

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)  
УДК 544.6  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-115-120>

Поступила в редакцию 11.07.2023  
Received 11.07.2023

В. В. Семёнов<sup>1</sup>, Е. Н. Анискевич<sup>2</sup>, А. Р. Иванченко<sup>3</sup>, Г. А. Рагойша<sup>4</sup>,  
А. И. Кулак<sup>5</sup>, Е. А. Стрельцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Университет Седжон, Сеул, Республика Корея

<sup>3</sup>Каунасский технологический университет, Литовская Республика

<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>5</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

## ЦИНК-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР С НЕВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ НА ОСНОВЕ ЦИНК-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

**Аннотация.** Установлен значительный рост (на порядок) удельной поверхности порошков цинк-марганцевой шпинели  $ZnMn_2O_4$  путем ее частичного растворения в водном растворе  $H_2SO_4$ . Удельная поверхность определялась методом адсорбции молекулярного азота. Обнаружена корреляция величин удельной поверхности и удельной емкости положительных  $ZnMn_2O_4$  электродов, используемых в неводных цинк-ионных аккумуляторах.

**Ключевые слова:** цинк-ионные аккумуляторы, манганит цинка, шпинель, удельная емкость

**Для цитирования.** Цинк-ионный аккумулятор с неводным электролитом и положительным электродом на основе цинк-марганцевой шпинели / В. В. Семёнов [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 115–120. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-115-120>

U. V. Siamionau<sup>1</sup>, Y. M. Aniskevich<sup>2</sup>, A. R. Ivanchanka<sup>3</sup>, G. A. Ragoisha<sup>4</sup>,  
A. I. Kulak<sup>5</sup>, E. A. Streltsov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Sejong University, Seoul, Republic of Korea

<sup>3</sup>Kaunas University of Technology, Kaunas, Republic of Lithuania

<sup>4</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

<sup>5</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

## ZINC-ION BATTERY WITH NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND ZINC-MANGANESE SPINEL POSITIVE ELECTRODE

**Abstract.** Zinc manganite spinel powder specific surface area was found to increase by an order of magnitude via a treatment with sulfuric acid. The specific surface area, determined by nitrogen adsorption, correlates with the specific capacity of zinc manganite spinel positive electrodes. Zinc manganite spinel subjected to a controllable acidic treatment is a promising material for the non-aqueous zinc-ion batteries.

**Keywords:** zinc-ion batteries, zinc manganite, spinel, specific capacity

**For citation.** Siamionau U. V., Aniskevich Y. M., Ivanchanka A. R., Ragoisha G. A., Kulak A. I., Streltsov E. A. Zinc-ion battery with non-aqueous electrolyte and zinc-manganese spinel positive electrode. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 115–120 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-115-120>

**Введение.** В настоящее время литий-ионные аккумуляторы являются наиболее эффективными электрохимическими источниками тока, производимыми в огромных количествах [1]. Широкое распространение этих аккумуляторов вызывает значительный рост потребления лития и цен на данный металл и его соединения [2]. Это, в свою очередь, стимулирует развитие исследований, направленных на разработку иных типов металл-ионных аккумуляторов, в которых взамен лития используется магний, кальций, алюминий, а также ряд других металлов [3, 4]. В частности, значительный интерес представляют цинк-ионные аккумуляторы ввиду их относительно низкой стоимости, высокой безопасности и экологической эффективности производства [5–7]. Следовательно, важной научной задачей является поиск перспективных электродных

материалов для интеркаляции ионов  $Zn^{2+}$  [6, 7]. С ростом заряда катиона возрастает его кулоновское взаимодействие с анионной подрешеткой. Это затрудняет интеркаляцию катионов в объем кристаллитов электродного материала, а процесс внедрения может быть ограничен тонким поверхностным слоем.

