

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА СЛОИСТОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА НА СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. М. А. Каменский^а, А. Ю. Попов^а, С. Н. Елисеева^а, В. В. Кондратьев^{а, *}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 14.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

В работе представлен анализ структурно-химических и электрохимических свойств катодных материалов на основе диоксида марганца со структурой бирнессита в макетах цинк-ионных аккумуляторов в зависимости от условий гидротермального синтеза. За счет больших межслоевых расстояний полученные оксиды марганца способны к обратимой интеркаляции ионов цинка в свою кристаллическую структуру. Рассмотрены два подхода к гидротермальному синтезу диоксида марганца: реакция между сульфатом марганца и перманганатом калия при 160°C (MnO₂-I) и гидротермальная обработка раствора перманганата калия при 220°C (MnO₂-II). Структурный анализ показал, что оба метода синтеза дают в качестве основного продукта диоксид марганца со структурой бирнессита. Вместе с тем электрохимические свойства полученных материалов в макетах водных цинк-ионных аккумуляторов оказались различны. Материал MnO₂-II демонстрирует более высокую начальную емкость (180 мА ч г⁻¹ при токе 0.3 А г⁻¹), но в то же время его циклическая стабильность ниже на 40% по сравнению с материалом MnO₂-I. Это может быть связано с более развитой площадью поверхности активного материала и меньшей степенью кристалличности.

Ключевые слова: диоксид марганца, гидротермальный синтез, цинк-ионный аккумулятор, электрохимические характеристики

DOI: 10.31857/S042485702312006X, **EDN:** QBSQGV

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых видов практических и экологически безопасных источников энергии является одной из наиболее актуальных задач в последние годы. На данный момент наиболее широко представлены литий-ионные аккумуляторы, однако у них есть ряд недостатков. В частности, выделяют: а) токсичность катодных материалов на основе оксида кобальта и смешанных оксидов на его основе; б) взрывоопасность вследствие использования горючих растворителей на основе органических карбонатов; в) небольшое количество лития в земных ресурсах и, как следствие, дороговизна лития. В качестве альтернативных источников тока рассматриваются натрий-ионные аккумуляторы [1], а также мультивалентные металл-ионные системы [2, 3]. Среди последних водные цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА) представляют интерес ввиду нетоксичности цинка, его дешевизны, возможности использовать водные растворы электролитов, а также низкого окислительно-восстановительного потенциала перехода Zn/Zn²⁺ (–0.76 В отн. H₂/H⁺) [4].

В качестве катодных материалов для ЦИА рассматривается широкий круг неорганических соединений: оксиды ванадия и марганца, аналоги берлинской лазури, дихалькогениды переходных металлов [5]. Среди них оксиды марганца, в частности диоксид марганца MnO₂ отличается наиболее высокой плотностью энергии, связанной с потенциалом перехода 1.3–1.5 В отн. Zn/Zn²⁺, дешевизной и экологичностью [6–10]. Диоксид марганца способен образовывать различные структурные типы и полиморфные модификации: туннельные (α-, β-, γ-MnO₂), шпинельные (ε-, R-MnO₂, MeMn₂O₄), слоистые (δ-MnO₂) [11]. Одной из наиболее привлекательных для использования в ЦИА является слоистая модификация MnO₂ со структурой бирнессита (или δ-MnO₂) ввиду большого межслоевого расстояния (≈7 Å), что облегчает транспорт ионов цинка в кристаллическую решетку оксида, что приводит к улучшению электрохимических свойств катодных материалов [12–14].

В зависимости от условий синтеза можно получить различные полиморфные модификации

диоксида марганца. Наиболее часто применяется гидротермальный синтез, в котором варьируются условия проведения реакций [15–17]. Однако при изменении кислотности среды или температуры можно получить не только δ - MnO_2 , но и туннельную модификацию β - MnO_2 [18]. Кроме того, в зависимости от условий синтеза также меняется морфология и, как следствие, электрохимические свойства катодных материалов.

Целью данной работы было синтезировать диоксид марганца слоистой структуры (δ - MnO_2) различными способами и изучить влияние состава реакционной смеси и условий проведения синтеза как на морфологические параметры, так и на электрохимические свойства катодных материалов в макете цинк-ионного аккумулятора. В зависимости от состава раствора и температуры гидротермального синтеза наблюдается различная степень кристалличности получаемых оксидов, которая в свою очередь оказывает влияние на электрохимические свойства катодных материалов, в частности на стабильность в ходе длительного циклирования. Отдельный интерес представляло изучение электрохимических свойств материала, полученного гидротермальной обработкой раствора KMnO_4 , поскольку ранее он не исследовался в качестве материала катода для цинк-ионных аккумуляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки δ - MnO_2 были получены гидротермальным методом с использованием ранее приведенных в литературе методик синтеза [12, 18]. Для синтеза использовались перманганат калия KMnO_4 (“х. ч.”) и сульфат марганца MnSO_4 (“ч. д. а.”, ЛенРеактив, РФ).

Синтез с участием KMnO_4 и MnSO_4 (I метод)

Для синтеза был приготовлен 0.036 М раствор KMnO_4 путем растворения 0.2878 г перманганата калия в 50 мл деионизованной воды. К полученному раствору было добавлено 0.0458 г сульфата марганца MnSO_4 , так что молярное соотношение компонентов составило 6 : 1 в соответствии с [12]. Полученный раствор перемешивался на магнитной мешалке 30 мин, после чего содержимое было перенесено в стальной автоклав. Синтез проводился при 160°C в течение 12 ч. Полученный черный порошок был промыт деионизованной водой с использованием центрифуги (скорость вращения 4500 об. мин⁻¹, время 5 мин), после чего высушен под вакуумом при 55°C в течение 18 ч. Выход реакции составил 60%. Материал далее обозначен как MnO_2 -I.

Гидротермальная обработка KMnO_4 (II метод)

Был приготовлен 0.025 М раствор перманганата калия путем растворения 0.200 г соли в 50 мл воды при перемешивании в течение 30 мин, после чего был помещен в стальной автоклав. Синтез проводился при температуре 220°C в течение 24 ч [18]. Полученный черный порошок был промыт деионизованной водой с использованием центрифуги (скорость вращения 4500 об. мин⁻¹, время 5 мин), после чего высушен под вакуумом при 60°C в течение 20 ч. Выход реакции составил $\approx 98\%$. Материал далее обозначен как MnO_2 -II.

Характеризация полученных материалов

Анализ фазового состава синтезированных оксидов осуществлялся методом рентгеновской дифракции в диапазоне 10°–70° с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 0.15418$ нм) на дифрактометре Bruker-AXS D8 DISCOVER (Германия) при шаге сканирования 0.02°. 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). Термический анализ проводили методом термogravиметрии с использованием термомикровесов Netzsch TG 209 F1 Libra (Германия).

