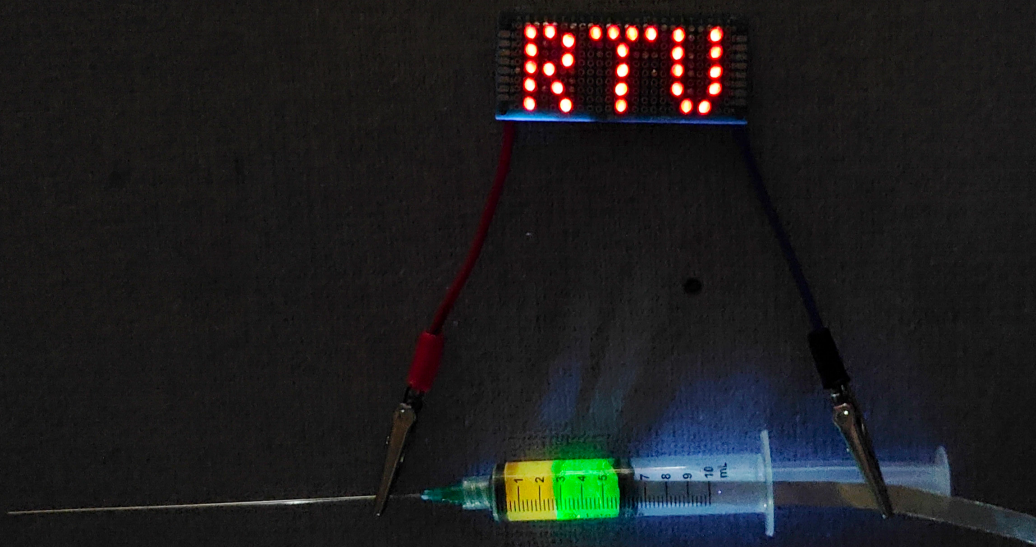


Ramona Zukule

ELEKTRODU UN ELEKTROLĪTU IZPĒTE AMFOTĒRISKAS ATSAISTĪTAS Zn-MnO_2 UZLĀDĒJAMAS BATERIJAS IEGŪŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte

Fizikas un materiālzinātnes institūts

Ramona Zukule

Doktora studiju programmas “Ķīmija, materiālzinātne un tehnoloģijas” doktorante

ELEKTRODU UN ELEKTROLĪTU IZPĒTE AMFOTĒRISKAS ATSAISTĪTAS Zn-MnO_2 UZLĀDĒJAMAS BATERIJAS IEGŪŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji

vadošais pētnieks *Dr. chem.*

REINIS DRUNKA

vadošais pētnieks *Dr. chem.*

GUNĀRS BAJĀRS

RTU Izdevniecība

Rīga 2025

Zukule R. Elektrodu un elektrolītu izpēte amfotēriskas atsaistītas Zn-MnO₂ uzlādējamās baterijas iegūšanai. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2025. – 49 lpp.

Publicēts saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-02” 2025. gada 4. septembra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2/5.

Promocijas darbs izstrādāts FLPP projektā “Elektrodu un elektrolītu izpēte amfotēriskas atsaistītas uzlādējamās baterijas iegūšanai” Nr. Izp-2021/1–0142.



Promocijas darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projektā Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās”.



Pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras grantu programmas atbalstu.

Vāka attēla autore Ramona Zukule.

<https://doi.org/10.7250/9789934372360>
ISBN 978-9934-37-236-0 (pdf)

PATEICĪBA

Izsaku visdziļāko pateicību visiem, kuri ir mani atbalstījuši un vadījuši visa doktorantūras ceļa laikā!

Vispirms sirsnīgi pateicos maniem galvenajiem darba vadītājiem – *Dr. chem.* Gunāram Bajāram un *Dr. chem.* Reiniem Drunkam – par viņu izcilo, profesionālo vadību un nenovērtējamo atgriezenisko saiti! Viņu padziļinātie ieteikumi un konstruktīvā kritika būtiski veicināja šīs promocijas darba izveidi.

Vēlos izteikt patiesu pateicību arī *Dr. phys.* Pāvelam Onufrijevam, kurš ir licis pamatus gan manai akadēmiskajai, gan profesionālajai attīstībai. Viņa kompetence, iedrošinājums un saprotošā attieksme kalpoja par nepārtrauktu iedvesmas avotu.

Novērtēju arī lielisko sadarbību ar pētniecības grupas kolēģiem – *Ph. D.* Anzelmu Zukulu un Ņikitu Griščenko – par viņu atbalstu, sadarbību un bagātinošajām diskusijām projekta izstrādes procesā. Kopā ar kolēģiem Mairi Iesalnieku, Lindu Laimu Alsīņu un Mārtiņu Vanagu esam bijuši daļa no daudzām rosinošām sarunām, kas ne tikai paplašināja redzesloku, bet arī palīdzēja sasniegt jaunas pētniecības virsotnes.

Esmu pateicīga arī Fizikas un materiālu zinātnes institūta kolēģiem, kā arī *Dr. chem.* Nelli Batenko un *Ph. D.* Anastasijai Gailei par viņu neatlaidīgo palīdzību un iedrošinājumu, kas manu pētniecības pieredzi padarīja gan produktīvu, gan patiesi aizraujošu.

Visbeidzot, vēlos izteikt sirsnīgu pateicību savam dzīvesbiedram un ģimenei – viņu nelokāmā mīlestība un bezgalīgais atbalsts bija patiess balsts visa šī ceļa laikā. Viņu ticība man un emocionālais atbalsts bija izšķiroši, lai es spētu saglabāt fokusu un motivāciju pat vissarežģītākajos brīžos.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2025. gada 10. decembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes nozares promocijas padomes “RTU P-02” atklātajā sēdē tiešsaistē *Zoom* platformā: <https://rtucloud1.zoom.us/j/96283313764>; ID: 962 8331 3764.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. chem.* Donāts Erts
Latvijas Universitāte, Latvija

Profesors *Ph. D.* Agris Bērziņš
Latvijas Universitāte, Latvija

Asociētais profesors *Ph. D.* Alar Jānes
Tartu Universitāte, Igaunija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Ramona Zukule (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa ar kopsavilkumu latviešu un angļu valodā. Promocijas darbs apkopo četras oriģinālpublikācijas un vienu apskatrakstu *Scopus* indeksētos žurnālos. Publikācijas zinātniskajos žurnālos uzrakstītas angļu valodā, to kopējais apjoms, neieskaitot pielikumus, ir 57 lappuses.

SATURS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	7
Tēmas aktualitāte	7
Pētījuma mērķis un uzdevumi	8
Aizstājamās tēzes.....	9
Zinātniskā novitāte	9
Darba praktiskā nozīme	9
Darba struktūra un apjoms	10
Darba aprobācija un publikācijas	10
Zinātniskās publikācijas	10
Nozīmīgākā dalība konferencēs	10
LITERATŪRAS APSKATS UN REZULTĀTI.....	12
1. Literatūras apskats par ūdens elektrolīta Zn-MnO ₂ bateriju darbību atkarībā no elektrolīta vides pH	12
1.1. Sārma elektrolīta Zn-MnO ₂ baterijas.....	12
1.2. Neitrāla un skāba elektrolīta Zn-MnO ₂ baterijas.....	14
1.3. Duāla/amfotēra elektrolīta Zn-MnO ₂ baterijas	15
2. Galvenie rezultāti par MnO ₂ katoda veiktspējas uzlabošanu skābā elektrolītā.....	17
2.1. Metodoloģija	17
2.2. Rezultāti.....	18
3. Galvenie rezultāti par Zn anoda veiktspējas uzlabošanu sārmainā elektrolītā	24
3.1. Metodoloģija	24
3.2. Rezultāti.....	25
4. Galvenie rezultāti par amfotēras baterijas izveidi ar dažādas vides pH hidrogelu elektrolītiem	31
4.1. Metodoloģija	31
4.2. Rezultāti.....	32
SECINĀJUMI	36
LITERATŪRAS SARAKSTS	37

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

<i>OCV</i>	atvērta ķēdes spriegums (<i>open circuit voltage</i>)
<i>CB</i>	sīkdispersa ogle (<i>carbon black</i>)
<i>CV</i>	cikliskā voltampēometrija
<i>EIS</i>	elektroķīmiskā impedances spektroskopija
<i>GCD</i>	galvanostatiskā uzlāde-izlāde (<i>galvanostatic charge-discharge</i>)
<i>HER</i>	ūdeņraža izdalīšanās reakcija (<i>hydrogen evolution reaction</i>)
<i>NMP</i>	N-metil-2-pirolidons
<i>OER</i>	skābekļa izdalīšanās reakcija (<i>oxygen evolution reaction</i>)
<i>SEM</i>	skenējošais elektronu mikroskops
<i>XPS</i>	rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
<i>XRD</i>	rentgenstaru difrakcija (<i>X-ray diffraction</i>)

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Līdz ar pieaugošo atjaunojamo enerģijas avotu izmantošanu un dažādu nozaru elektrifikāciju globālais pieprasījums pēc efektīviem un ilgtspējīgiem enerģijas uzglabāšanas risinājumiem tikai pieaug [1]–[5]. Atjaunojamajiem enerģijas avotiem ir raksturīga enerģijas ražošanas neregularitāte, piemēram, Saules enerģiju ir iespējams iegūt tikai diennakts gaišajā laikā [6]–[8]. Tādēļ uzlādējamām baterijām ir būtiska nozīme atjaunojamo energoresursu neregularitātes mazināšanā, nodrošinot uzticamu enerģijas uzglabāšanu un stabilu elektroenerģijas apgādi pēc pieprasījuma [9]–[12]. Patlaban viena no izplatītākajām un veiksmīgākajām elektroenerģijas uzkrāšanas iespējām ir litija jonu uzlādējamās baterijas [13]–[17]. Tām ir augsts enerģijas (līdz 500 Wh/g) un jaudas (līdz 300 W/kg) blīvums, Li anodam ir liela teorētiskā kapacitāte jeb lādiņietilpība (3860 mA h/g), augsts darbības spriegums ($> 3,7$ V), kā arī augsta uzlādes-izlādes stabilitāte (vairāk nekā 10 000 ciklu) ar zemu pašizlādi [18]–[24]. Tomēr litija jonu uzlādējamo bateriju galvenie trūkumi ir to drošība, kas saistīta ar pārkaršanu un iespējamo pašaizaugšanos [25]–[29], kā arī ierobežotās litija ieguves iespējas [30]–[33]. Šie aspekti ir mudinājuši meklēt alternatīvas, attīstot jaunas vai uzlabojot esošās bateriju tehnoloģijas.

No jau esošajām bateriju tehnoloģijām ievērojamu uzmanību ir piesaistījušas ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ baterijas, kas jau šobrīd dominē neuzlādējamo bateriju tirgū [34], [35]. Tām ir zemākas izmaksas, augstāka drošība, tās ir videi draudzīgākas, salīdzinot ar litija jonu uzlādējamajām baterijām [36]–[38]. Tomēr nākotnes mērķiem nepieciešams attīstīt šo bateriju potenciālo lietojumu uzlādējamo bateriju jomā, un tas saistīts ar vairākiem izaicinājumiem, piemēram, elektrolīta stabilitāte, elektrodu degradācija un veikspējas ierobežojumi [19], [39]–[43].

Viena no problēmām, kas raksturīga Zn-MnO₂ uzlādējamām baterijām, ir zema darba spriegums un slikta ciklējāmība, kas izriet no MnO₂ katoda nestabilitātes un nevēlamajām blakusreakcijām, tādām kā MnO₂ disproporcionēšanās un šķīšana, fāžu pārejas uz ķīmiski neaktīvām fāzēm, skābekļa izdalīšanās reakcija (*OER*) un ķīmiski neaktīvu savienojumu veidošanās ar Zn²⁺ joniem [44], [45]. Lai optimizētu šo uzlādējamo bateriju veikspēju, ir pētīti dažādi elektrolītu sastāvi, tostarp sārmaini [19], [38], [46], [47], neitrāli [48]–[51] un skābi [52], [53], tomēr katra pieeja nevēlami ietekmē cikla ilgumu, efektivitāti un reakcijas kinētiku. Piemēram, sārmaina elektrolīta apstākļos izlādes procesā Mn²⁺ joni reaģē ar OH⁻ un veido nešķīstošas Mn(OH)₂ nogulsnes, skābā elektrolītā Zn anods korodē, neitrālā elektrolītā veidojas ķīmiski neaktīvas fāzes kā ZnMn₂O₄. Savukārt tālāka elektrolītu pielāgošana un izpēte, veidojot pH gradienta elektrolītus un divu elektrolītu sistēmas, veicina ievērojamus uzlabojumus Zn-MnO₂ sistēmu elektroķīmiskajā stabilitātē un darba sprieguma palielināšanā. Rūpīgi pielāgojot elektrolīta vidi ap anodu un katodu, iespējams paplašināt elektroķīmisko ūdens sadalīšanās diapazonu, vienlaikus mazinot nevēlamās blakusreakcijas [54]–[59].

Papildus elektrolītu optimizācijai nepieciešams pievērst uzmanību arī MnO₂ katoda strukturālajai stabilitātei. MnO₂ ir vairāki polimorfī, un tiem ir dažādas elektroķīmiskās īpašības atkarībā no to kristāla struktūras. Attiecīgajai fāžu rindai $\alpha > \delta > \beta$, teorētiskā kapacitāte

samazinās, tādējādi dažādas fāzes uzrāda atšķirīgu elektroķīmisko ciklējamību un jonu difūziju [60]–[62]. Ja sārmajos elektrolītos MnO_2 katods veido elektroķīmiski neaktīvas fāzes kā $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 un Mn_3O_4 [19], tad skābos elektrolītos blakusreakciju rezultātā tas var izšķīst vai pāriet citā polimorfā [40], [63], kas izraisa kapacitātes samazināšanos. Heteroatomu ievadīšana elektrodu struktūrā ir potenciāls šo problēmu risinājums, lai uzlabotu elektroķīmiskās īpašības [64]. Līdz šim ir veikti pētījumi, apskatot heteroatomu ietekmi uz MnO_2 , sārmajos un neitrālos elektrolītos. Piemēram, dopēšana ar Co [65]–[67], kā arī Mo [68], [69] veicina defektu rašanos MnO_2 kristālrežģī, kas stabilizē kādu konkrētu polimorfo struktūru. Savukārt dopēšana ar Bi [34], [70]–[73] sašaurina MnO_2 aizliegtās zonas platumu, kas palielina MnO_2 elektrisko vadītspēju, lai ļautu efektīvāk pārvietoties elektroķīmiskajai reakcijai nepieciešamajiem elektroniem, tādējādi veicinot elektroķīmiskās šķīšanas un nogulsnešanās procesu.

Vēl viens būtisks ierobežojums ūdens elektrolīta Zn jonu baterijām ir metāliskā Zn anoda nestabilitāte, kā rezultātā veidojas dendrīti, norisinās ūdeņraža izdalīšanās reakcija (*HER*) un notiek virsmas pasīvācija [41]–[43]. Lai novērstu šīs nevēlamās blakusreakcijas, ir pētītas dažādas virsmas modifikācijas metodes ar mērķi uzlabot Zn anoda elektroķīmiskās īpašības. Galvenie virzieni ir saistīti ar elektroda virsmas pārklāšanu vai elektrolīta modificēšanu, kas kontrolē anoda elektroķīmiskās šķīšanas un nogulsnešanās reakcijas. Daži no pārklājumu veidiem iekļauj CaCO_3 [74], ZnO [75]–[77], ZrO_2 [78]–[80] un TiO_2 [81]–[83], kā arī dažādu polimēru pārklājumu veidošanu [84]–[87].

Šo pētījumu tālāka attīstīšana, kas ietver elektrolītu izstrādi, katoda stabilizāciju, Zn virsmas modificēšanu un integrāciju baterijās, ir nozīmīgs solis ceļā uz uzlādējamu ūdens elektrolīta Zn- MnO_2 bateriju komercializāciju. Tādēļ šajā promocijas darbā pievērsta uzmanība galvenajiem ierobežojumiem elektrolīta, katoda un anoda līmenī ar mērķi veicināt tādas uzlādējamās baterijas attīstību, kurai ir lielāks enerģijas blīvums, uzlabota drošība un kas ir elektroķīmiski ciklējama.

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt konceptu ūdens elektrolīta Zn- MnO_2 bateriju sprieguma palielināšanai virs 2 V, kā arī izpētīt nepieciešamās elektrolīta, katoda un anoda modifikācijas šī koncepta realizēšanai.

Darba mērķa sasniegšanai tika definēti vairāki uzdevumi.

1. Izstrādāt stratēģiju ūdens bāzes elektrolīta lādējamu bateriju darba sprieguma palielināšanai virs 2 V, apejot ūdens sadalīšanās sprieguma ierobežojumus.
2. Sintezēt MnO_2 pulverus, kas dopēti ar Bi un Mo joniem. Novērtēt iegūto materiālu īpašības, izmantojot dažādas analīžu metodes, un sagatavot plānos pārklājumus uz ogles papīra. Veikt elektroķīmiskos mērījumus sagatavotajiem pārklājumiem skābā elektrolītā.
3. Modificēt Zn plāksnes ar impulsu lāzeru pie dažādām enerģijas plūsmām. Veikt sagatavoto paraugu raksturošanu, izmantojot dažādas analīžu metodes, un veikt elektroķīmiskos mērījumus bāziskā elektrolītā.
4. Izveidot pH gradienta elektrolītu, izmantojot hidrogelus. Izveidot Zn- MnO_2 bateriju, izmantojot sagatavoto pH gradienta elektrolītu, veikt elektroķīmiskos mērījumus un

noteikt, vai ir iespējams paplašināt ūdens elektrolīta darbības sprieguma diapazonu virs 2 V.

