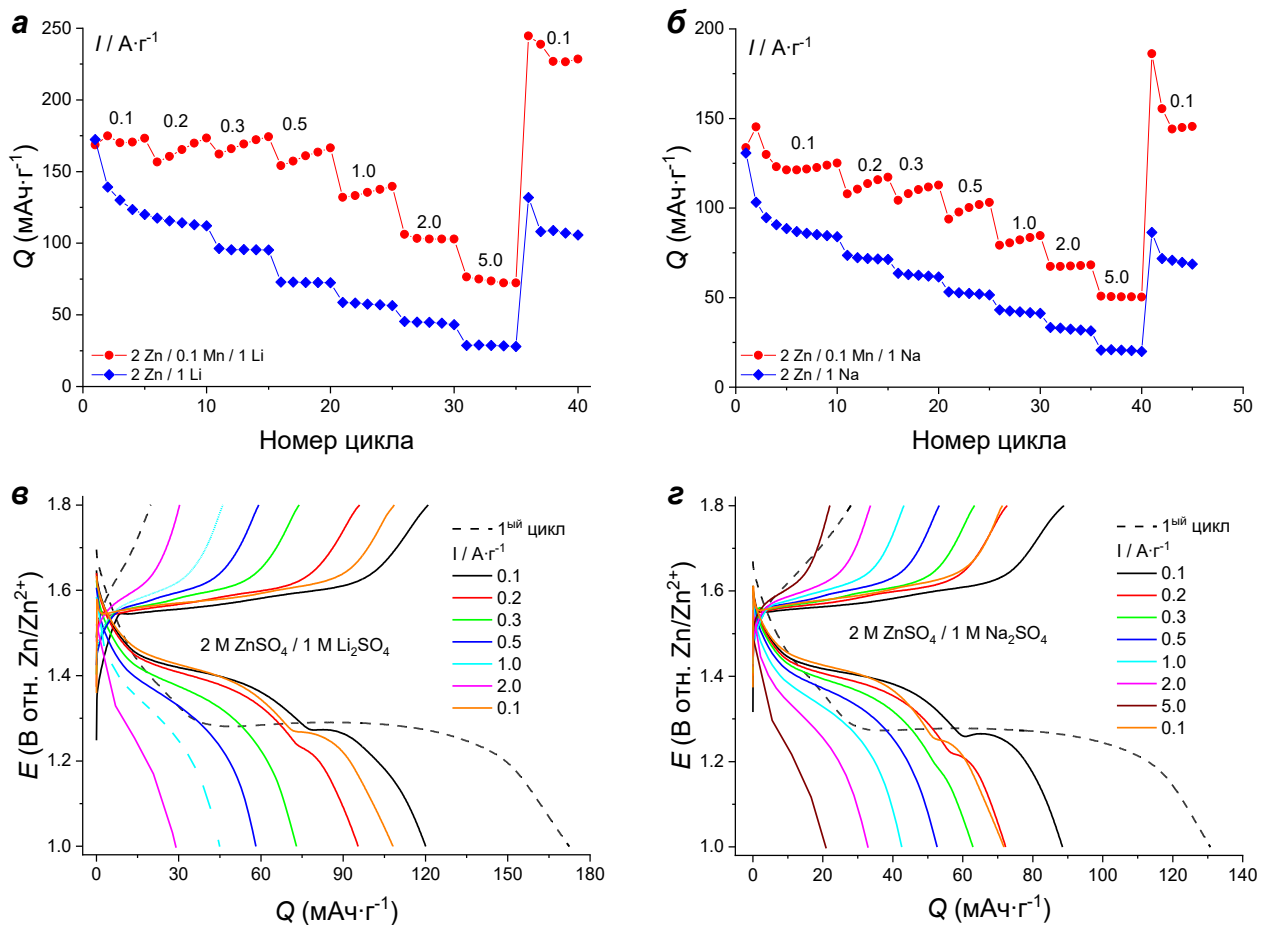


Рисунок 46. Зависимости удельной емкости от тока разряда для  $\text{MnO}_2$ -катодов в растворах с добавлением ионов  $\text{Li}^+$  (а) и  $\text{Na}^+$  (б); заряд/разрядные кривые для катодных материалов, протестированных в бинарных растворах с ионами  $\text{Li}^+$  (в) и  $\text{Na}^+$  (г).

Форма заряд/разрядных кривых для материалов, протестированных в двойных растворах, коррелирует с полученными из ЦВА данными: в ходе циклирования ячейки с ростом количества циклов плато в области потенциалов  $E = 1.24$  В, которое доминирует на первом цикле разряда, практически пропадает, даже при возврате к исходной плотности тока (Рисунок 46, в, г). Таким образом, замена катиона  $Mn^{2+}$  на катион  $M^+$  ( $M = Li, Na$ ) в данной системе не приводит к существенному улучшению электрохимических свойств, напротив, один из катодных процессов полностью подавляется, несмотря на присутствие катионов  $Zn^{2+}$ .

Исследования ЦВА с регистрацией изменения массы рабочего электрода методом кварцевой микрогравиметрии были проведены с целью установления возможного переносчика заряда при циклировании в двойных растворах. Предварительно был синтезирован электрод  $Au-MnO_2$ , для исследований был выбран раствор, содержащий ионы  $Na^+$  вследствие их большей молярной массы по сравнению с ионами  $H^+$  и  $Li^+$ . На первом цикле наблюдается четкий катодный пик при  $E = 1.20$  В. Начиная со второго цикла, форма ЦВА напоминает наблюдавшиеся ранее в растворах чистого  $ZnSO_4$ : практически полное отсутствие электроактивности катода, незначительные катодные и анодные токи (Рисунок 47, а).

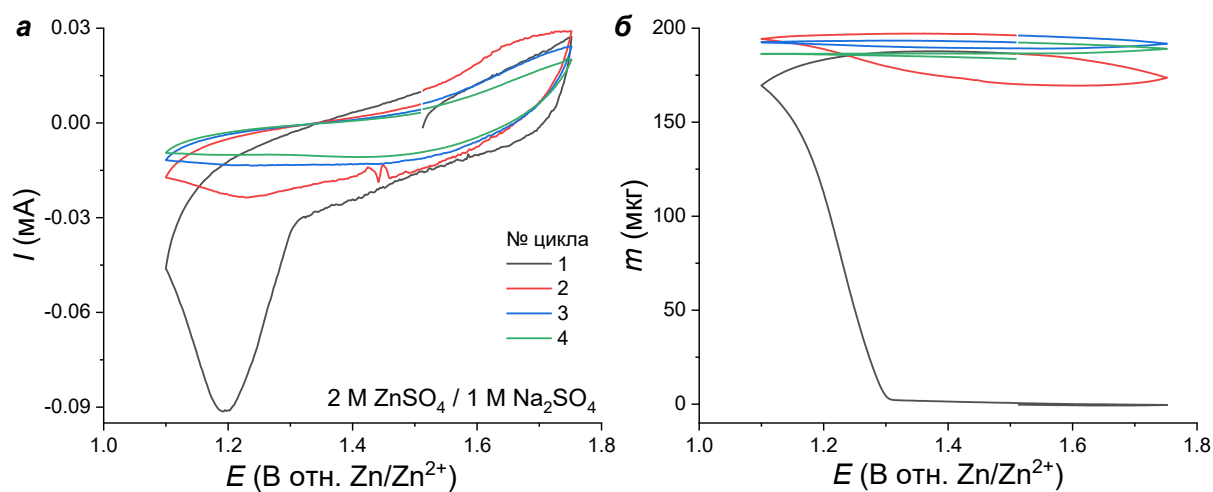


Рисунок 47. ЦВА (а) и зависимости массы от потенциала (б) для  $Au-MnO_2$  электрода, полученного электроосаждением, в растворе  $2 M ZnSO_4 / 1.0 M Na_2SO_4$ .

В ходе первого катодного цикла на ЦВА наблюдается резкий и существенный рост массы в области потенциалов  $\Delta E = 1.05 - 1.25$  В, отвечающей редокс-переходу, который ранее наблюдался в растворах на основе  $ZnSO_4$  и соответствовал первичному процессу осаждения основной соли цинка на поверхность катода. На последующих циклах изменения массы практически не наблюдается, из чего следует вывод об отсутствии растворения ZHS с

поверхности в ходе заряда ячейки, вследствие чего происходит блокировка поверхности катода (Рисунок 47, б).

Для нивелирования процесса осаждения основной соли на поверхность электрода и, как следствие, блокировки поверхности, был использован метод *in situ* осаждения катодного материала на золотой электрод потенциодинамическим методом, для чего были выбраны тройные растворы из-за необходимости присутствия ионов  $Mn^{2+}$ . В первую очередь стоит отметить, что накопление массы осадка в таком растворе крайне невелико, следовательно, получаются очень тонкие, близкие к монослойным, пленки катодного материала. Основной процесс осаждения протекает в области потенциалов  $E > 1.7$  В, чему отвечает резкий рост анодных токов и увеличение массы осадка именно в этой области (Рисунок 48). Кроме того, стоит отметить изменения в форме ЦВА для такого тонкослойного катода: на первом цикле разряда видны три различных процесса при  $E = 1.53, 1.40$  и  $1.20$  В, однако на втором и последующем циклах наблюдается только один пик при  $E = 1.4$  В (Рисунок 48, а). При разряде ячейки в области потенциалов  $1.35 - 1.45$  В начинается падение массы, ранее не наблюдавшееся в растворах сульфатов, при этом масса осадка уменьшается на  $\approx 40\%$  от максимального значения на цикл (Рисунок 48, б).

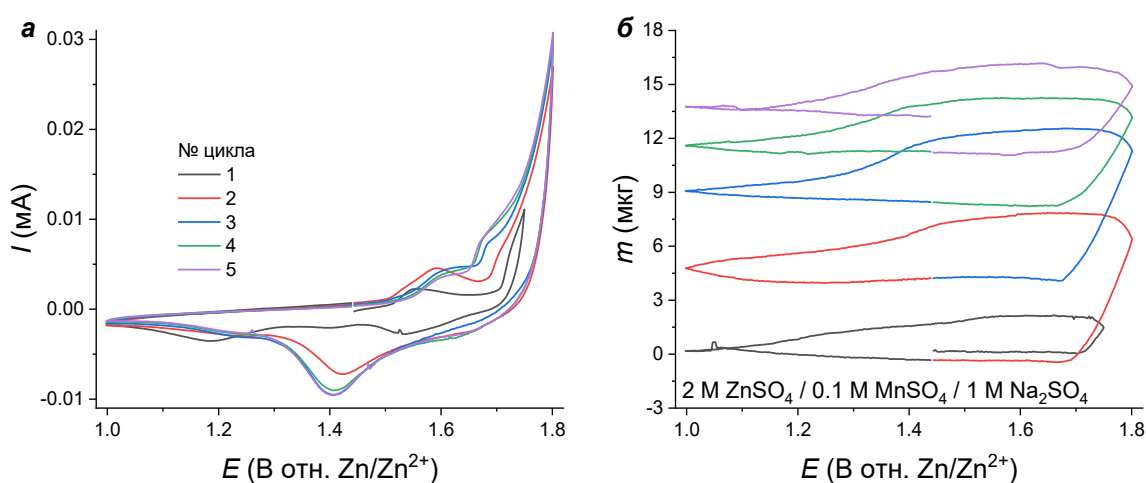


Рисунок 48. ЦВА (а) и зависимости массы от потенциала (б) для *in situ* осаждаемого  $Au-MnO_2$  электрода в растворе  $2\text{ M ZnSO}_4 / 0.1\text{ M MnSO}_4 / 1.0\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .

При более детальном рассмотрении зависимостей изменения тока и массы от потенциала видно, что убыль массы наблюдается на начальном и конечном этапе заряда, а именно в области редокс-перехода, соответствующего деинтеркаляции ионов, далее рост массы катода при потенциале осаждения  $MnO_2$  и, после первого катодного пика на ЦВА, начинается медленное падение массы катода (Рисунок 49, а). Из масскулонограммы катодного полуцикла было обнаружено, что зависимость имеет два наклона, которые отвечают величинам молекулярной

массы  $29 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $107 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  для однозарядной частицы. Первый наклон коррелирует с положением пика при  $E = 1.4 \text{ В}$ , а также близок к молекулярной массе иона  $\text{Na}^+$  ( $23 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), отклонения могут быть связаны с присутствием гидратной оболочки иона  $\text{Na}^+$ . Таким образом, заметна интеркаляция одновалентного иона в ходе катодного процесса при  $E = 1.4 \text{ В}$  (Рисунок 49, б).

Схожие зависимости были выявлены и для растворов, содержащих ионы  $\text{Li}^+$ : на ЦВА для *in situ* осаждаемого катодного материала наблюдается схожая форма, более четко выражен анодный процесс при  $E = 1.65 \text{ В}$ , который связан с деинтеркаляцией ионов, на катодном полуцикле также наблюдается только один пик при  $E = 1.36 \text{ В}$ . Наблюдаются те же тенденции изменения массы катода, что и для растворов с ионами  $\text{Na}^+$  (Рисунок 49, в). Проанализированные согласно закону Фарадея наклоны на масскулонограмме катодного цикла в литий-содержащем растворе показывают, что два из обнаруженных наклонов ( $18 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $45 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) могут быть связаны с участием в реакции ионов  $\text{Li}^+$  ( $7 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), большие значения масс могут быть объяснены движением катионов  $\text{Li}^+$  с гидратной оболочкой (Рисунок 49, г).

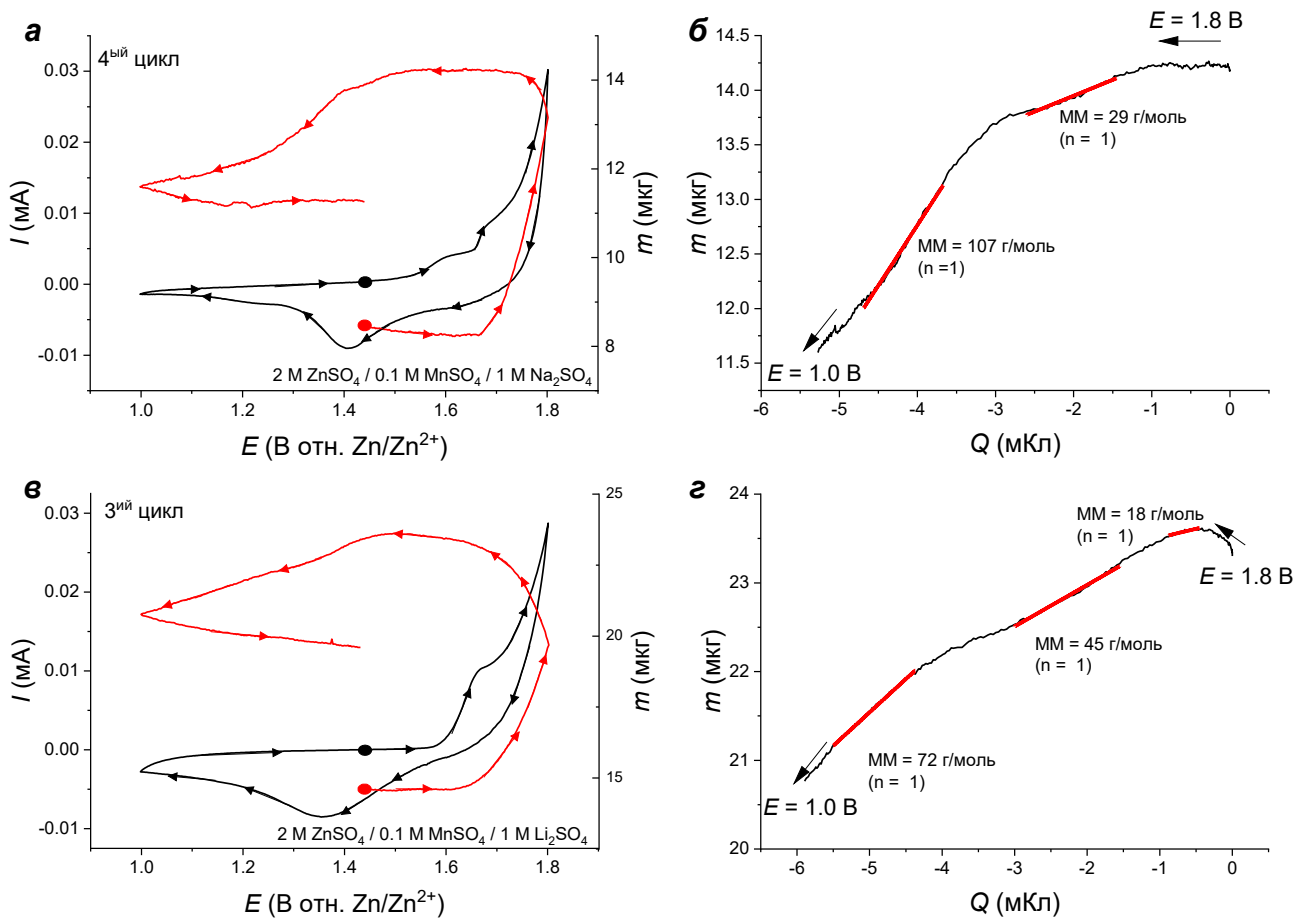


Рисунок 49. ЦВА и  $m - E$  для Au-MnO<sub>2</sub>-катодов, полученных в ходе *in situ* осаждения из тройных растворов в присутствии  $\text{Na}^+$  (а) и  $\text{Li}^+$  (б); Катодные масскулонограммы для Au-MnO<sub>2</sub>-катодов в присутствии ионов  $\text{Na}^+$  (в) и  $\text{Li}^+$  (г).