Одним из возможных путей повышения эффективности интеркаляции является увеличение удельной площади электродной поверхности путем формирования наноструктурированных электродных материалов. Переход от микроразмерных к наноразмерным частицам в литий-ионных аккумуляторах позволил достичь более высоких значений емкости, особенно при высоких плотностях тока заряда и разряда [8, 9]. Подобная тенденция прослеживается и в других, например магний-ионных, аккумуляторах [10].

Цель настоящего исследования состояла в повышении удельной емкости положительных электродов цинк-ионных аккумуляторов путем наноструктурирования поверхности манганита цинка  $ZnMn_2O_4$  с кристаллической структурой нормальной шпинели. Для этого апробирована возможность увеличения удельной поверхности электрода путем контролируемого химического травления в сернокислотном водном растворе. В рамках данной работы значения удельной поверхности определялись по изотермам адсорбции молекулярного азота. Определение электрохимических характеристик электродных материалов проводилось в ацетонитрильном растворе трифлата цинка  $Zn(CF_3SO_3)_2$ , ранее использовавшегося в цинк-ионных аккумуляторах [11]. Выбор апротонного растворителя обусловлен необходимостью исключить параллельное участие протонов в процессах разряда и заряда аккумулятора (гарантируя, что вся определяемая удельная емкость связана лишь с интеркаляцией катионов  $Zn^{2+}$  [12]). Использование апротонного растворителя также позволило исключить образование плохо растворимых основных солей  $Zn_xMn_y(OH)_zSO_4 \cdot nH_2O$  [13], блокирующих поверхность электрода, и предотвратить образование твердой фазы  $MnO_2$  в результате диспропорционирования атомов Mn(III) в кислых водных растворах, приводящего к изменению свойств положительного электрода при его длительном циклировании [14, 15].

**Методика эксперимента.** Синтез  $ZnMn_2O_4$  шпинели проводили совместным термическим разложением цитратов цинка и марганца [16]. Для их получения порошок  $MnCO_3$  помещали в раствор лимонной кислоты (0,4 моль/дм<sup>3</sup>) с последующим перемешиванием в течение суток. После этого добавляли порошок  $ZnO$  и выдерживали реакционную смесь при 80 °С в течение 1,5 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, перемешивали еще сутки и добавляли этанол для выпадения осадка. Выпавший осадок из смеси цитратов цинка и марганца отфильтровывали, промывали водой, затем этанолом и сушили на воздухе при комнатной температуре. Манганит цинка получали прокаливанием высушенного порошка в открытом тигле при 460 °С в течение 2 ч на воздухе. Травление образцов осуществляли в водном растворе  $H_2SO_4$  с массовой долей 1,7 % в течение различного времени. После этого осадок центрифугировали, промывали водой и высушивали при 80 °С.

Для формирования электродов порошки  $ZnMn_2O_4$  смешивали с ацетиленовой сажей в качестве электропроводящего компонента и связующим – поливинилиденфторидом в массовом соотношении 7 : 1 : 1 с добавлением N-метилпирролидона – растворителя для связующего. Компоненты перемешивали, наносили на стальную сетку и сушили при 80 °С.

Электрохимические измерения методом циклической вольтамперометрии проводили с использованием потенциостата – гальваностата AUTOLAB PGSTAT204 в двухэлектродной ячейке, собранной в миниатюрном элементе питания форм-фактора CR2032. Отрицательным электродом служил цинк, электролитом – 0,5 моль/л ацетонитрильный раствор трифлата цинка  $Zn(CF_3SO_3)_2$ . Циклические вольтамперограммы записывали в диапазоне напряжений от 0,8 до 2,1 В при скорости развертки напряжения 0,5 мВ/с.