Aizstāvamās tēzes

1. pH gradienta elektrolīta sistēma, kurā pie anoda ir sārmaina vide, pie katoda – skāba vide, palielina ūdens elektroķīmisko sadalīšanās sprieguma diapazonu.
2. MnO_2 katoda dopēšana ar Bi^{3+} un Mo^{6+} joniem uzlabo elektroķīmisko darbību skābā elektrolītā.
3. Zn anoda stabilitāti sarmainā elektrolītā uzlabo anoda virsmas strukturēšana ar impulsu lāzeru.
4. Izmantojot *Pluronic F-127* micellu tipa hidrogelu, ir izveidojama lādējama amfotēra ūdens elektrolīta Zn- MnO_2 baterija.
5. Ūdens elektrolīta Zn- MnO_2 bateriju ar spriegumu virs 2 V ir iegūstama, izmantojot divu atšķirīgu pH elektrolītu jeb amfotēru sistēmu.

Zinātniskā novitāte

Šajā promocijas darbā izstrādāta un realizēta inovatīva pieeja ūdens Zn- MnO_2 uzlādējamās baterijas dizainam, tādējādi novēršot fundamentālus ierobežojumus elektrodu un elektrolītu līmenī. Darbā apvienotas stratēģijas elektrodu materiālu modifīcēšanā, elektrolītu inženierijā un bateriju dizaina pilnveidē, lai paplašinātu baterijas darba sprieguma diapazonu un uzlabotu elektroķīmisko veiktspēju. Veikti pētījumi, lai uzlabotu materiālu stabilitāti un elektroķīmiski veiktspēju dažādās pH elektrolīta vidēs un izstrādāta jauna bateriju koncepcija, kuras pamatā ir atdalītas katoda un anoda elektrolīta telpas. Darba rezultāti atspoguļo ūdens bāzes elektrolīta bateriju komponentu struktūras un īpašību attiecības, ko iespējams lietot alternatīvu enerģijas uzkrāšanas sistēmu pilnveidē.

Darba praktiskā nozīme

1. Ūdens elektrolīta Zn- MnO_2 uzlādējamu bateriju izstrāde ar palielinātu darba spriegumu, lai veicinātu drošāku un efektīvāku alternatīvu enerģijas uzkrāšanas sistēmu izstrādi.
2. Divu elektrolītu sistēmas koncepta izveide, kas samazina parazītiskās reakcijas uz elektrodiem, tādējādi uzlabojot elektroķīmisko stabilitāti, kā alternatīva tradicionālajām bateriju konstrukcijām.
3. Mērogojamu metožu (pusvadītāju dopēšanas ar heteroatomiem hidrotemālās metodes ceļā un metālu virsmas strukturēšanas ar impulsu lāzeru) izstrāde elektrodu modifīcēšanai, kas palielina specifisko kapacitāti.
4. Uzlādējamu bateriju izveide, kā elektrodu materiālus izmantojot Zemes garozā bieži sastopamus elementus, veidojot alternatīvu bateriju tehnoloģiju, kas nav atkarīga no kritiskām izejvielām.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa, kas veltīta pētījumiem par amfotēras ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ uzlādējamās baterijas izveidi un tās elektrolītu un elektrodu atsevišķu pilnveidi. Promocijas darbs ietver četras oriģinālpublikācijas un vienu apskatrakstu *Scopus* indeksētos žurnālos.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba galvenie rezultāti publicēti četrās zinātniskajās oriģinālpublikācijās un vienā apskatrakstā. Promocijas darba izstrādes laikā sagatavots viens apskatraksts. Pētījumu rezultāti prezentēti 17 zinātniskajās konferencēs.

Zinātniskās publikācijas

1. **R. Durena**, N. Griscenko, L. Orlova, M. Bertins, A. Viksna, M. Iesalnieks, A. Zukuls. Synthesis, structure, and electrochemical performance of Bi-induced stabilization of MnO₂ cathodes for use in highly acidic aqueous electrolytes (pH <2). *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, **2025**, 177904. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177904> (IF 5,8, CiteScore 11,1).
2. **R. Durena**, L. Fedorenko, N. Griščenko, M. Vanags, L. Orlova, P. Onufrijevs, S. Stanionyte, T. Malinauskas A. Zukuls. Irradiating the Path to High-Efficiency Zn-Ion Batteries: An Electrochemical Analysis of Laser-Modified Anodes. *Global Challenges*, 8 (10), **2024**, 2400105. <https://doi.org/10.1002/gch2.202400105> (IF 4,4, CiteScore 8,7).
3. N. Griščenko, **R. Durena**, M. Iesalnieks, M. Bērtiņš, A. Viksna, A. Zukuls. Improvement of manganese dioxide cathode by molybdenum doping in highly acidic electrolyte. *Journal of Energy Storage*, 76, **2024**, 109847. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109847> (IF 8,9, CiteScore 11,8).
4. **R. Durena**, A. Zukuls. A Short Review: Comparison of Zinc–Manganese Dioxide Batteries with Different pH Aqueous Electrolytes. *Batteries*, **2023**, 9 (6), 311. <https://doi.org/10.3390/batteries9060311> (IF 5,3).
5. **R. Durena**, A. Zukuls, M. Vanags, A. Šutka. How to increase the potential of aqueous Zn-MnO₂ batteries: The effect of pH gradient electrolyte. *Electrochimica Acta*, **2022**, 434, 141275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141275> (IF 5,5, CiteScore 11,3).

Nozīmīgākā dalība konferencēs

1. **R. Durena**, N. Griščenko, A. Zukuls. High-Potential 2 V Rechargeable Zinc-Manganese Dioxide Batteries Enabled by Polymer Hydrogels. *2024 MRS Fall Meeting*. Bostona, ASV. 01.12.–06.12., **2024**. EN08.08.25.
2. **R. Durena**, N. Griščenko, A. Zukuls. Extending the Electrochemical Window of Aqueous Zn-MnO₂ Batteries through pH Gradient Dual-Electrolyte. *Battery 2030+’s 4th Annual Conference & Young Scientists gathering*. Grenoble, Francija. 27.05.–29.05., **2024**. P37.

3. **R. Dūrena**, N. Griščenko, A. Zukuls. Enhanced capacity retention of MnO₂ cathode enabled by Bi doping. *8th Baltic Electrochemistry Conference: Finding New Inspiration 2*. Tartu, Igaunija. 14.04.–17.04., **2024**. P24.
4. **R. Dūrena**, A. Zukuls, M. Vanags. Amphoteric Zinc-Manganese Dioxide Aqueous Battery Exceeding 2V Potential. *16th International Conference on materials chemistry*. Dublina, Īrija. 03.06.–06.06., **2023**. P256.
5. **R. Dūrena**, A. Zukuls, M. Vanags. 2.4 V Open-Circuit Potential Aqueous Zn-MnO₂ Rechargeable Battery with pH gradient hydrogel electrolyte. *European Materials Research Society Spring Meeting*. Strasbūra, Francija, 29.05.–02.06., **2023**. D_P01-33.

LITERATŪRAS APSKATS UN REZULTĀTI

Promocijas darba literatūras apskats un rezultāti izklāstīti četrās nodaļās, kas apvieno vienu apskatrakstu un četras oriģinālpublikācijas.

1. Literatūras apskats par ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ bateriju darbību atkarībā no elektrolīta vides pH, kā arī duālās baterijas koncepta izvērtējums un skaidrojums, kas apkopots apskatrakstā (1. pielikums).
2. Pētījuma par MnO₂ katoda darbības un veiktspējas uzlabošanu ļoti skābā elektrolītā, iesaistot Bi un Mo jonus MnO₂ struktūrā, rezultāti, kas apkopoti 1. oriģinālpublikācijā (2. pielikums) un 2. oriģinālpublikācijā (3. pielikums).
3. Pētījuma par Zn anoda darbības un veiktspējas uzlabošanu sārmainā elektrolītā, izmantojot virsmas strukturēšanu ar augstas jaudas impulsu lāzeru, rezultāti, kas apkopoti 3. oriģinālpublikācijā (4. pielikums).
4. Pētījuma par duālas ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ uzlādējamās baterijas izveidi un elektroķīmiskajiem parametriem, rezultāti, kas apkopoti 4. oriģinālpublikācijā (5. pielikums).

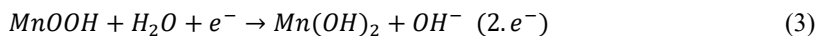
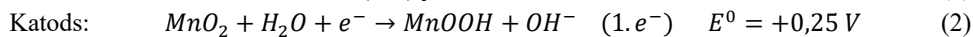
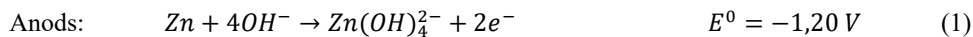
1. Literatūras apskats par ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ bateriju darbību atkarībā no elektrolīta vides pH

Ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ neuzlādējamo bateriju pirmsākumi meklējami 1866. gadā, kad franču zinātnieks Žoržs Leklanšē izgatavoja un patentēja pirmo Zn-MnO₂ neuzlādējamo bateriju, sauktu par Leklanšē šūnu [7]. Šo neuzlādējamo bateriju tālāko pilnveidi 20. gadsimta 50. gados veica kanādiešu inženieris Luiss Urrijs, kurš 1960. gadā patentēja sāрма Zn-MnO₂ neuzlādējamo bateriju [88]–[91]. Zinātnieki un inženieri vēl aizvien turpina pilnveidot šīs neuzlādējamās baterijas, cenšoties pagarināt to efektīvo lietošanas ilgumu un aizvietot bīstamos elementus, piemēram, dzīvsudrabu, kas tiek pievienots, lai mazinātu tādas nevēlamas blakusreakcijas kā ūdeņraža gāzes izdalīšanos. Tādējādi ūdens sāрма Zn-MnO₂ neuzlādējamās baterijas ir visilgāk un visplašāk izmantotā neuzlādējamo bateriju tehnoloģija, kas joprojām dominē pasaules tirgu [92]. Tas varētu būt saistīts ar to, ka ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ neuzlādējamās baterijas nerada lielus drošības riskus, Zn metālam ir zems toksiskums (LD50 = 630 mg/kg – žurkām) [93], Zn²⁺/Zn divu elektronu reakcijai ir salīdzinoši augsta teorētiskā kapacitāte – 820 mAh/g [36], [37], MnO₂/Mn²⁺ divu elektronu reakcijas teorētiskā kapacitāte ir 617 mAh/g [38], [94], [95], turklāt gan cinks, gan mangāns Zemes garozā ir plaši izplatīti elementi [36], [37].

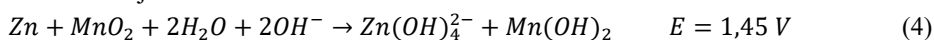
1.1. Sārma elektrolīta Zn-MnO₂ baterijas

Ūdens sāрма Zn-MnO₂ baterija sastāv no Zn metāla anoda, MnO₂ katoda, kā arī koncentrēta KOH ūdens šķīduma (> 30 %) elektrolīta. Katodam parasti tiek pievienota sīkdispersas ogles *carbon black* (CB) daļiņas, lai nodrošinātu katoda vadītspēju, jo pats MnO₂ ir nevadošs. Šīs neuzlādējamās baterijas shēma redzama 1.1. attēlā – Zn anods iesaistās elektroķīmiskajā

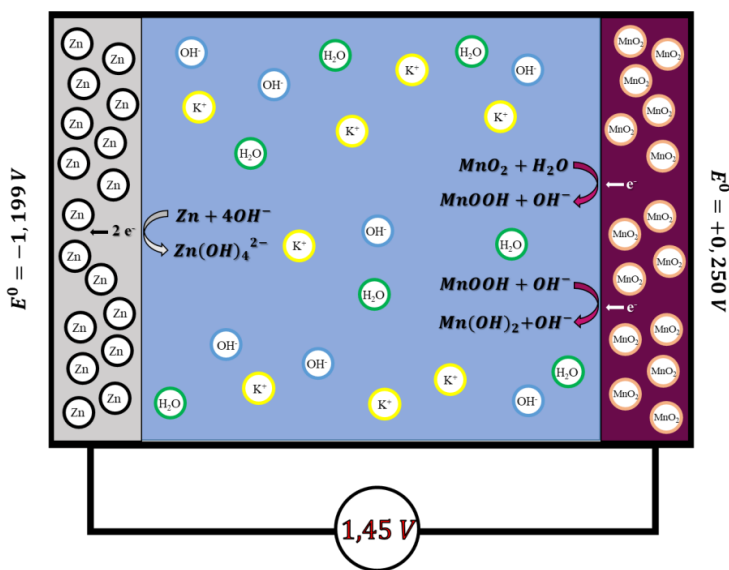
reakcijā (1) ar standartpotenciālu $-1,199\text{ V}$, savukārt katoda aktīvā komponente MnO_2 reakcijās (2) un (3) ar standartpotenciālu $+0,250\text{ V}$. Tādējādi sārma baterijā kopumā notiek reakcija (4), kā rezultātā baterijas OCV ir $1,45\text{ V}$ [6], [94], [96], [97].



Summārā reakcija:



Sārma Zn-MnO₂ baterijas ir jau ilgstoši zināma tehnoloģija, un tās vēl aizvien tiek pētītas. Lai gan šīs baterijas ir plaši izplatītas kā neuzlādējamā tipa baterijas, tās vēl aizvien nav izplatītas kā uzlādējamās baterijas. Tas galvenokārt saistīts ar elektroķīmiski neaktīvu mangāna oksīdu Mn_3O_4 un ZnMn_2O_4 veidošanos. Šie savienojumi veidojas dziļās izlādes procesā [88], [98]. Tādējādi dažu pirmo uzlādes-izlādes ciklu laikā elektroķīmiski neaktīvie savienojumi pārklāj katoda aktīvā MnO_2 savienojuma daļiņas, apturot tālāku reakcijas gaitu, kas strauji samazina baterijas kapacitāti. Zinātniskajā literatūrā ir aprakstīti dažādi veidi, kā sārma elektrolītos šo nevēlamo efektu samazināt vai novērst, piemēram, MnO_2 katodu dopējot ar Bi vai Cu joniem [94], [99], kā arī modificējot elektrolītu, pievienojot papildu jonus [100]–[102], piemēram, Li^+ [98].

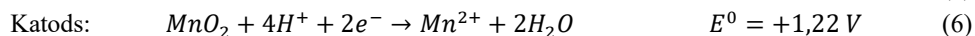


1.1. att. Sārma ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ bateriju shematisks darbības mehānisms.

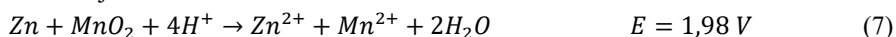
1.2. Neitrāla un skāba elektrolīta Zn-MnO₂ baterijas

Elektrolīta modifikācija Zn-MnO₂ baterijās ir virzīta arī tālāk, samazinot elektrolīta pH no bāziska līdz neitrālam un pat skābam, tādējādi izmainot baterijā notiekošās reakcijas, kā redzams skāba ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ baterijas shematiskajā attēlā (1.2. att.). Tajās KOH, NaOH un LiOH [97], [98], [103]–[105] bāziskais elektrolīts ir aizstāts ar ZnSO₄, MnSO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄ [106]–[111] sāļu šķīdumiem un/vai atšķaidītas skābes elektrolītu [52], [53]. Kā redzams mangāna savienojumu Purbē (*Pourbaix*) diagrammā (1.3. a. att.), kas attēlo elementa standartpotenciāla izmaiņas ūdens elektrolītā atkarībā no vides pH, pie augstākām pH vērtībām MnO₂ elektroķīmiskā reakcija norisinās pie standartpotenciāla 0,250 V, kā arī pastāv iespējāmība veidoties elektroķīmiski neaktīvajai Mn₂O₃ fāzei. Savukārt, pazeminot elektrolīta pH līdz skābam, MnO₂ katoda sastāvā esošais skābekļa atoms var savienoties ar H⁺ joniem no elektrolīta, veidojot ūdens molekulu. Tādējādi Mn⁴⁺ joni var tikt reducēti uz Mn²⁺ joniem, kas tālāk nonāk elektrolīta šķīdumā bez elektroķīmiski neaktīvās Mn₂O₃ fāzes veidošanās. Turklāt attiecīgā MnO₂ reakcija skābā vidē norisinās pie standartpotenciāla virs 1,2 V. Tomēr šis elektrolīta vides pH samazinājums palielina Zn anoda elektroķīmiskās reakcijas potenciālu. Kā redzams cinka savienojumu Purbē diagrammā (1.3. b. att.), reakcijas standartpotenciāla pieaugums ir no –1,199 V sārmainā vidē līdz –0,762 V skābā vidē.