Таким образом, исследования изменения массы катода в ходе циклирования тонких пленок  $\text{MnO}_2$ , для которых незначительные изменения pH как раствора, так и приэлектродного слоя, позволили избежать формирования основной соли на поверхности катода и зафиксировать протекающие процессы интеркаляции. Внесение большой концентрации одновалентного иона позволило подавить инжекцию ионов  $\text{H}^+$ , которая протекает при тех же потенциалах, и зафиксировать интеркаляцию ионов щелочных металлов.

Однако, несмотря на высокую стабильность свойств  $\text{MnO}_2$  в сульфатных растворах, в ряде работ сообщалось, что более подходящими для  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  систем будут растворы на основе ацетата цинка  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , поскольку в них будет ослаблен вклад ионов  $\text{H}^+$  в общую реакцию, а также снижен потенциал осаждения  $\text{MnO}_2$  [37]. Поэтому для подтверждения или опровержения участия катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в общей реакции и установления влияния протонов на общий электрохимический процессе необходимо изучить свойства катодов на основе  $\text{MnO}_2$  в ацетатных электролитах.

#### 4.3. Электролиты на основе ацетатов цинка/марганца

Исследования проводились в различных вариантах растворов на основе ацетата цинка  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ацетат-анион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  далее сокращается как Ac), приведенных в таблице 2. Поскольку ацетат цинка – соль, образованная слабым катионом и слабым анионом, среда такого раствора близка к нейтральной, что подтвердилось прямым измерением pH приготовленных растворов ( $\text{pH} \approx 6$ ). Для сопоставления с растворами на основе сульфатов цинка и марганца часть растворов была подкислена до величины  $\text{pH} \approx 4.5$  раствором 0.25 М уксусной кислоты.

Анализ зависимости удельной емкости от номера цикла в растворах чистого ацетата цинка различной концентрации (1.0 М и 1.5 М) показал, что в случае использования менее концентрированного раствора удельные характеристики несколько выше: так, начальная удельная емкость катода в растворе 1.0 М  $\text{ZnAc}_2$  составила около  $280 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при токе  $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ , в то время как в концентрированном растворе – только  $200 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  (Рисунок 50, а). При этом, вне зависимости от типа используемого электролита и приложенного тока, наблюдается резкое падение емкости, наиболее ярко выраженное для ячеек с электролитом 1.5 М  $\text{ZnAc}_2$ : так, при плотности тока  $0.3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  емкость катода уменьшается до  $5 - 10 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  за 10 циклов, а в случае раствора 1.0 М  $\text{ZnAc}_2$  те же самые процессы протекают за 30 циклов (Рисунок 50, б). Подобная нестабильность ранее наблюдалась в случае водных растворов ацетата цинка и была связана с неполным растворением соли  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и более прочным связыванием ацетат-анионов с катионами  $\text{Zn}^{2+}$  [178]. Более высокая концентрация электролита приводит к тому, что

данная основная соль формируется быстрее, а также наблюдается более низкая подвижность ионов в растворе.

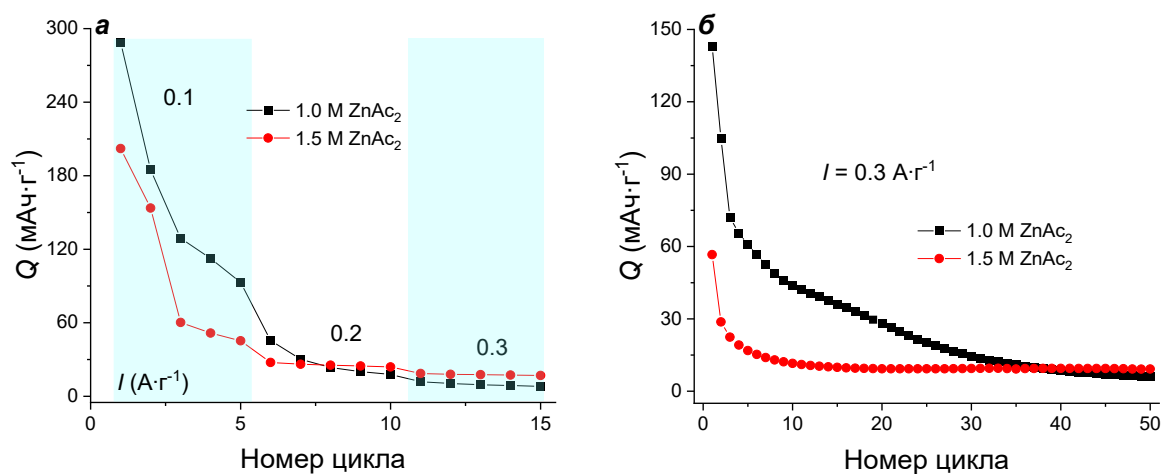


Рисунок 50. Зависимости емкости  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  ячеек с электролитами на основе ацетата цинка в зависимости от тока разряда (а) и от номера цикла при токе  $0.3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  (б).

Данные по деградации катода на основе  $\text{MnO}_2$  в электролите без добавки соли  $\text{Mn}^{2+}$  коррелируют с наблюдаемыми зависимостями в растворе чистого  $2 \text{ M ZnSO}_4$ , поэтому для дальнейших тестов были приготовлены растворы на основе  $1.0 \text{ M ZnAc}_2$  с добавлением  $0.2 \text{ M MnAc}_2$  и  $0.05 \text{ M MnAc}_2$ , которые в том числе были подкислены уксусной кислотой для понижения pH раствора. Из полученных заряд/разрядных кривых в смешанном растворе  $1 \text{ M ZnAc}_2 / 0.2 \text{ M MnAc}_2$  в присутствии или отсутствии добавки уксусной кислоты (Рисунок 51) следует, что без добавки уксусной кислоты ( $\text{pH} = 6.0$ ) на первом цикле разряда наблюдается четко выраженное плато при  $E = 1.16 \text{ V}$  и небольшое изменение наклона при  $E = 1.38 \text{ V}$ , а при первичном заряде виден редокс-переход при  $E = 1.63 \text{ V}$ . Со второго цикла потенциал зарядного плато падает до  $E = 1.54 \text{ V}$  и далее растет вследствие возрастания поляризации, в то время как на разрядных кривых наблюдается плато при  $E = 1.43 \text{ V}$  (Рисунок 51, а). В случае подкисленного ацетатного раствора ( $\text{pH} = 4.5$ ), на первом и всех последующих циклах разряда наблюдается наклонное плато при  $E = 1.55 \text{ V}$ , в то время как на зарядной кривой первого цикла величина потенциала редокс-перехода составила  $1.70 \text{ V}$ , а со второго цикла  $E = 1.62 \text{ V}$  (Рисунок 51, б).

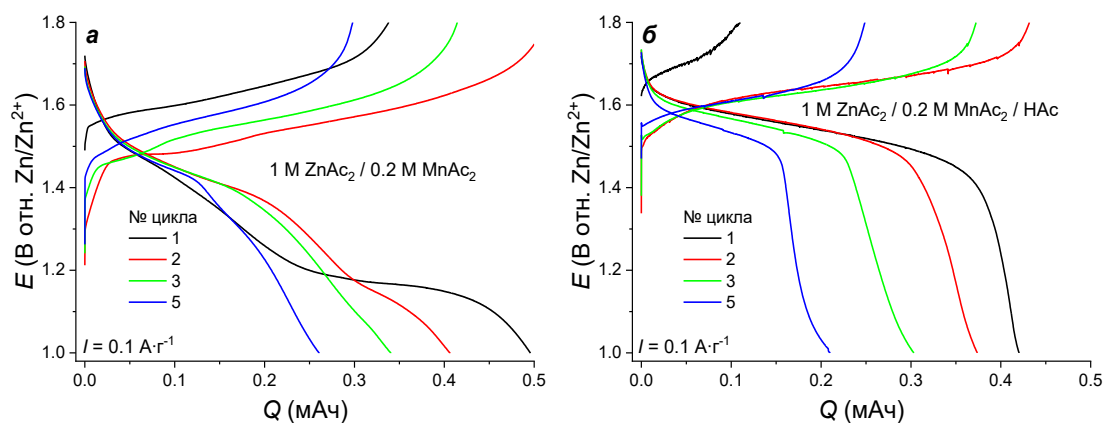


Рисунок 51. Заряд/разрядные кривые для Zn//MnO<sub>2</sub> ячеек при плотности тока 0.1 А·г<sup>-1</sup> в растворе электролита 1.0 М ZnAc<sub>2</sub> / 0.2 М MnAc<sub>2</sub>, неподкисленный (а) и подкисленный уксусной кислотой (б).

Таким образом, общее падение функциональных свойств катодных материалов происходит вне зависимости от состава раствора электролита даже в случае добавления соли марганца в электролит, что доказывает несостоятельность чистых ацетатных растворов как электролитов для Zn//MnO<sub>2</sub> системы. Данный эффект обусловлен высокой координирующей способностью ацетатов к катионам Zn<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, что снижает долю свободных катионов и препятствует их участию в электрохимической реакции [179]. Не последнюю очередь играет активно формирующийся слой основной соли цинка, которая растворяется не полностью [178]. Несмотря на это, показатель кислотности среды оказывает важное значение на протекание электрохимической реакции, особенно на первом цикле. Также подобная зависимость механизма от величины рН подтверждает если не прямое, то косвенное участие катионов H<sup>+</sup> в электрохимических реакциях перезаряжаемых систем Zn//MnO<sub>2</sub>.

Для более детального рассмотрения электрохимического поведения катодных материалов был применен метод EQCM на золотом электроде. Синтез оксида марганца проводился *in situ* с одновременным измерением массы осадка на кристалле. В случае раствора электролита со значением рН = 4.5 на ЦВА наблюдается стабильный токовый отклик, присутствует широкий катодный пик при  $E = 1.51$  В, в анодной области наблюдается рост токов при потенциалах  $E > 1.7$  В, что коррелирует с процессом осаждения MnO<sub>2</sub> (Рисунок 52, а). На зависимостях массы от потенциала наблюдается небольшое увеличение массы после каждого цикла, которое связано с постепенным осаждением MnO<sub>2</sub> на поверхность катода. Несмотря на это, в области потенциалов  $E = 1.4$  В наблюдается падение массы, которое коррелирует с катодным пиком на ЦВА (Рисунок 52, б). Таким образом, можно предположить, что часть осаждаемого на поверхность электрода в ходе заряда оксида марганца растворяется при разряде, и данный процесс обеспечивает определенную долю емкости электрохимической реакции вследствие

интеркаляции катионов  $H^+$ , которые влекут за собой конверсию  $MnO_2$  и, как следствие, происходит самопроизвольное восстановление  $Mn^{3+}$  до  $Mn^{2+}$ .

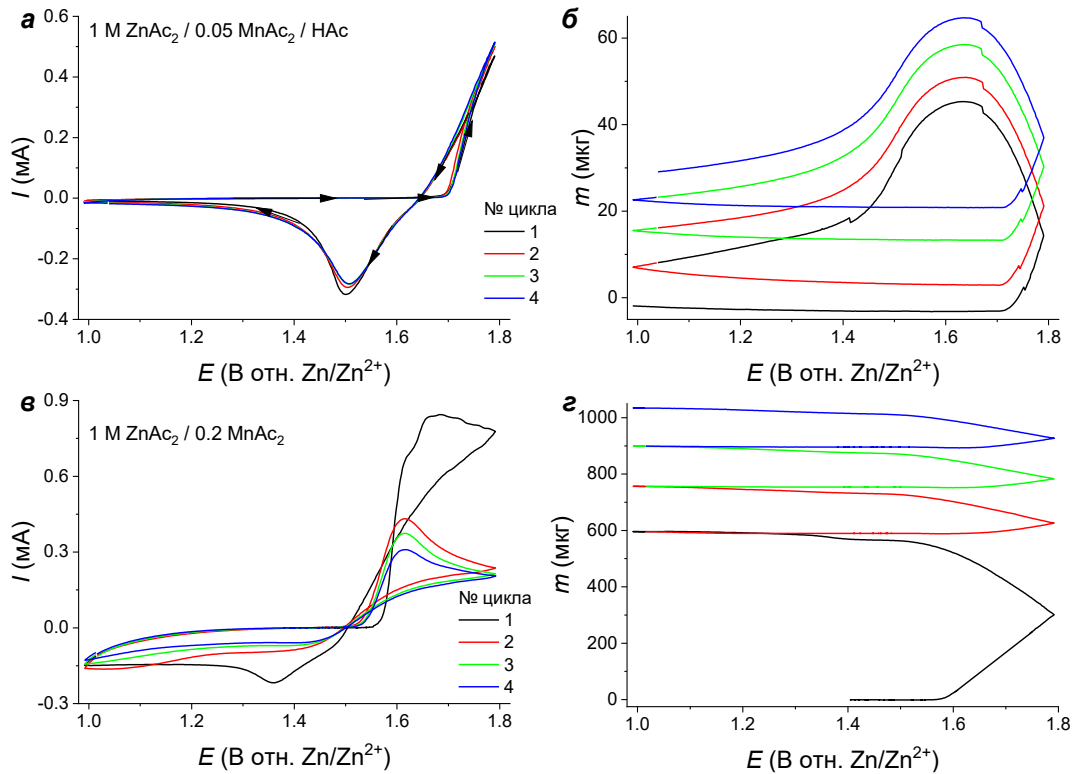


Рисунок 52. ЦВА (а, в) и масс-потенциограммы (б, г) для  $Au$  кристалла в растворах электролитов:  $1.0 M ZnAc_2 / 0.05 M MnAc_2 / HAc$  (а, б) и  $1.0 M ZnAc_2 / 0.2 M MnAc_2$  (в, г).

С другой стороны, в растворе электролита без добавки уксусной кислоты токовый отклик на ЦВА максимален для первого цикла, и далее падает до третьего цикла, после чего стабилизируется (Рисунок 52, в). На катодной ветви отсутствует пик в области потенциалов  $1.45 - 1.55 V$ , однако на первом цикле присутствует пик при  $E = 1.36 V$ , который пропадает на последующих циклах ЦВА. Масса осадка на электроде увеличивается в течение всего цикла, причем увеличение массы протекает на двух участках: в области потенциалов  $1.7 - 1.8 V$ , что отвечает осаждению  $MnO_2$ , и при потенциале  $1.34 V$ , где наблюдается катодный пик (Рисунок 52, г). Таким образом, можно предположить, что в ходе циклирования не протекает процесса растворения  $MnO_2$ , а пик связан с ростом массы из-за формирования электрохимически неактивного соединения. Накопление этого соединения на поверхности золотого электрода ведет к блокировке его поверхности [135].