Приготовление и тестирование катодных материалов

Синтезированные материалы были смешаны в агатовой ступке с аморфным углеродом (сажей) (Timcal Inc, Бельгия) и связующим компонентом поливинилиденфторидом, растворенным в N-метил-2-пирролидоне от Aldrich, США, в соотношении 70 : 20 : 10. Полученная смесь перемешивалась в ступке в течение 20 мин. Затем полученную суспензию наносили на титановую фольгу ($l = 20$ мкм) при помощи аппликатора (толщина нанесения 150 мкм). Материалы были высушены под вакуумом при 50°C в течение суток, далее подвергались прокатке для более полного прижима материала к токоподложке. Загрузка материала на электрод составила ≈ 1 –1.5 мг см⁻².

Для электрохимических тестов были собраны макеты цинк-ионных аккумуляторов в ячейках типоразмера CR2032, в качестве анода использовался металлический цинк, электролит – водный раствор 2 М ZnSO_4 /0.1 М MnSO_4 (ЛенРеактив, РФ), в качестве сепаратора использовалось стекловолоконно Whatman GF/A. Тестирование методом гальваностатического заряд/разряда проводилось на автоматической гальваностатической рабочей станции CT-4008 (Neware Co., Китай) в

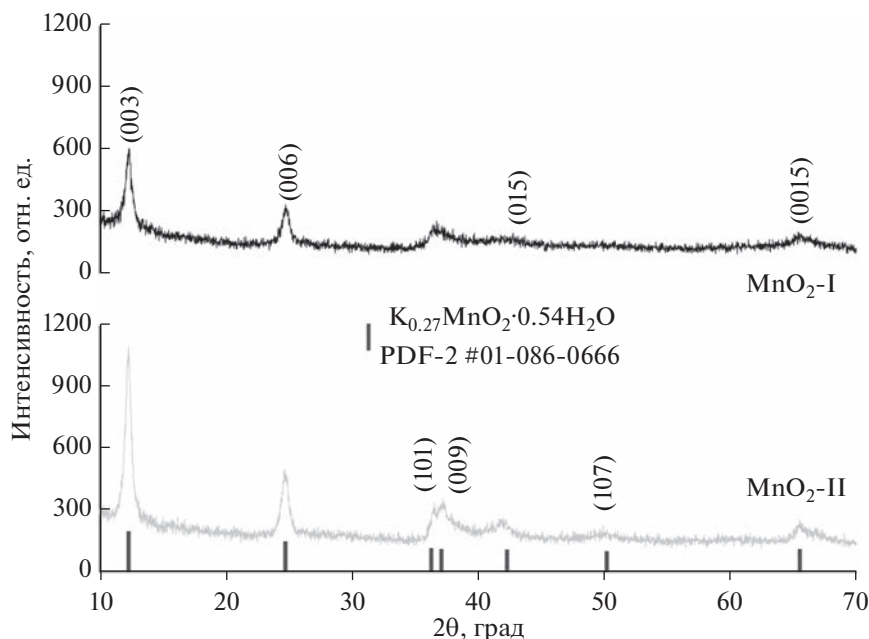


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы диоксида марганца MnO_2 , синтезированного различными способами.

диапазоне напряжений 1.0–1.8 В относительно Zn/Zn^{2+} при токах 0.1–5.0 А г^{-1} . Исследования методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии электрохимического импеданса осуществлялись на потенциостате/гальваностате Biologic BCS-805 (Biologic, Франция). Измерения ЦВА проводились при скорости развертки 0.1 мВ с^{-1} в диапазоне значений $E = 1.0\text{--}1.8$ В. Спектры электрохимического импеданса записывались в диапазоне частот 10 кГц–0.1 Гц с амплитудой 5 мВ в ходе разряда при величинах $E = 1.48, 1.38$ и 1.30 В. Все электрохимические измерения проводились при комнатной температуре, которая составляла $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первичная характеристика полученных материалов методом рентгеновской дифракции показала, что вне зависимости от состава раствора и температуры синтеза был получен диоксид марганца, допированный калием, со структурой бирнессита (рис. 1). Полученные результаты коррелируют с представленными в литературе данными рентгеновской дифракции [12, 18, 19] (дифракционная карточка 00-080-1098), что подтверждает воспроизводимость обеих методик. На дифрактограммах видны два интенсивных пика при 12.3° и 24.7° , которые соответствуют плоскостям (003) и (006), а также ряд спаренных пиков, характерных для слоистых кристаллических структур. Наличие ионов калия в структуре связано с избытком KMnO_4 в реакционных системах,

кроме того, они удерживают слои диоксида марганца на фиксированных расстояниях. Элементный состав полученного продукта близок к установленному ранее для диоксида марганца с аналогичной структурой [19] и может быть записан как $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с карточкой (PDF-2 #01-086-0666).

Кроме того, по сопоставлению интенсивности пиков можно сделать выводы о различии в степени кристалличности порошков: видно, что для образца $\text{MnO}_2\text{-I}$ пики меньше по интенсивности, чем для образца $\text{MnO}_2\text{-II}$, а также несколько шире. Это косвенное свидетельство того, что материал, полученный по методике II, обладает большей степенью кристалличности.

Морфология полученных порошков исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Как видно, для образца $\text{MnO}_2\text{-I}$ наблюдается тенденция к образованию агломератов больших размеров (≈ 90 мкм), на которых слабо различимы отдельные кристаллы (рис. 2а), при увеличении масштаба также отсутствуют четко выраженные кристаллические фрагменты что подтверждает более аморфную структуру (рис. 2б). Напротив, для образца $\text{MnO}_2\text{-II}$ отчетливо видно, что агломераты состоят из отдельных, более мелких частиц размером от 1.5 до 6 мкм, которые различимы и при дальнейшем увеличении (рис. 2г, 2д). Тем не менее, оба этих материала состоят из случайно ориентированных слоистых структур, напоминающих “наноцветки” или нанолисты (рис. 2в, 2е). Подобная морфология подтверждает слоистую структуру диоксида марганца. Таким образом,