Определение параметров пористой структуры порошков  $ZnMn_2O_4$  осуществляли, используя низкотемпературные (77 К) изотермы адсорбции – десорбции  $N_2$  с помощью анализатора ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Перед измерениями образцы выдерживали в течение 1 ч при 423 К и остаточном давлении  $133,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Удельную площадь поверхности определяли методом BET (Brunauer–Emmett–Teller), а для распределения пор по размерам использовали модель ВЈН (Barret–Joyner–Halenda). Уравнение Халси (Halsey) применяли для расчета размеров мезо-

пор, граничащих с микродиапазоном [17], а метод Horvath–Kawazoe (НК) для всего диапазона мезопор. Из данных по распределению пор по размерам вычисляли удельную площадь поверхности.

Рентгенофазовый анализ проводился на PANalytical X’Pert дифрактометре с применением излучения Cu K<sub>α</sub>. Изучение порошков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводилось на микроскопе Hitachi SU-8010. Элементный анализ выполнен на рентгенофлуоресцентном анализаторе Oxford Instruments Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Великобритания).

**Результаты и их обсуждение.** Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, *a*) полученный в результате термического разложения цитратов марганца и цинка порошок имеет кристаллическую структуру шпинели ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и положение рефлексов соответствует JCPDS 24-1133.

Кислотное травление порошка ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> не влияет на положение рефлексов на рентгенодифрактограммах, но их интенсивность снижается, а полуширина возрастает, что свидетельствует о снижении степени кристалличности материала. Элементный анализ свидетельствует об уменьшении содержания цинка в шпинели, т. е. образовании катион-дефицитной шпинели Zn<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Образование Zn<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сопровождается изменениями в морфологии частиц порошка, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 1, *b–d*). Исходный образец состоит из агломератов частиц с линейными размерами, распределенными в широком диапазоне от 1 до 10 мкм, а при кислотной обработке происходит снижение концентрации крупных частиц и формирование на их поверхности большого количества частиц с размерами на 1–2 порядка меньше.

Как следует из циклических вольтамперных кривых (рис. 2, *a–c*), с увеличением времени кислотной обработки средняя величина удельных токов возрастает. Увеличивается также удель-

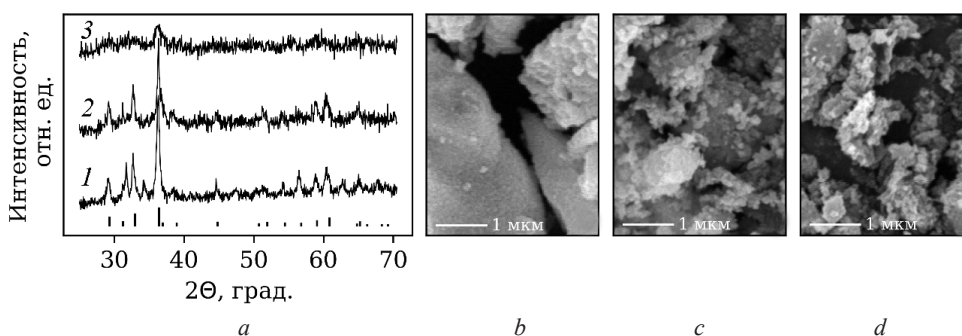


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (*a*) порошков шпинелей ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с различным временем кислотной обработки: 1 – 0 ч; 2 – 2 ч; 3 – 24 ч; штрихами обозначены рефлексы, соответствующие ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> согласно JCPDS 24-1133; СЭМ-изображения порошков ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со временем кислотной обработки 0 ч (*b*), 2 ч (*c*) и 24 ч (*d*)

Fig. 1. XRD patterns of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders subjected to acidic treatment at different time (*a*), the JCPDS 24-1133 reflections are indicated; SEM images of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders at the treatment time 0 h (*b*), 2 h (*c*) and 24 h (*d*), scale bar = 1 μm