Суммируя все вышесказанное, в зависимости от показателя кислотности изменяется форма вольтамперного отклика  $Zn//MnO_2$  системы, что связано с различным механизмом протекания электрохимической реакции. При  $pH = 4.5$  независимо от природы аниона наблюдается воспроизводимый отклик вследствие активного участия в общей реакции катионов  $H^+$ ,

концентрация которых в растворах с  $\text{pH} = 6.0$  крайне мала. Следовательно, общая электрохимическая реакция может протекать в прямом и обратном направлении только при участии катионов  $\text{H}^+$  в процессе.

## Глава 5. Интерпретация механизма электрохимической реакции в Zn//MnO<sub>2</sub> перезаряжаемых ячейках

Несмотря на большое количество проведенных в последние 7 лет исследований электрохимических свойств Zn//MnO<sub>2</sub> перезаряжаемых ячеек, в которых используется водный слабокислый электролит, ключевым и дискуссионным вопросом по-прежнему остается понимание механизма протекания электрохимической реакции. Вследствие сложного состава раствора, содержащего несколько сортов ионов (Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>), а также различных форм их существования в водном растворе, полное раскрытие механизма накопления заряда в таких системах представляется крайне амбициозной задачей, не решенной до сих пор. Полученные и обсуждаемые в данной работе данные и приведенное ниже обсуждение следует рассматривать, как попытку внести большую ясность в понимание процессов переноса заряда в системе Zn//MnO<sub>2</sub>, проверкой и систематизацией уже предложенных гипотез, однако они не являются исчерпывающими.

К настоящему моменту, на различных этапах изучения водных цинк-ионных систем были предложены следующие варианты механизма протекания реакции [6,37]:

- Обратимая интеркаляция ионов Zn<sup>2+</sup>;
- Обратимая со-интеркаляция ионов Zn<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup>;
- Конверсионные реакции с участием ионов H<sup>+</sup>;
- Электролитическое осаждение/растворение MnO<sub>2</sub>.

В ряде работ, посвященных исследованию этой проблемы, делается акцент на каком-либо одном факторе или детали механизма (эволюция кристаллических фаз, изменение pH раствора электролита, изменение концентрации ионов в растворе в ходе циклирования). Однако все эти изменения на самом деле взаимодополняют друг друга, и, хотя данные разных методов могут свидетельствовать в пользу той или иной гипотезы, но в совокупности отражают протекание одних и тех же химических и электрохимических реакций.

Несмотря на различные полиморфные модификации оксида марганца, их электрохимическое поведение во многом совпадает [76,78], также форма как первого цикла, так и последующих слабо зависит от исходной кристаллической решетки MnO<sub>2</sub>. Отличия наблюдаются лишь в величине начальной емкости [77]. Из этого можно сделать вывод, что изменения катодного материала в ходе циклирования лишь косвенно связаны с интеркаляционными процессами, поскольку важными становятся поверхностные реакции (осаждение осадков на поверхность катода, формирование дополнительных слоев MnO<sub>2</sub>) [76]. Таким образом, ключевую роль в механизме электрохимической реакции играет раствор электролита, в первую очередь его катионный состав и показатель кислотности (pH). Важным фактором является динамический процесс образования и растворения поверхностных осадков как основной соли цинка, так и

новых слоев оксида марганца в ходе заряда и разряда, который регулирует концентрации ионов – участников реакции в приэлектродном слое.

Широко известно, что для подавления процессов диспропорционирования  $\text{MnO}_2$ -катодов в ходе циклирования в раствор электролита добавляется соль марганца (II) в небольшой (0.1 – 0.5 М) концентрации [16–18]. Однако было показано, что добавка катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в электролит более важна, чем просто подавление растворения катода. Для проверки этого влияния были проведены тесты в растворе, не содержащем совместного присутствия катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  (см. раздел 4.1). Из проведенных нами экспериментов в отсутствие катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в составе раствора было показано, что электроактивность материала в сульфате цинка практически исчезает после третьего цикла (Рисунок 41, а). На первом катодном цикле фиксируется интенсивный пик при  $E = 0.31$  В, а также слабо выраженный пик при  $E = 0.42$  В, который отсутствует на втором цикле. Отсутствие анодных пиков в ходе окисления, и, соответственно, потеря электроактивности  $\text{MnO}_2$  свидетельствуют о блокировании процессов деинтеркаляции ионов цинка в раствор, что говорит о необратимом характере процесса в ходе первого разрядного полуцикла. Прямые исследования изменения массы методом EQCM для Au- $\text{MnO}_2$  электрода при циклическом изменении потенциала электрода показали в растворе 2 М  $\text{ZnSO}_4$ , что в ходе первого процесса разряда наблюдается интенсивный рост массы в области потенциалов  $E \approx 1.2$  В, после которого масса катода практически не меняется [168]. Таким образом, в растворе сульфата цинка происходит потеря электрохимической активности катода. Полученные результаты хорошо коррелируют с представленными в работе [21], в которой схожие тенденции наблюдались при исследованиях методом гальваностатического заряд/разряда (Рисунок 53, а).

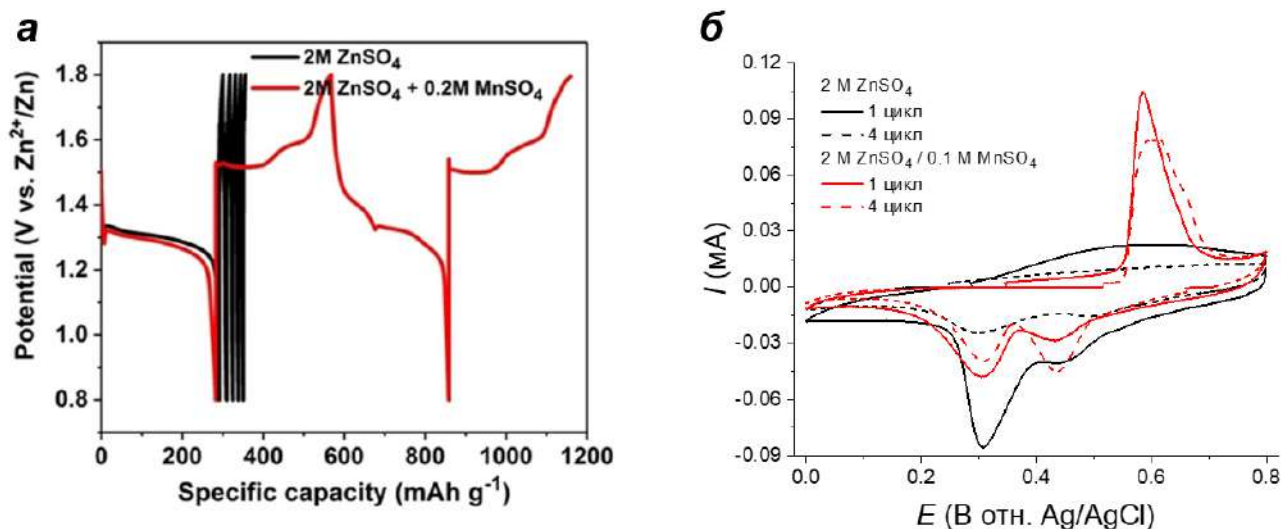


Рисунок 53. Заряд/разрядные кривые для  $\text{MnO}_2$ -катодов, полученные в растворах на основе  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$  [21] (а); ЦВА для  $\text{MnO}_2$ -катодов в растворах на основе  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ , полученные в данной работе (б).

Дополнительным подтверждением блокировки поверхности катода является падение электроактивности катодных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в растворе сульфата цинка, для которых необратимое поверхностное внедрение катионов цинка было показано EDX-анализом электродов после циклирования (Рисунок 17). Таким образом, механизм интеркаляции/деинтеркаляции только ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в случае  $\text{MnO}_2$ -катодов не установлен, что подтверждается большинством публикаций. Как следствие, электрохимическую систему  $\text{Zn//MnO}_2$  лишь опосредованно можно называть «цинк-ионным аккумулятором» в классическом понимании (по механизму кресла-качалки). При добавлении соли марганца в состав электролита катоды восстанавливают свою электроактивность (Рисунок 53, б).

При проведении электрохимических тестов в растворе  $\text{MnSO}_4$ , не содержащем катионов цинка, в данной работе было показано при значениях  $\text{pH} \approx 4$  также наблюдается потеря электроактивности  $\text{MnO}_2$ -анода. В ходе заряда при  $E > 1.7$  В наблюдается процесс осаждения  $\text{MnO}_2$  на поверхности катода, однако катодный процесс растворения оксида не наблюдается (Рисунок 40, б). Следовательно, процесс осаждения аморфного слоя оксида марганца не является доминирующим в общей реакции перезарядки  $\text{MnO}_2$ -электрода и накоплении емкости. В работе [179] были получены масспотенциограммы в растворе 0.1 М  $\text{MnSO}_4$ , на которых после первого цикла в ходе окисления происходит рост массы электрода в области потенциалов  $E > 0.5$  В, а далее при восстановлении происходит падение массы, которое связывают с процессом растворения оксида (Рисунок 54, а). Полученные методом EQCM для  $\text{Au-MnO}_2$  катодов в растворе 0.1 М ацетата марганца изменения массы от потенциала имеют ряд сходств с полученными в работе [179]: наблюдается рост массы в ходе окисления в области высоких положительных потенциалов, который при восстановлении ячейки при  $E = 0.34$  В сменяется резким падением массы и далее масса плавно понижается до нулевого значения (Рисунок 54, б). Как и в случае раствора сульфата марганца, происходит практически полное растворение оксидной пленки с поверхности золотого электрода.



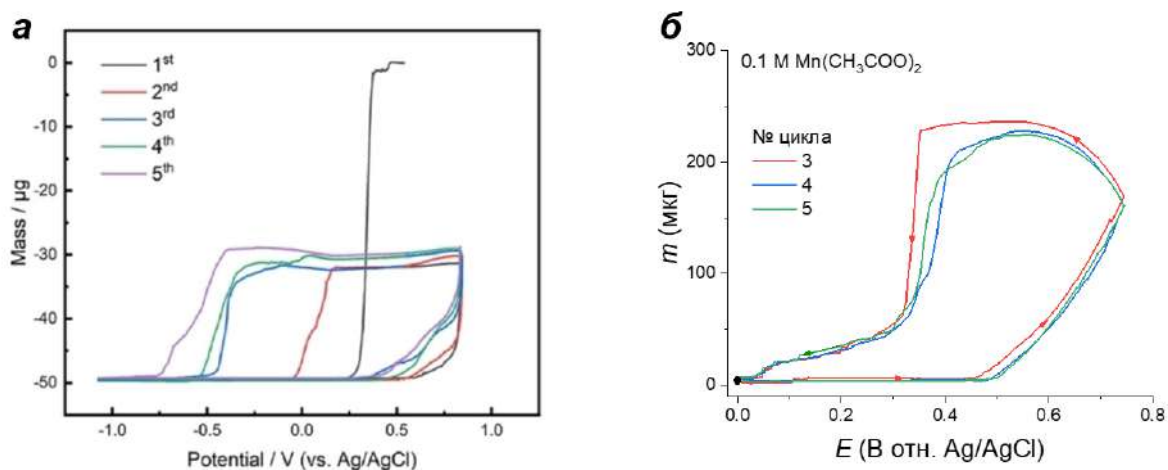


Рисунок 54. Зависимости массы от потенциала для Au-MnO<sub>2</sub> электродов, полученных в растворе 0.1 М MnSO<sub>4</sub> [179] (а) и в растворе 0.1 М Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (данная работа, б).

Суммируя имеющиеся результаты, заметим: электроактивность MnO<sub>2</sub>-катодов в растворе на основе сульфатов обеспечивается одновременным присутствием в растворе электролита катионов Zn<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>. Стоит также отметить, что на первом цикле ЦВА для MnO<sub>2</sub> в зависимости от состава электролита наблюдаются разные формы  $I - E$  зависимостей (Рисунок 55). В растворе сульфата марганца (рН ≈ 4) не наблюдается как катодных, так и анодных пиков на ЦВА MnO<sub>2</sub>, что подтверждает вывод об отсутствии электроактивности катодов в данном растворе. В растворах на основе сульфата цинка: 2 М ZnSO<sub>4</sub> и 2 М ZnSO<sub>4</sub> / 0.1 М MnSO<sub>4</sub> в ходе процесса восстановления для MnO<sub>2</sub> наблюдается два катодных пика при  $E = 1.44$  В и  $E = 1.29$  В, при этом интенсивность первого пика существенно ниже, чем для второго пика, соответственно. Наличие двух четко разделенных пиков на катодной кривой свидетельствует о том, что при разряде протекает два процесса различные по энергии, по-видимому, их можно отнести к интеркаляции различных по природе частиц, присутствующих в растворе электролита или они могут быть связаны с формированием дополнительных барьеров на поверхности электрода, приводящих к изменению условий переноса заряда.

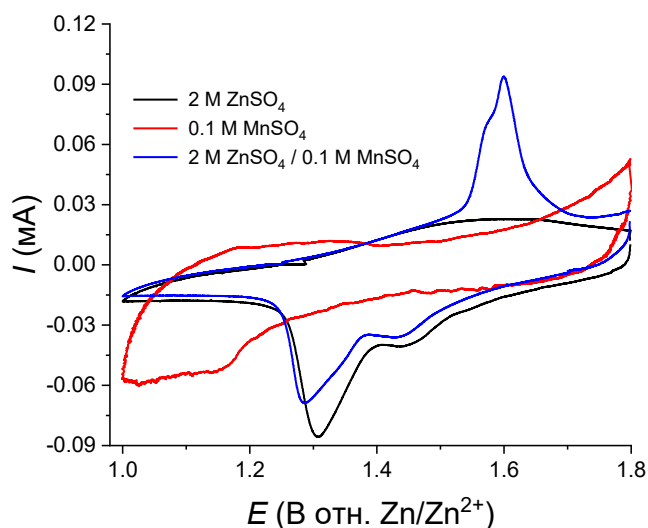
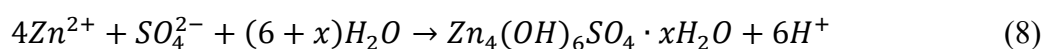


Рисунок 55. Первый цикл ЦВА для  $\text{MnO}_2$ -катодов, полученных в трех типах рассмотренных электролитов на основе сульфатов цинка и марганца.

Для первого цикла катодного процесса при  $E \approx 1.44$  В отн.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  малая интенсивность токового отклика может быть связана с низкой концентрацией интеркалируемых частиц, которыми могут выступать свободные ионы водорода, присутствующие в растворе электролита. Кроме того, согласно как прямым измерениям изменения массы катода в ходе циклирования (Рисунок 43, а, б), так и анализу электрохимического отклика  $\text{MnO}_2$ -катодов в растворах с добавлением избытка концентрации щелочного металла (раздел 4.2), в данной области потенциалов протекают процессы, связанные с участием одновалентного иона. В смешанном растворе электролита 2 М  $\text{ZnSO}_4$  / 0.1 М  $\text{MnSO}_4$  одновалентным катионом является ион  $\text{H}^+$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Его концентрация в растворе при  $\text{pH} = 4.5$  составляет  $[\text{H}^+] \approx 0.000032$  М, что обуславливает малую интенсивность по току в ходе катодного процесса, таким образом, при  $E \approx 1.44$  В в катодной реакции участвуют катионы  $\text{H}^+$ , содержащиеся в растворе электролита за счет гидролиза солей цинка и/или марганца, назовем их «свободными ионами  $\text{H}^+$ ». Данное наблюдение хорошо коррелирует с изменением электрохимического отклика  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  системы в растворе  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{pH}$  которого был зафиксирован добавлением раствора уксусной кислоты [76]. При  $\text{pH} = 4.0$  пик при  $E \approx 1.5$  В был практически единственным наблюдавшимся на кривой, по мере роста  $\text{pH}$  раствора его интенсивность падала, что коррелирует с уменьшением концентрации свободных ионов  $\text{H}^+$ , содержащихся в растворе. Процесс интеркаляции ионов  $\text{H}^+$  сопряжен с понижением степени окисления марганца до  $\text{Mn}^{3+}$ , таким образом, одной из формируемых фаз в данном случае является  $\text{MnOOH}$  [142,180,181]. В частности, формирование связей  $\text{Mn-O-H}$  в решетке оксида было показано методом *ex situ* XPS [181], на основании чего был сделан вывод об интеркаляции ионов  $\text{H}^+$ . По-видимому, образование фазы  $\text{MnOOH}$

происходит в этом случае не во всем объеме электроактивного материала ввиду малого количества ионов  $H^+$ .