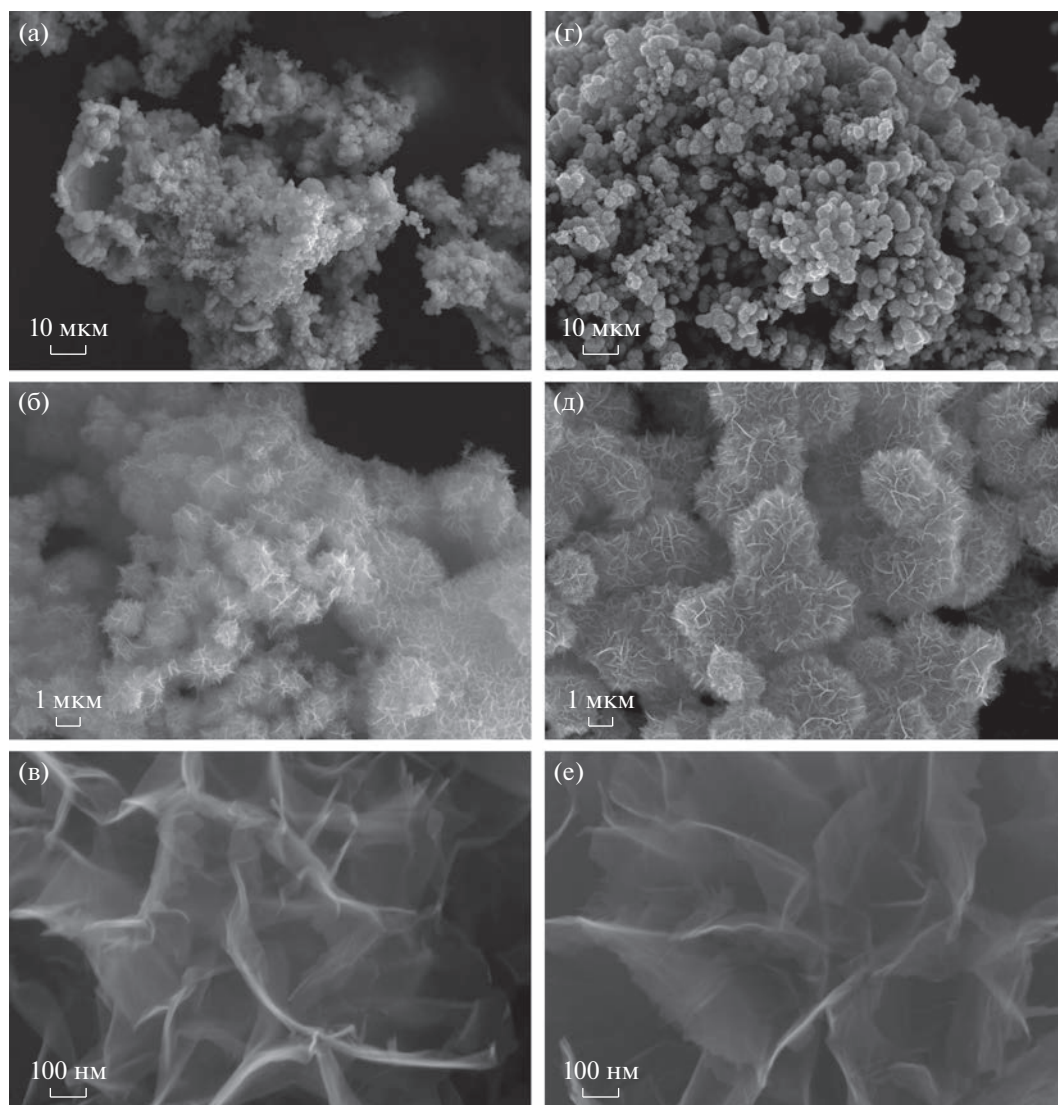


Рис. 2. СЭМ-изображения порошков диоксида марганца, синтезированных первым (а–в) и вторым (г–е) способом при разных разрешениях.

исходные реагенты и условия (в частности температура) синтеза оказывает влияние на микроморфологию получаемых материалов.

Термический анализ синтезированных оксидов приведен на рис. 3. Видно, что при температурах до 150°C образцы теряют около 7% по массе на воздухе и 8% массы в атмосфере аргона за счет испарения адсорбированной и кристаллизационной воды. Как видно из дифференциальных профилей потери массы (DTG), пики испарения разных типов воды практически неразличимы, что свидетельствует как о близости температур испарения воды, так и о малом содержании кристаллизационной воды в материале, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. При $T > 350^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона наблюдается дальнейшее снижение массы, которое может быть

связано с разрушением материала (частичным восстановлением Mn^{4+}) [20].

Электрохимические свойства электродных материалов изучались в водном растворе 2 М $\text{ZnSO}_4/0.1$ М MnSO_4 в макете цинк-ионного аккумулятора. Добавление катионов Mn^{2+} в состав электролита было обусловлено необходимостью подавить частичное растворение MnO_2 -анода, наблюдаемое в ходе циклирования [21, 22]. На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы для обоих типов катодных материалов. На ЦВА-кривых наблюдается две пары пиков при $E_1 = 1.57/1.25$ В и $E_2 = 1.61/1.37$ В. Согласно литературным данным, первая пара пиков отвечает обратимой интеркаляции катионов цинка в структуру $\delta\text{-MnO}_2$, в ходе разряда процесс инжекции сопряжен с образованием основной соли

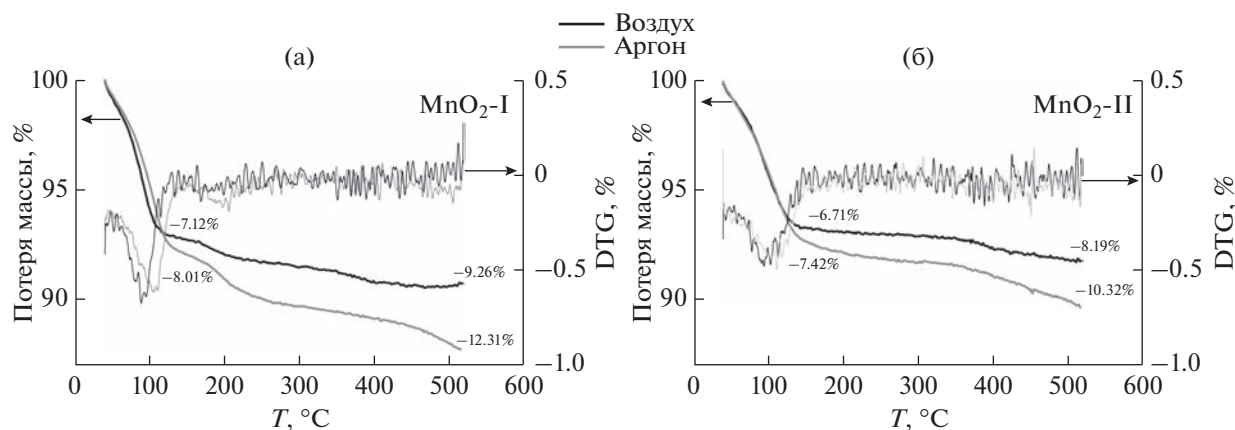


Рис. 3. Термогравиметрические кривые и DTG-зависимости для образцов диоксида марганца, полученные первым (а) и вторым (б) методом.