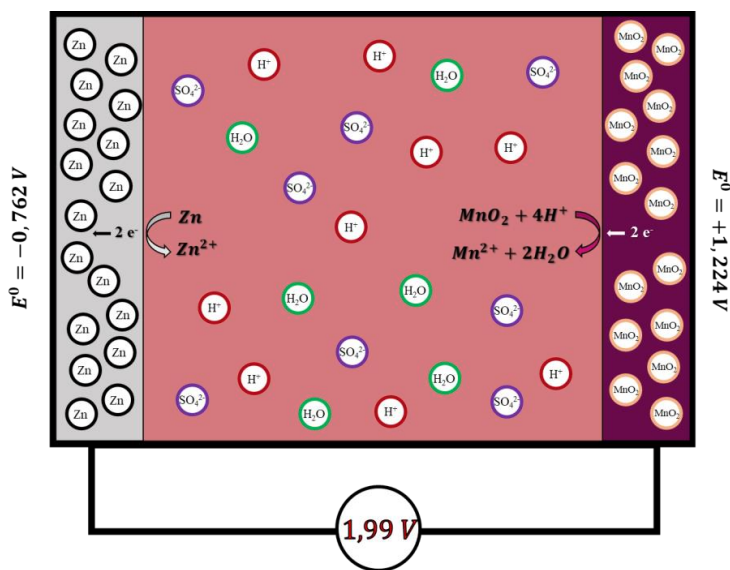
Neskatoties uz Zn anoda standartpotenciāla palielinājumu, kopumā šādas baterijas konstrukcija rezultējas ar augstāku baterijas darbības spriegumu līdz pat 2 V saskaņā ar 5.–7. reakciju [112].



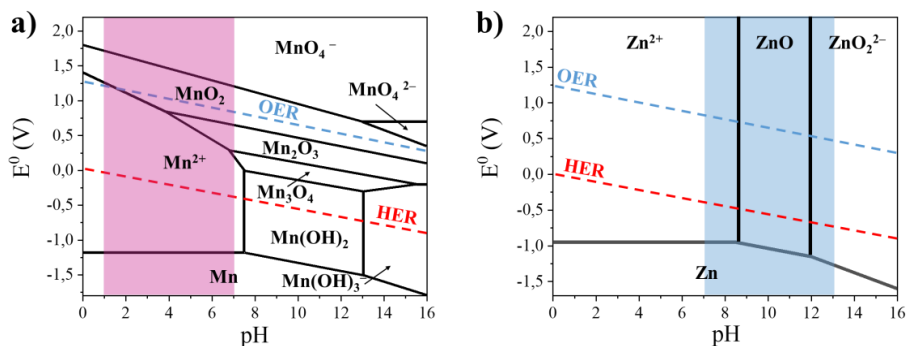
Summārā reakcija:



Tomēr skābā vidē norisinās parazītiska reakcija – Zn anoda korozija. Šajā procesā Zn anods disociē elektrolītā kā Zn²⁺ joni un izdalās H₂ gāze. Šī parazītiskā reakcija ne tikai samazina baterijas kapacitāti, bet arī var izraisīt baterijas šūnas sagrūšanu [113]. Anoda parazītiskās reakcijas norise var tikt mazināta, pārklājot Zn anodu ar dūmkvarcu un polietilēnglikolu (ar molmasu 300 g/mol) [114]. Lai novērstu iespējamu MnO₂ šķīšanu, elektrolītam tiek pievienots 0,1 M MnSO₄ [107]–[110]. Tomēr arī šāda tipa baterijās ir novērota ZnMn₂O₄ fāzes veidošanās, kas ir ķīmiski neaktīva un izraisa kapacitātes sarukumu, vairojot reakcijas neatgriezeniskumu [115]. Tas liecina, ka gan sārna, gan neitrāla-skāba ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ baterijām ir līdzīgas problēmas.



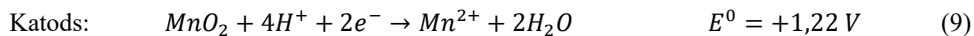
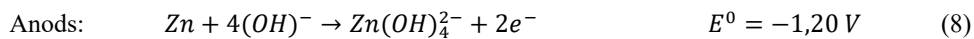
1.2. att. Skāba ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ bateriju shematisks darbības mehānisms.



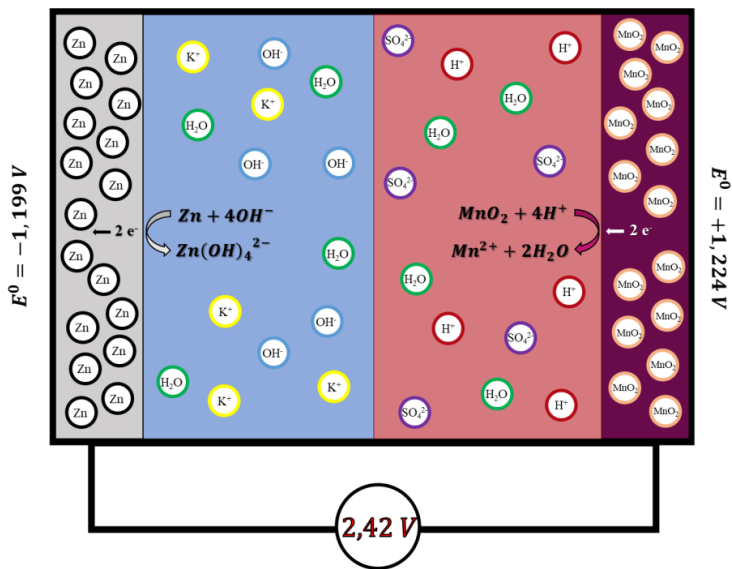
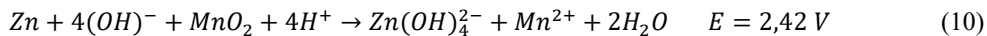
1.3. att. Purbē diagrammas ar atzīmētiem ūdens sadalīšanās potenciāliem: a) mangāna savienojumiem; b) cinka savienojumiem [116].

1.3. Duāla/amfotēra elektrolīta Zn-MnO₂ baterijas

Lai apvienotu pozitīvās īpašības no ūdens elektrolīta bāziskās un skābās vides, tika izveidota jauna tipa šūna, ar kuras palīdzību ir iespējams palielināt ūdens sadalīšanās spriegumu virs 2 V. Šī šūna sastāv no diviem atšķirīgas vides elektrolītiem tā, lai Zn anods darbotos bāziskā elektrolītā, savukārt MnO₂ katods – skābā elektrolītā. Šis unikālais baterijas dizains, kura darbības princips redzams 1.4. attēlā, nodrošina šūnas OCV palielināšanos līdz 2,45 V saskaņā ar 8.–10. reakciju [54], [113], [114].



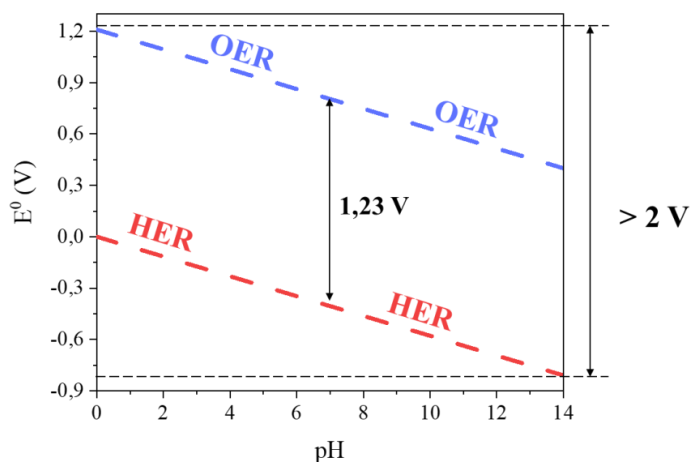
Summārā reakcija:



1.4. att. Duālā/amfotēra ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ bateriju shematiskais darbības mehānisms.

Paplašinātais ūdens sadalīšanas sprieguma diapazons var tikt izskaidrots arī ar Purbē diagrammu. Kā redzams 1.5. attēlā, ja baterijas šūna sastāv no viena elektrolīta ar konstantu pH, ūdens sadalīšanās spriegums ir 1,23 V. Tādējādi, izmantojot ūdens elektrolīta bateriju plašākā sprieguma diapazonā, var norisināties nevēlamā *OER* un *HER*. Savukārt, ja tiek izmantota duālā/amfotērā elektrolītu sistēma, ir iespējams iegūt stabilu ūdens elektrolīta elektroķīmisko sprieguma diapazonu virs 2 V. Turklāt, ņemot vērā to, ka saskaņā ar Tāfela vienādojumu ūdeņraža izdalīšanai uz Zn ir liels virspotenciāls [117], [118] un skābekļa izdalīšanai ir liels virspotenciāls [56] un lēna reakcijas kinētika [119], ir iespējams ūdens elektrolīta izmantošanas spriegumu palielināt līdz pat 3 V.

Kopumā duāla elektrolīta tipa koncepts un palielināta ūdens stabilitātes sprieguma logs ir aprakstīts jau kopš 2005. gada [55]–[57]. Vēlāk šis duālā elektrolīta koncepts ir aprakstīts arī dažādām bateriju sistēmām, tādām kā Al-gaiss [120]–[123], Zn-gaiss [121], [124], [125], Mg-gaiss [121], [126], Zn-PbO₂ [127]–[129], Zn-Br₂ [130] un Zn-MnO₂ [54], [58], [131]. Tomēr visu šo bateriju darbības laiku un efektivitāti limitē neutralizācijas reakcija un jonu difūzija elektrolītā.



1.5. att. Ūdens Purbē diagramma [116].

2. Galvenie rezultāti par MnO_2 katoda veiktspējas uzlabošanu skābā elektrolītā

Šajā nodaļā aprakstīta MnO_2 katoda veiktspējas uzlabošana ļoti skābā ($\text{pH} < 2$) ūdens elektrolītā, lietojot MnO_2 dopēšanu ar Bi un Mo joniem. Dopanta jonu ietekme izvērtēta, izpētot Bi un Mo jonu koncentrācijas ietekmi uz MnO_2 strukturālajām un elektroķīmiskajām īpašībām atkarībā no koncentrācijas robežās no 0 mol% līdz 10 mol%, kā arī apskatot Bi un Mo mehānisko lomu MnO_2 stabilizēšanā uzlādes-izlādes ciklu laikā.

2.1. Metodoloģija

Ar Bi un Mo dopēti MnO_2 pulveri tika iegūti hidrotermālās sintēzes ceļā, izmantojot KMnO_4 kā mangāna prekursoru. BiCl_3 izmantots kā bismuta prekursors un ievadīts koncentrācijās no 0 mol% līdz 10 mol%, savukārt ar Mo dopētu paraugu sagatavošanā izmantots Na_2MoO_4 koncentrācijā no 0 mol% līdz 5 mol%. Katrai sintēzei nepieciešamie sāļi tika izšķīdināti destilētā ūdenī. Sintēzēs papildus ievadīts arī fiksēts CB daudzums. Tālāk iegūtais šķīdums tika ievietots autoklāvā un atstāts uz 12 h vai 24 h krāsnī 120°C temperatūrā. Pēc hidrotermālās sintēzes visi iegūtie pulverveida paraugi tika vairākkārtēji mazgāti ar destilētu ūdeni un 24 h žāvēti krāsnī 60°C temperatūrā.

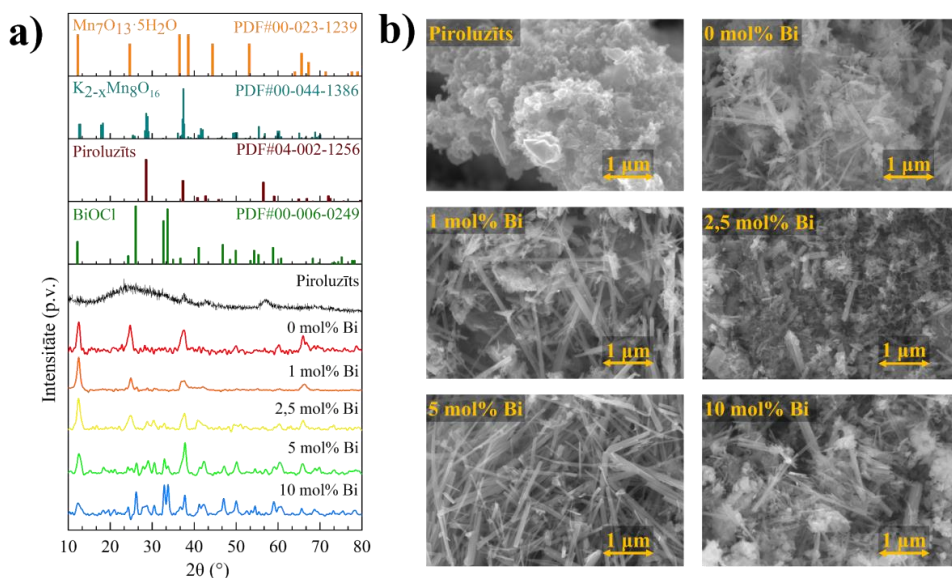
Papildus tika pētīts komerciāli iegūta MnO_2 (piroluzīta fāzē jeb $\beta\text{-MnO}_2$) paraugs kā reference sintezētajiem paraugiem. Lai izveidotu katodus, piroluzīta un iegūtie pulverveida paraugi tika sajaukti ar papildu CB attiecībā 13 : 5, lai uzlabotu katoda elektrovadītspēju. Tālāk no iegūta pulveru maisījuma tika sagatavota katoda suspensija, pievienojot tāda paša svara polivinilidēna fluorīda šķīdumu N-metil-2-pirolidonā (NMP) (1 : 9). Izveidotā suspensija tika

uzklāta ar spraugas aplikatoru uz ogles papīra, tika iztvaicēts NMP un izcirsti nepieciešamā izmēra katodi.

2.2. Rezultāti

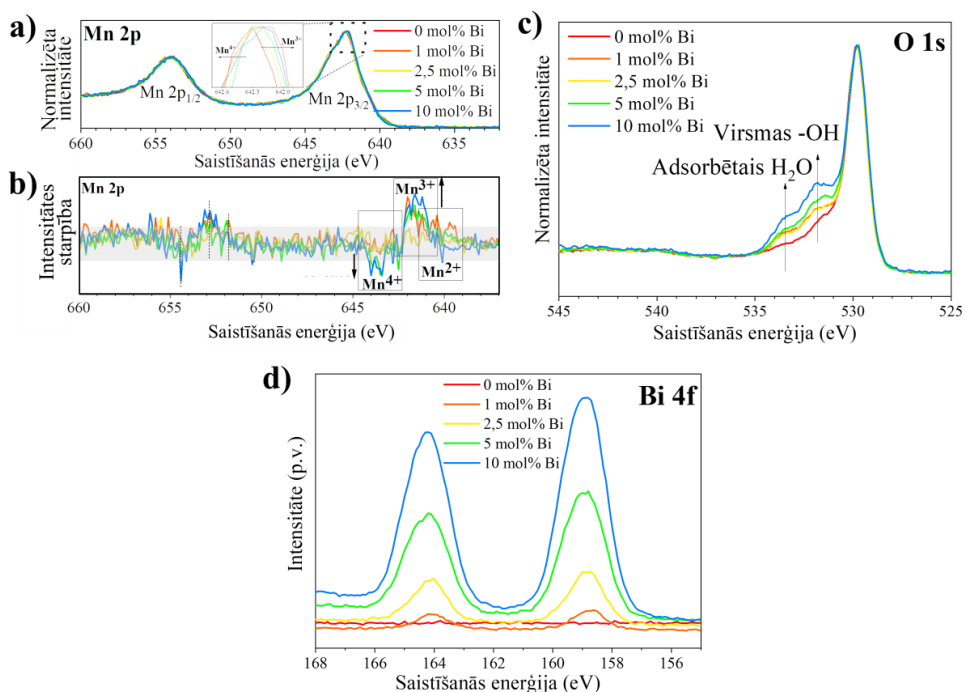
2.2.1. Ar Bi dopēts MnO₂ katods

Pēc XRD rezultātiem, kas redzami 2.1. a. attēlā, sintezētajos paraugos tika identificēts divu fāžu maisījums – δ -MnO₂ (Mn₇O₁₃·5 H₂O) jeb birnesīts un α -MnO₂ (K_{2-x}Mn₈O₁₆) jeb holandīts. Papildus pie lielākām dopanta koncentrācijām novērojama BiOCl fāzes veidošanās. Palielinot Bi jonu koncentrāciju paraugos, novērojama δ -MnO₂ fāzes maksimuma intensitātes samazināšanās pie 24,6° un α -MnO₂ fāzes maksimumu intensitātes palielināšanās pie 29° un 42°. Tas liecina, ka Bi jonu ievadīšana paraugā veicina α -MnO₂ fāzes veidošanos, kurai piemīt 2 × 2 tuneļveidīga kristālrežģa struktūra. Šajā gadījumā Bi joni ieņem brīvās vietas MnO₂ 2 × 2 tuneļveida struktūrā kā aizpildījums, kas neļauj MnO₂ ieņemt slāņveidīgo δ -MnO₂ struktūru [70], [72], [132]–[134]. Tuneļveidīgās α -fāzes veidošanās ir šajā gadījumā vēlamāka, jo tās tuneļa struktūra atvieglo jonu kustību cauri kristālrežģim, tādējādi uzlabojot elektroķīmisko kinētiku. Turpretī MnO₂ bez dopantu joniem dominēja δ -fāze, kas bija jutīgāka pret šķīšanu skābas vides apstākļos. Paraugu skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) attēlos (2.1. b. att.) redzams, ka sintezētie pulveri sastāv no mazāku un lielāku adatveida struktūru kopām, kas raksturīgi dažādām MnO₂ polimorfajām struktūrām [135]–[137]. Savukārt piroluzīta paraugs sastāv no noapaļotas formas daļiņu kopas.