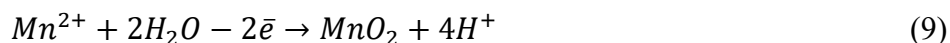
Для катодного процесса, протекающего в области потенциалов  $E \approx 1.29$  В, исходя из интенсивности токов на первом цикле видно, что концентрация редокс-центров, участвующих в электрохимическом процессе, в котором происходит одновременная интеркаляция ионов – участников реакции должна быть выше, чем в ходе редокс-процесса при  $E \approx 1.44$  В. Учитывая, что именно катионы цинка поддерживают высокие токи второго пика на первом цикле, можно полагать, что при этом происходит интеркаляция ионов цинка, сопряженная с его дальнейшими превращениями в твердой фазе оксида марганца. Кроме того, из анализа изменения массы электрода видно, что именно в данной области потенциалов наблюдается наиболее интенсивный рост массы Au электрода, связанный с интеркаляцией цинка и формированием осадка основной соли цинка (Рисунок 42, б). Таким образом, электрохимический процесс сопряжен с десольватацией и интеркаляцией ионов цинка, их частичной диссоциацией и процессом химического осаждения основной соли  $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$  (ZHS), присутствие которой было неоднократно подтверждено в различных публикациях [182,183], а также нашими данными рентгеновской дифракции. При этом происходит периодическое изменение pH в приэлектродной области, которое в первом приближении было оценено с использованием *in operando* pH измерений [22]. Сдвиг pH к значению 5.0 связан с высвобождением ионов  $OH^-$ , которые способствуют осаждению ZHS. Записать данный процесс в общем виде можно при помощи следующего уравнения [37]:



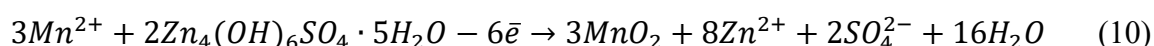
Исходя из такой формы записи, во втором катодном процессе принимают участие катионы  $Zn^{2+}$ , которые могут существовать, например, в форме аквакомплекса  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ . Осаждение ZHS на поверхность  $MnO_2$ -катада протекает в ходе химической реакции в связи с изменением pH. Стоит отметить тот факт, что в ходе процесса разряда на процесс формирования ZHS затрачивается доля заряда (эквивалентная 0.77 мАч), следовательно, в процессе образования ZHS протекают дополнительные электрохимические реакции, вносящие вклад в емкость.

При заряде ячейки в области потенциалов  $\Delta E = 1.0 - 1.2$  В на  $m - E$  зависимости наблюдается незначительный рост массы, вызванный продолжающимся химическим процессом осаждения ZHS, а далее при достижении  $E \approx 1.5$  В, где наблюдаются анодные пики на ЦВА, масса электрода резко снижается. После падения массы начинается слабо выраженный рост массы, особенно отчетливый на последующих циклах (Рисунок 42, б). Таким образом, в

приэлектродном слое протекает два параллельных процесса: растворение ZHS и окисление ионов  $Mn^{2+}$  с осаждением  $MnO_2$  на поверхность катода по следующему уравнению:



Исходя из данного уравнения, при окислении ионов  $Mn^{2+}$  генерируется достаточно большое количество свободных протонов в растворе, приводя к подкислению приэлектродного слоя, что может способствовать более эффективному разрушению поверхностного осадка ZHS. Таким образом, равновесие между формирующимся на поверхности катода  $MnO_2$  и ZHS поддерживает постоянную кислотность раствора электролита в отсутствие прочих добавок, обеспечивающих буферность раствора [136]. Также было показано, что присутствие ZHS в системе понижает потенциал окисления  $Mn^{2+}$  до  $MnO_2$ : для первично собранного по сравнению с заряженным элементом требуется более высокий окислительный потенциал ( $E > 1.7$  В), в то время как в ходе заряда после достижения потенциала  $E = 1.0$  В процесс осаждения оксида марганца на поверхности понижается до  $E = 1.55$  В [20,184]. Таким образом, наличие слоя ZHS является критически важным для электроосаждения новых слоев  $MnO_2$  и данные процессы являются взаимно обратными при заряде/разряде. Зависимость между процессами растворения ZHS и окислением ионов  $Mn^{2+}$  была доказана в ходе синтеза катодного материала, в качестве которого использовался не оксид марганца, а углеродная бумага, покрытая слоем химически синтезированного ZHS. *In situ* измерениями было показано, что в ходе заряда ZHS растворяется, в то время как на поверхность токосъемника осаждается  $MnO_2$  в соответствии со следующим уравнением [185]:



Формирование диоксида марганца со структурой бирнессита было доказано методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с элементным анализом, дополнительно было показано, что в межслоевых расстояниях в структуре катода находятся катионы  $Zn^{2+}$ , таким образом, происходит формирование цинк-содержащих фаз  $Zn_xMnO_2$  [183]. Таким образом, сам по себе осадок ZHS не является электрохимически активным участником реакции, но его присутствие в совокупности с наличием в составе раствора катионов  $Mn^{2+}$  позволяет эффективно протекать процессам осаждения/растворения оксида марганца.

Образование основной соли обратимо протекает только в растворах, содержащих катионы  $Mn^{2+}$  и необратимо в растворе чистого сульфата цинка, что приводит к следующему выводу:

именно реакция образования и растворения ZHS – следствие участия катионов  $H^+$  в реакции окисления ионов  $Mn^{2+}$ , что подтверждается в ряде работ [20,181].

Однако во втором катодном процессе при  $E \approx 1.29$  В участвуют не только катионы  $H^+$ , но и  $Zn^{2+}$  (Рисунок 55). Кроме того, после первого интеркаляционного процесса при  $E \approx 1.44$  В содержание протонов в растворе малó. Это означает, что в первую очередь в структуру электрода должны интеркалироваться катионы  $Zn^{2+}$ . Доказательством их интеркаляции является накопление в электроде фаз цинк-содержащих соединений марганца  $Zn_xMnO_2$  [186] или  $Zn_xMnO(OH)_y$  [187]. При дальнейшем циклировании начинается накопление фазы  $ZnMn_3O_7$  (минерал вудруфит), не обладающей электроактивностью. Кроме данных рентгеновской дифракции и анализа фазового состава катода, возможно оценить содержание катионов  $Zn^{2+}$  в структуре катода в полностью заряженном и полностью разряженном состояниях методом элементного анализа для установления наличия интеркалированных катионов в структуру катода. Нами был использован метод рентгеновского флуоресцентного анализа для определения содержания цинка в катодных материалах в разряженном состоянии после 10 и 30 циклов заряд/разряда, а также в заряженном состоянии после 30 циклов заряд/разряда. Образцы были промыты водой и 0.25 М раствором уксусной кислоты для полного или частичного удаления поверхностных соединений. Во всех трех состояниях основными компонентами материала являлись марганец и цинк, также были обнаружены примесные количества калия, что согласуется с исходной структурой синтезированного бирнессита, а также следы серы, свидетельствующей об остатках сульфатов на поверхности или в объеме. На основании данных о количественном содержании элементов были получены соотношения Mn:Zn на один атом марганца, которые приведены в таблице 3.

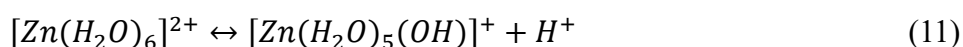
Таблица 3. Соотношение Mn:Zn в электродных материалах после электрохимических тестов на основе данных рентгенофлуоресцентного анализа.

	До промывки $CH_3COOH$	После промывки $CH_3COOH$
<b>10 циклов (<math>E = 1.0</math> В)</b>	1 : 1.4	1 : 0.2
<b>30 циклов (<math>E = 1.0</math> В)</b>	1 : 1.5	1 : 1.05
<b>30 циклов (<math>E = 1.8</math> В)</b>	1 : 0.4	1 : 0.3

Из этих данных следует, цинк присутствует в составе катодного материала как в разряженном ( $E = 1.0$  В), так и в заряженном ( $E = 1.8$  В) состояниях, что свидетельствует о его включении при разряде и неполном выходе при заряде. В разряженном состоянии катионы цинка существуют в двух формах: поверхностного осадка основной соли и цинка, интеркалированного в решетку  $MnO_2$ . После кислотной обработки катода доля цинка снижается, что свидетельствует о растворении ZHS, и доля оставшегося цинка – это ионы  $Zn^{2+}$

интеркалированные в кристаллической решетке материала. С ростом количества циклов содержание цинка растет, что согласуется с накоплением цинк-содержащего оксида марганца, фиксируемой из данных XRD или просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [20], и свидетельствуют о блокировке электроактивных позиций в структуре катода за счет прочного связывания ионов  $Zn^{2+}$  и катодного материала. Это подтверждается также и тем, что цинк содержится в полностью заряженном состоянии катодного материала, причем его концентрация слабо зависит от обработки раствором уксусной кислоты.

Процесс инъекции ионов  $Zn^{2+}$  в структуру  $MnO_2$ , тем не менее, не является единственной протекающей в области потенциалов  $E = 1.2$  В реакцией, и требует более детального рассмотрения. В частности, рядом авторов утверждается, что в данном процессе также участвуют ионы  $H^+$  [181], что коррелирует с процессом подщелачивания раствора в приэлектродном слое для эффективного протекания параллельной реакции формирования ZHS. В таком случае возникает вопрос об источнике протонов, участвующих как в со-интеркаляции, так и в поверхностной реакции. Наиболее вероятно, в данном случае источником протонов вблизи частиц электроактивного материала служат адсорбированные на поверхности или находящиеся в приэлектродном слое ионы  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ . Данный катион является слабой кислотой по Бренстеду, величина  $pK_a$  которой составляет 8.96 по первой ступени [188,189]. Если принимать во внимание, что диссоциация внутрисферной молекулы воды в координационной сфере иона  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  по сути является процессом гидролиза иона  $Zn^{2+}$ , то величина константы гидролиза будет определена как величина  $14 - 8.96 = 5.04$ , что коррелирует с диапазоном кислотности раствора электролита 2 М  $ZnSO_4$  / 0.1 М  $MnSO_4$  для процессов при  $E \approx 1.29$  В, подтвержденные измерениями *in operando* pH [22]. Процесс гидролиза ионов цинка, или диссоциации катионов гексаакваинка может быть описан следующим уравнением:



Для того, чтобы отличать природу генерируемых частиц  $H^+$ , назовем формируемые в данной реакции «связанные ионы  $H^+$ », гидратированные ионы цинка выступают как источник ионов  $H^+$ . Такие катионы  $H^+$ , образованные вследствие диссоциации молекулы воды в составе гидратной оболочки иона  $Zn^{2+}$ , отталкиваются от формируемого положительного катиона сильнее, а потому эффективно двигаются как вглубь катода, так и из приэлектродного слоя в раствор электролита. Формирующийся катион  $[Zn(H_2O)_5(OH)]^+$ , в свою очередь, выступает в качестве прекурсора для синтеза ZHS на поверхности электроактивного материала. Это объясняет тот

факт, что по мере степени разряда Zn//MnO<sub>2</sub> системы и количества циклов заряда/разряда накопление основной соли протекает более интенсивно [135]. Дополнительным подтверждением того, что формирование ZHS зависит именно от «связанных», а не «свободных» ионов H<sup>+</sup>, являются исследования MnO<sub>2</sub>-катодов в бинарных растворах, содержащих ионы щелочных металлов. На первом цикле происходит формирование ZHS на поверхности частиц MnO<sub>2</sub>, затем процесс растворения отсутствует (Рисунок 47, б), и далее основным процессом является интеркаляция ионов щелочного металла, а процесс инжекции Zn<sup>2+</sup> и образование новых слоев ZHS становится крайне затруднен (Рисунок 45, б).

Подводя итог, в электрохимической реакции, протекающей в Zn//MnO<sub>2</sub> системе в растворах на основе сульфатов, принимают участие как катионы H<sup>+</sup>, связанные одновременно с процессами динамического осаждения/растворения как осадка ZHS, так и дополнительных слоев MnO<sub>2</sub>, так и катионы Zn<sup>2+</sup>, вследствие чего происходит также накопление емкости катода. Это подтверждает многократно используемый в литературе термин для механизма в MnO<sub>2</sub>-катадах «со-интеркаляция катионов Zn<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup>». При этом катионы H<sup>+</sup> имеют два различных способа формирования: это ионы, изначально существующие в растворе в следствие или гидролиза солей цинка и марганца (на первом цикле), или в результате окисления Mn<sup>2+</sup> до MnO<sub>2</sub> (последующие циклы). Второй тип – это ионы H<sup>+</sup>, возникающие в результате диссоциации ионов [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> в реакционной зоне у поверхности частиц электроактивного материала. Формирование и растворение ZHS наряду с электролитическим осаждением и растворением MnO<sub>2</sub> регулируют концентрацию H<sup>+</sup> в приэлектродном слое, поддерживая таким образом их равновесие в системе (Рисунок 56).

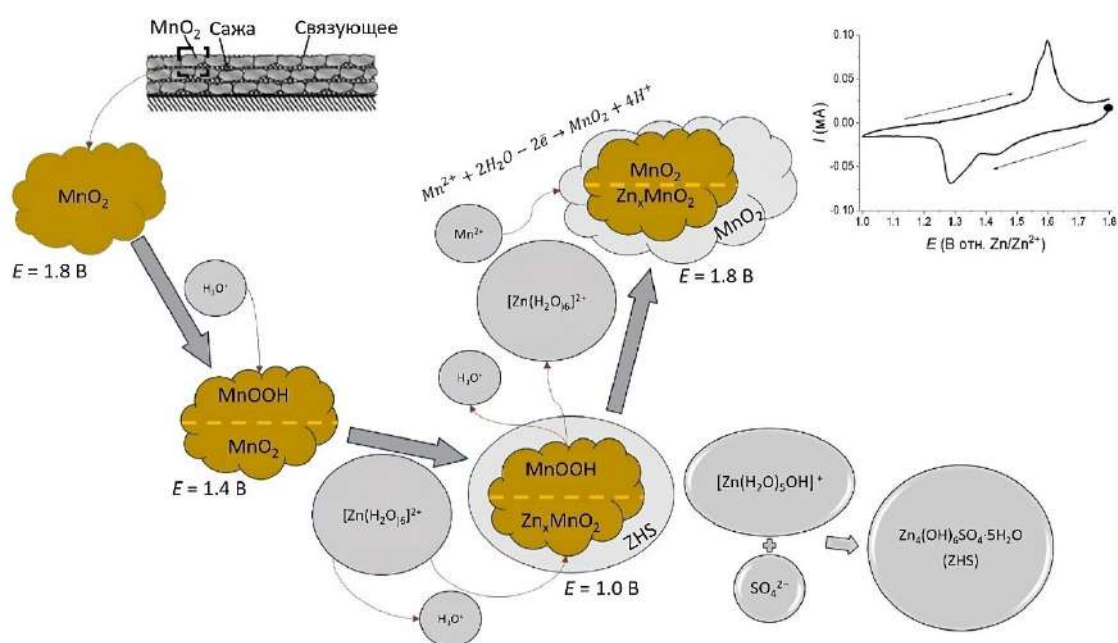


Рисунок 56. Схематическое изображение электрохимической реакции, реализующейся в Zn//MnO<sub>2</sub> системе в растворе сульфата цинка и марганца.