цинка $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (ZHS); вторая пара пиков отвечает процессам интеркаляции и деинтеркаляции протонов H^+ , присутствующих в водном растворе [16, 26].

Сопоставление вольтамперограмм показывает, что для обоих катодных материалов при низкой скорости развертки значения удельного тока, а значит, значения удельной емкости близки. Однако в ходе дальнейшего циклирования материалов прослеживаются следующие тенденции (рис. 5). Для образца $\text{MnO}_2\text{-I}$ наблюдается быстрый рост анодного и катодного токов пиков от 1-го цикла к 5-му и продолжается менее интенсивное увеличение вплоть до 20-го цикла, после чего величина тока стабилизируется (рис. 5а). Рост токов объясняется как более полной “прора-

боткой” электродного материала, так и сопутствующим процессом осаждения фазы MnO_x из раствора электролита [21]. Образец $\text{MnO}_2\text{-II}$, синтезированный из чистого KMnO_4 , демонстрирует рост анодного тока после первого катодного цикла, при этом величина тока на катодной кривой меняется незначительно. После пятого цикла происходит незначительное падение тока и его последующая стабилизация (рис. 5б). Причиной такого поведения может быть разница в кристалличности исходных материалов: с более аморфным материалом процессы интеркаляции и сопутствующий процесс осаждения MnO_x на поверхность катода протекает легче, чем для высоkokристаллического оксида. Подобный эффект широко известен для катодных материалов на основе оксидов ванадия [23, 24], а также был показан для катодов на основе MnO_2 [19, 25]. Для обоих материалов на ЦВА-кривых наблюдается смещение анодных пиков в более положительную область, катодных в сторону уменьшения напряжения. Также четко разделенные анодные пики с ростом количества циклов становятся менее выражены, и на кривых наблюдается один широкий анодный пик.

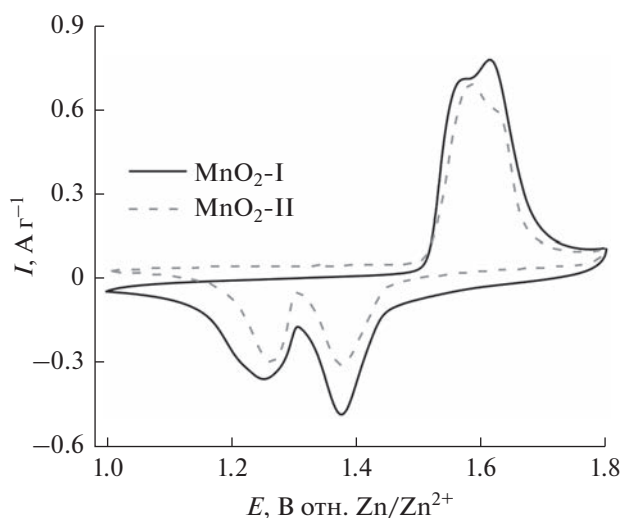


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (пятый цикл) катодных материалов на основе MnO_2 , полученных различными способами, при скорости развертки $\nu = 0.1 \text{ мВ с}^{-1}$.

Функциональные свойства катодных материалов, а именно разрядная удельная емкость и ее зависимость от плотности тока и числа циклов, были изучены методом гальваностатического разряд/заряда (рис. 6). На рис. 6а приведены зависимости емкости от тока разряда для двух типов материалов. Видно, что начальная емкость практически вдвое выше для $\text{MnO}_2\text{-II}$ — 222 мА ч г^{-1} , в то время как для материала $\text{MnO}_2\text{-I}$ емкость первого цикла составляет 103 мА ч г^{-1} . Тем не менее, в случае катода, полученного по методике I, при низких токах наблюдается рост удельной емкости при постоянстве плотности тока, что вызвано дополнительным осаждением MnO_x из раствора

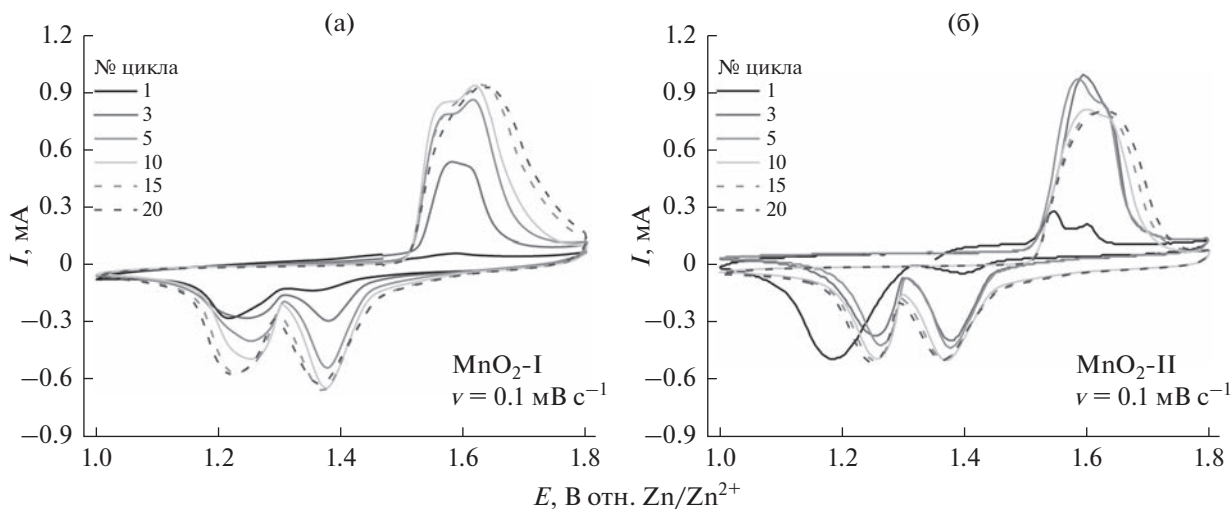


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы катодных материалов на основе MnO_2 , полученных по методу I (а) и II (б) в зависимости от номера цикла при скорости развертки $\nu = 0.1 \text{ мВ с}^{-1}$.