2.1. att. Ar Bi dopēto MnO₂ paraugu un piroluzīta XRD difraktogrammas (a) un SEM mikrofotogrāfijas (b).

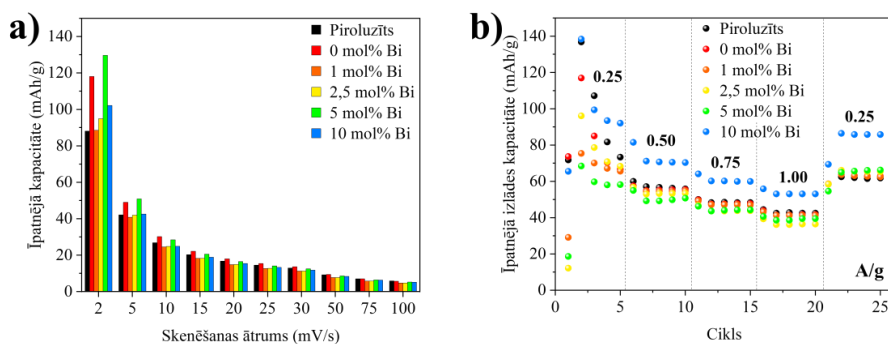
Lai precīzāk raksturotu sintezētos paraugus, veikta arī rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas (*XPS*) analīze. Normalizētos Mn 2p *XPS* spektros (2.2. a. att.) redzama maksimuma nobīde Mn^{3+} jonu saistīšanās enerģijas virzienā, kas, palielinoties Bi^{3+} koncentrācijai paraugā, kļūst izteiktāka. Papildus normalizēto *XPS* spektru starpības (2.2. b. att.) uzrāda Mn^{4+} signāla samazināšanos un Mn^{3+} signāla palielināšanos, palielinoties Bi^{3+} jonu koncentrācijai paraugā. Līdzīgi novērojumi par Mn^{3+} un Mn^{4+} valences stāvokļa veidošanos līdzīgos sintēzes procesa apstākļos dažādām metālu oksīdu sistēmām apskatīti arī literatūrā [138], [139], kas skaidro MnO_2 kristāla struktūrā ievadīto heteroatomu lomu metastabilo Mn^{3+} jonu stabilizēšanā, kas parasti disproporcionējas oksīdu kristālu struktūrās [140]. Normalizētajos O 1s spektros, kas redzami 2.2. c. attēlā, palielinoties Bi^{3+} jonu koncentrācijai paraugā, palielinās arī hidroksilgrupu un adsorbētā ūdens daudzums uz virsmas. Saskaņā ar literatūras datiem, saistīšanās enerģija, kas atrodas pie 531–535 eV, ir cieši saistīta ar virsmas hidroksilgrupām, ūdeni vai organiskiem, skābekļa atomus saturošiem blakusproduktiem [141]. Apskatot Bi 4f *XPS* spektros (2.2. d. att.) redzams, ka 0 mol% Bi paraugam nav novērojams šis signāls un, palielinot Bi^{3+} jonu koncentrāciju paraugā, signāls palielinās, kā arī visos Bi jonus saturošajos paraugos Bi atomi atrodas 3+ oksidācijas stāvoklī [142], [143].



2.2. att. Ar Bi dopēto MnO_2 paraugu un piroluzīta normalizēti Mn 2p *XPS* spektri (a) un to starpība (b); Bi 4f spektri (c) un normalizēti O 1s spektri (d).

Tālāk sagatavotajiem katodiem veikti cikliskās voltampēriemijas (CV) mērījumi, pēc kuru datiem aprēķināta katra katoda īpatnējā kapacitāte (2.3. a. att.). No šiem rezultātiem pie lēnākiem skenēšanas ātrumiem katods ar 5 mol% Bi jonu saturu uzrāda visaugstāko īpatnējo kapacitāti 130 mAh/g, savukārt katods bez Bi joniem – tikai 120 mAh/g un piroluzīta katods – 90 mAh/g.

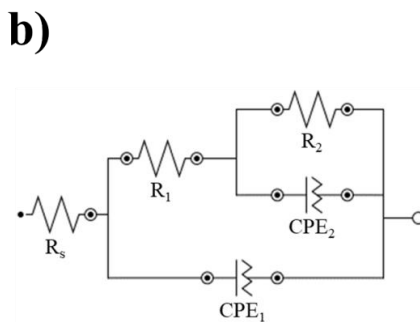
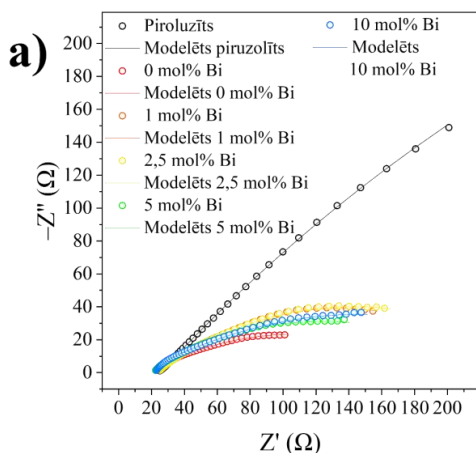
Lai novērtētu kapacitātes saglabāšanas spējas, veikti arī galvanostatiskās uzlādes-izlādes (GCD) mērījumi pie mainīgiem strāvas blīvumiem (2.3. b. att.). Pirmajos piecos ciklos notiek materiāla aktivizēšana un katoda stabilizācija. Piroluzīta katodam un katodam bez Bi joniem ir nepieciešami visi pieci cikli, lai pilnībā stabilizētos. Turpretim Bi jonus saturošie paraugi stabilizējas 2–3 ciklos. Sekojošajos 15 ciklos, palielinot strāvas blīvumu no 0,25 A/g līdz 1,0 A/g, piroluzīta katods uzrāda līdzīgu kapacitāti kā 0–5 mol% Bi jonus saturošie katodi. Savukārt, samazinot strāvas blīvumu līdz sākotnējiem 0,25 A/g, katoda materiāli ar lielāku Bi jonu saturu uzrāda labāku kapacitātes saglabāšanās spēju.



2.3. att. Ar Bi dopēto MnO_2 paraugu un piroluzīta īpatnējā kapacitāte, kas iegūta no CV mērījumiem dažādos skenēšanas ātrumos (a), īpatnējā izlāde kapacitāte no GCD mērījumiem pie dažādiem strāvas blīvumiem (b).

Visu paraugu elektroķīmiskās impedances spektroskopijas (EIS) rezultāti pēc CV mērījumiem ir redzami 2.4. a. attēla EIS diagrammās. Papildus redzamas arī modelētas līknes saskaņā ar ekvivalento shēmu, kas redzama 2.4. b. attēlā. Shēma sastāv no pretestībām – R_s , R_1 un R_2 – un konstantas fāzes elementiem – CPE_1 un CPE_2 – paralēli attiecīgajām pretestībām. Visas šo komponentu vērtības apkopotas 2.1. tabulā. Elektrolīta omiskā pretestība atbilst komponentam R_s un visiem paraugiem ir aptuveni 22–23 Ω . Pretestība R_1 un konstantas fāzes elements CPE_1 atbilst lādiņa pārnesei pretestībai starp elektrodu un elektrolītu un dubultslāņa kapacitātei. Modelētās vērtības liecina, ka hidrotermāli sintezētajiem katoda materiāliem ir samazināta dubultslāņa kapacitāte ar visnozīmīgāko samazinājumu 10 mol% Bi MnO_2 paraugam. Šis novērojums saistāms ar 2.2. c. attēlā redzamo virsmas hidroksilgrupu pieaugumu. Virsmas hidroksilgrupu daudzuma izmaiņas nosaka elektrodu slapēšanas īpašības un ietekmē mijiedarbību starp elektroda virsmu un elektrolītu, tādējādi ietekmējot lādiņa pārnesei pretestību. Otras paralēlās komponentes – pretestība R_2 un konstantas fāzes elements

CPE₂ – atbilst atsevišķo katoda materiāla daļiņu kopējai pretestībai un kopējai kapacitātei starp tām, jo katods sastāv no individuālu pusvadītāja MnO₂ un CB daļiņu maisījuma. Saskaņā ar modelētajām vērtībām sintezētajiem paraugiem ir ievērojami zemāka pretestība starp atsevišķām daļiņām. Salīdzinot piroluzīta un 0 mol% Bi paraugu, sintēzes laikā pievienotais CB samazina atsevišķu daļiņu pretestību vairāk nekā deviņas reizes.



2.4. att. Ar Bi dopēto MnO₂ paraugu un piroluzīta EIS diagrammas ar izmēritajiem datiem un ar modelētajiem datiem (a) saskaņā ar ekvivalento shēmu (b).

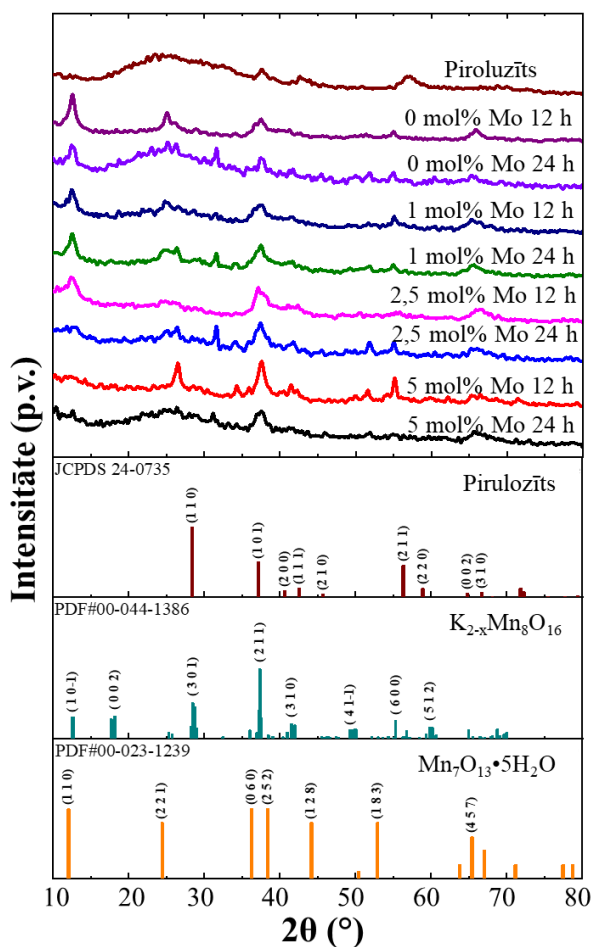
2.1. tabula

EIS modelēto datu ekvivalentās shēmas parametri

Paraugs	R _s	R ₁	CPE ₁		R ₂	CPE ₂		χ ²
			Y ⁰	N		Y ⁰	N	
	Ω	Ω	mS · s ^N	Ω	mS · s ^N			
Piroluzīta	23,82	5,05	1,13	0,54	1474,8	1,93	0,52	0,00039
0 mol% Bi	21,66	9,49	0,29	0,68	161,94	6,30	0,34	0,00045
1 mol% Bi	23,75	49,03	1,52	0,52	162,74	3,32	0,45	0,00106
2,5 mol% Bi	23,74	39,57	1,38	0,53	195,00	3,54	0,40	0,00148
5 mol% Bi	21,71	6,23	0,16	0,74	204,60	4,68	0,36	0,00208
10 mol% Bi	22,37	8,04	0,13	0,77	242,74	4,80	0,35	0,00210

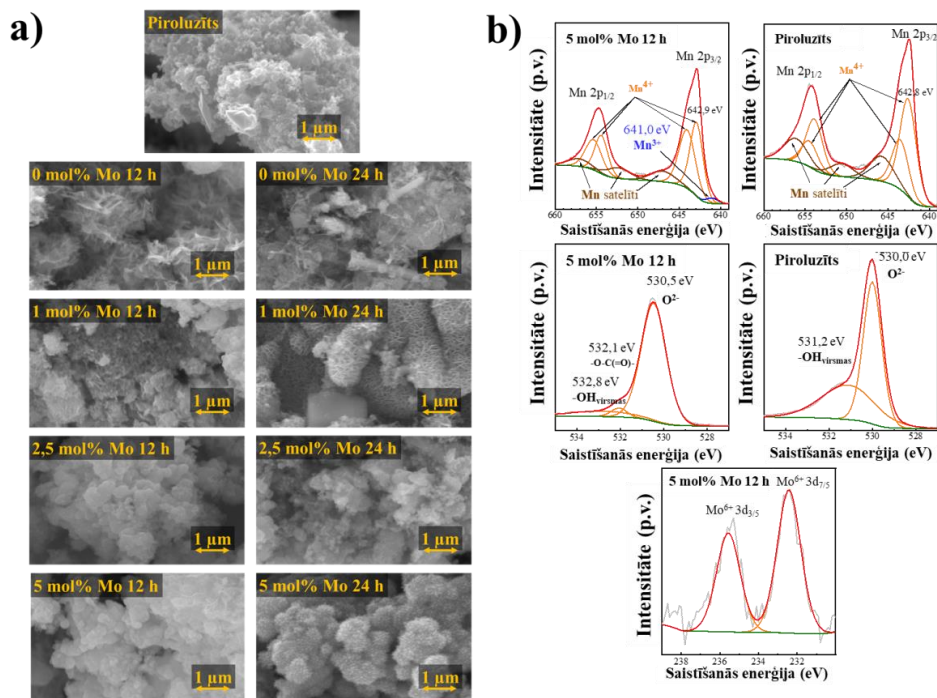
2.3.2. Ar Mo dopēts MnO₂ katods

Paraugos, kas dopēti ar Mo, pēc *XRD* difraktogrammām, kas redzamas 2.5. attēlā, arī ir iespējams identificēt divas fāzes: δ -MnO₂ (Mn₇O₁₃·5H₂O) jeb birnesīts un α -MnO₂ (K_{2-x}Mn₈O₁₆) jeb holandīts. Līdzīgi kā paraugiem, kas tika dopēti ar Bi, ar Mo dopētiem paraugiem, palielinot Mo koncentrāciju paraugā, arī novērojama δ -MnO₂ fāzes samazināšanās un α -MnO₂ fāzes palielināšanās. Tas liecina, ka Mo dopanta pievienošana veicina α -MnO₂ fāzes veidošanos. Papildus novērojams, ka sintēzes ilgumam ir ietekme uz parauga kristāliskumu, jo paraugiem ar 24 h sintēzes ilgumu un Mo koncentrāciju līdz 2,5 mol% ir novērojami izteiktāki difrakcijas maksimumi. Tas var liecināt par lielāku kristālītu veidošanos paraugos [144], kas sasaucas arī ar paraugu SEM attēliem, kas redzami 2.6. a. attēlā, kur ilgāk sintezētajiem paraugiem novērojamas izteiktākas struktūras, savukārt 12 h paraugi sastāv no nejaušu formu aglomerātiem.



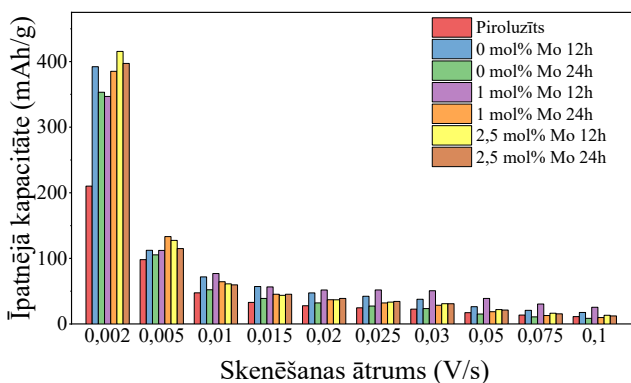
2.5. att. Ar Mo dopēto MnO₂ paraugu un piroluzīta rentgenogrammas.

Paraugiem veikta arī *XPS* analīze, kuras spektri redzami 2.6. b. attēlā, lai noteiktu sastāvā esošo elementu oksidācijas pakāpes. Visi paraugi satur Mn^{4+} jonus, kā arī sintezētie paraugi satur oglekļa-skābekļa saites, jo sintēzes procesā tika pievienots *CB*. Turklāt ar Mo dopētie MnO_2 paraugi satur Mo^{6+} jonus un metastabilos Mn^{3+} jonus, kas liecina, ka arī Mo jonu piedeva stabilizē Mn^{3+} jonus [145].



2.6. att. Ar Mo dopēto MnO_2 paraugu un piroluzīta SEM attēli (a) un Mn 2p, O 1s un Mo 3d spektri (b).