Дополнительно стоит отметить, что контроль за кислотностью раствора может приводить к изменению механизма протекания реакции. Проведенные тесты методами ЦВА и EQCM в растворах ацетатов с постоянным значением  $\text{pH} = 4.5$  показали, что формирования основной соли не происходит, в результате чего потенциал окисления  $\text{MnO}_2$  не смещается в область меньших величин потенциала (Рисунок 52, а, б). Кроме того, эти данные подтверждают, что основным вариантом механизма в данных условиях является электролитическое осаждение/растворение  $\text{MnO}_2$ , которое было показано рядом других авторов [76,135,145]. Это также хорошо коррелирует с выводами работы [179], в которой исследовалось влияние буферного раствора уксусной кислоты на механизм электрохимической реакции. Напротив, в случае неподкисленного раствора электролита на основе ацетата цинка наблюдается формирование поверхностного осадка, которое объясняет рост массы на золотом электроде (Рисунок 52, в, г), при этом отсутствует обратный процесс растворения этого осадка, в отличие от сульфатных растворов электролитов. Несмотря на интенсивно протекающие процессы осаждения  $\text{MnO}_2$  на поверхность катода в ходе заряда, крайне малая концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе не позволяет обеспечить растворение осадков с поверхности зерен электроактивного материала, что влечет за собой потерю электроактивности и снижение токового отклика.



## Выводы

В работе проведено систематическое исследование свойств катодных материалов на основе оксида марганца со слоистой структурой и со структурой шпинели в макетах водных цинк-ионных и цинк-гибридных аккумуляторов, установлено влияние состава электролита, структуры и состава катодного материала на их функциональные свойства.

Для катодных материалов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в макетах водных цинк-гибридных аккумуляторов установлена необходимость присутствия в растворе электролита соли лития. В растворах, содержащих только ионы  $\text{Zn}^{2+}$ , наблюдается их необратимое внедрение в структуру материала, что приводит к ухудшению электрохимических свойств  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , при этом данная структурная трансформация носит обратимый характер. Таким образом, реакции с возможным участием ионов  $\text{H}^+$ , присутствующих в водном растворе электролита, практически не протекают. Присутствие ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в составе смешанного электролита (сульфаты цинка и марганца) приводит к искусственному росту емкости, который нивелируется резким ее падением в ходе длительного циклирования вследствие конкурирующих процессов осаждения дополнительной фазы, блокирующей поверхность материала для ионного транспорта, а также процессов выделения кислорода при высоких положительных потенциалах.

Установлены зависимости функциональных характеристик и кинетических параметров катодных материалов на основе оксида марганца со слоистой структурой для водных цинк-ионных аккумуляторов от процедуры синтеза. При увеличении аморфности синтезированного оксида марганца наблюдались: меньшие значения начальной удельной емкости, но более высокая циклическая стабильность емкости, более низкое сопротивление переносу заряда, что вызвано сохранением связей между фрагментами катодного материала.

Среди различных способов модификации катодных материалов на основе  $\text{MnO}_2$  проводящим полимером PEDOT, рассмотренных в данной работе, наилучшие функциональные характеристики и кинетические параметры были зафиксированы для катодного материала  $\text{MnO}_2$  с покрытием PEDOT:PSS. Благодаря уменьшению площади прямого контакта электроактивного материала и электролита, а также проводимости полимерного покрытия были достигнуты лучшие показатели удельной емкости в ходе циклирования ( $291 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $276 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при плотностях тока  $0.1$  и  $0.3 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ , соответственно). В случае композитного электрода  $\text{MnO}_2/\text{PEDOT:PSS}$  процессы осаждения  $\text{MnO}_x$  из раствора электролита протекают на поверхности полимера, а не электроактивного материала, что дополнительно повышает количество осаждаемого материала и приводит к стабилизации удельной емкости материала.

Исследования зависимости электрохимических свойств  $\text{MnO}_2$  от состава электролита показали необходимость присутствия в растворе электролита двух катионов ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ),

поскольку в отсутствие одного из катионов происходит деградация свойств. Широко обсуждаемое, однако трудноуловимое участие ионов  $H^+$  в электродной реакции косвенно доказано путем добавления в раствор одновалентного иона в избыточной концентрации на примере ионов  $Na^+$ . Согласно измеренным *in operando* изменениям массы осадка  $MnO_2$  на поверхности кварцевого кристалла в тонких пленках, в области потенциалов  $E = 1.4$  В при разряде основной вклад в емкость вносит одновалентный ион.

В растворах электролитов на основе ацетата цинка основным предполагаемым механизмом для оксида марганца является интеркаляция протонов, инициирующая процессы электролитического осаждения/растворения дополнительного  $MnO_x$ . Прямая зависимость электрохимического процесса от величины рН раствора позволяет утверждать, что процессы формирования основных солей на поверхности катодного материала в случае кислых растворов электролитов практически подавлены, это приводит к изменению механизма реакции и подавлению участия ионов  $Zn^{2+}$  в общем электрохимическом процессе.

Предложена новая гипотеза для объяснения механизма электрохимических процессов в  $MnO_2$ -катадах в смешанных цинк- и марганец-содержащих сульфатных растворах электролитов. Механизм электрохимической реакции включает со-интеркаляцию ионов цинка и ионов  $H^+$ , протекающую с диссоциацией молекулы воды в составе гидратной оболочки инжектируемого в структуру оксида катиона цинка. Это приводит к появлению свободных ионов водорода  $H^+$  и понижению заряда катиона при формировании  $[Zn(H_2O)_5OH]^+$ . Последний выступает в качестве прекурсора для последующей реакции осаждения/растворения основной соли  $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$  на поверхности частиц оксида марганца в составе композитного катода. Однако, вопрос вклада каждого иона в общую емкость катода остается открытым, как и химическое состояние иона  $H^+$  в структуре  $MnO_2$ -катада.

## Благодарности

Я хотел бы выразить благодарность всем, кто поддерживал, направлял и помогал мне в ходе реализации моей диссертационной работы. Прежде всего, я хочу поблагодарить своего научного руководителя – профессора Кондратьева В.В., и со-руководителя – доцента кафедры электрохимии Елисееву С.Н. за тщательное курирование экспериментальных работ, в том числе регулярные обсуждения как полученных результатов, так и литературных данных, а также поддержку и консультации в период написания текста диссертационного исследования. Я также хотел бы поблагодарить сотрудников, аспирантов и студентов кафедры электрохимии СПбГУ за помощь в получении и анализе экспериментальных результатов: Волкова Ф.С., Попова А.Ю., Сальникову Ю.Д., к.х.н. Ефремову А.О., к.х.н. Волкова А.И., а также доцента кафедры, к.х.н. Толстопятову Е.Г. за консультативную помощь как в постановке эксперимента, так и в анализе текста работы.

Отдельную благодарность я бы хотел выразить членам своей семьи, в особенности жене Каменской Е.А., за моральную поддержку в ходе выполнения и написания работы.

В работе были использованы данные, полученные с использованием оборудования Научного Парка СПбГУ, перечисленные ниже:

1. Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования» – методы порошковой рентгеновской дифракции и дифрактометрии высокого разрешения.
2. Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» – методы сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа.
3. Ресурсный центр «Физические методы исследования поверхности» – метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.
4. Ресурсный центр «Методы анализа состава вещества» – метод рентгенофлуоресцентного анализа.

Выражаю благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (проект № 21-53-53012) за финансовую поддержку данной работы.

**Перечень условных обозначений**

- EDOT – 3,4-этилендиокситиофен
- EDX – энергодисперсионный рентгеновский анализ
- EQCM – электрохимическая кварцевая микрогравиметрия
- LMO – литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$
- PANI – полианилин
- PEDOT – поли(3,4-этилендиокситиофен)
- PPy – полипиррол
- PSS – полистиролсульфонат
- PVDF – поливинилиденфторид
- XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- XRD – рентгеновская дифракция
- ZHS –  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – гидроксосульфат цинка
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия
- ЦИА – цинк-ионные аккумуляторы

## Список литературы

- [1] X. Zeng, J. Hao, Z. Wang, J. Mao, Z. Guo, Recent progress and perspectives on aqueous Zn-based rechargeable batteries with mild aqueous electrolytes, *Energy Storage Mater.* 20 (2019) 410–437. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.022>.
- [2] J. Huang, Z. Guo, Y. Ma, D. Bin, Y. Wang, Y. Xia, Recent Progress of Rechargeable Batteries Using Mild Aqueous Electrolytes, *Small Methods.* 3 (2019) 1800272. <https://doi.org/10.1002/smt.201800272>.
- [3] M.B. Lim, T.N. Lambert, B.R. Chalamala, Rechargeable alkaline zinc–manganese oxide batteries for grid storage: Mechanisms, challenges and developments, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 143 (2021) 100593. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100593>.
- [4] V. Mathew, N.B. Schorr, B. Sambandam, T.N. Lambert, J. Kim, A Critical Comparison of Mildly Acidic versus Alkaline Zinc Batteries, *Accounts Mater. Res.* 4 (2023) 299–306. <https://doi.org/10.1021/accounts.2c00221>.
- [5] L. Sun, Z. Song, C. Deng, Q. Wang, F. Mo, H. Hu, G. Liang, Electrolytes for Aqueous Zn-Ion Batteries Working in Wide-Temperature Range: Progress and Perspective, *Batteries.* 9 (2023) 386. <https://doi.org/10.3390/batteries9070386>.
- [6] A. Zhou, R. Chi, Y. Shi, X. Zhao, X. Li, Z. Kou, Z. Zhang, X. Zhang, G. Nie, Manganese-based cathode materials for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: recent advance and future prospects, *Mater. Today Chem.* 27 (2023) 101294. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101294>.
- [7] L. Kang, M. Cui, Z. Zhang, F. Jiang, Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries with Mild Electrolytes: A Comprehensive Review, *Batter. Supercaps.* 3 (2020) 966–1005. <https://doi.org/10.1002/batt.202000060>.
- [8] C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 933–935. <https://doi.org/10.1002/anie.201106307>.
- [9] J.E. Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999) 3447–3454. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>.
- [10] X. Jia, C. Liu, Z.G. Neale, J. Yang, G. Cao, Active Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Synthesis, Crystal Structure, Morphology, and Electrochemistry, *Chem. Rev.* 120 (2020) 7795–7866. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00628>.
- [11] Y. Jin, L. Zou, L. Liu, M.H. Engelhard, R.L. Patel, Z. Nie, K.S. Han, Y. Shao, C. Wang, J. Zhu, H. Pan, J. Liu, Joint Charge Storage for High-Rate Aqueous Zinc–Manganese Dioxide Batteries, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1900567. <https://doi.org/10.1002/adma.201900567>.

- [12] M.H. Alfaruqi, S. Islam, D.Y. Putro, V. Mathew, S. Kim, J. Jo, S. Kim, Y.-K. Sun, K. Kim, J. Kim, Structural transformation and electrochemical study of layered MnO<sub>2</sub> in rechargeable aqueous zinc-ion battery, *Electrochim. Acta.* 276 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.139>.
- [13] G. Li, Z. Huang, J. Chen, F. Yao, J. Liu, O.L. Li, S. Sun, Z. Shi, Rechargeable Zn-ion batteries with high power and energy densities: A two-electron reaction pathway in birnessite MnO<sub>2</sub> cathode materials, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 1975–1985. <https://doi.org/10.1039/c9ta11985j>.
- [14] A.R. Mainar, E. Iruin, J.A. Blázquez, New Insights of Zn<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> Hybrid Aqueous Batteries, *Energy Technol.* 8 (2020) 2–8. <https://doi.org/10.1002/ente.202000476>.
- [15] Y. Xu, G. Zhang, J. Liu, J. Zhang, X. Wang, X. Pu, J. Wang, C. Yan, Y. Cao, H. Yang, W. Li, X. Li, Recent Advances on Challenges and Strategies of Manganese Dioxide Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Energy Environ. Mater.* 6 (2023) e12575. <https://doi.org/10.1002/eem2.12575>.
- [16] M. Chamoun, W.R. Brant, C.W. Tai, G. Karlsson, D. Noréus, Rechargeability of aqueous sulfate Zn/MnO<sub>2</sub> batteries enhanced by accessible Mn<sup>2+</sup> ions, *Energy Storage Mater.* 15 (2018) 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.06.019>.
- [17] V. Soundharrajan, B. Sambandam, S.S. Kim, S. Islam, J. Jo, S.S. Kim, V. Mathew, Y. Kook Sun, J. Kim, The dominant role of Mn<sup>2+</sup> additive on the electrochemical reaction in ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode for aqueous zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 28 (2020) 407–417. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.021>.
- [18] C. Qiu, X. Zhu, L. Xue, M. Ni, Y. Zhao, B. Liu, H. Xia, The function of Mn<sup>2+</sup> additive in aqueous electrolyte for Zn/ $\delta$ -MnO<sub>2</sub> battery, *Electrochim. Acta.* 351 (2020) 136445. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136445>.
- [19] Z. You, W. Hua, N. Li, H. Liu, J.-G. Wang, An in-depth mechanistic insight into the redox reaction and degradation of aqueous Zn-MnO<sub>2</sub> batteries, *Chinese Chem. Lett.* 34 (2023) 107525. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.05.039>.
- [20] I. Aguilar, P. Lemaire, N. Ayouni, E. Bendadesse, A. V. Morozov, O. Sel, V. Balland, B. Limoges, A.M. Abakumov, E. Raymundo-Piñero, A. Slodczyk, A. Canizarès, D. Larcher, J.-M. Tarascon, Identifying interfacial mechanisms limitations within aqueous Zn-MnO<sub>2</sub> batteries and means to cure them with additives, *Energy Storage Mater.* 53 (2022) 238–253. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.08.043>.
- [21] J. Yang, J. Cao, Y. Peng, W. Yang, S. Barg, Z. Liu, I.A. Kinloch, M.A. Bissett, R.A.W. Dryfe, Unravelling the Mechanism of Rechargeable Aqueous Zn–MnO<sub>2</sub> Batteries: Implementation of Charging Process by Electrodeposition of MnO<sub>2</sub>, *ChemSusChem.* 13 (2020) 4103–4110. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001216>.

- [22] O. Fitz, C. Bischoff, M. Bauer, H. Gentischer, K.P. Birke, H.M. Henning, D. Biro, Electrolyte Study with in Operando pH Tracking Providing Insight into the Reaction Mechanism of Aqueous Acidic Zn//MnO<sub>2</sub> Batteries, *ChemElectroChem.* 8 (2021) 3553–3566. <https://doi.org/10.1002/celec.202100888>.
- [23] F. Rossi, E. Marini, M. Boniardi, A. Casaroli, A.L. Bassi, A. Macrelli, C. Mele, B. Bozzini, What Happens to MnO<sub>2</sub> When It Comes in Contact with Zn<sup>2+</sup>? An Electrochemical Study in Aid of Zn/MnO<sub>2</sub>-Based Rechargeable Batteries, *Energy Technol.* 10 (2022) 2200084. <https://doi.org/10.1002/ente.202200084>.
- [24] J. Huang, J. Tu, Y. Lv, Y. Liu, H. Huang, L. Li, J. Yao, Achieving mesoporous MnO<sub>2</sub>@polyaniline nanohybrids via a gas/liquid interfacial reaction between aniline and KMnO<sub>4</sub> aqueous solution towards Zn-MnO<sub>2</sub> battery, *Synth. Met.* 266 (2020) 116438. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116438>.
- [25] J. Huang, Z. Wang, M. Hou, X. Dong, Y. Liu, Y. Wang, Y. Xia, Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2906. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04949-4>.
- [26] N. Li, Z. Hou, S. Liang, Y. Cao, H. Liu, W. Hua, C. Wei, F. Kang, J.-G. Wang, Highly flexible MnO<sub>2</sub>@polyaniline core-shell nanowire film toward substantially expedited zinc energy storage, *Chem. Eng. J.* 452 (2023) 139408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139408>.
- [27] J. Huang, X. Tang, K. Liu, G. Fang, Z. He, Z. Li, Interfacial chemical binding and improved kinetics assisting stable aqueous Zn–MnO<sub>2</sub> batteries, *Mater. Today Energy.* 17 (2020) 100475. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100475>.
- [28] X. Liao, C. Pan, Y. Pan, C. Yin, Synthesis of three-dimensional β-MnO<sub>2</sub>/PPy composite for high-performance cathode in zinc-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 888 (2021) 161619. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161619>.
- [29] J.W. Xu, Q.L. Gao, Y.M. Xia, X. Sen Lin, W.L. Liu, M.M. Ren, F.G. Kong, S.J. Wang, C. Lin, High-performance reversible aqueous zinc-ion battery based on iron-doped alpha-manganese dioxide coated by polypyrrole, *J. Colloid Interface Sci.* 598 (2021) 419–429. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.057>.
- [30] Y. Zhang, G. Xu, X. Liu, X. Wei, J. Cao, L. Yang, Scalable In Situ Reactive Assembly of Polypyrrole-Coated MnO<sub>2</sub> Nanowire and Carbon Nanotube Composite as Freestanding Cathodes for High Performance Aqueous Zn-Ion Batteries, *ChemElectroChem.* 7 (2020) 2762–2770. <https://doi.org/10.1002/celec.202000253>.
- [31] T. Niu, J. Li, Y. Qi, X. Huang, Y. Ren, Preparation and electrochemical properties of α-MnO<sub>2</sub>/rGO-PPy composite as cathode material for zinc-ion battery, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 16582–16590. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06266-6>.