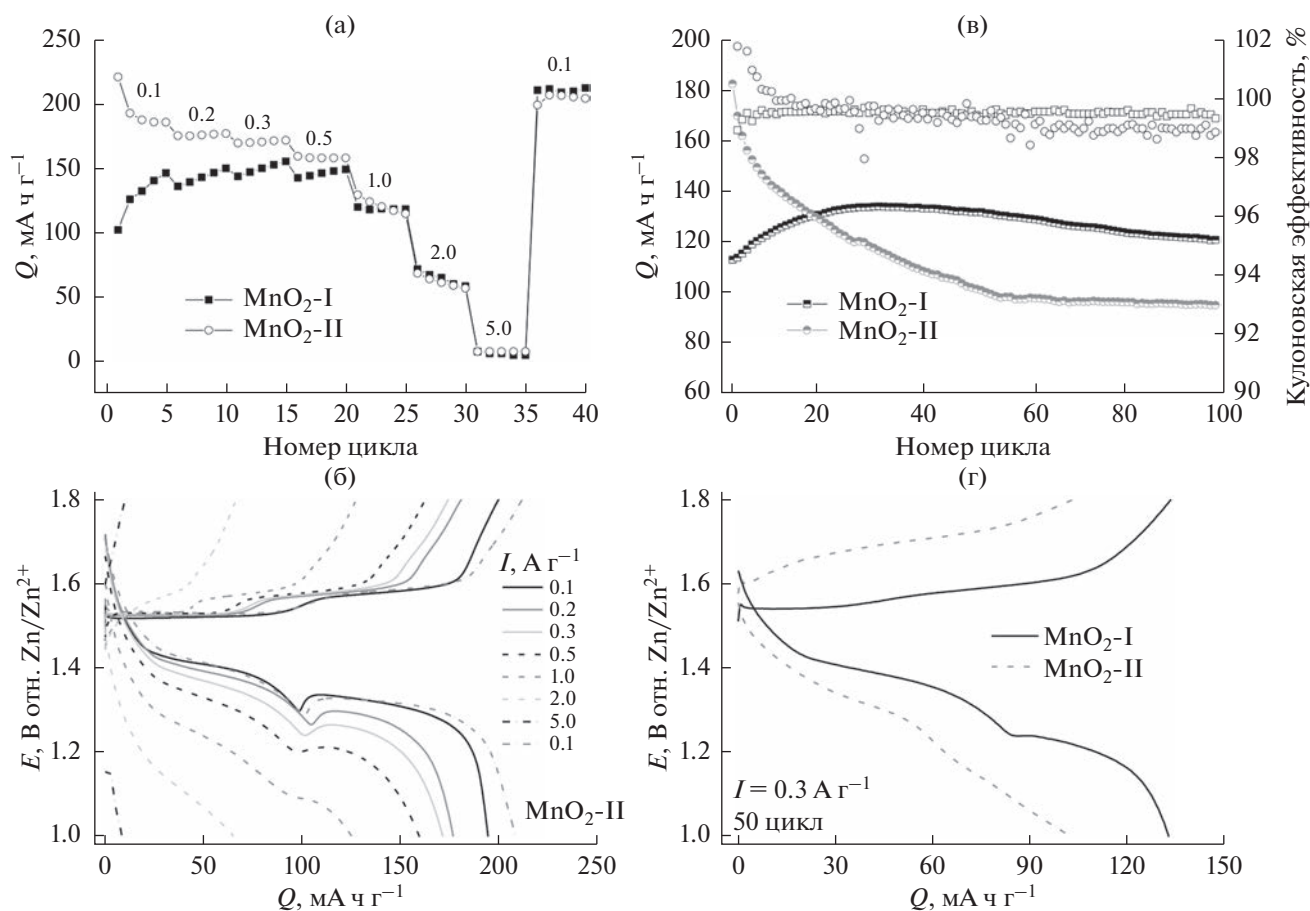


Рис. 6. Функциональные свойства макетов $\delta\text{-MnO}_2/\text{Zn}$: зависимость удельной емкости от тока разряда (а), циклическая стабильность при токе 0.3 А г^{-1} (в), заряд/разрядные кривые для MnO_2 -катода, полученного по методике II (б) и для разных материалов при токе 0.3 А г^{-1} (г).

электролита. В диапазоне плотностей тока $0.5\text{--}5.0\text{ А г}^{-1}$ удельные емкости материалов имеют сопоставимые значения.

Особый интерес представляло изучение электрохимического отклика $\text{MnO}_2\text{-II}$ катода как нового материала для ЦИА. Заряд/разрядные кривые при различных плотностях тока приведены на рис. 6б. При низких токах на разрядной кривой наблюдаются два четко выраженных плато при $E = 1.4$ и 1.28 В , отвечающие процессам интеркаляции ионов H^+ и Zn^{2+} соответственно [16, 26]. На зарядной кривой наблюдается два плато при величине $E \approx 1.55\text{ В}$, которые соответствуют процессам экстракции ионов цинка и протонов в раствор. Величины напряжений наблюдаемых плато хорошо коррелируют с пиками на ЦВА. При повышении тока от 1 до 5 А г^{-1} плато становятся менее выраженными вследствие высокой скорости процесса и низкой степени “проработки” активного материала.

Циклическая стабильность при токе 0.3 А г^{-1} показана на рис. 6в. Для более аморфного материала начальная емкость составила 113.6 мА ч г^{-1} , а для кристаллического оксида наблюдалась стартовая емкость 183.3 мА ч г^{-1} . Тем не менее, в ходе длительного циклирования для $\text{MnO}_2\text{-I}$ наблюдался сперва рост емкости до 134.7 мА ч г^{-1} в течение 30 циклов, после чего падение составило 10% от максимального значения. Для $\text{MnO}_2\text{-II}$, несмотря на присутствие добавки MnSO_4 в растворе, процесс осаждения MnO_x не привел к значи-

тельному 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%.

Разница между материалами также отчетливо видна на заряд/разрядных кривых. Для аморфного оксида марганца наблюдаются два слабо разделенных плато на зарядной кривой при $E = 1.56$ и 1.60 В , которым отвечают плато на разрядной кривой при $E = 1.37$ и 1.22 В . Излом на разрядной кривой при $E = 1.24\text{ В}$ вызван изменением pH раствора ввиду инъекции протонов на первом разрядном плато и началом интеркаляции ионов Zn^{2+} [14, 27], а также параллельным процессом образования на поверхности электрода электрохимически инертного слоя сульфата гидроксоцинка ZHS [28]. Для кристаллического MnO_2 зарядные и разрядные плато выражены слабее, поляризация электрода выше по сравнению с более аморфным материалом. Это может быть связано с возрастающим сопротивлением переносу заряда в катодном материале $\text{MnO}_2\text{-II}$ и одновременном понижении скорости диффузии ионов в кристаллическую решетку.