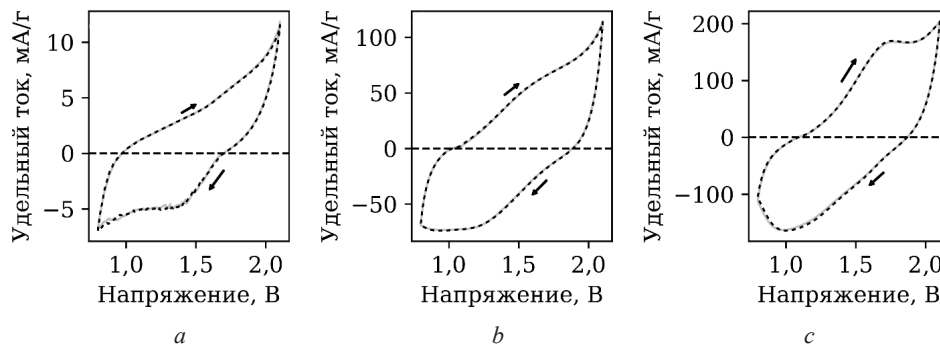


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ячеек с положительным электродом из ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> без кислотной обработки (*a*) и со временем кислотной обработки 2 ч (*b*) и 24 ч (*c*) (приведены вторые половины восьмого и первые девятого цикла электрохимической поляризации электрода)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes, non-treated (*a*) and treated with acid for 2 h (*b*) and 24 h (*c*) (the figure shows second halves of the 8th cycle and first halves of the 9th cycle)

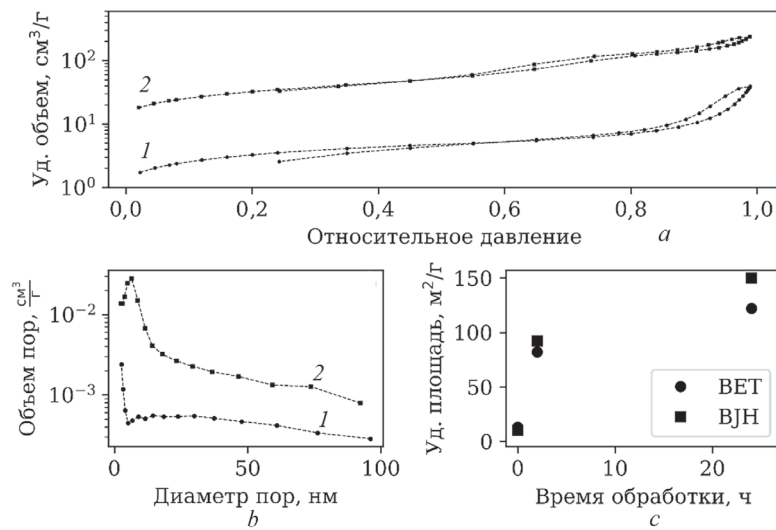


Рис. 3. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К (а), распределение общего объема пор по диаметрам (b) для образцов шпинели без кислотной обработки (1) и с обработкой в течение 24 ч (2); зависимость удельной площади поверхности, определенной различными методами, от времени кислотной обработки шпинели (с)

Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K (a), pore volume distribution on pore diameters (b) for the non-treated spinel sample (1) and 24 h treated spinel sample (2); the dependence of specific surface area on spinel acidic treatment time (c)

ная разрядная емкость электрода, обусловленная процессом интеркаляции  $Zn^{2+}$  в кристаллиты  $Zn_xMn_2O_4$ . Удельную емкость рассчитывали по величине площади под катодной ветвью вольтамперограммы. Она составила  $3,2 \pm 0,3$  мА · ч/г для образца без кислотной обработки,  $44 \pm 4$  мА · ч/г для образца, обработанного в течение 2 ч, и  $88 \pm 8$  мА · ч/г для образца, обработанного в течение 24 ч.

Изотермы низкотемпературной адсорбции молекулярного азота как для исходного образца  $ZnMn_2O_4$  шпинели, так и после его кислотного травления (рис. 3, а) характеризуются гистерезисом и по форме относятся к IV типу по классификации IUPAC. Исходя из распределения пор по размерам (рис. 3, b), эти материалы в целом можно отнести к мезопористым. При этом если преобладающее количество пор для исходного образца находится в области микро- и мезопор, то в результате кислотного травления основной вклад в объем вносят поры с размерами из мезопористого диапазона.