- [32] J. Mao, F.-F. Wu, W.-H. Shi, W.-X. Liu, X.-L. Xu, G.-F. Cai, Y.-W. Li, X.-H. Cao, Preparation of Polyaniline-coated Composite Aerogel of MnO<sub>2</sub> and Reduced Graphene Oxide for High-performance Zinc-ion Battery, *Chinese J. Polym. Sci.* 38 (2020) 514–521. <https://doi.org/10.1007/s10118-020-2353-6>.
- [33] P. Ruan, X. Xu, X.X. Gao, J. Feng, L. Yu, Y. Cai, X.X. Gao, W. Shi, F. Wu, W. Liu, X. Zang, F. Ma, X. Cao, Achieving long-cycle-life Zn-ion batteries through interfacial engineering of MnO<sub>2</sub>-polyaniline hybrid networks, *Sustain. Mater. Technol.* 28 (2021) e00254. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00254>.
- [34] Y. Ma, M. Xu, S. Huang, L. Wang, H. Xiao, L. Chen, Z. Zhang, R. Liu, G. Yuan, Conformal poly (3,4-ethylenedioxythiophene) skin stabilized  $\epsilon$ -type manganese dioxide microspheres for zinc ion batteries with high volumetric energy density, *J. Colloid Interface Sci.* 649 (2023) 996–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.172>.
- [35] N. Fu, Q. Zhao, Y. Xu, H. Wang, J. Hu, Y. Wu, L. Yang, X. Wu, X. Zeng, Exploiting the synergistic effect of multiphase MnO<sub>2</sub> stabilized by an integrated conducting network for aqueous zinc-ion batteries, *Mater. Chem. Front.* 6 (2022) 1956–1963. <https://doi.org/10.1039/D2QM00254J>.
- [36] J. Chen, J. Liang, Y. Zhou, Z. Sha, S. Lim, F. Huang, Z. Han, S.A. Brown, L. Cao, D. Wang, C.H. Wang, A vertical graphene enhanced Zn–MnO<sub>2</sub> flexible battery towards wearable electronic devices, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 575–584. <https://doi.org/10.1039/D0TA08775K>.
- [37] N. Zhang, Y.R. Ji, J.C. Wang, P.F. Wang, Y.R. Zhu, T.F. Yi, Understanding of the charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub>-based aqueous zinc-ion batteries: Reaction processes and regulation strategies, *J. Energy Chem.* 82 (2023) 423–463. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.052>.
- [38] M.A. Kamenskii, F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, R. Holze, V.V. Kondratiev, Comparative Study of PEDOT- and PEDOT:PSS Modified  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Cathodes for Aqueous Zinc Batteries with Enhanced Properties, *J. Electrochem. Soc.* 170 (2023) 010505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acabec>.
- [39] М.А. Каменский, А.Ю. Попов, С.Н. Елисеева, В.В. Кондратьев, Влияние способа синтеза слоистого диоксида марганца на свойства катодных материалов для водных цинк-ионных аккумуляторов, *Электрохимия.* 59 (2023) 856–866. <https://doi.org/10.31857/S042485702312006X>.
- [40] M.A. Kamenskii, F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, E.G. Tolstopyatova, V.V. Kondratiev, Enhancement of Electrochemical Performance of Aqueous Zinc Ion Batteries by Structural and Interfacial Design of MnO<sub>2</sub> Cathodes: The Metal Ion Doping and Introduction of Conducting



- Polymers, Energies. 16 (2023) 3221. <https://doi.org/10.3390/en16073221>.
- [41] M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, A.I. Volkov, V.V. Kondratiev, Electrochemical Performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathodes in Zn-Containing Aqueous Electrolytes, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 13 (2022) 177–185. <https://doi.org/10.33961/jecst.2021.00689>.
- [42] J. Biemolt, P. Jungbacker, T. van Teijlingen, N. Yan, G. Rothenberg, Beyond Lithium-Based Batteries, *Materials*. 13 (2020) 425. <https://doi.org/10.3390/ma13020425>.
- [43] Y. Tian, G. Zeng, A. Rutt, T. Shi, H. Kim, J. Wang, J. Koettgen, Y. Sun, B. Ouyang, T. Chen, Z. Lun, Z. Rong, K. Persson, G. Ceder, Promises and Challenges of Next-Generation “beyond Li-ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization, *Chem. Rev.* 121 (2021) 1623–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00767>.
- [44] Y. Gao, Z. Pan, J. Sun, Z. Liu, J. Wang, High-Energy Batteries: Beyond Lithium-Ion and Their Long Road to Commercialisation, *Nano-Micro Lett.* 14 (2022) 94. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00844-2>.
- [45] J.-Y.Y. Hwang, S.-T.T. Myung, Y.-K.K. Sun, Sodium-ion batteries: Present and future, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/c6cs00776g>.
- [46] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion,” *Chem. Rec.* 18 (2018) 459–479. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>.
- [47] J. Zheng, C. Hu, L. Nie, H. Chen, S. Zang, M. Ma, Q. Lai, Recent Advances in Potassium-Ion Batteries: From Material Design to Electrolyte Engineering, *Adv. Mater. Technol.* 8 (2023) 2201591. <https://doi.org/10.1002/admt.202201591>.
- [48] J. Xie, Q. Zhang, Recent Progress in Multivalent Metal (Mg, Zn, Ca, and Al) and Metal-Ion Rechargeable Batteries with Organic Materials as Promising Electrodes, *Small*. 15 (2019) 1805061. <https://doi.org/10.1002/sml.201805061>.
- [49] M.A. Schroeder, L. Ma, G. Pastel, K. Xu, The mystery and promise of multivalent metal-ion batteries, *Curr. Opin. Electrochem.* 29 (2021) 100819. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100819>.
- [50] Z. Pan, X. Liu, J. Yang, X. Li, Z. Liu, X.J. Loh, J. Wang, Aqueous Rechargeable Multivalent Metal-Ion Batteries: Advances and Challenges, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2100608. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100608>.
- [51] B. John, V. Anoopkumar, T.D. Mercy, Potassium-ion batteries: Key to future large-scale energy storage?, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 9478–9492. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01574>.
- [52] P. He, Q. Chen, M. Yan, X. Xu, L. Zhou, L. Mai, C.-W. Nan, Building better zinc-ion batteries: A materials perspective, *EnergyChem.* 1 (2019) 100022.

- <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100022>.
- [53] Y. Shi, Y. Chen, L. Shi, K. Wang, B. Wang, L. Li, Y. Ma, Y. Li, Z. Sun, W. Ali, S. Ding, An Overview and Future Perspectives of Rechargeable Zinc Batteries, *Small*. 16 (2020) 2000730. <https://doi.org/10.1002/sml.202000730>.
- [54] N. Borchers, S. Clark, B. Horstmann, K. Jayasayee, M. Juel, P. Stevens, Innovative zinc-based batteries, *J. Power Sources*. 484 (2021) 229309. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229309>.
- [55] X. Zhang, L. Wang, H. Fu, Recent advances in rechargeable Zn-based batteries, *J. Power Sources*. 493 (2021) 229677. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229677>.
- [56] H. Liu, J.G. Wang, Z. You, C. Wei, F. Kang, B. Wei, Rechargeable aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and future perspectives, *Mater. Today*. 42 (2021) 73–98. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.08.021>.
- [57] Q. Zhang, Z. Yang, H. Ji, X. Zeng, Y. Tang, D. Sun, H. Wang, Issues and rational design of aqueous electrolyte for Zn-ion batteries, *SusMat*. 1 (2021) 432–447. <https://doi.org/10.1002/sus2.20>.
- [58] D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, *Energy Sci. Eng.* 3 (2015) 385–418. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>.
- [59] T. Yamamoto, T. Shoji, Rechargeable Zn|ZnSO<sub>4</sub>|MnO<sub>2</sub>-type cells, *Inorganica Chim. Acta*. 117 (1986) L27–L28. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)82175-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)82175-1).
- [60] C. Xu, H. Du, B. Li, F. Kang, Y. Zeng, Reversible Insertion Properties of Zinc Ion into Manganese Dioxide and Its Application for Energy Storage, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) A61. <https://doi.org/10.1149/1.3065967>.
- [61] N. Liu, B. Li, Z. He, L. Dai, H. Wang, L. Wang, Recent advances and perspectives on vanadium- and manganese-based cathode materials for aqueous zinc ion batteries, *J. Energy Chem.* 59 (2021) 134–159. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.044>.
- [62] F. Lanlan, L. Zhenhuan, D. Nanping, Recent advances in vanadium-based materials for aqueous metal ion batteries: Design of morphology and crystal structure, evolution of mechanisms and electrochemical performance, *Energy Storage Mater.* 41 (2021) 152–182. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.004>.
- [63] L. Chen, Q. An, L. Mai, Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*. 6 (2019) 1900387. <https://doi.org/10.1002/admi.201900387>.
- [64] B. Tang, L. Shan, S. Liang, J. Zhou, Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 3288–3304. <https://doi.org/10.1039/c9ee02526j>.
- [65] Y. Kim, Y. Park, M. Kim, J. Lee, K.J. Kim, J.W. Choi, Corrosion as the origin of limited

- lifetime of vanadium oxide-based aqueous zinc ion batteries, *Nat. Commun.* 13 (2022) 2371. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29987-x>.
- [66] W. He, S. Zuo, X. Xu, L. Zeng, L. Liu, W. Zhao, J. Liu, Challenges and strategies of zinc anode for aqueous zinc-ion batteries, *Mater. Chem. Front.* 5 (2021) 2201–2217. <https://doi.org/10.1039/D0QM00693A>.
- [67] J. Shin, J. Lee, Y. Park, J.W. Choi, Aqueous zinc ion batteries: Focus on zinc metal anodes, *Chem. Sci.* 11 (2020) 2028–2044. <https://doi.org/10.1039/d0sc00022a>.
- [68] J. Huang, X. Qiu, N. Wang, Y. Wang, Aqueous rechargeable zinc batteries: Challenges and opportunities, *Curr. Opin. Electrochem.* 30 (2021) 100801. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100801>.
- [69] T. Zhang, Y. Tang, S. Guo, X. Cao, A. Pan, G. Fang, J. Zhou, S. Liang, Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: A comprehensive review, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 4625–4665. <https://doi.org/10.1039/d0ee02620d>.
- [70] S. Guo, L. Qin, T. Zhang, M. Zhou, J. Zhou, G. Fang, S. Liang, Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 34 (2021) 545–562. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.019>.
- [71] W. Kao-ian, A.A. Mohamad, W. Liu, R. Pornprasertsuk, S. Siwamogsatham, S. Kheawhom, Stability Enhancement of Zinc-Ion Batteries Using Non-Aqueous Electrolytes, *Batter. Supercaps.* 5 (2022) e202100361. <https://doi.org/10.1002/batt.202100361>.
- [72] V. Mathew, B. Sambandam, S. Kim, S. Kim, S. Park, S. Lee, M.H. Alfaruqi, V. Soundharrajan, S. Islam, D.Y. Putro, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, J. Kim, Manganese and Vanadium Oxide Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries: A Focused View on Performance, Mechanism, and Developments, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 2376–2400. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c00740>.
- [73] D. Selvakumaran, A. Pan, S. Liang, G. Cao, A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 18209–18236. <https://doi.org/10.1039/C9TA05053A>.
- [74] T. Zhou, L. Zhu, L. Xie, Q. Han, X. Yang, L. Chen, G. Wang, X. Cao, Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: A mini review, *J. Colloid Interface Sci.* 605 (2022) 828–850. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.138>.
- [75] N. Zhang, J.C. Wang, Y.F. Guo, P.F. Wang, Y.R. Zhu, T.F. Yi, Insights on rational design and energy storage mechanism of Mn-based cathode materials towards high performance aqueous zinc-ion batteries, *Coord. Chem. Rev.* 479 (2023) 215009. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.215009>.
- [76] U. Siamionau, Y. Aniskevich, A. Mazanik, O. Kokits, G. Ragoisha, J.H. Jo, S.T. Myung,

- E. Streltsov, Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: How critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions?, *J. Power Sources*. 523 (2022) 231023. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231023>.
- [77] Y. Liao, H.-C. Chen, C. Yang, R. Liu, Z. Peng, H. Cao, K. Wang, Unveiling performance evolution mechanisms of MnO<sub>2</sub> polymorphs for durable aqueous zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 44 (2022) 508–516. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.039>.
- [78] K. You, Y. Yuan, X. Liao, W. Song, X. He, H. Jin, S. Wang, Electrochemical Study of Polymorphic MnO<sub>2</sub> in Rechargeable Aqueous Zinc Batteries, *Crystals*. 12 (2022) 1600. <https://doi.org/10.3390/cryst12111600>.
- [79] C. Yuan, Y. Zhang, Y. Pan, X. Liu, G. Wang, D. Cao, Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) into  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> for rechargeable aqueous battery, *Electrochim. Acta*. 116 (2014) 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.090>.
- [80] C. Yang, M. Han, H. Yan, F. Li, M. Shi, L. Zhao, In-situ probing phase evolution and electrochemical mechanism of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on porous carbon polyhedrons in high-performance aqueous Zn-ion batteries, *J. Power Sources*. 452 (2020) 227826. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227826>.
- [81] M. Han, J. Yao, J. Huang, Y. Tang, X. Wu, B. Lu, J. Zhou, Synergistic chemical and electrochemical strategy for high-performance Zn//MnO<sub>2</sub> batteries, *Chinese Chem. Lett.* 34 (2023) 107493. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.05.007>.
- [82] J.C. Knight, S. Therese, A. Manthiram, Chemical extraction of Zn from ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based spinels, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 21077–21082. <https://doi.org/10.1039/c5ta06482a>.
- [83] Z. Liu, L. Qin, B. Lu, X. Wu, S. Liang, J. Zhou, Issues and Opportunities Facing Aqueous Mn<sup>2+</sup>/MnO<sub>2</sub>-based Batteries, *ChemSusChem*. 15 (2022) e202200348. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200348>.
- [84] D. Perez-Antolin, I. Sáez-Bernal, A. Colina, E. Ventosa, Float-charging protocol in rechargeable Zn–MnO<sub>2</sub> batteries: Unraveling the key role of Mn<sup>2+</sup> additives in preventing spontaneous pH changes, *Electrochem. Commun.* 138 (2022) 107271. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107271>.
- [85] H. Lv, Y. Song, Z. Qin, M. Zhang, D. Yang, Q. Pan, Z. Wang, X. Mu, J. Meng, X. Sun, X.-X. Liu, Disproportionation enabling reversible MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup> transformation in a mild aqueous Zn-MnO<sub>2</sub> hybrid battery, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 133064. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133064>.
- [86] C. Guo, Q. Zhou, H. Liu, S. Tian, B. Chen, J. Zhao, J. Li, A case study of  $\beta$ - and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> with different crystallographic forms on ion-storage in rechargeable aqueous zinc ion battery, *Electrochim. Acta*. 324 (2019) 134867. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134867>.