Для оценки кинетических, в частности диффузионных, ограничений была использована спектроскопия электрохимического импеданса. На рис. 7 представлены спектры для двух материалов, полученные в процессе разряда при близких

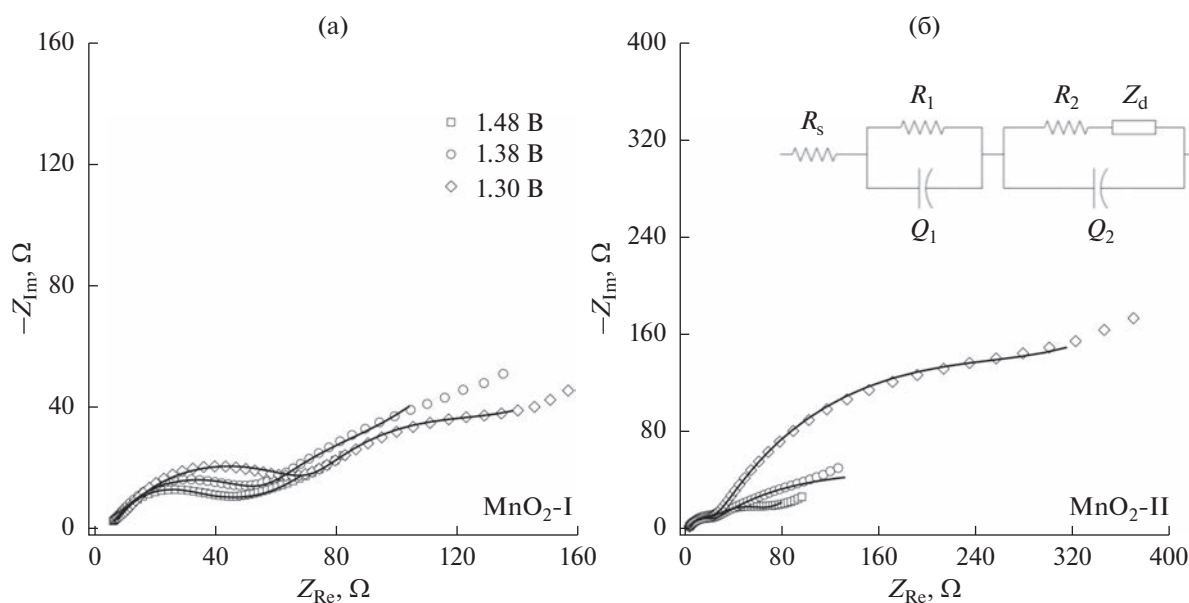


Рис. 7. Спектры импеданса для ячеек $\text{MnO}_2//\text{Zn}$ на основе $\text{MnO}_2\text{-I}$ (а) и $\text{MnO}_2\text{-II}$ (б), полученные при различных напряжениях в ходе разряда после 20 циклов при токе 0.3 А г^{-1} . На врезке указана эквивалентная схема, точками на графике обозначены экспериментальные данные, линиями — расчетные импедансные спектры, соответствующие эквивалентной схеме.

Таблица 1. Рассчитанные параметры спектров импеданса Zn//MnO₂ ячеек по эквивалентной схеме (рис. 7) в зависимости от приложенного напряжения

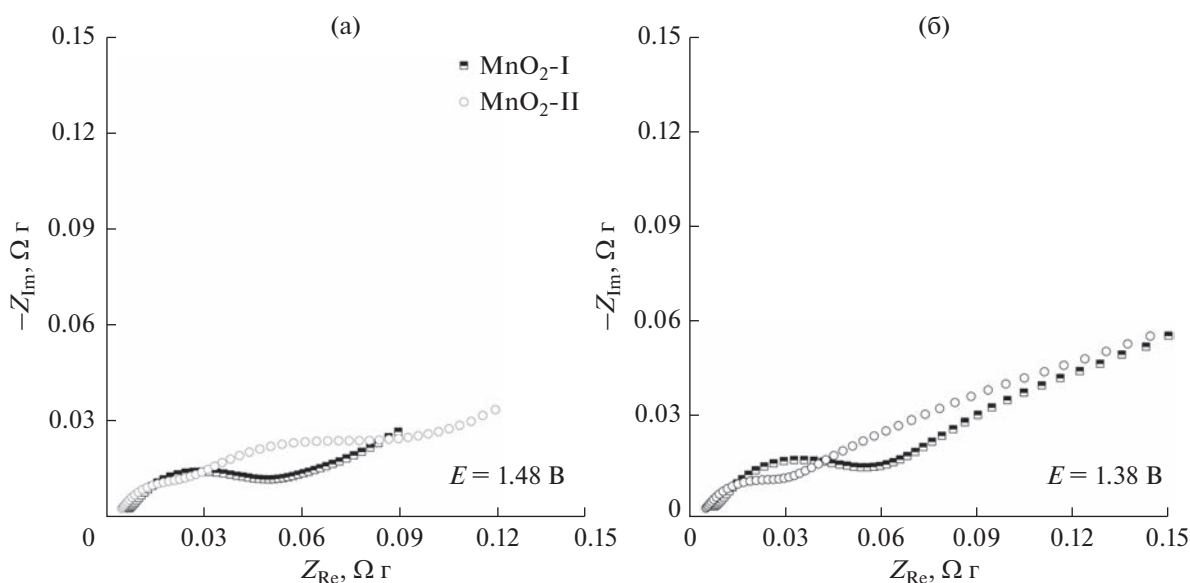
Образец	E , В	R_s , Ом	R_1 , Ом	Q_1 , $\Phi \text{ с}^{-1}$	n	R_2 , Ом	Q_2 , $\Phi \text{ с}^{-1}$	n	Z_d , Ом $\text{с}^{-1/2}$
MnO ₂ -I	1.48	3.40	16.87	8.73×10^{-5}	0.90	40.22	3.35×10^{-3}	0.40	22.41
	1.38	5.09	17.98	1.76×10^{-4}	0.89	50.74	9.53×10^{-3}	0.68	49.93
	1.30	5.75	70.90	2.27×10^{-4}	0.88	62.22	3.31×10^{-3}	0.64	26.43
MnO ₂ -II	1.48	2.22	21.80	2.07×10^{-4}	0.74	45.57	1.03×10^{-3}	0.68	29.13
	1.38	3.86	16.64	3.69×10^{-5}	0.89	41.16	2.90×10^{-3}	0.62	57.61
	1.30	2.90	21.89	8.41×10^{-5}	0.79	226.7	1.33×10^{-3}	0.77	100.2

к потенциалам редокс-переходов значениях напряжения ячейки: 1.48, 1.38 и 1.30 В. Видно, что для материала MnO₂-I форма спектра слабо зависит от напряжения: наблюдаются две полуокружности в области средних и низких частот, а также присутствует линейный участок, который имеет наклон в 45°, отвечающий диффузионным ограничениям. Форма спектров импеданса может быть удовлетворительно описана приводимой в литературе эквивалентной схемой [14, 29, 30]. 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 MnO₂ катода [14].

Спектры импеданса для материала MnO₂-II могут быть описаны той же эквивалентной схемой, однако следует отметить менее четкие переходы от полуокружности к линейному участку. Также происходит заметное увеличение диаметра

полуокружности при переходе от $E = 1.38$ В к $E = 1.30$ В.