Как следует из рис. 3, с, развитие пористой структуры приводит к росту площади поверхности в 9 раз за 2 ч травления (по данным ВЖН), затем еще почти в 2 раза в течение 22 ч обработки.

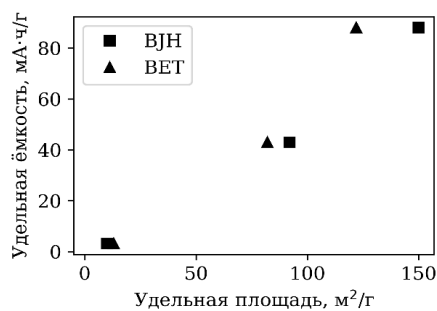


Рис. 4. Зависимость удельной емкости  $Zn_{1-x}Mn_2O_4$  электродов цинк-ионного аккумулятора от удельной площади поверхности, определенной различными методами

Fig. 4. Specific discharge capacity dependence on the specific surface area, determined by various methods, for the  $Zn_{1-x}Mn_2O_4$  electrodes

При этом значения удельной площади поверхности, определенные методом BET, оказываются несколько заниженными, по сравнению со значениями, определенными ВЖН-методом.

Анализ данных, представленных на рис. 2 и 3, с, позволяет сделать вывод о том, что удельная площадь поверхности и удельная емкость  $ZnMn_2O_4$  электродов цинк-ионного аккумулятора изменяются симбатно при кислотном травлении порошков.

На рис. 4 представлены зависимости удельной емкости электродов от удельной поверхности  $ZnMn_2O_4$  электродов. Зависимость между этими величинами в значительной степени линейна. Отношение емкости к площади у электродов, содержащих катиондефицитную шпинель, составляет  $0,47$  мА · ч/м<sup>2</sup> (2 ч кислотной обработки) и  $0,59$  мА · ч/м<sup>2</sup> (24 ч кислотной обработки). Близкая к линейной зависимость емкости электрода от удельной площади поверхности означает, что глубина слоя, на которую происходит интеркаляция

катионов  $Zn^{2+}$  в кристаллиты  $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ , почти постоянна. Оценка толщины этого слоя, исходя из величины протекающего в системе заряда при разряде аккумулятора при одноэлектронном восстановлении  $Mn^{+4} + e = Mn^{+3}$ , плотности манганита цинка ( $5,3 \text{ г/см}^3$ ) и величины удельной поверхности  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ , составляет величину порядка 1 нм. Столь малая глубина интеркаляции подтверждает значительную роль поверхностных эффектов в изучаемой электрохимической системе. Как отмечалось выше, малая глубина интеркаляции  $Zn^{2+}$  в шпинель может быть связана с высокой плотностью положительного заряда на катионах, вызывающего сильное электростатическое взаимодействие с атомами кислорода в  $Zn_{1-x}Mn_2O_4$ .

**Заклучение.** Показана возможность существенного (на порядок) увеличения удельной емкости неводных цинк-ионных аккумуляторов путем сернокислотного травления положительных электродов на основе  $ZnMn_2O_4$  шпинели. Установлена линейная зависимость между удельной емкостью цинк-ионных аккумуляторов и удельной площадью поверхности электродов. Увеличение удельной площади поверхности за счет наноструктурирования кристаллов электродного материала цинк-ионных аккумуляторов может оказаться решающим фактором в обеспечении их высоких емкостных характеристик.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» на 2021–2025 гг. (научно-исследовательские работы 20210562 и 20211465).

**Acknowledgments.** The work was carried out with the financial support from the State scientific research program “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry” for 2021–2025. (research papers 20210562 and 20211465).