- [87] M.H. Alfaruqi, J. Gim, S. Kim, J. Song, D.T. Pham, J. Jo, Z. Xiu, V. Mathew, J. Kim, A layered  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.019>.
- [88] C. Guo, H. Liu, J. Li, Z. Hou, J. Liang, J. Zhou, Y. Zhu, Y. Qian, Ultrathin  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheets as cathode for aqueous rechargeable zinc ion battery, *Electrochim. Acta.* 304 (2019) 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.008>.
- [89] H. Wang, M. Liang, J. Gao, C. Ma, Z. He, Y. Zhao, Z. Miao, Robust structural stability of flower-like  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> as cathode for aqueous zinc ion battery, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 643 (2022) 128804. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128804>.
- [90] D.-S. Liu, Y. Mai, S. Chen, S. Liu, E.H. Ang, M. Ye, Y. Yang, Y. Zhang, H. Geng, C.C. Li, A 1D–3D interconnected  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanowires network as high-performance and high energy efficiency cathode material for aqueous zinc-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 370 (2021) 137740. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137740>.
- [91] X. Guo, J. Li, X. Jin, Y. Han, Y. Lin, Z. Lei, S. Wang, L. Qin, S. Jiao, R. Cao, A Hollow-Structured Manganese Oxide Cathode for Stable Zn-MnO<sub>2</sub> Batteries, *Nanomaterials.* 8 (2018) 301. <https://doi.org/10.3390/nano8050301>.
- [92] C. Huang, C. Wu, Z. Zhang, Y. Xie, Y. Li, C. Yang, H. Wang, Crystalline and amorphous MnO<sub>2</sub> cathodes with open framework enable high-performance aqueous zinc-ion batteries, *Front. Mater. Sci.* 15 (2021) 202–215. <https://doi.org/10.1007/s11706-021-0551-y>.
- [93] Y. Wu, J. Fee, Z. Tobin, A. Shirazi-Amin, P. Kerns, S. Dissanayake, A. Mirich, S.L. Suib, Amorphous Manganese Oxides: An Approach for Reversible Aqueous Zinc-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 1627–1633. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02119>.
- [94] S. Khamsanga, R. Pornprasertsuk, T. Yonezawa, A.A. Mohamad, S. Kheawhom,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries, *Sci. Rep.* 9 (2019) 8441. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44915-8>.
- [95] A. Huang, J. Chen, W. Zhou, A. Wang, M. Chen, Q. Tian, J. Xu, Electrodeposition of MnO<sub>2</sub> nanoflakes onto carbon nanotube film towards high-performance flexible quasi-solid-state Zn-MnO<sub>2</sub> batteries, *J. Electroanal. Chem.* 873 (2020) 114392. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114392>.
- [96] M. Zhao, Y. Luo, L. Zhu, D. Cai, Y. Zhuang, Q. Chen, H. Zhan, Ultrathin  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheets branched onto N-doped carbon nanotubes as binder-free cathode electrodes for aqueous zinc-ion batteries with a high areal capacity, *J. Alloys Compd.* 913 (2022) 165124. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165124>.
- [97] W. Zhou, A. Wang, A. Huang, M. Chen, Q. Tian, J. Chen, X. Xu, Hybridizing  $\delta$ -Type MnO<sub>2</sub>

- With Lignin-Derived Porous Carbon as a Stable Cathode Material for Aqueous Zn–MnO<sub>2</sub> Batteries, *Front. Energy Res.* 8 (2020) 182. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00182>.
- [98] H. Xu, Y. Du, A. Emin, X. Long, Y. Fu, Y. Li, J. Li, D. Liu, D. He, Interconnected Vertical  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Nanoflakes Coated by a Dopamine-Derived Carbon Thin Shell as a High-Performance Self-Supporting Cathode for Aqueous Zinc Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 030540. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf016>.
- [99] J.J.H. Kim, J. Lee, J. You, M.S. Park, M.S. Al Hossain, Y. Yamauchi, J.J.H. Kim, Conductive polymers for next-generation energy storage systems: Recent progress and new functions, *Mater. Horizons.* 3 (2016) 517–535. <https://doi.org/10.1039/C6MH00165C>.
- [100] R. Balint, N.J. Cassidy, S.H. Cartmell, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2341–2353. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>.
- [101] F. Zhang, C. Wang, J. Pan, F. Tian, S. Zeng, J. Yang, Y. Qian, Polypyrrole-controlled plating/stripping for advanced zinc metal anodes, *Mater. Today Energy.* 17 (2020) 100443. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100443>.
- [102] Y. Zhao, R. Zhou, Z. Song, X. Zhang, T. Zhang, A. Zhou, F. Wu, R. Chen, L. Li, Interfacial Designing of MnO<sub>2</sub> Half-Wrapped by Aromatic Polymers for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 61 (2022) e202212231. <https://doi.org/10.1002/anie.202212231>.
- [103] P. Ruan, X. Xu, J. Feng, L. Yu, X. Gao, W. Shi, F. Wu, W. Liu, X. Zang, F. Ma, X. Cao, Boosting zinc storage performance via conductive materials, *Mater. Res. Bull.* 133 (2021) 111077. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111077>.
- [104] X. Shen, X. Wang, N. Yu, W. Yang, Y. Zhou, Y. Shi, Y. Wang, L. Dong, J. Di, Q. Li, A Polypyrrole-Coated MnO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Film Cathode for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Batteries, *Acta Phys. Chim. Sin.* 38 (2020) 2006059–0. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202006059>.
- [105] X. Zhang, S. Wu, S. Deng, W. Wu, Y. Zeng, X. Xia, G. Pan, Y. Tong, X. Lu, 3D CNTs Networks Enable MnO<sub>2</sub> Cathodes with High Capacity and Superior Rate Capability for Flexible Rechargeable Zn–MnO<sub>2</sub> Batteries, *Small Methods.* 3 (2019) 1900525. <https://doi.org/10.1002/smt.201900525>.
- [106] I. Petsagkourakis, N. Kim, K. Tybrandt, I. Zozoulenko, X. Crispin, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Chemical Synthesis, Transport Properties, and Thermoelectric Devices, *Adv. Electron. Mater.* 5 (2019) 1800918. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800918>.
- [107] L. Wang, X. Wang, B. Song, Z. Wang, L. Zhang, Q. Lu, Facile in situ synthesis of PEDOT conductor interface at the surface of MnO<sub>2</sub> cathodes for enhanced aqueous zinc-ion batteries,

- Surfaces and Interfaces. 33 (2022) 102222. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102222>.
- [108] H. Chen, W. Ma, J. Guo, J. Xiong, F. Hou, W. Si, Z. Sang, D. Yang, PEDOT-intercalated MnO<sub>2</sub> layers as a high-performance cathode material for aqueous Zn-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 932 (2023) 167688. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167688>.
- [109] B. Zhang, J. Chen, W. Sun, Y. Shao, L. Zhang, K. Zhao, Challenges and Perspectives for Doping Strategy for Manganese-Based Zinc-ion Battery Cathode, *Energies.* 15 (2022) 4698. <https://doi.org/10.3390/en15134698>.
- [110] Q. Xie, G. Cheng, T. Xue, L. Huang, S. Chen, Y. Sun, M. Sun, H. Wang, L. Yu, Alkali ions pre-intercalation of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanosheets for high-capacity and stable Zn-ion battery, *Mater. Today Energy.* 24 (2022) 100934. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100934>.
- [111] H. Li, Z. Huang, B. Chen, Y. Jiang, C. Li, W. Xiao, X. Yan, A high-performance MnO<sub>2</sub> cathode doped with group VIII metal for aqueous Zn-ion batteries: In-situ X-Ray diffraction study on Zn<sup>2+</sup> storage mechanism, *J. Power Sources.* 527 (2022) 231198. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231198>.
- [112] M.X. Lin, F. Shao, S. Weng, S. Xiong, S. Liu, S. Jiang, Y. Xu, Y. Jiao, J. Chen, Boosted charge transfer in oxygen vacancy-rich K<sup>+</sup> birnessite MnO<sub>2</sub> for water oxidation and zinc-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 378 (2021) 138147. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138147>.
- [113] X. Li, J. Qu, J. Xu, S. Zhang, X. Wang, X. Wang, S. Dai, K-preintercalated MnO<sub>2</sub> nanosheets as cathode for high-performance Zn-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 895 (2021) 115529. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115529>.
- [114] W. Lv, J. Meng, Y. Li, W. Yang, Y. Tian, X. Lyu, C. Duan, X. Ma, Y. Wu, Inexpensive and eco-friendly nanostructured birnessite-type  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>: A design strategy from oxygen defect engineering and K<sup>+</sup> pre-intercalation, *Nano Energy.* 98 (2022) 107274. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107274>.
- [115] D. Wang, S. Zhang, C. Li, X. Chen, W. Wang, Y. Han, H. Lin, Z. Shi, S. Feng, Engineering the interplanar spacing of K-birnessite for ultra-long cycle Zn-ion battery through “hydrothermal potassium insertion” strategy, *Chem. Eng. J.* 435 (2022) 134754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134754>.
- [116] J. Tan, T. Feng, S. Hu, Y. Liang, S. Zhang, Z. Xu, H. Zhou, M. Wu, In situ synthesis of a self-supported MnO<sub>2</sub>-based cathode for high-performance zinc-ion batteries by K<sup>+</sup> pre-intercalation, *Appl. Surf. Sci.* 604 (2022) 154578. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154578>.
- [117] Y. Zhong, X. Xu, J.-P. Veder, Z. Shao, Self-Recovery Chemistry and Cobalt-Catalyzed Electrochemical Deposition of Cathode for Boosting Performance of Aqueous Zinc-Ion Batteries, *IScience.* 23 (2020) 100943. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.100943>.
- [118] F. Kataoka, T. Ishida, K. Nagita, V. Kumbhar, K. Yamabuki, M. Nakayama, Cobalt-Doped

- Layered MnO<sub>2</sub> Thin Film Electrochemically Grown on Nitrogen-Doped Carbon Cloth for Aqueous Zinc-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 4720–4726. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00357>.
- [119] S. Yang, L. Zhang, M. Luo, Y. Cui, J. Wang, D. Zhao, C. Yang, X. Wang, B. Cao, Synergistic combination of a Co-doped  $\sigma$ -MnO<sub>2</sub> cathode with an electrolyte additive for a high-performance aqueous zinc-ion battery, *ChemPhysMater.* 2 (2022) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2022.04.007>.
- [120] J. Wang, J.-G. Wang, H. Liu, C. Wei, F. Kang, Zinc ion stabilized MnO<sub>2</sub> nanospheres for high capacity and long lifespan aqueous zinc-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 13727–13735. <https://doi.org/10.1039/C9TA03541A>.
- [121] W.Y. Ko, A.L. Lubis, H.Y. Wang, T.C. Wu, S.T. Lin, K.J. Lin, Facile Construction of Zn-Doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–MnO<sub>2</sub> Vertical Nanosheets for Aqueous Zinc-Ion Battery Cathodes, *ChemElectroChem.* 9 (2022) e202200750. <https://doi.org/10.1002/celec.202200750>.
- [122] Y. Zhang, X. Cui, Y. Liu, S. Cheng, P. Cui, Y. Wu, Z. Sun, Z. Shao, J. Fu, E. Xie, Aqueous Zn–MnO<sub>2</sub> battery: Approaching the energy storage limit with deep Zn<sup>2+</sup> pre-intercalation and revealing the ions insertion/extraction mechanisms, *J. Energy Chem.* 67 (2022) 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.09.038>.
- [123] M. Shi, H. Zhu, C. Chen, J. Jiang, L. Zhao, C. Yan, Synergistically coupling of graphene quantum dots with Zn-intercalated MnO<sub>2</sub> cathode for high-performance aqueous Zn-ion batteries, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 30 (2023) 25–32. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2441-4>.
- [124] S. Zhou, X. Wu, H. Du, Z. He, X. Wu, X. Wu, Dual metal ions and water molecular pre-intercalated  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> spherical microflowers for aqueous zinc ion batteries, *J. Colloid Interface Sci.* 623 (2022) 456–466. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.018>.
- [125] C. Chen, M. Shi, Y. Zhao, C. Yang, L. Zhao, C. Yan, Al-Intercalated MnO<sub>2</sub> cathode with reversible phase transition for aqueous Zn-Ion batteries, *Chem. Eng. J.* 422 (2021) 130375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130375>.
- [126] J. Xu, X. Hu, M.A. Alam, G. Muhammad, Y. Lv, M. Wang, C. Zhu, W. Xiong, Al-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> coated by lignin for high-performance rechargeable aqueous zinc-ion batteries, *RSC Adv.* 11 (2021) 35280–35286. <https://doi.org/10.1039/d1ra06808c>.
- [127] H. Zhang, Q. Liu, J. Wang, K. Chen, D. Xue, J. Liu, X. Lu, Boosting the Zn-ion storage capability of birnessite manganese oxide nanoflorets by La<sup>3+</sup> intercalation, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 22079–22083. <https://doi.org/10.1039/C9TA08418E>.
- [128] F. Long, Y. Xiang, S. Yang, Y. Li, H. Du, Y. Liu, X. Wu, X. Wu, Layered manganese dioxide nanoflowers with Cu<sup>2+</sup> and Bi<sup>3+</sup> intercalation as high-performance cathode for aqueous zinc-ion



- battery, *J. Colloid Interface Sci.* 616 (2022) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.02.059>.
- [129] J. Zeng, Z. Zhang, Y. Chen, X. Chen, H. He, J. Wang, Sodium-potassium co-doped layered manganese dioxide cathode material for high performance aqueous zinc-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 934 (2023) 117306. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117306>.
- [130] Y. Wu, M. Wang, Y. Tao, K. Zhang, M. Cai, Y. Ding, X. Liu, T. Hayat, A. Alsaedi, S. Dai, Electrochemically Derived Graphene-Like Carbon Film as a Superb Substrate for High-Performance Aqueous Zn-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1907120. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907120>.
- [131] X.Z. Zhai, J. Qu, J. Wang, W. Chang, H.J. Liu, Y.H. Liu, H. Yuan, X. Li, Z.Z. Yu, Diffusion-driven fabrication of yolk-shell structured K-birnessite@mesoporous carbon nanospheres with rich oxygen vacancies for high-energy and high-power zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.* 42 (2021) 753–763. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.08.021>.
- [132] X. Shi, X. Liu, E. Wang, X. Cao, Y. Yu, X. Cheng, X. Lu, Boosting the Zn ion storage ability of amorphous MnO<sub>2</sub> via surface engineering and valence modulation, *Carbon Neutralization*. 2 (2023) 28–36. <https://doi.org/10.1002/cnl2.37>.
- [133] T. Xue, H.J. Fan, From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO<sub>2</sub> flow battery: A brief story, *J. Energy Chem.* 54 (2021) 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.056>.
- [134] Y. Zhao, Y. Zhu, X. Zhang, Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries, *InfoMat.* 2 (2020) 237–260. <https://doi.org/10.1002/inf2.12042>.
- [135] L. Godeffroy, I. Aguilar, J. Médard, D. Larcher, J. Tarascon, F. Kanoufi, Decoupling the Dynamics of Zinc Hydroxide Sulfate Precipitation/Dissolution in Aqueous Zn–MnO<sub>2</sub> Batteries by Operando Optical Microscopy: A Missing Piece of the Mechanistic Puzzle, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 2200722. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200722>.
- [136] Y. Huang, J. Mou, W. Liu, X. Wang, L. Dong, F. Kang, C. Xu, Novel Insights into Energy Storage Mechanism of Aqueous Rechargeable Zn/MnO<sub>2</sub> Batteries with Participation of Mn<sup>2+</sup>, *Nano-Micro Lett.* 11 (2019) 49. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0278-9>.
- [137] M.H. Alfaruqi, S. Islam, V. Mathew, J. Song, S. Kim, D.P. Tung, J. Jo, S. Kim, J.P. Baboo, Z. Xiu, J. Kim, Ambient redox synthesis of vanadium-doped manganese dioxide nanoparticles and their enhanced zinc storage properties, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.009>.
- [138] C.F. Bischoff, O.S. Fitz, J. Burns, M. Bauer, H. Gentischer, K.P. Birke, H.-M. Henning, D. Biro, Revealing the Local pH Value Changes of Acidic Aqueous Zinc Ion Batteries with a Manganese Dioxide Electrode during Cycling, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 020545. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6c57>.