При анализе спектров по методу эквивалентных схем, результаты которого приведены в табл. 1, было получено, что независимо от напряжения ячейки сопротивление R_1 близко к 20 Ом, за исключением спектра при величине $E = 1.30$ В для MnO₂-I. Подобное наблюдение позволяет предположить, что данное сопротивление отвечает одной и той же границе раздела фаз, которой является цинковый анод. Резкий скачок для MnO₂-I при $E = 1.30$ В может быть объяснен общей пассивацией ячейки при осаждении двойной соли сульфата гидроксоцинка. Для межфазного сопротивления R_2 наблюдаются иные тенденции: его значение при $E = 1.48$ В несколько меньше для материала MnO₂-I и увеличивается с ростом потенциала. Для MnO₂-II наблюдается резкое увеличение R_2 при $E = 1.30$ В, что может быть связано с формированием непроводящей фазы на поверхности электрода. При отнесении спектров к массе активного компонента видно, что тенденции к изменению сопротивления сохраняются (рис. 8).

**Рис. 8.** Спектры импеданса для ячеек MnO₂//Zn, нормированные на массу электроактивного компонента, полученные при $E = 1.48$ (а) и 1.38 В (б).

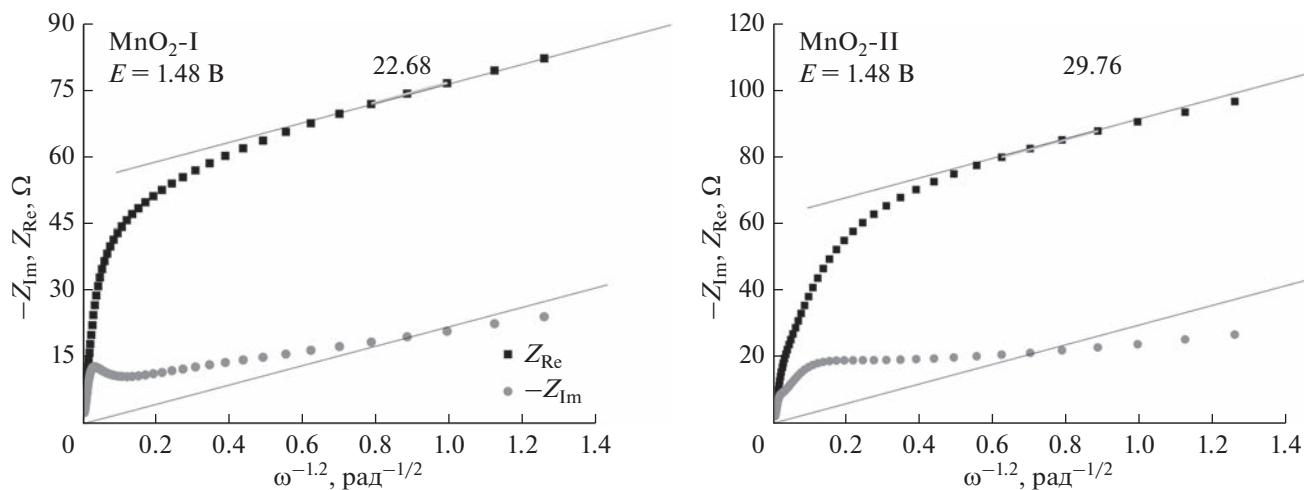


Рис. 9. Зависимости Z_{Re} , $-Z_{\text{Im}} - \omega^{-1/2}$ для ячеек $\text{MnO}_2//\text{Zn}$, полученные при $E = 1.48 \text{ В}$.

Дополнительно были проанализированы участки кривых в области более низких частот с целью оценки диффузионного сопротивления Варбурга, которые возможны при интеркаляции катионов H^+ и Zn^{2+} в кристаллическую решетку катодного материала. Анализ был проведен не только по эквивалентной схеме (см. табл. 1), но и на основе зависимостей Z_{Re} , $-Z_{\text{Im}} - \omega^{-1/2}$ (рис. 9). При величине напряжения $E = 1.48 \text{ В}$ видно, что полученные различными способами величины диффузионного импеданса и констант Варбурга коррелируют между собой. Для материала $\text{MnO}_2\text{-I}$ величины Z_d ниже, чем в случае $\text{MnO}_2\text{-II}$, что говорит об облегченном транспорте ионов в структуру более аморфного материала, что также ранее наблюдалось сообщалось в [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было выявлено, что условия гидротермального синтеза MnO_2 , в частности состав реагентов и температура, оказывают влияние на кристалличность образца и на его микроморфологию при сохранении наноструктуры. В случае гидротермальной обработки раствора перманганата калия получается материал с большей степенью кристалличности, в то время как продукт взаимодействия перманганата и сульфата марганца обладает более выраженной аморфностью.

Различия в кристалличности оказывают влияние на функциональные свойства макетов цинковых аккумуляторов, в частности на стабильность емкости в ходе длительного циклирования. Различными электрохимическими методами было показано, что в случае оксида с большей степенью кристаллизации начальная удельная емкость выше, чем для более аморфного материала, однако вследствие интеркаляции сольватированного

катиона цинка материал претерпевает необратимые изменения и быстро деградирует, демонстрируя только 52% от начальной емкости после 100 циклов заряд/разряда при токе 0.3 А г^{-1} . В аналогичных условиях циклирования более аморфный материал сохраняет 90% от максимального значения емкости. Причиной может быть меньшая скорость диффузии ионов в кристаллическую решетку материала с большей степенью кристалличности, что следует из анализа спектров импеданса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термogrавиметрический анализ были проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 21-53-53012.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы М.А. Каменский, С.Н. Елисеева и В.В. Кондратьев разработали план и методики проведения эксперимента. Авторы А.Ю. Попов и М.А. Каменский синтезировали образцы и провели их элек-