Tālāk no ar Mo dopētajiem MnO_2 paraugiem tika sagatavoti katodi un veikti CV mērījumi, pēc kuru datiem aprēķināta katra katoda īpatnējā kapacitāte (2.7. a. att.). Visi sintezētie paraugi uzrāda lielāku īpatnējo kapacitāti nekā piroluzīta paraugs, turklāt sintezēto paraugu īpatnējā kapacitāte palielinās, pievienojot Mo atomus. Iemesls vispārējam īpatnējās kapacitātes pieaugumam starp piroluzīta un sintezētajiem paraugiem var būt saistīts ar fāžu atšķirībām, jo, kā liecina *XRD* rezultāti (2.5. att.), sintezētie paraugi satur $\delta\text{-MnO}_2$ un $\alpha\text{-MnO}_2$. Vislielākā īpatnējā kapacitāte – 415 mAh/g pie 0,002 V/s – iegūta no ar 2,5 mol% Mo dopēta MnO_2 parauga ar sintēzes laiku 12 h. Tomēr turpmākās pārbaudes atklāj, ka ar 1 mol% Mo dopētais paraugs, kas sintezēts 12 h, labāk saglabā savu īpatnējo kapacitāti, palielinot skenēšanas ātrumu. Kopumā no CV mērījumiem var secināt, ka ar Mo dopēti paraugi uzrāda īpatnējās kapacitātes pieaugumu līdz 2,5 mol% Mo koncentrācijas sasniegšanai.



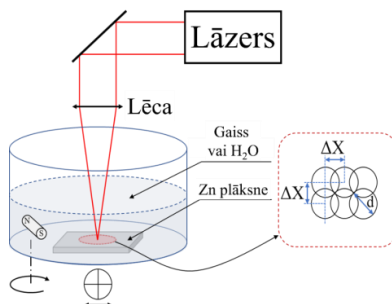
2.7. att. Ar Mo dopēto MnO₂ paraugu un piroluzīta īpatnējā kapacitāte.

3. Galvenie rezultāti par Zn anoda veiktspējas uzlabošanu sārmainā elektrolītā

Šajā nodaļā aprakstīta cinka anoda elektroķīmisko īpašību uzlabošana, kas veikta, apstarojot Zn virsmu ar impulsu lāzeru. Novērtēta lāzera apstarošanas ietekme uz Zn anoda strukturālajām un morfoloģiskajām īpašībām. Iegūtajiem anodu materiāliem apskatītas tādas elektroķīmiskās īpašības kā virsmas īpatnējā kapacitāte un lādiņa pārnese pretestība. Aprakstīti iespējamie mehānismi lāzera modifikācijas ietekmei uz Zn anoda darbību.

3.1. Metodoloģija

Cinka plāksnes ar 99,95 % tīrību tika modificētas, izmantojot nanosekunžu impulsa Nd:YAG lāzeru divos viļņu garumos (266 nm un 1064 nm) gaisa un dejonizēta ūdens vidē. Apstarošanas procesa shematiskais attēlojums redzams 3.1. attēlā. Galvenie lāzera parametri – enerģijas plūsma (no 0,32 J/cm² līdz 2,66 J/cm²), kas variē atkarībā no apstarošanas procesa, un impulsa ilgums (6 ns) – sistēmātiski mainīti un apkopoti 3.1. tabulā. Tālāk iegūtie Zn anodu paraugi pēc virsmas izpētes testēti elektroķīmiskajā pusšūnā ar 1 M KOH elektrolītu, Pt pretektrodu un Ag/AgCl (3M KCl) references elektrodu.



3.1. att. Lāzera apstarošanas procesa shematiskais attēlojums.

Lāzera apstarošanas parametri

Parauga šifrs*	Lāzera viļņa garums, nm	Vide, kurā veikta apstarošana	Enerģijas plūsma, J/cm ²
Zn	neapstarots	—	—
Zn-A-2,66*	266	Gaiss	2,66
Zn-A-0,38	1064	Gaiss	0,38
Zn-A-0,59	1064	Gaiss	0,59
Zn-A-0,64	1064	Gaiss	0,64
Zn-A-0,71	1064	Gaiss	0,71
Zn-W-0,32*	266	Dejonizēts ūdens	0,32
Zn-W-0,53*	266	Dejonizēts ūdens	0,53
Zn-W-0,69	1064	Dejonizēts ūdens	0,69
Zn-W-1,29	1064	Dejonizēts ūdens	1,29
Zn-W-1,42	1064	Dejonizēts ūdens	1,42
Zn-W-1,60	1064	Dejonizēts ūdens	1,60

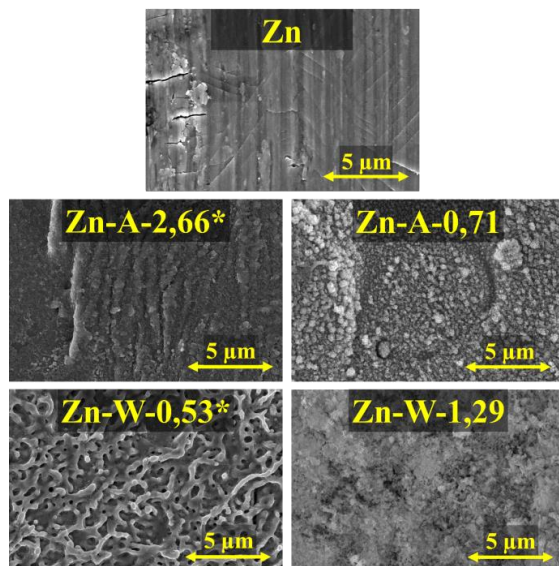
*“A” – gaisa vide, “W” – ūdens vide.

3.2. Rezultāti

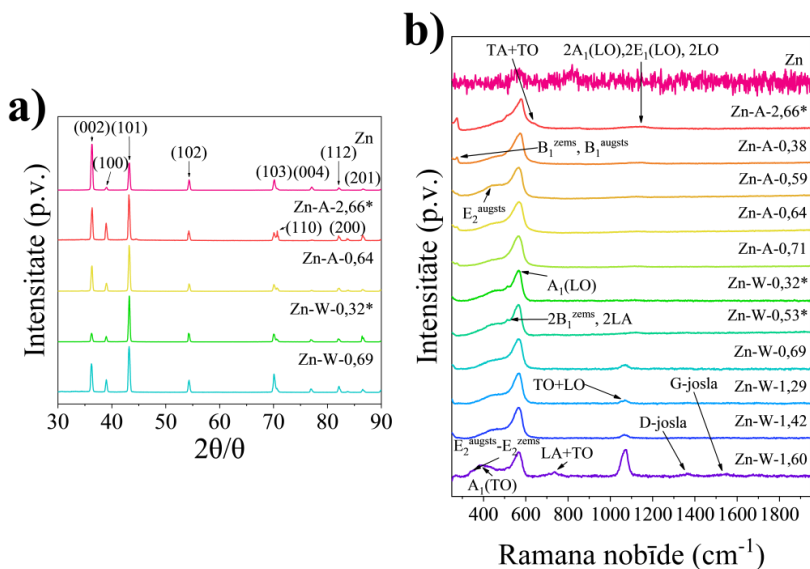
Paraugu apstarošana ar impulsu lāzeru izraisīja nozīmīgas morfoloģiskas izmaiņas virsmā, kā redzams SEM mikrofotogrāfijās (3.2. att.). Neapstarotam cinka paraugam novērojama gluda virsma ar ražošanas procesiem raksturīgām velmēšanas pazīmēm, savukārt ar lāzeru apstrādātiem paraugiem uz virsmām novērojamas dažādas morfoloģijas atkarībā no apstarošanas vides. Paraugi, kas apstaroti gaisa vidē ar 1064 nm lāzeru, uzrāda intensīvu kušanu apstarošanas laikā. Tā rezultātā paraugiem uz virsmas izveidojušās pilienvēda sasalušas struktūras. Savukārt paraugiem, kas ar tādu pašu viļņa garumu apstaroti ūdens vidē, uz virsmas novērojamas krokotas struktūras ar homogēni izkliedētiem pilieniem zem tām. Paraugi, kas apstaroti ar 266 nm lāzeru gaisa vidē, uzrāda mēreni izkusušu virsmu ar vienmērīgāku tekstūru, savukārt apstarošana ūdens vidē izraisīja ZnO augšanu un izveidoja kroatu kausējuma struktūru.

Neapstarotas Zn plāksnes *XRD* (*Theta/2theta*) difraktogrammas (3.3. a. att.) uzrāda polikristālisku Zn ar dominējošu (002) pamata plakni, kas ir paralēla loksnes virsmai. Tas saistās ar ražošanas laikā izraisītajām deformācijām velmēšanas dēļ [146]. Savukārt paraugu apstrādāšana ar lāzeru samazina dominējošās (002) pamatplaknes intensitāti difraktogrammās. Tas saistīts ar virsmas izkausēšanu lāzera apstrādes dēļ, kā rezultātā tiek atsegta pamatnē esošā polikristāliskā struktūra, kurā dominē (101) plakne. Šīs izmaiņas veicina vienmērīgāku cinka nogulsnešanos elektroķīmisko procesu laikā. Tomēr Ramana spektri, kas redzami 3.3. b. attēlā, apstiprināja heksagonālā ZnO veidošanos uz apstaroto paraugu virsmām. Papildus tam Ramana

spektros nosakāmi dažādi ZnO defekti: skābekļa vakances ($A_1(LO)$ maksimums pie 574 cm^{-1}), starprežģa Zn atomi (plašs maksimums pie $250\text{--}300\text{ cm}^{-1}$), ar slāpekli saistītie defekti (maksimums pie 275 cm^{-1}) [147], [148].



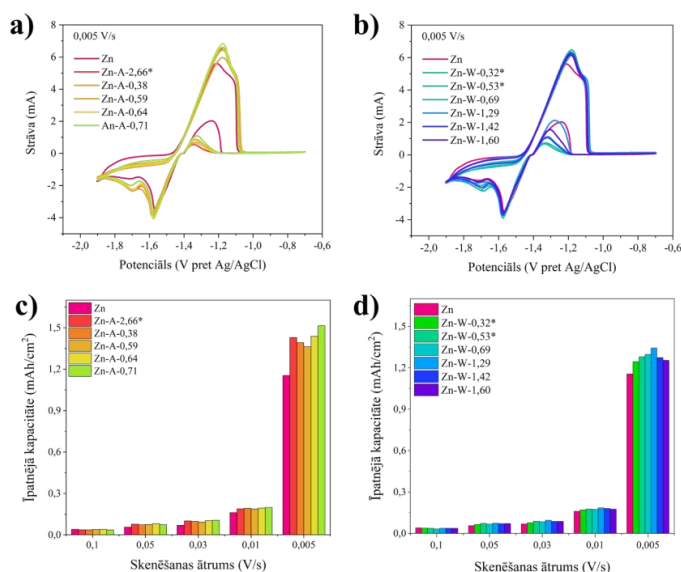
3.2. att. Neapstarota un ar impulsu lāzeru pie dažādām enerģijas plūsmām apstarotu (“A” – gaisa vidē un “W” – ūdens vidē) Zn paraugu SEM mikrofotogrāfijas.



3.3. att. Neapstarota un apstarotu Zn paraugu XRD difraktogrammas (a) un Ramana spektri (b).

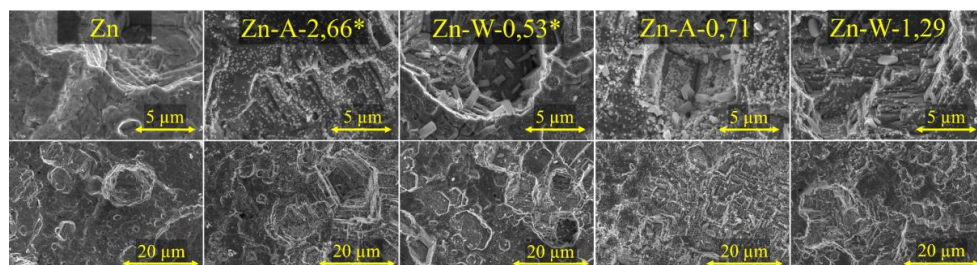
CV mērijumos, kas redzami 3.4. a. un b. attēlā, novērojami būtiski elektroķīmisko īpašību uzlabojumi ar lāzeru apstarotajiem paraugiem. Anodiskās oksidācijas reakcijas virzienā notiek Zn parauga elektroķīmiskā izšķīšana (saskaņā ar 1. reakciju) līdz brīdim, kad elektrolīts vairs nevar sasniegt aktīvo Zn virsmu turpmākai reakcijai. Šīs reakcijas laikā veidojas Zn(OH)_4^{2-} , kas uzreiz pārvēršas ZnO un nosedz anoda virsmu. Savukārt katodiskās reducēšanās reakcijas laikā novērojama strauja strāvas palielināšanās pie $-1,3\text{ V}$ [149], [150]. Šajā potenciāla reģionā, kad ZnO reducējas atpakaļ par Zn, vēl iepriekš neizreaģējusī Zn virsma tiek atklāta elektrolītam. To var novērot kā strauju strāvas pieaugumu, kura pamatā ir Zn oksidācijas procesa atsākšanās. Jāatzīmē, ka ar lāzeru apstarotajiem paraugiem ir novērojams mazāks strāvas pieaugums šajā reģionā. Tas liecina, ka ar lāzeru apstrādātajiem paraugiem oksidēšanās reakcija ir kontrolētāka un ZnO aug vienmērīgāk, neskatoties uz to, ka oksidācija ir ar lielāku maksimālo strāvu. Tas norāda, ka virsmas apstrāde ar lāzeru uzlabo Zn elektroda vispārējo ciklisko veiktspēju, turklāt apstrādātajām virsmām ir augstākas oksidēšanās un reducēšanās strāvas, kas liecina par uzlabotu reakcijas kinētiku.

Papildus no CV mērijumiem tika noteiktas arī īpatnējās virsmas kapacitātes (3.4. c. un d. att.), kur pie $0,005\text{ V/s}$ skenēšanas ātruma gaisā vidē apstarotiem paraugiem ir nedaudz lielāka ($1,35\text{--}1,50\text{ mAh/cm}^2$) virsmas īpatnējā kapacitāte, salīdzinot ar paraugiem, kas apstaroti ūdens vidē ($1,25\text{--}1,35\text{ mAh/cm}^2$), un ievērojami lielāka par neapstarotu Zn ($1,15\text{ mAh/cm}^2$). Kopumā ar lāzeru apstarotie paraugi uzrāda kapacitātes pieaugumu par $8\text{--}30\%$ atkarībā no apstrādes parametriem. Šo kapacitātes pieaugumu var saistīt ar palielinātu virsmas raupjumu un vairāk aktīvajām reakcijas vietām, ko veicinājusi lāzera izraisīta kušana un atkārtota sacietēšana.



3.4. att. Neapstarota un gaisā apstarotu Zn paraugu CV mērijumi (a) un īpatnējā virsmas kapacitāte (c). Neapstarota un ūdenī apstarotu Zn paraugu: b) CV mērijumi (b) un īpatnējā virsmas kapacitāte (d).

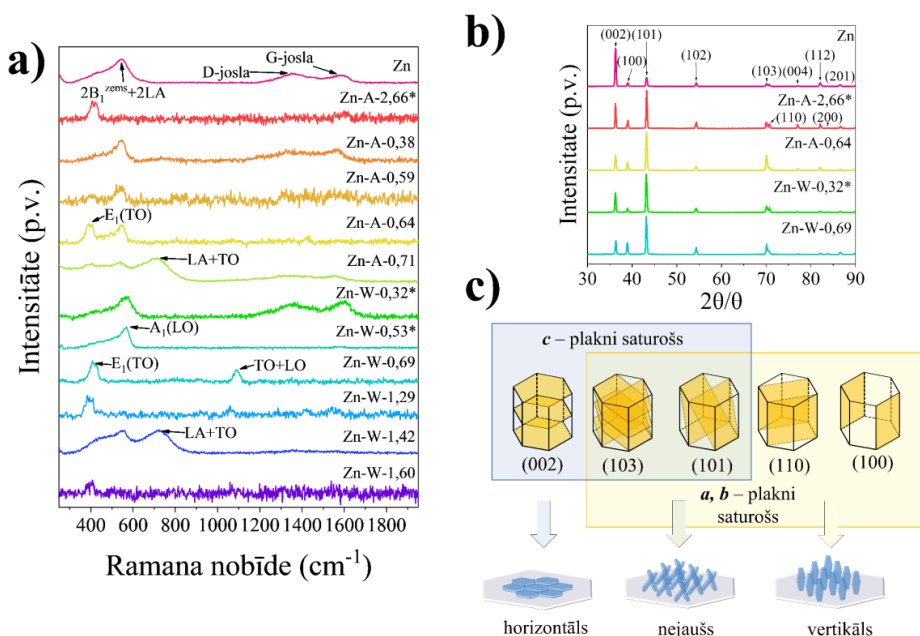
Pēc elektroķīmiskiem mērījumiem paraugi tika vēlreiz aplūkoti ar SEM (3.5. att.), lai noteiktu virsmas izmaiņas. Apstarotajiem paraugiem šajos attēlos ir redzamas graudu struktūras ar izteiktām heksagonālā Zn kristālrežģa virsmām. Turpretim neapstarotā Zn parauga virsma nav ar izteiktām kristālu graudu virsmām, un uz tā virsmas ir redzamas nejaušas augšanas pazīmes.



3.5. att. Neapstarota un apstarotu Zn paraugu SEM mikrofotogrāfijas pēc CV mērījumiem.

