

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 $\text{Cu K}\alpha$. 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_2O_4 и положение рефлексов соответствует JCPDS 24-1133.

Кислотное травление порошка ZnMn_2O_4 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 $\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Образование $\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 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_2O_4 с различным временем кислотной обработки: 1 – 0 ч; 2 – 2 ч; 3 – 24 ч; штрихами обозначены рефлексы, соответствующие ZnMn_2O_4 согласно JCPDS 24-1133; СЭМ-изображения порошков ZnMn_2O_4 со временем кислотной обработки 0 ч (*b*), 2 ч (*c*) и 24 ч (*d*)

Fig. 1. XRD patterns of ZnMn_2O_4 spinel powders subjected to acidic treatment at different time (*a*), the JCPDS 24-1133 reflections are indicated; SEM images of ZnMn_2O_4 spinel powders at the treatment time 0 h (*b*), 2 h (*c*) and 24 h (*d*), scale bar = 1 μm

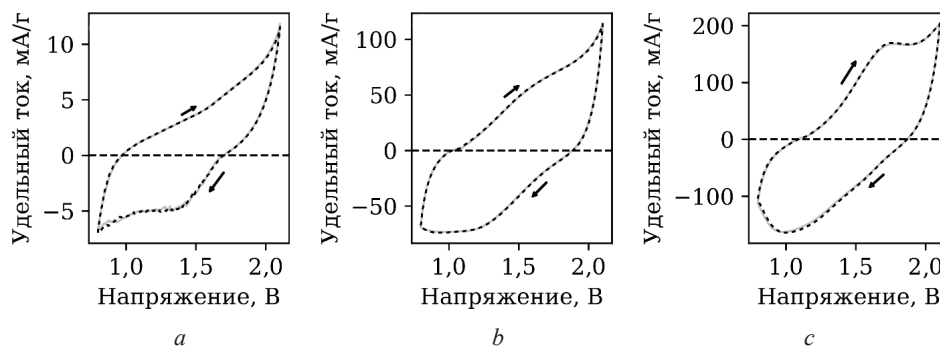


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ячеек с положительным электродом из ZnMn_2O_4 без кислотной обработки (*a*) и со временем кислотной обработки 2 ч (*b*) и 24 ч (*c*) (приведены вторые половины восьмого и первые девятого цикла электрохимической поляризации электрода)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of ZnMn_2O_4 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)

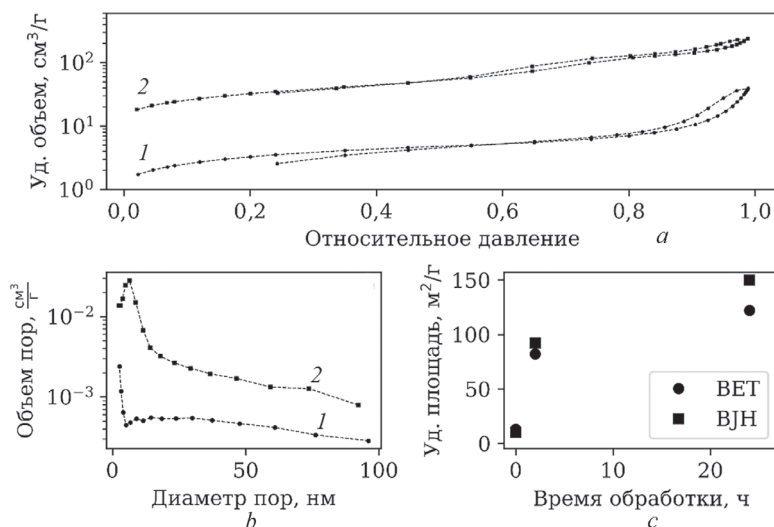


Рис. 3. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К (*a*), распределение общего объема пор по диаметрам (*b*) для образцов шпинели без кислотной обработки (1) и с обработкой в течение 24 ч (2); зависимость удельной площади поверхности, определенной различными методами, от времени кислотной обработки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

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 $\text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Удельную емкость рассчитывали по величине площади под катодной ветвью вольтамперограммы. Она составила $3,2 \pm 0,3 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ для образца без кислотной обработки, $44 \pm 4 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ для образца, обработанного в течение 2 ч, и $88 \pm 8 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ 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, *a*) 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, *c*, развитие пористой структуры приводит к росту площади поверхности в 9 раз за 2 ч травления (по данным ВЈН), затем еще почти в 2 раза в течение 22 ч обработки.

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

Анализ данных, представленных на рис. 2 и 3, *c*, 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 $0,47 \text{ мА} \cdot \text{ч/м}^2$ (2 ч кислотной обработки) и $0,59 \text{ мА} \cdot \text{ч/м}^2$ (24 ч кислотной обработки). Близкая к линейной зависимость емкости электрода от удельной площади поверхности означает, что глубина слоя, на которую происходит интеркаляция

Рис. 4. Зависимость удельной емкости $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrodes

катионов Zn^{2+} в кристаллиты $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, почти постоянна. Оценка толщины этого слоя, исходя из величины протекающего в системе заряда при разряде аккумулятора при одноэлектронном восстановлении $\text{Mn}^{+4} + e = \text{Mn}^{+3}$, 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

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 $\gamma\text{-MnO}_2$ 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. – C. 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. Ultraporos, 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 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 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 $\delta\text{-MnO}_2$: a nonaqueous rechargeable Zn metal battery / S. D. Han [et al.] // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29, № 11. – P. 4874–4884.
13. Formation of $\text{Mn}_x\text{Zn}_y(\text{OH})_z\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 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 γ -MnO₂ 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 MoS₂/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 MoS₂-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 MgMn₂O₄ 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 ZnMn₂O₄ cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ 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., Vaughey J. T. Mechanism of Zn insertion into nanostructured δ -MnO₂: 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_xZn_y(OH)_zSO₄·5H₂O – not intercalation of Zn – is the basis of the neutral MnO₂/Zn battery first discharge reaction. *Electrochimica*, 2021, vol. 390, pp. 138852.
14. Siamionau U. V., Aniskevich Y., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. MnO₂ electrodeposition at the positive electrode of zinc-ion aqueous battery containing Zn²⁺ and Mn²⁺ 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-ZnMn₂O₄ 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).

Рогойша 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.