- [139] L. Li, T.K.A. Hoang, J. Zhi, M. Han, S. Li, P. Chen, Functioning Mechanism of the Secondary Aqueous Zn- $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 12834–12846. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22758>.
- [140] Y. Wu, J. Zhi, M. Han, Z. Liu, Q. Shi, Y. Liu, P. Chen, Regulating proton distribution by ion exchange resin to achieve long lifespan aqueous Zn-MnO<sub>2</sub> battery, *Energy Storage Mater.* 51 (2022) 599–609. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.009>.
- [141] W. Liu, M. Chen, D. Ren, J. Tang, J. Sun, X. Zhang, B. Jiang, F. Jiang, F. Kang, pH buffer KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> boosts zinc ion battery performance via facilitating proton reaction of MnO<sub>2</sub> cathode, *J. Colloid Interface Sci.* 657 (2024) 931–941. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.12.030>.
- [142] R. Zhang, P. Liang, H. Yang, H. Min, M. Niu, S. Jin, Y. Jiang, Z. Pan, J. Yan, X. Shen, J. Wang, Manipulating intercalation-extraction mechanisms in structurally modulated  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> nanowires for high-performance aqueous zinc-ion batteries, *Chem. Eng. J.* 433 (2022) 133687. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133687>.
- [143] X. Guo, J. Zhou, C. Bai, X. Li, G. Fang, S. Liang, Zn/MnO<sub>2</sub> battery chemistry with dissolution-deposition mechanism, *Mater. Today Energy*. 16 (2020) 100396. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100396>.
- [144] S.J. Kim, D. Wu, N. Sadique, C.D. Quilty, L. Wu, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, Y. Zhu, Unraveling the Dissolution-Mediated Reaction Mechanism of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Cathodes for Aqueous Zn-Ion Batteries, *Small*. 16 (2020) 2005406. <https://doi.org/10.1002/sml.202005406>.
- [145] Y. Li, Y. Li, Q. Liu, Y. Liu, T. Wang, M. Cui, Y. Ding, H. Li, G. Yu, Revealing the Dominance of the Dissolution-Deposition Mechanism in Aqueous Zn–MnO<sub>2</sub> Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 63 (2024) e202318444. <https://doi.org/10.1002/anie.202318444>.
- [146] S.-D. Han, S. Kim, D. Li, V. Petkov, H.D. Yoo, P.J. Phillips, H. Wang, J.J. Kim, K.L. More, B. Key, R.F. Klie, J. Cabana, V.R. Stamenkovic, T.T. Fister, N.M. Markovic, A.K. Burrell, S. Tepavcevic, J.T. Vaughey, Mechanism of Zn Insertion into Nanostructured  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>: A Nonaqueous Rechargeable Zn Metal Battery, *Chem. Mater.* 29 (2017) 4874–4884. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00852>.
- [147] H. Ao, Y. Zhao, J. Zhou, W. Cai, X. Zhang, Y. Zhu, Y. Qian, Rechargeable aqueous hybrid ion batteries: Developments and prospects, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 18708–18734. <https://doi.org/10.1039/c9ta06433h>.
- [148] J. Yan, J. Wang, H. Liu, Z. Bakenov, D. Gosselink, P. Chen, Rechargeable hybrid aqueous batteries, *J. Power Sources*. 216 (2012) 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.063>.
- [149] J. Han, A. Mariani, A. Varzi, S. Passerini, Green and low-cost acetate-based electrolytes for the

- highly reversible zinc anode, *J. Power Sources.* 485 (2021) 229329. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229329>.
- [150] H. He, D. Luo, L. Zeng, J. He, X. Li, H. Yu, C. Zhang, 3D printing of fast kinetics reconciled ultra-thick cathodes for high areal energy density aqueous Li–Zn hybrid battery, *Sci. Bull.* 67 (2022) 1253–1263. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2022.04.015>.
- [151] F. Wang, Y. Liu, X. Wang, Z. Chang, Y. Wu, R. Holze, Aqueous Rechargeable Battery Based on Zinc and a Composite of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , *ChemElectroChem.* 2 (2015) 1024–1030. <https://doi.org/10.1002/celec.201500033>.
- [152] H.B. Zhao, C.J. Hu, H.W. Cheng, J.H. Fang, Y.P. Xie, W.Y. Fang, T.N.L. Doan, T.K.A. Hoang, J.Q. Xu, P. Chen, Novel Rechargeable  $\text{M}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3//\text{Zinc}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) Hybrid Aqueous Batteries with Excellent Cycling Performance, *Sci. Rep.* 6 (2016) 25809. <https://doi.org/10.1038/srep25809>.
- [153] S. Cao, Y. Xiang, Q. Zou, Y. Jiang, H. Zeng, J. Li, J. Wu, X. Wu, X. Wu, L. Xiong, Preparation of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as cathode material for aqueous zinc ion batteries by a hydrothermal assisted sol-gel method and its properties, *RSC Adv.* 13 (2023) 24385–24392. <https://doi.org/10.1039/d3ra01816d>.
- [154] W. Yu, Y. Liu, L. Liu, X. Yang, Y. Han, P. Tan, Rechargeable aqueous Zn- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hybrid batteries with high performance and safety for energy storage, *J. Energy Storage.* 45 (2022) 103744. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103744>.
- [155] A. Eftekhari, Electrochemical behavior of thin-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode in aqueous media, *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 495–499. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00774-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00774-5).
- [156] G. Yuan, J. Bai, T.N.L. Doan, P. Chen, Synthesis and electrochemical investigation of nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode material for rechargeable hybrid aqueous batteries, *Mater. Lett.* 137 (2014) 311–314. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.019>.
- [157] A.Z. Yazdi, J. Zhi, M. Zhou, T.K.A. Hoang, M. Han, L. Ma, T. Zheng, D. Li, P. Chen, Hierarchical Design in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Particles for Advanced Hybrid Aqueous Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 7759–7766. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01116>.
- [158] X. Zhu, T.N.L. Doan, Y. Yu, Y. Tian, K.E.K. Sun, H. Zhao, P. Chen, Enhancing rate performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in rechargeable hybrid aqueous battery by hierarchical carbon nanotube/acetylene black conductive pathways, *Ionics (Kiel).* 22 (2016) 71–76. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1527-7>.
- [159] G. Yuan, M. Geng, P. Zhang, B. Li, Hybrids of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles anchored on carbon nanotubes/graphene sheets as long-cycle-life cathode material for rechargeable hybrid aqueous batteries, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 601–607. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04504-6>.

- [160] J. Zhi, A.Z. Yazdi, G. Valappil, J. Haime, P. Chen, Artificial solid electrolyte interphase for aqueous lithium energy storage systems, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1701010. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701010>.
- [161] S. Chen, R. Lan, J. Humphreys, S. Tao, Perchlorate Based “Oversaturated Gel Electrolyte” for an Aqueous Rechargeable Hybrid Zn-Li Battery, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 2526–2536. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02249>.
- [162] F. Wang, O. Borodin, T. Gao, X. Fan, W. Sun, F. Han, A. Faraone, J.A. Dura, K. Xu, C. Wang, Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries, *Nat. Mater.* 17 (2018) 543–549. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0063-z>.
- [163] A. Mitha, H. Mi, W. Dong, I.S. Cho, J. Ly, S. Yoo, S. Bang, T.K.A. Hoang, P. Chen, Thixotropic gel electrolyte containing poly(ethylene glycol) with high zinc ion concentration for the secondary aqueous Zn/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> battery, *J. Electroanal. Chem.* 836 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.014>.
- [164] H. Lu, S. Zheng, L. Wei, X. Zhang, X. Guo, Manipulating Zn<sup>2+</sup> solvation environment in poly(propylene glycol)-based aqueous Li<sup>+</sup>/Zn<sup>2+</sup> electrolytes for high-voltage hybrid ion batteries, *Carbon Energy.* (2023) e365. <https://doi.org/10.1002/cey2.365>.
- [165] H. Avireddy, B.W. Byles, D. Pinto, J.M. Delgado Galindo, J.J. Biendicho, X. Wang, C. Flox, O. Crosnier, T. Brousse, E. Pomerantseva, J.R. Morante, Y. Gogotsi, Stable high-voltage aqueous pseudocapacitive energy storage device with slow self-discharge, *Nano Energy.* 64 (2019) 103961. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103961>.
- [166] A. V. Potapenko, S.A. Kirillov, Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 543–558. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60184-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60184-4).
- [167] А.А. Егорова, Т.М. Бушкова, И.В. Колесник, А.Д. Япрынцеv, С.Ю. Котцов, А.Е. Баранчиков, Селективный синтез полиморфных модификаций диоксида марганца гидротермальной обработкой водных растворов KMnO<sub>4</sub>, *Журнал Неорганической Химии.* 66 (2021) 141–148. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21020069>.
- [168] A.O. Efremova, A.I. Volkov, E.G. Tolstopyatova, V.V. Kondratiev, EQCM study of intercalation processes into electrodeposited MnO<sub>2</sub> electrode in aqueous zinc-ion battery electrolyte, *J. Alloys Compd.* 892 (2022) 162142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162142>.
- [169] X. Tang, J. Zhou, M. Bai, W. Wu, S. Li, Y. Ma, Investigation of the self-discharge behaviors of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode at elevated temperatures: in situ X-ray diffraction analysis and a co-doping mitigation strategy, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 13364–13371. <https://doi.org/10.1039/C9TA02718A>.

- [170] S. Zhang, Z. Liu, L. Li, Y. Tang, S. Li, H. Huang, H. Zhang, Electrochemical activation strategies of a novel high entropy amorphous V-based cathode material for high-performance aqueous zinc-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 18488–18497. <https://doi.org/10.1039/d1ta05205e>.
- [171] Y. Zhang, R. Huang, X. Wang, Z. Wang, B. Song, Y. Du, Q. Lu, X. Chen, J. Sun, Facile large-scale preparation of vanadium pentoxide -polypyrrole composite for aqueous zinc-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 907 (2022) 164434. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164434>.
- [172] M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, V. V. Kondratiev, The Electrochemical Performance of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Cathode Material for Aqueous Zinc-Ion Batteries: The Role of Current Collector, *ECS Trans.* 105 (2021) 135–142. <https://doi.org/10.1149/10501.0135ecst>.
- [173] Y. Tan, F. An, Y. Liu, S. Li, P. He, N. Zhang, P. Li, X. Qu, Reaction kinetics in rechargeable zinc-ion batteries, *J. Power Sources.* 492 (2021) 229655. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229655>.
- [174] M.F. Mathias, O. Haas, An Alternating Current Impedance Model Including Migration and Redox-Site Interactions at Polymer-Modified Electrodes, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3174–3182.
- [175] M. Li, Q. He, Z. Li, Q. Li, Y. Zhang, J. Meng, X. Liu, S. Li, B. Wu, L. Chen, Z. Liu, W. Luo, C. Han, L. Mai, A Novel Dendrite-Free Mn<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> Hybrid Battery with 2.3 V Voltage Window and 11000-Cycle Lifespan, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1901469. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901469>.
- [176] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W. Salaneck, Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT–PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 121 (2001) 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00323-1](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00323-1).
- [177] M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, E.G. Tolstopjatova, A.I. Volkov, D. V. Zhuzhelskii, V.V. Kondratiev, The advantages of mass normalized electrochemical impedance spectra for the determination of the kinetic parameters of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes, *Electrochim. Acta.* 326 (2019) 134969. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134969>.
- [178] S.J. Kim, D. Wu, L.M. Housel, L. Wu, K.J. Takeuchi, A.C. Marschilok, E.S. Takeuchi, Y. Zhu, Toward the Understanding of the Reaction Mechanism of Zn/MnO<sub>2</sub> Batteries Using Non-alkaline Aqueous Electrolytes, *Chem. Mater.* 33 (2021) 7283–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01542>.
- [179] Z. He, Y. Lu, T. Wei, C. Hu, Complementary Operando Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and UV/Vis Spectroscopic Studies: Acetate Effects on Zinc-Manganese Batteries, *ChemSusChem.* 16 (2023) e202300259. <https://doi.org/10.1002/cssc.202300259>.
- [180] O. Zhanadilov, H.J. Kim, A. Konarov, J. Jeong, J.H. Park, K.Y. Chung, Z. Bakenov,

- H. Yashiro, S.T. Myung, Layered manganese oxide cathode boosting high-capacity and long-term cyclability in aqueous Zinc-Ion batteries, *Energy Storage Mater.* 67 (2024) 103283. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103283>.
- [181] C. Li, H. Yuan, T. Liu, R. Zhang, J. Zhu, H. Cui, Y. Wang, D. Cao, D. Wang, C. Zhi, Distinguish  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  Conversion/ $\text{Zn}^{2+}$  Intercalation/ $\text{H}^+$  Conversion Chemistries at Different Potentials in Aqueous  $\text{Zn}||\text{MnO}_2$  Batteries, *Angew. Chemie.* 136 (2024) e202403504. <https://doi.org/10.1002/ange.202403504>.
- [182] X. Cui, Y. Zhang, S. Cheng, Y. Liu, Z. Shao, Z. Sun, Y. Wu, H. Guo, J. Fu, E. Xie, Achieving high-rate and durable aqueous rechargeable Zn-Ion batteries by enhancing the successive electrochemical conversion reactions, *J. Colloid Interface Sci.* 620 (2022) 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.004>.
- [183] S. Zhao, B. Han, D. Zhang, Q. Huang, L. Xiao, L. Chen, D.G. Ivey, Y. Deng, W. Wei, Unravelling the reaction chemistry and degradation mechanism in aqueous Zn/MnO<sub>2</sub> rechargeable batteries, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 5733–5739. <https://doi.org/10.1039/c8ta01031e>.
- [184] K. Ha, H. Moon, E.J. Joo, D.H. Jo, K.T. Lee, Role of zinc hydroxysulfates in the thermodynamics and kinetics of mild-acid Zn-MnO<sub>2</sub> batteries, *Energy Storage Mater.* 65 (2024) 103150. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103150>.
- [185] B. Lee, H.R. Seo, H.R. Lee, C.S. Yoon, J.H. Kim, K.Y. Chung, B.W. Cho, S.H. Oh, Critical Role of pH Evolution of Electrolyte in the Reaction Mechanism for Rechargeable Zinc Batteries, *ChemSusChem.* 9 (2016) 2948–2956. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600702>.
- [186] T.N.T. Tran, S. Jin, M. Cuisinier, B.D. Adams, D.G. Ivey, Reaction mechanisms for electrolytic manganese dioxide in rechargeable aqueous zinc-ion batteries, *Sci. Rep.* 11 (2021) 20777. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00148-2>.
- [187] H. Chen, S. Cai, Y. Wu, W. Wang, M. Xu, S.-J. Bao, Successive electrochemical conversion reaction to understand the performance of aqueous Zn/MnO<sub>2</sub> batteries with  $\text{Mn}^{2+}$  additive, *Mater. Today Energy.* 20 (2021) 100646. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100646>.
- [188] S.J. Hawkes, All Positive Ions Give Acid Solutions in Water, *J. Chem. Educ.* 73 (1996) 516. <https://doi.org/10.1021/ed073p516>.
- [189] K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, A.-K. Leuz, S. Sjöberg, H. Wanner, Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The  $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 2249–2311. <https://doi.org/10.1351/pac-rep-13-06-03>.