Apstaroto paraugu Ramana spektri, kas redzami 3.6. a. attēlā, pēc elektroķīmiskiem mērījumiem ir ar palielinātu fonu, un ZnO raksturīgie maksimumi ir grūti identificējami. Turpretim neapstarotajam Zn paraugam uz virsmas ir redzami ZnO raksturīgie maksimumi pie 382 cm^{-1} , 441 cm^{-1} un 585 cm^{-1} . Tas liecina, ka Zn virsmas apstrāde ar lāzeru uzlabo Zn anoda elektroķīmiskās reakcijas, veicinot vienmērīgāku ZnO augšanu uz elektroda virsmas un pilnīgāku pārveidošanos atpakaļ uz metālisku Zn. Savukārt neapstarotajam Zn paraugam notiek tikai daļēja uzlāde (ZnO reducēšanās uz Zn), kā rezultātā palielinās ZnO saturs uz virsmas un attiecīgi uzlabojas ZnO Ramana signāls. Šis novērojums saskan ar neapstarotā Zn parauga CV mērījumiem (3.4. a. un b. att.), kur redzams izteiktāks fenomens pie $-1,3\text{ V}$, kas saistīts ar palielinātu ZnO veidošanos uz virsmas.

Paraugu virsmām pēc CV mērījumiem arī atkārtoti uzņemtas XRD ($\theta/2\theta$) difraktogrammas, kas redzamas 3.6. b. attēlā. Neapstarotajam Zn paraugam novērots izteikts (002) plaknes intensitātes pieaugums un (101) plaknes intensitātes samazinājums, kas liecina par augšanu galvenokārt (002) plaknes virzienā. Papildus novērojams neliels (100) plaknes pieaugums, kas liecina par dendrītiem līdzīgu un irdenu struktūru veidošanos [151]. Turpretim apstarotie paraugi pēc CV mērījumiem saglabā polikristāliskās (101) struktūras. Redzams pieaugums arī (002) c plaknes virzienā, kas nodrošina vairāk horizontālu struktūru veidošanos. Papildu neliela intensitātes samazināšanās (100) un (200) plaknēs liecina, ka virsmas ir izturīgākas pret dendrītveida struktūru augšanu. Kā redzams 3.6. c. attēlā, Zn raksturīgo plakņu augšanas virzieni ietekmē potenciālās virsmas struktūras. Raksturīgās plaknes (002) pieaugums var liecināt par gludu, horizontālu struktūru veidošanos, savukārt (110) un (100) plakņu pieaugums var liecināt par dendrītu un irdenu struktūru veidošanos.

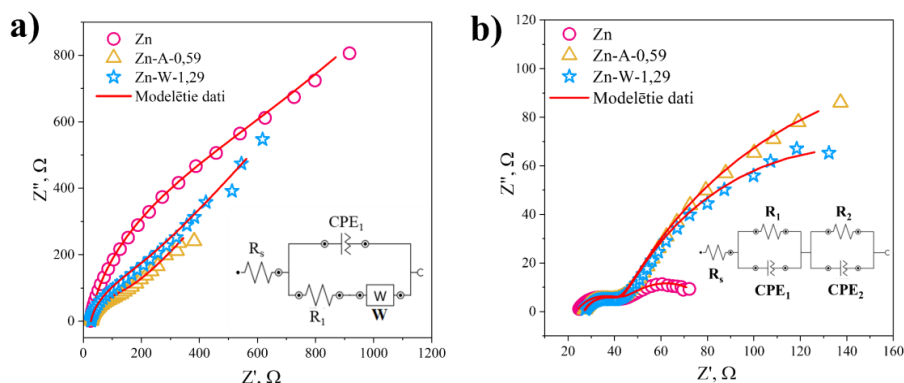


3.6. att. Neapstarota un apstarotu Zn paraugu rezultāti pēc CV mērījumiem. a) Ramana spektri; b) *XRD* difraktogrammas; c) heksagonālā Zn raksturīgās kristāla plaknes un attiecīgie augšanas modeļi.

Tālāk elektroda-elektrolīta robežvirsmas raksturošanai veikta EIS analīze. EIS spektri pie negatīvas līdzstrāvas komponentes -150 mV no *OCV* redzami 3.7. a. attēlā, spektri pie pozitīvas līdzstrāvas komponentes $+150$ mV no *OCV* redzami 3.7. b. attēlā. Papildus tika veikta arī EIS spektru modelēšana saskaņā ar grafikos iekļautajām ekvivalentajām shēmām, un iegūtās komponentu vērtības apkopotas 3.2. tabulā. Negatīva sprieguma gadījumā R_1 visiem paraugiem ir ap 27Ω un atbilst elektrolīta omiskajai pretestībai. Pretestība R_2 raksturo faradejiskā procesa lādiņa pārnese pretestību, un tā ir samazināta ar lāzeru apstarotajiem paraugiem. Savukārt CPE vērtība, kas raksturo elektriskā dubultā slāņa kapacitāti, ir palielināta apstarotajiem paraugiem. Šis nelielais pieaugums liecina par makroskopisku virsmas laukuma palielināšanos ar lāzeru apstarotajiem paraugiem. Visi spektri pie zemām frekvencēm pāriet slīpā taisnē, kas atbilst Varburga pretestībai un raksturo ar difūziju saistītos ierobežojošos procesus.

Iegūtajām EIS diagrammām pie pozitīvas sprieguma novirzes, kur notiek Zn oksidēšanas un ZnO veidošanās, tika lietots paplašināts ekvivalentās ķēdes modelis. Tāpat kā iepriekšējā gadījumā, R_s raksturo elektrolīta pretestību un ir ap 27Ω . Pirmais R_1 un CPE_1 paralēlais savienojums raksturo elektriskā dubultā slāņa stāvokli – jonu polarizācijas pretestību R_1 un elektriskā dubultā slāņa kapacitāti CPE_1 . Dubultslāņa kapacitātes vērtības paraugiem ir līdzīgas, liecinot, ka ar lāzeru apstrādātā makrovirsmas elektroķīmiskās reakcijas laikā nemainās. Otrā paralēlā CPE_2 un R_2 ķēde apraksta faradejisko procesu, kurā R_2 norāda lādiņa pārnese pretestību. Neapstarotam Zn paraugam šī vērtība ir 38Ω , savukārt ar lāzeru apstarotajiem

paraugiem – ap 200 Ω . Šis ievērojamais pieaugums ir saistīts ar dažādiem lāzera apstrādes laikā izveidotajiem defektiem, kas novērojami arī Ramana spektros pēc elektroķīmiskiem mērījumiem (3.6. a. att.). Tas palielina lādiņa pārneses pretestību apstarotajiem paraugiem un samazina reakcijas ātrumu Zn oksidācijai. CPE₂ raksturo Zn oksidācijas procesa kapacitāti un ir par vairākām kārtām lielāka nekā dubultslāņa kapacitāte. Šis kapacitātes samazinājums ir saistīts ar reakcijas palēnināšanos, ko savukārt izraisa palielinātā apstaroto paraugu pretestība.



3.7. att. Neapstarota un apstarotu Zn paraugu EIS spektri pie negatīvas līdzstrāvas komponentes -150 mV no OCV (a) un EIS spektri pie pozitīvas līdzstrāvas komponentes $+150$ mV no OCV (b).

3.2. tabula

EIS modelēto datu ekvivalentās shēmas parametri

Paraugs	R _s	R ₁	CPE ₁		R ₂	CPE ₂	
			Y ⁰	N		Y ⁰	N
	Ω	Ω	μS · s ^N	Ω	μS · s ^N		
Pie negatīva sprieguma pret <i>OCV</i>							
Zn	24,7	668	70	0,90	—	—	—
Zn-A-0,59	26,5	185	103	0,87	—	—	—
Zn-W-1,29	26,5	132	124	0,84	—	—	—
Pie pozitīva sprieguma pret <i>OCV</i>							
Zn	23,6	20,5	369	0,63	38	6,35	0,67
Zn-A-0,59	26,7	15,5	292	0,70	304	3,95	0,72
Zn-W-1,29	27,0	16,0	290	0,70	200	3,79	0,72

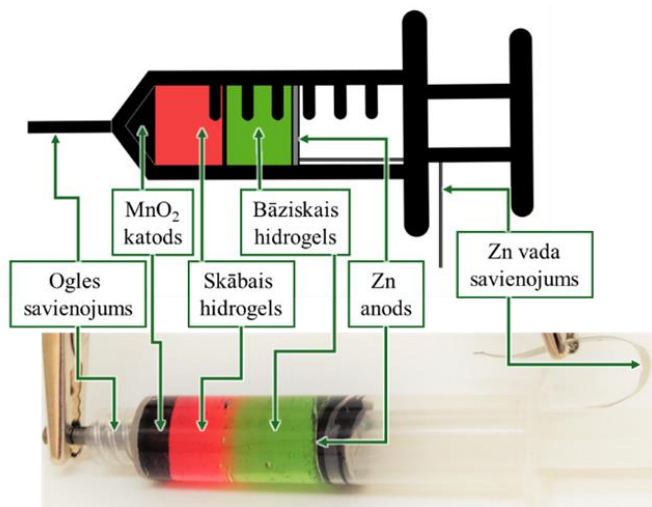
4. Galvenie rezultāti par amfotēras baterijas izveidi ar dažādas vides pH hidrogelu elektrolītiem

Šajā nodaļā aprakstīta inovatīva dizaina ūdens elektrolīta Zn-MnO₂ baterijas izveide un tās elektroķīmisko īpašību izvērtējums. Šī inovatīvā dizaina pamatā ir paaugstināts *OCV* virs komerciāli pieejamās sārma Zn-MnO₂ 1,5 V baterijas. Tas paveikts bez membrānu izmantošanas, lietojot atšķirīgas pH vides hidrogelu elektrolītus, kur Zn anods atrodas sārmainā (KOH) hidrogela elektrolītā un MnO₂ katods skābā (H₂SO₄) elektrolītā. Papildus izvērtēta arī abu elektrolītu robežslāņa (K₂SO₄) hidrogela lietošana. Šādas duālās vides izmantošana samazina nevēlamas blakusreakcijas, piemēram, Zn anoda koroziju skābā elektrolītā, kā arī ķīmiski neaktīvu Mn savienojumu rašanos bāziskā elektrolītā.

4.1. Metodoloģija

Bateriju izveidei kā elektrolīti tika izmantoti 30 wt% *Pluronic F-127* micellu šķīdumi, kas izšķīdināti attiecīgi skābes (0,5 M H₂SO₄), bāzes (1M KOH) un neitrālas sāls (0,5 M K₂SO₄) šķīdumos. Elektrolītu šķīdumiem papildus tika pievienoti pH indikatori, lai būtu iespējams vizuāli identificēt elektrolītu pH izmaiņas. Zn plāksne ar noteiktu diametru izmantota kā anods. Kā katods izmantots ogles filcs, kas piesūcināts ar MnO₂ (piroluzīta fāzē) un *CB* maisījumu attiecībā 13 : 5, kas papildus sajaukts ar skābā elektrolīta hidrogelu līdz viendabīgas masas iegūšanai.

Lai novērtētu katra elektroda un tā atbilstošā hidrogela darbību, tika veikti pusšūnu mērījumi, kur katods vai anods ir darba elektrods, viens platīna elektrods ir pretelektrods un otrs platīna elektrods ir references elektrods. Pēc tam konstruēta baterija šļirces korpusā (4.1. att.), kas ļāva darbības laikā novērot elektrolītu izmaiņas. Vispirms šļirces galā ievietots MnO₂ katoda filcs, pēc tam 0,5 M H₂SO₄ skābais hidrogels, 0,4–0,6 M K₂SO₄ neitrālais hidrogels (tikai trīsšļāņu baterijām), 1 M KOH bāziskais hidrogels un noslēdzoši Zn anods, kas piestiprināts pie šļirces virzuļa gala. Visu bateriju konstrukciju gadījumā kopējais elektrolīta daudzums tika fiksēts un bija vienāds ar 3 mL.



4.1. att. Izveidotās baterijas shēma un fotogrāfija ar attiecīgajām komponentēm.

4.2. Rezultāti

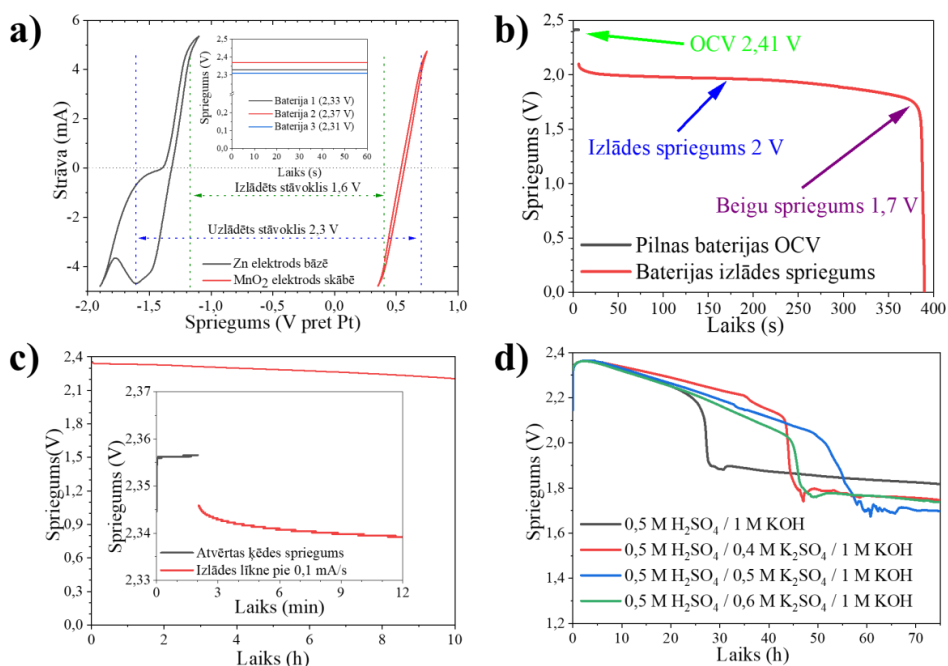
Lai noteiktu teorētisko katoda un anoda uzvedību baterijas darbības laikā, tika veikti pusšūnu CV mērījumi. MnO_2 katoda pusšūna ar skābu ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) hidrogelu un Zn anoda pusšūna ar bāzisku (1 M KOH) hidrogelu testēta pret Pt pretelektrodu un Pt references elektrodu. Saskaņā ar uzrādītajiem kombinētajiem datiem (4.2. a. att.) amfotēras baterijas *OCV* ir aptuveni $2,3 \text{ V}$, un vairāku sagatavoto amfotēro Zn- MnO_2 bateriju *OCV* mērījumi (4.2. a. att.) apstiprina, ka šādas baterijas spriegums svārstās no $2,3 \text{ V}$ līdz $2,4 \text{ V}$.

Savukārt paredzamajam minimālajam baterijas izlādes spriegumam saskaņā ar kombinētajiem datiem jābūt ap $1,6 \text{ V}$. Lai novērtētu šo teorētisko vērtību, tika veikta amfotēras Zn- MnO_2 baterijas pilnīga izlāde (4.2. b. att.) ar izlādes strāvu 10 mA/s . Pirms izlādes sākuma *OCV* bija $2,4 \text{ V}$, izlādes sākuma līdzsvars ap $2,0 \text{ V}$, bet izlādes beigu spriegums – $1,7 \text{ V}$, kas saskan ar novērojumiem no pusšūnu CV mērījumiem. Papildus, novērtējot baterijas darbību ar izlādes strāvu $0,1 \text{ mA/s}$ (4.2. c. att.), izlādes sākuma spriegums bija $2,34 \text{ V}$, kas 10 h izlādes periodā samazinājās līdz $2,2 \text{ V}$.

Visu mērījumu laikā tika novērota redzama pH neitrālā slāņa veidošanās starp abiem diviem hidrogeliem. To var skaidrot ar H^+ un OH^- jonu difūziju no skābā un bāziskā elektrolīta, kur tie robežslānī viens otru neutralizē, veidojot ūdeni, kas vēl vairāk atšķaida skābo un bāzisko hidrogelu un rada papildu elektrolīta pretestību. Lai novērtētu neitrālā slāņa ietekmi uz amfotēras baterijas konstrukciju, tika veikti arī *OCV* mērījumi ar papildu neitrālo slāni starp skābo un bāzisko hidrogelu. Neitrālā elektrolīta koncentrācija tika variēta attiecība pret skābes/bāzes koncentrācijām ar attiecīgi zemāku ($0,4 \text{ M}$), vienādu ($0,5 \text{ M}$) vai augstāku ($0,6 \text{ M}$) K_2SO_4 normalitāti. Saskaņā ar mērījumiem, kas redzami 4.2. d. attēlā, baterijas ar trīs slāņu hidrogelu elektrolītiem saglabā stabilu spriegumu vairāk nekā 45 h . Tas ir ilgāk nekā divslāņu hidrogelu elektrolīta baterijai, kas spriegumu saglabāja aptuveni 27 h līdz nokritās līdz $1,7 \text{ V}$.

neitralizācijas reakcijas dēļ. Salīdzinot neitrālā hidrogela koncentrācijas ietekmi, redzams, ka visilgāko sprieguma stabilitāti (~ 52 h) uzrādīja līdzsvara koncentrācijas hidrogels, savukārt baterijas ar samazinātas vai paaugstinātas koncentrācijas neitrālo hidrogelu attiecībā pret skābes/bāzes hidrogeliem uzrādīja *OCV* stabilitāti tikai līdz 45 h. Kopumā trīsslāņu hidrogelu elektrolītu bateriju pH gradienta stabilitāte ir izteiktāka nekā divslāņu hidrogelu elektrolītu baterijai.