### Список использованных источников

1. 30 years of lithium-ion batteries / M. Li [et al.] // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30, № 33. – P. 1800561.
2. Lithium Metal: The Key to Green Transportation / P. Lindagato [et al.] // *Appl. Sci.* – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 405.
3. Muldoon, J. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond / J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114, № 23. – P. 11683–11720.
4. Emerging non-lithium ion batteries / Y. Wang [et al.] // *Energy Storage Mater.* – 2016. – Vol. 4. – P. 103–129.
5. Electrochemically induced structural transformation in a  $\gamma$ - $MnO_2$  cathode of a high capacity zinc-ion battery system / M. H. Alfuruqi [et al.] // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27, № 10. – P. 3609–3620.
6. Recent advances in Zn-ion batteries / M. Song [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 28, № 41. – P. 1802564.
7. Blanc, L. E. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries / L. E. Blanc, D. Kundu, L. F. Nazar // *Joule.* – 2020. – Vol. 4, № 4. – P. 771–799.
8. Chang, K. In situ synthesis of  $MoS_2$ /graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries / K. Chang, W. Chen // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47, iss. 14. – P. 4252–4254.
9. Self-assembled  $MoS_2$ -carbon nanostructures: influence of nanostructuring and carbon on lithium battery performance / S. K. Das [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22, № 26. – P. 12988–12992.
10. Ultraporous, Ultrasmall  $MgMn_2O_4$  Spinel Cathode for a Room-Temperature Magnesium Rechargeable Battery / H. Kobayashi [et al.] // *ACS nano.* – 2023. – Vol. 17, № 3. – P. 3135–3142.
11. Cation-deficient spinel  $ZnMn_2O_4$  cathode in  $Zn(CF_3SO_3)_2$  electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery / N. Zhang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138, № 39. – P. 12894–12901.
12. Mechanism of Zn insertion into nanostructured  $\delta$ - $MnO_2$ : a nonaqueous rechargeable Zn metal battery / S. D. Han [et al.] // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29, № 11. – P. 4874–4884.
13. Formation of  $Mn_xZn_y(OH)_zSO_4 \cdot 5H_2O$  – not intercalation of Zn – is the basis of the neutral  $MnO_2/Zn$  battery first discharge reaction / I. Stoševski [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2021. – Vol. 390. – P. 138852.
14.  $MnO_2$  electrodeposition at the positive electrode of zinc-ion aqueous battery containing  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  cations / U. V. Siamionau [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2023. – Vol. 27. – P. 1911–1918.
15. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: How critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? / U. Siamionau [et al.] // *J. Power Sources.* – 2022. – Vol. 523. – P. 231023.
16. Controllable synthesis of spinel nano- $ZnMn_2O_4$  via a single source precursor route and its high capacity retention as anode material for lithium ion batteries / Y. Deng [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21, № 32. – P. 11987–11995.
17. Gregg, S.J. Adsorption surface area and porosity / S. Gregg, K. Sing. – London: Academic Press, 1982. – 303 p.

### References

1. Li M., Lu J., Chen Z., Amine K. 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials.*, 2018, vol. 30, no. 33, pp. 1800561.
2. Lindagato P., Yang G., Macháček J., Irénée M., Anastase N., Kanimba Ntwali H. P. Lithium Metal: The Key to Green Transportation. *Applied Sciences*, 2023, vol. 13, no. 1, pp. 405.
3. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no. 23, pp.11683–11720.