трохимическое исследование, а также участвовали в обработке данных. Авторы М.А. Каменский, С.Н. Елисеева и В.В. Кондратьев участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hwang, J.Y., Myung, S.T., and Sun, Y.K., Sodium-ion batteries: Present and future, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol. 46, p. 3529.
- Xie, J. and Zhang, Q., Recent progress in multivalent metal (Mg, Zn, Ca, and Al) and metal-ion rechargeable batteries with organic materials as promising electrodes, *Small*, 2019, vol. 15, p. 1805061.
- Liang, Y., Dong, H., Aurbach, D., and Yao, Y., Current status and future directions of multivalent metal-ion batteries, *Nat. Energy*, 2020, vol. 5, p. 646.
- Borchers, N., Clark, S., Horstmann, B., Jayasayee, K., Juel, M., and Stevens, P., Innovative zinc-based batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 484, p. 229309.
- Zhou, T., Zhu, L., Xie, L., Han, Q., Yang, X., Chen, L., Wang, G., and Cao, X., Cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: A mini review, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, vol. 605, p. 828.
- Selvakumaran, D., Pan, A., Liang, S., and Cao, G., A review on recent developments and challenges of cathode materials for rechargeable aqueous Zn-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 18209.
- Chen, L., An, Q., and Mai, L., Recent advances and prospects of cathode materials for rechargeable aqueous zinc-ion batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 6, p. 1900387.
- Mathew, V., Sambandam, B., Kim, S., Kim, S., Park, S., Lee, S., Alfuruqi, M.H., Soundharrajan, V., Islam, S., Putro, D.Y., Hwang, J.-Y., Sun, Y.-K., and Kim, J., Manganese and vanadium oxide cathodes for aqueous rechargeable zinc-ion batteries: a focused view on performance, mechanism, and developments, *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, p. 2376.
- Guo, X., Yang, S., Wang, D., Chen, A., Wang, Y., Li, P., Liang, G., and Zhi, C., The energy storage mechanisms of MnO₂ in batteries, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, vol. 30, p. 100769.
- Zhang, Z., Li, W., Shen, Y., Wang, R., Li, H., Zhou, M., Wang, W., Wang, K., and Jiang, K., Issues and opportunities of manganese-based materials for enhanced Zn-ion storage performances, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 45, p. 103729.
- Post, J.E., Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1999, vol. 96, p. 3447.
- Jin, Y., Zou, L., Liu, L., Engelhard, M.H., Patel, R.L., Nie, Z., Han, K.S., Shao, Y., Wang, C., Zhu, J., Pan, H., and Liu, J., Joint charge storage for high-rate aqueous zinc–manganese dioxide batteries, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1900567.
- Alfaruqi, M.H., Islam, S., Putro, D.Y., Mathew, V., Kim, S., Jo, J., Kim, S., Sun, Y.-K., Kim, K., and Kim, J., Structural transformation and electrochemical study of layered MnO₂ in rechargeable aqueous zinc-ion battery, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 276, p. 1.
- Li, G., Huang, Z., Chen, J., Yao, F., Liu, J., Li, O.L., Sun, S., and Shi, Z., Rechargeable Zn-ion batteries with high power and energy densities: A two-electron reaction pathway in birnessite MnO₂ cathode materials, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 1975.
- Wang, F., Lai, Y., Zhang, Y., Ou, P., Wu, P., Zhu, H., Chen, Z., and Li, S., Preparation of novel hollow δ-MnO₂ composite sphere for supercapacitors and degradation of bisphenol A, *Mater. Res. Bull.*, 2019, vol. 115, p. 257.
- Wang, H., Liang, M., Gao, J., Ma, C., He, Z., Zhao, Y., and Miao, Z., Robust structural stability of flower-like δ-MnO₂ as cathode for aqueous zinc ion battery, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, vol. 643, p. 128804.
- Peng, H., Fan, H., Yang, C., Tian, Y., Wang, C., and Sui, J., Ultrathin δ-MnO₂ nanoflakes with Na⁺ intercalation as a high-capacity cathode for aqueous zinc-ion batteries, *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, p. 17702.
- Егорова, А.А., Бушкова, Т.М., Колесник, И.В., Япрынцева, А.Д., Котцов, С.Ю., Баранчиков, А.Е. Селективный синтез полиморфных модификаций диоксида марганца гидротермальной обработкой водных растворов KMnO₄. *Журн. неорганической химии*. 2021. Т. 66. С. 141. [Egorova, A.A., Bushkova, T.M., Kolesnik, I.V., Yapyrintsev, A.D., Kottsov, S.Y., and Baranchikov, A.E., Selective synthesis of manganese dioxide polymorphs by the hydrothermal treatment of aqueous KMnO₄ solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2021, vol. 66, p. 146.]
- Wu, Y., Fee, J., Tobin, Z., Shirazi-Amin, A., Kerns, P., Dissanayake, S., Mirich, A., and Suib, S.L., Amorphous manganese oxides: an approach for reversible aqueous zinc-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, p. 1627.
- Yang, X., Makita, Y., Liu, Z.H., Sakane, K., and Ooi, K., Structural characterization of self-assembled MnO₂ nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals, *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, p. 5581.
- Soundharrajan, V., Sambandam, B., Kim, S., Islam, S., Jo, J., Kim, S., Mathew, V., Sun, Y., and Kim, J., The dominant role of Mn²⁺ additive on the electrochemical reaction in ZnMn₂O₄ cathode for aqueous zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 28, p. 407.
- Qiu, C., Zhu, X., Xue, L., Ni, M., Zhao, Y., Liu, B., and Xia, H., The function of Mn²⁺ additive in aqueous electrolyte for Zn/δ-MnO₂ battery, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 351, p. 136445.
- Zhang, S., Liu, Z., Li, L., Tang, Y., Li, S., Huang, H., and Zhang, H., Electrochemical activation strategies of a novel high entropy amorphous V-based cathode material for high-performance aqueous zinc-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 18488.
- Zhang, Y., Huang, R., Wang, X., Wang, Z., Song, B., Du, Y., Lu, Q., Chen, X., and Sun, J., Facile large-scale preparation of vanadium pentoxide -polypyrrole composite for aqueous zinc-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 907, p. 164434.

25. Huang, C., Wu, C., Zhang, Z., Xie, Y., Li, Y., Yang, C., and Wang, H., Crystalline and amorphous MnO_2 cathodes with open framework enable high-performance aqueous zinc-ion batteries, *Front. Mater. Sci.*, 2021, vol. 15, p. 202.
26. Liu, D.-S., Mai, Y., Chen, S., Liu, S., Ang, E.H., Ye, M., Yang, Y., Zhang, Y., Geng, H., and Li, C.C., A 1D–3D interconnected δ - MnO_2 nanowires network as high-performance and high energy efficiency cathode material for aqueous zinc-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 370, p. 137740.
27. Huang, J., Wang, Z., Hou, M., Dong, X., Liu, Y., Wang, Y., and Xia, Y., Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery, *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, p. 2906.
28. Efremova, A.O., Volkov, A.I., Tolstopyatova, E.G., and Kondratiev, V.V., EQCM study of intercalation processes into electrodeposited MnO_2 electrode in aqueous zinc-ion battery electrolyte, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 892, p. 162142.
29. Tan, Y., An, F., Liu, Y., Li, S., He, P., Zhang, N., Li, P., and Qu, X., Reaction kinetics in rechargeable zinc-ion batteries, *J. Power Sources*, 2021, vol. 492, p. 229655.
30. Zhang, R., Liang, P., Yang, H., Min, H., Niu, M., Jin, S., Jiang, Y., Pan, Z., Yan, J., Shen, X., and Wang, J., Manipulating intercalation-extraction mechanisms in structurally modulated δ - MnO_2 nanowires for high-performance aqueous zinc-ion batteries, *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 433, p. 133687.