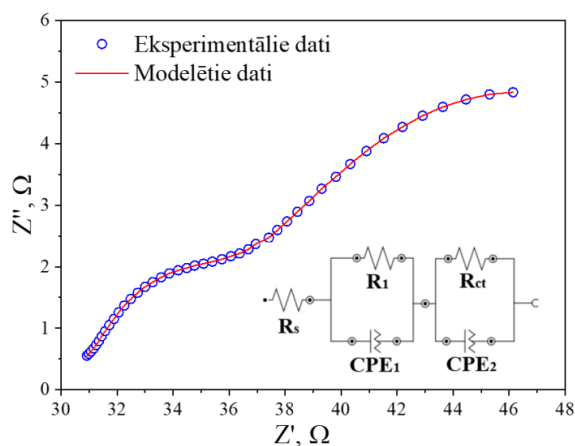
Lai novērtētu iekšējās baterijas pretestības, tika veikts EIS mērījums pilnai amfotērai Zn-MnO₂ baterijai un papildus arī modelēti iegūtie dati saskaņā ar 4.3. attēlā redzamo ekvivalento shēmu. Iegūtās komponentu vērtības apkopotas 4.1. tabulā. Sērijas pretestība R_s ar vērtību 30,5 Ω atbilst elektrolītu pretestībai un ir samērā liela ierobežotās jonu kustības dēļ, kuras kinētiku traucē hidrogela micellas. Pirmais pusloks augstās frekvencēs raksturo robežslāni starp elektrolītu un elektrodu, kas ekvivalentajā shēmā atzīmēts kā R_1 un CPE_1 paralēlais slēgums. Modelī iegūtā R_1 vērtība ir 17 Ω , un CPE_1 ekvivalentā kapacitāte ir 102 mF. Abi šie parametri ir jutīgi pret elektrolīta sastāvu [152] un elektroda virsmas porainību [153], [154]. Otrais pusloks zemo frekvenču diapazonā atspoguļo reakciju procesus, kur R_{ct} raksturo lādiņa pārnese pretestību, un modelī iegūtā vērtība ir 6,7 Ω . Savukārt CPE_2 raksturo dubultslāņa kapacitāti, un tā vērtība ir 39 mF.



4.2. att. Amfotēras baterijas īpašības. a) Baterijas elektrodu pusšūnu CV mērījumi atbilstošajos elektrolītos (skenēšanas ātrums 0,01 V/s) un sagatavoto bateriju *OCV* mērījumi; b) *OCV* un izlādes spriegums pie izlādes strāva 10 mA/s; c) *OCV* un izlādes spriegums pie izlādes strāva 0,1 mA/s; d) *OCV* mērījumi divslāņu un trīsslāņu (ar variējošu koncentrāciju) elektrolītu baterijām.

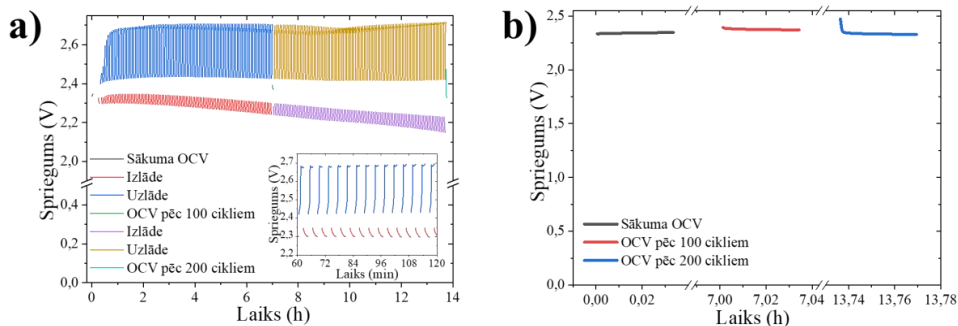
Modelētās parametru vērtības saskaņā ar ekvivalento shēmu, kas iegūtas no EIS mērījumiem

Parametrs	Vērtība	Kļūda, %
R_s	30,5 Ω	0,2
R_1	17,2 Ω	6
CPE_1	106 mF	3
R_{ct}	6,7 Ω	7
CPE_2	39 mF	4



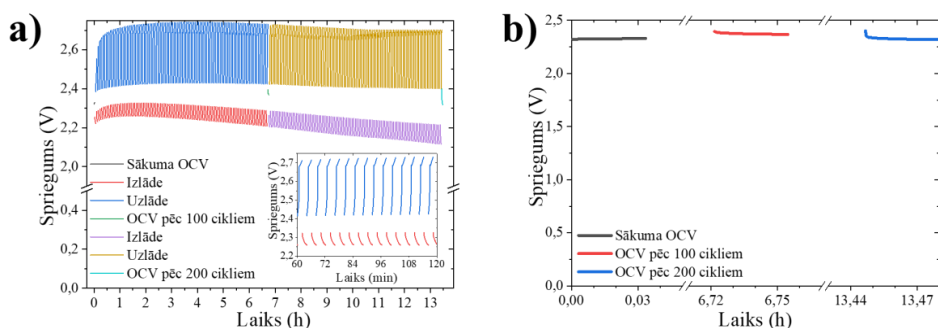
4.3. att. EIS spektrs ar modelēto spektru un ekvivalentā shēma.

Hronopotenciometrijas rezultāti amfotērai Zn-MnO₂ uzlādējamai baterijai ar divslāņu hidroģelu elektrolītiem (1 M KOH un 0,5 M H₂SO₄) redzami 4.4. a. attēlā, *OCV* mērījumi pirms izlādes uzsākšanas, pēc 100 cikliem un pēc 200 cikliem – 4.4. b. attēlā. Baterijas augšējais uzlādes spriegums bija ap 2,7 V, zemākais izlādes spriegums 2,2–2,3 V. Papildus *OCV* mērījumi liecina, ka 2,34 V spriegums saglabājas stabils visā 14 h uzlādes-izlādes mērījumu laikā. Mērīšanas laikā tika novērota jonu difūzija ar redzamu pH neitrāla slāņa veidošanos starp abiem hidroģeliem. To var attiecināt uz H⁺ un OH⁻ jonu difūziju un neitralizāciju, veidojot ūdeni. Tas vēl vairāk atšķaida skābo un bāzisko elektrolītu, radot papildu iekšējo pretestību. Turklāt K⁺ un SO₄²⁻ joni (kas ir bāzes un skābes pretjoni, kā arī nodrošina jonu vadītspēju elektrolītā) migrē arī uz baterijas vidusdaļu un veido kristālisku kālija sulfātu. Tas skaidrojams ar ierobežoto K₂SO₄ šķīdību ūdenī (120 g/L pie 25 °C), kas savukārt palielina baterijas iekšējo pretestību.



4.4. att. Divu (skāba un bāziska) hidrogelu slāņu amfotēras Zn-MnO₂ baterijas hronopotenciometrijas mērījumi. (a) Uzlādes-izlādes līknes; (b) *OCV* pirms izlādes, pēc 100 un pēc 200 uzlādes-izlādes cikliem. Uzlādes-izlādes strāva ± 1 mA/s.

Lai novērtētu neitrālā slāņa ietekmi baterijas konstrukcijā, tika veikti arī hronopotenciometrijas un *OCV* mērījumi baterijām ar trīsslāņu elektrolītu – 1 M KOH, 0,5 M K₂SO₄ un 0,5 M H₂SO₄ (4.5. a. un b. att.). Trīsslāņu hidrogela baterijas uzlādes spriegums bija par 0,5 V lielāks, un izlādes spriegums bija par 0,5 V zemāks nekā divslāņu hidrogela baterijas spriegums (4.4. a. att.). Šī uzlādes un izlādes sprieguma neatbilstība ir saistīta ar lielāku hidrogela elektrolīta pretestību trīsslāņu hidrogela elektrolītā. Skābā (0,5 M H₂SO₄) hidrogela vadītspēja ir 83,6 mS/cm (pie 23 °C), bāziskā (1 M KOH) hidrogela vadītspēja ir 78,6 mS/cm (pie 23 °C), savukārt neitrālā (0,5 M K₂SO₄) hidrogela vadītspēja ir vairāk nekā sešas reizes zemāka – 12,6 mS/cm (pie 23 °C). Tas nozīmē, ka trīsslāņu elektrolīta kopējā pretestība ir ievērojami lielāka nekā divu slāņu elektrolīta pretestība un rada izlādes un uzlādes sprieguma neatbilstību abām baterijām. Turpretim *OCV* 2,32 V trīsslāņu hidrogela baterijai, kā redzams 4.5. b) attēlā, saglabājas stabils, līdzīgi kā divslāņu baterijai (4.4. b. att.).



4.5. attēls. Trīs (skāba, neitrāla un bāziska) hidrogelu slāņu amfotēras Zn-MnO₂ baterijas hronopotenciometrijas mērījumi. (a) Uzlādes-izlādes līknes; (b) *OCV* pirms izlādes, pēc 100 un pēc 200 uzlādes-izlādes cikliem. Uzlādes-izlādes strāva ± 1 mA/s.

SECINĀJUMI

1. Izmantojot pH gradienta elektrolītu sistēmu, kur Zn anoda darbība ir sārmainā vidē un MnO_2 katoda darbība ir skābā vidē, tiek novirzīta ūdeņraža izdalīšanās reakcija uz zemāku potenciālu (līdz $-0,81\text{ V}$) un skābekļa izdalīšanās reakcija uz lielāku potenciālu (līdz $+1,2\text{ V}$), palielinot ūdens elektroķīmisko sadalīšanās sprieguma diapazonu.
2. Dopējot MnO_2 katodu ar Bi^{3+} un Mo^{6+} joniem, materiālā notiek Mn^{3+} jonu stabilizācija, kas veicina elektroķīmiski aktīvākās $\alpha\text{-MnO}_2$ fāzes struktūras izveidi. Noteiktas optimālās koncentrācijas: 5–10 mol% Bi un 2,5 mol% Mo.
3. Apstarojot Zn anodu ar impulsu lāzeru, par 30 % palielinās īpatnējās virsmas kapacitāte un samazinās lādiņa pārneses pretestība, kas uzlabo elektroķīmiskās reakcijas kinētiku 1 M KOH elektrolīta šķīdumā.
4. Izmantojot *Pluronic F-127* micellu hidrogelus, iegūstama lādējama amfotēra ūdens elektrolīta Zn- MnO_2 baterija, kur Zn anods atrodas 1 M KOH elektrolīta šķīdumā, bet MnO_2 katods 0,5 M H_2SO_4 elektrolīta šķīdumā.
5. Amfotērs ūdens elektrolīta Zn- MnO_2 baterijas atvērtas ķēdes spriegums ir 2,4 V, pH gradienta stabilitāte saglabājas vairāk nekā 25 stundas, izlādes spriegums pie 0,1 mA/s ir 2,34 V un stabili 200 uzlādes-izlādes cikli pie 1 mA/s.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] J. L. Holechek, H. M. E. Geli, M. N. Sawalhah, R. Valdez, A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050?, *Sustainability*, 14 (2022) 4792. <https://doi.org/10.3390/su14084792>.
- [2] Q. Jiang, S. I. Khattak, M. Ahmad, P. Lin, Mitigation pathways to sustainable production and consumption: Examining the impact of commercial policy on carbon dioxide emissions in Australia, *Sustain. Prod. Consum.*, 25 (2021) 390–403. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2020.11.016>.
- [3] T.-Y. Chen, C.-J. Huang, A Two-Tier Scenario Planning Model of Environmental Sustainability Policy in Taiwan, *Sustainability*, 11 (2019) 2336. <https://doi.org/10.3390/su11082336>.
- [4] I. Kougias, N. Taylor, G. Kakoulaki, A. Jäger-Waldau, The role of photovoltaics for the European Green Deal and the recovery plan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144 (2021) 111017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111017>.
- [5] S. García-Freites, C. Gough, M. Röder, The greenhouse gas removal potential of bioenergy with carbon capture and storage (BECCS) to support the UK's net-zero emission target, *Biomass Bioenergy*, 151 (2021) 106164. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106164>.
- [6] J. Collins, G. Gourdin, D. Qu, Modern Applications of Green Chemistry, in: *Green Chemistry*, Elsevier, 2018: pp. 771–860. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00028-5>.
- [7] T. Placke, R. Klopsch, S. Dühnen, M. Winter, Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (2017) 1939–1964. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3610-7>.
- [8] Y. Sui, C. Liu, R. C. Masse, Z. G. Neale, M. Atif, M. AlSalhi, G. Cao, Dual-ion batteries: The emerging alternative rechargeable batteries, *Energy Storage Mater.*, 25 (2020) 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.003>.
- [9] M. S. Ziegler, J. M. Mueller, G. D. Pereira, J. Song, M. Ferrara, Y.-M. Chiang, J. E. Trancik, Storage Requirements and Costs of Shaping Renewable Energy Toward Grid Decarbonization, *Joule*, 3 (2019) 2134–2153. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.012>.
- [10] J. Y. Lee, A. K. Ramasamy, K. H. Ong, R. Verayiah, H. Mokhlis, M. Marsadek, Energy storage systems: A review of its progress and outlook, potential benefits, barriers and solutions within the Malaysian distribution network, *J. Energy. Storage.*, 72 (2023) 108360. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108360>.
- [11] T.-Z. Ang, M. Salem, M. Kamarol, H. S. Das, M. A. Nazari, N. Prabakaran, A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions, *Energy Strategy Reviews*, 43 (2022) 100939. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2022.100939>.

- [12] J. Escudero-González, P.A. López-Jiménez, Iron redox battery as electrical energy storage system in the Spanish energetic framework, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 61 (2014) 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2014.03.067>.
- [13] L. Kong, C. Li, J. Jiang, M. G. Pecht, Li-Ion Battery Fire Hazards and Safety Strategies, *Energies* (Basel), 11 (2018) 2191. <https://doi.org/10.3390/en11092191>.
- [14] Y. Liu, Y. Liu, B. Zhu, Z. Wang, X. Zhang, X. Wu, Multilayer Ti₃C₂T_x-loaded CoOHf composite structures for high-performance lithium-ion batteries, *Mater. Res. Bull.*, 179 (2024) 112986. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.112986>.
- [15] S. Siriroj, J. Padchasri, A. Montreeuppathum, S. Sonsupap, S. Maensiri, S. Kheawhom, P. Kidkhunthod, Glass-sulfur composite cathodes: A new strategy for improving the performance of lithium-sulfur batteries, *Mater. Res. Bull.*, 178 (2024) 112919. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.112919>.
- [16] S. Xu, S. Liu, Y. Zhou, R. Xiao, X. Ke, Study on the electrochemical process of Li⁺/Na⁺ mixed organic dual-cation battery system, *Mater. Res. Bull.*, 177 (2024) 112858. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.112858>.
- [17] J. Wu, Y. Cao, H. Zhao, J. Mao, Z. Guo, The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries, *Carbon Energy*, 1 (2019) 57–76. <https://doi.org/10.1002/cey2.2>.
- [18] J. Yang, X. Liu, J. Tian, X. Ma, B. Wang, W. Li, Q. Wang, Adhesive nanocomposites of hypergravity induced Co₃O₄ nanoparticles and natural gels as Li-ion battery anode materials with high capacitance and low resistance, *RSC Adv.*, 7 (2017) 21061–21067. <https://doi.org/10.1039/c7ra02725g>.
- [19] M. B. Lim, T. N. Lambert, B. R. Chalamala, Rechargeable alkaline zinc–manganese oxide batteries for grid storage: Mechanisms, challenges and developments, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 143 (2021) 100593. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100593>.
- [20] J. Park, M. Kim, J. Choi, S. Lee, J. Kim, D. Han, H. Jang, M. Park, Recent Progress in High-voltage Aqueous Zinc-based Hybrid Redox Flow Batteries, *Chem. Asian. J.*, 18 (2023). <https://doi.org/10.1002/asia.202201052>.
- [21] W. M. Seong, K.-Y. Park, M. H. Lee, S. Moon, K. Oh, H. Park, S. Lee, K. Kang, Abnormal self-discharge in lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 11 (2018) 970–978. <https://doi.org/10.1039/C8EE00186C>.
- [22] T. Or, S.W.D. Gourley, K. Kaliyappan, A. Yu, Z. Chen, Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook, *Carbon Energy*, 2 (2020) 6–43. <https://doi.org/10.1002/cey2.29>.
- [23] H. Wang, Y. Liu, Y. Li, Y. Cui, Lithium Metal Anode Materials Design: Interphase and Host, *Electrochemical Energy Reviews*, 2 (2019) 509–517. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00054-2>.
- [24] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 513–537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>.