4. Wang Y., Chen R., Chen T., Lv H., Zhu G., Ma L., Wang C., Jin Z., Liu J. Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2016, vol. 4, pp. 103–129.
5. Alfaraqi M. H., Mathew V., Gim J., Kim S., Song J., Baboo J. P., Choi S. H., Kim J. Electrochemically induced structural transformation in a  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> cathode of a high capacity zinc-ion battery system. *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, no. 10, pp. 3609–3620.
6. Song, M., Tan H., Chao D., Jin H. Recent advances in Zn-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, no. 41, pp. 1802564.
7. Blanc L. E., Kundu D., Nazar L. F. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries. *Joule*, 2020, vol. 4, no. 4, pp. 771–799.
8. Chang K., Chen W. In situ synthesis of MoS<sub>2</sub>/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Chemical Communications*. 2011, vol. 47, iss. 14, pp. 4252–4254.
9. Das S. K., Mallavajula R., Jayaprakash N., Archer L. A. Self-assembled MoS<sub>2</sub>-carbon nanostructures: influence of nanostructuring and carbon on lithium battery performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 26, pp. 12988–12992.
10. Kobayashi H., Fukumi Y., Watanabe H., Iimura R., Nishimura N., Mandai T., Tominaga Y., Nakayama M., Ichitsubo T., Imai H. Ultraporos, Ultrasmall MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Cathode for a Room-Temperature Magnesium Rechargeable Battery. *ACS nano*, 2023, vol. 17, no. 3, pp. 3135–3142.
11. Zhang N., Cheng F., Liu Y., Zhao Q., Lei K., Chen C., Liu X., Chen J. Cation-deficient spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode in Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> electrolyte for rechargeable aqueous Zn-ion battery. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, no. 39, pp. 12894–12901.
12. Han S. D., Kim S., Li D., Petkov V., Yoo H. D., Phillips P., Wang H., Kim J., More K., Key B., Klie R. F., Cabana J., Stamenkovic V. R., Fister T. T., Marković N. M., Burrell A. K., Tepavcevic S., Vaughney J. T. Mechanism of Zn insertion into nanostructured  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>: a nonaqueous rechargeable Zn metal battery. *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, no. 11, pp. 4874–4884.
13. Stoševski, I., Bonakdarpour A., Fang B., Lo P., Wilkinson D. P. Formation of Mn<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – not intercalation of Zn – is the basis of the neutral MnO<sub>2</sub>/Zn battery first discharge reaction. *Electrochimica*, 2021, vol. 390, pp. 138852.
14. Siamionau U. V., Aniskevich Y., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. MnO<sub>2</sub> electrodeposition at the positive electrode of zinc-ion aqueous battery containing Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> cations. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2023, vol. 27, pp. 1911–1918.
15. Siamionau U., Aniskevich Y., Mazanik A., Kokits O., Ragoisha G., Jo J. H., Myung S.-T., Streltsov E. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: How critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? *Journal of Power Sources*, 2022, vol. 523, pp. 231023.
16. Deng Y., Tang S., Zhang Q., Shi Z., Zhang L., Zhan S.-Z., Chen G. Controllable synthesis of spinel nano-ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via a single source precursor route and its high capacity retention as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no. 32, pp. 11987–11995.
17. Gregg S. J., Sing K. *Adsorption surface area and porosity*. London: Academic Press, 1982. 303 p.

### Информация об авторах

Семёнов Владислав Вадимович – аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: u.v.siamionau@gmail.com.

Анискевич Евгений Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник. Университет Седжон (Гунья-дон, Гванджин-гу, Сеул, Республика Корея). E-mail: aniskevich.y.m@gmail.com.

Иванченко Алексей Романович – студент. Каунасский технологический университет (Радвиленайское шоссе 19, 50299, Каунас, Литовская Республика).

Рагойша Геннадий Антонович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ragoishag@bsu.by.

Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Стрельцов Евгений Анатольевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: streltea@bsu.by.

### Information about the authors

Siamionau Uladzislau V. – Postgraduate Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: u.v.siamionau@gmail.com.

Aniskevich Yauhen M. – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Sejong University (Gunja-Dong, Gwangjin-Gu, 05006, Seoul, Republic of Korea). E-mail: aniskevich.y.m@gmail.com.

Ivanchanka Aliaksei R. – Student. Kaunas University of Technology (19, Radvilėnų pl., 50299, Kaunas, Republic of Lithuania).

Ragoisha Genady A. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Belarus). E-mail: ragoishag@bsu.by

Kulak Anatoly I. – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Streltsov Eugene A. – D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: streltea@bsu.by.