- [25] Y. S. Duh, K. H. Lin, C. S. Kao, Experimental investigation and visualization on thermal runaway of hard prismatic lithium-ion batteries used in smart phones, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 132 (2018) 1677–1692. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7077-2>.
- [26] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Materials Today*, 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [27] W. Zaman, K. B. Hatzell, Processing and manufacturing of next generation lithium-based all solid-state batteries, *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.*, 26 (2022) 101003. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.101003>.
- [28] H. Wang, W. Shi, F. Hu, Y. Wang, X. Hu, H. Li, Over-heating triggered thermal runaway behavior for lithium-ion battery with high nickel content in positive electrode, *Energy*, 224 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120072>.
- [29] S. Chen, Z. Gao, T. Sun, Safety challenges and safety measures of Li-ion batteries, *Energy Sci. Eng.*, 9 (2021) 1647–1672. <https://doi.org/10.1002/ese3.895>.
- [30] A. Zeng, W. Chen, K. D. Rasmussen, X. Zhu, M. Lundhaug, D. B. Müller, J. Tan, J. K. Keiding, L. Liu, T. Dai, A. Wang, G. Liu, Battery technology and recycling alone will not save the electric mobility transition from future cobalt shortages, *Nat. Commun.*, 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29022-z>.
- [31] J. Zhang, Y. Lei, Z. Lin, P. Xie, H. Lu, J. Xu, A novel approach to recovery of lithium element and production of holey graphene based on the lithiated graphite of spent lithium ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 436 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135011>.
- [32] B. Liu, Q. Zhang, J. Liu, Y. Hao, Y. Tang, Y. Li, The impacts of critical metal shortage on China's electric vehicle industry development and countermeasure policies, *Energy*, 248 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123646>.
- [33] T. Wu, W. Zhang, J. Yang, Q. Lu, J. Peng, M. Zheng, F. Xu, Y. Liu, Y. Liang, Architecture engineering of carbonaceous anodes for high-rate potassium-ion batteries, *Carbon Energy*, 3 (2021) 554–581. <https://doi.org/10.1002/cey2.99>.
- [34] M. Minakshi, D. R. G. Mitchell, The influence of bismuth oxide doping on the rechargeability of aqueous cells using MnO₂ cathode and LiOH electrolyte, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6323–6327. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.013>.
- [35] N. Zhang, F. Cheng, J. Liu, L. Wang, X. Long, X. Liu, F. Li, J. Chen, Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities, *Nat. Commun.*, 8 (2017) 405. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00467-x>.
- [36] H. Zhang, W. Lu, X. Li, Progress and Perspectives of Flow Battery Technologies, *Electrochemical Energy Reviews*, 2 (2019) 492–506. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00047-1>.
- [37] H. Luo, B. Liu, Z. Yang, Y. Wan, C. Zhong, The Trade-Offs in the Design of Reversible Zinc Anodes for Secondary Alkaline Batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 5 (2022) 187–210. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00107-5>.
- [38] G. G. Yadav, X. Wei, J. Huang, D. Turney, M. Nyce, S. Banerjee, Accessing the second electron capacity of MnO₂ by exploring complexation and intercalation reactions in

- energy dense alkaline batteries, *Int. J. Hydrogen. Energy.*, 43 (2018) 8480–8487. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.061>.
- [39] Y. Liao, H.-C. Chen, C. Yang, R. Liu, Z. Peng, H. Cao, K. Wang, Unveiling performance evolution mechanisms of MnO₂ polymorphs for durable aqueous zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 44 (2022) 508–516. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.039>.
- [40] S. Yao, R. Zhao, S. Wang, Y. Zhou, R. Liu, L. Hu, A. Zhang, R. Yang, X. Liu, Z. Fu, D. Wang, Z. Yang, Y.-M. Yan, Ni-doping induced structure distortion of MnO₂ for highly efficient Na⁺ storage, *Chemical Engineering Journal*, 429 (2022) 132521. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132521>.
- [41] X. Zhang, J. Hu, N. Fu, W. Zhou, B. Liu, Q. Deng, X. Wu, Comprehensive review on <sc>zinc-ion</sc> battery anode: Challenges and strategies, *InfoMat*, 4 (2022). <https://doi.org/10.1002/inf2.12306>.
- [42] C. Nie, G. Wang, D. Wang, M. Wang, X. Gao, Z. Bai, N. Wang, J. Yang, Z. Xing, S. Dou, Recent Progress on Zn Anodes for Advanced Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 13 (2023). <https://doi.org/10.1002/aenm.202300606>.
- [43] C. Zhu, P. Li, G. Xu, H. Cheng, G. Gao, Recent progress and challenges of Zn anode modification materials in aqueous Zn-ion batteries, *Coord. Chem. Rev.*, 485 (2023) 215142. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215142>.
- [44] Y. Xie, Y. Yu, X. Gong, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, Effect of the crystal plane figure on the catalytic performance of MnO₂ for the total oxidation of propane, *CrystEngComm.*, 17 (2015) 3005–3014. <https://doi.org/10.1039/C5CE00058K>.
- [45] S. Jana, S. Basu, S. Pande, S. K. Ghosh, T. Pal, Shape-Selective Synthesis, Magnetic Properties, and Catalytic Activity of Single Crystalline β -MnO₂ Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 16272–16277. <https://doi.org/10.1021/jp074803l>.
- [46] J. K. Seo, J. Shin, H. Chung, P. Y. Meng, X. Wang, Y. S. Meng, Intercalation and Conversion Reactions of Nanosized β -MnO₂ Cathode in the Secondary Zn/MnO₂ Alkaline Battery, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 11177–11185. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11685>.
- [47] H.-W. Zhu, J. Ge, Y.-C. Peng, H.-Y. Zhao, L.-A. Shi, S.-H. Yu, Dip-coating processed sponge-based electrodes for stretchable Zn-MnO₂ batteries, *Nano Res.*, 11 (2018) 1554–1562. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1771-4>.
- [48] X. Guo, J. Zhou, C. Bai, X. Li, G. Fang, S. Liang, Zn/MnO₂ battery chemistry with dissolution-deposition mechanism, *Mater. Today Energy*, 16 (2020) 100396. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100396>.
- [49] L. Wu, Z. Li, Y. Xiang, W. Dong, X. Qi, Z. Ling, Y. Xu, H. Wu, M. D. Levi, N. Shpigel, X. Zhang, Revisiting the Charging Mechanism of α -MnO₂ in Mildly Acidic Aqueous Zinc Electrolytes, *Small* 20 (2024). <https://doi.org/10.1002/sml.202404583>.
- [50] H. Chen, C. Dai, F. Xiao, Q. Yang, S. Cai, M. Xu, H. J. Fan, S. Bao, Reunderstanding the Reaction Mechanism of Aqueous Zn–Mn Batteries with Sulfate Electrolytes: Role of the Zinc Sulfate Hydroxide, *Advanced Materials*, 34 (2022). <https://doi.org/10.1002/adma.202109092>.

- [51] L. Li, T. K. A. Hoang, J. Zhi, M. Han, S. Li, P. Chen, Functioning Mechanism of the Secondary Aqueous Zn- β -MnO₂ Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (2020) 12834–12846. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22758>.
- [52] D. Chao, W. Zhou, C. Ye, Q. Zhang, Y. Chen, L. Gu, K. Davey, S. Qiao, An Electrolytic Zn–MnO₂ Battery for High-Voltage and Scalable Energy Storage, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019) 7823–7828. <https://doi.org/10.1002/anie.201904174>.
- [53] 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/MnO₂ Batteries Using Non-alkaline Aqueous Electrolytes, *Chemistry of Materials*, 33 (2021) 7283–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01542>.
- [54] C. Zhong, B. Liu, J. Ding, X. Liu, Y. Zhong, Y. Li, C. Sun, X. Han, Y. Deng, N. Zhao, W. Hu, Decoupling electrolytes towards stable and high-energy rechargeable aqueous zinc–manganese dioxide batteries, *Nat. Energy*, 5 (2020) 440–449. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0584-y>.
- [55] S. Hasegawa, K. Shimotani, K. Kishi, H. Watanabe, Electricity Generation from Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A119. <https://doi.org/10.1149/1.1849112>.
- [56] J. L. Cohen, D. J. Volpe, D. A. Westly, A. Pechenik, H. D. Abruña, A Dual Electrolyte H₂/O₂ Planar Membraneless Microchannel Fuel Cell System with Open Circuit Potentials in Excess of 1.4 V, *Langmuir*, 21 (2005) 3544–3550. <https://doi.org/10.1021/la0479307>.
- [57] E. R. Choban, J.S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski, P. J. A. Kenis, Membraneless laminar flow-based micro fuel cells operating in alkaline, acidic, and acidic/alkaline media, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5390–5398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.019>.
- [58] G. G. Yadav, D. Turney, J. Huang, X. Wei, S. Banerjee, Breaking the 2 V Barrier in Aqueous Zinc Chemistry: Creating 2.45 and 2.8 V MnO₂–Zn Aqueous Batteries, *ACS Energy Lett.*, 4 (2019) 2144–2146. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b01643>.
- [59] C. Liu, X. Chi, Q. Han, Y. Liu, A High Energy Density Aqueous Battery Achieved by Dual Dissolution/Deposition Reactions Separated in Acid-Alkaline Electrolyte, *Adv. Energy Mater.*, 10 (2020) 1903589. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903589>.
- [60] J. Liu, J. Bao, X. Zhang, Y. Gao, Y. Zhang, L. Liu, Z. Cao, MnO₂ -based materials for supercapacitor electrodes: challenges, strategies and prospects, *RSC Adv.*, 12 (2022) 35556–35578. <https://doi.org/10.1039/D2RA06664E>.
- [61] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 4406–4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>.
- [62] B. Yin, S. Zhang, H. Jiang, F. Qu, X. Wu, Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem. A Mater.*, 3 (2015) 5722–5729. <https://doi.org/10.1039/C4TA06943A>.
- [63] Z. Zhang, W. Li, Y. Shen, R. Wang, H. Li, M. Zhou, W. Wang, K. Wang, K. Jiang, Issues and opportunities of manganese-based materials for enhanced Zn-ion storage

- performances, *J. Energy Storage*, **45** (2022) 103729. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103729>.
- [64] C. Chen, M. Shi, Y. Zhao, C. Yang, L. Zhao, C. Yan, Al-Intercalated MnO₂ cathode with reversible phase transition for aqueous Zn-Ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, **422** (2021) 130375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130375>.
- [65] J. Yao, J. Ji, H. Wan, J. Duan, X. Wang, L. Lv, G. Ma, L. Tao, H. Wang, J. Zhang, H. Wang, Highly stable Co-doped MnO₂ nanoarrays as enhanced cathode materials for aqueous zinc-ion batteries, *Oxford Open Energy*, **1** (2022). <https://doi.org/10.1093/ooenergy/oiab003>.
- [66] S. Yang, L. Zhang, M. Luo, Y. Cui, J. Wang, D. Zhao, C. Yang, X. Wang, B. Cao, Synergistic combination of a Co-doped σ -MnO₂ cathode with an electrolyte additive for a high-performance aqueous zinc-ion battery, *ChemPhysMater.*, **2** (2023) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2022.04.007>.
- [67] S. Liu, J. Wang, Z. Zhou, Y. Li, W. Zhang, C. Wang, Cobalt-doped δ -MnO₂/CNT composites as cathode material for aqueous zinc-ion batteries, *Inorg. Chem. Front.*, **10** (2023) 5167–5177. <https://doi.org/10.1039/D3QI01010D>.
- [68] X. Xia, Y. Zhao, Y. Zhao, M. Xu, W. Liu, X. Sun, Mo doping provokes two electron reaction in MnO₂ with ultrahigh capacity for aqueous zinc ion batteries, *Nano Res.*, **16** (2023) 2511–2518. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5057-0>.
- [69] Y. Liu, W. Chen, J. Su, X. Zhao, X. Pan, Inhibition of phase transition from δ -MnO₂ to α -MnO₂ by Mo-doping and the application of Mo-doped MnO₂ in aqueous zinc-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25** (2023) 30663–30669. <https://doi.org/10.1039/D3CP04182D>.
- [70] Y. Ma, M. Xu, R. Liu, H. Xiao, Y. Liu, X. Wang, Y. Huang, G. Yuan, Molecular tailoring of MnO₂ by bismuth doping to achieve aqueous zinc-ion battery with capacitor-level durability, *Energy Storage Mater.*, **48** (2022) 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.024>.
- [71] D. Im, A. Manthiram, Role of Bismuth and Factors Influencing the Formation of Mn[sub 3]O[sub 4] in Rechargeable Alkaline Batteries Based on Bismuth-Containing Manganese Oxides, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A68. <https://doi.org/10.1149/1.1524611>.
- [72] K. Ma, Q. Li, C. Hong, G. Yang, C. Wang, Bi Doping-Enhanced Reversible-Phase Transition of α -MnO₂ Raising the Cycle Capability of Aqueous Zn–Mn Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (2021) 55208–55217. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17677>.
- [73] L. Gou, Y. Yang, Y. Zhang, J. Li, X. Fan, D. Li, In situ synthesis of Bi³⁺-doped δ -MnO₂ cathode to enhance the cycle stability for aqueous zinc-ion batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **27** (2023) 1443–1450. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05501-1>.
- [74] L. Kang, M. Cui, F. Jiang, Y. Gao, H. Luo, J. Liu, W. Liang, C. Zhi, Nanoporous CaCO₃ Coatings Enabled Uniform Zn Stripping/Plating for Long-Life Zinc Rechargeable

- Aqueous Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **8** (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201801090>.
- [75] X. Xie, S. Liang, J. Gao, S. Guo, J. Guo, C. Wang, G. Xu, X. Wu, G. Chen, J. Zhou, Manipulating the ion-transfer kinetics and interface stability for high-performance zinc metal anodes, *Energy Environ. Sci.*, **13** (2020) 503–510. <https://doi.org/10.1039/C9EE03545A>.
- [76] X. Hu, J. Borowiec, Y. Zhu, X. Liu, R. Wu, A. M. Ganose, I. P. Parkin, B. D. Boruah, Dendrite-Free Zinc Anodes Enabled by Exploring Polar-Face-Rich 2D ZnO Interfacial Layers for Rechargeable Zn-Ion Batteries, *Small*, **20** (2024). <https://doi.org/10.1002/sml.202306827>.
- [77] Q. Ren, X. Tang, K. He, C. Zhang, W. Wang, Y. Guo, Z. Zhu, X. Xiao, S. Wang, J. Lu, Y. Yuan, Long-cycling Zinc Metal Anodes Enabled by an In Situ Constructed ZnO Coating Layer, *Adv. Funct. Mater.*, **34** (2024). <https://doi.org/10.1002/adfm.202312220>.
- [78] P. Liang, J. Yi, X. Liu, K. Wu, Z. Wang, J. Cui, Y. Liu, Y. Wang, Y. Xia, J. Zhang, Highly Reversible Zn Anode Enabled by Controllable Formation of Nucleation Sites for Zn-Based Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **30** (2020). <https://doi.org/10.1002/adfm.201908528>.
- [79] S. Sun, Y. Wen, A. Billings, R. Rajabi, B. Wang, K. Zhang, K. Huang, Protecting Zn anodes by atomic layer deposition of ZrO₂ to extend the lifetime of aqueous Zn-ion batteries, *Energy Advances*, **3** (2024) 299–306. <https://doi.org/10.1039/D3YA00400G>.
- [80] Y. Liu, T. Guo, Q. Liu, F. Xiong, M. Huang, Y. An, J. Wang, Q. An, C. Liu, L. Mai, Ultrathin ZrO₂ coating layer regulates Zn deposition and raises long-life performance of aqueous Zn batteries, *Mater. Today Energy*, **28** (2022) 101056. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101056>.
- [81] K. Zhao, C. Wang, Y. Yu, M. Yan, Q. Wei, P. He, Y. Dong, Z. Zhang, X. Wang, L. Mai, Ultrathin Surface Coating Enables Stabilized Zinc Metal Anode, *Adv. Mater. Interfaces*, **5** (2018). <https://doi.org/10.1002/admi.201800848>.
- [82] B. Li, J. Xue, X. Lv, R. Zhang, K. Ma, X. Wu, L. Dai, L. Wang, Z. He, A facile coating strategy for high stability aqueous zinc ion batteries: Porous rutile nano-TiO₂ coating on zinc anode, *Surf. Coat. Technol.*, **421** (2021) 127367. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127367>.
- [83] N. Naresh, S. Eom, S. Hwan Jeong, S. Jun Lee, S. Hyeon Park, J. Park, J.-H. Ahn, J.-H. Kim, Y. Hwa Jung, Dendrite-free Zn anodes enabled by a hierarchical zincophilic TiO₂ layer for rechargeable aqueous zinc-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **606** (2022) 154932. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154932>.
- [84] P. Ye, X. Li, K. He, A. Dou, X. Wang, A. Naveed, Y. Zhou, M. Su, P. Zhang, Y. Liu, A semi-interpenetrating network polymer coating for dendrite-free Zn anodes, *J. Power Sources*, **558** (2023) 232622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232622>.
- [85] X. Cai, W. Tian, Z. Zhang, Y. Sun, L. Yang, H. Mu, C. Lian, H. Qiu, Polymer Coating with Balanced Coordination Strength and Ion Conductivity for Dendrite-Free Zinc Anode, *Advanced Materials*, **36** (2024). <https://doi.org/10.1002/adma.202307727>.

- [86] P. Chen, X. Yuan, Y. Xia, Y. Zhang, L. Fu, L. Liu, N. Yu, Q. Huang, B. Wang, X. Hu, Y. Wu, T. van Ree, An Artificial Polyacrylonitrile Coating Layer Confining Zinc Dendrite Growth for Highly Reversible Aqueous Zinc-Based Batteries, *Advanced Science*, 8 (2021). <https://doi.org/10.1002/advs.202100309>.
- [87] Z. Hu, X. Wang, W. Du, Z. Zhang, Y. Tang, M. Ye, Y. Zhang, X. Liu, Z. Wen, C. C. Li, Crowding Effect-Induced Zinc-Enriched/Water-Lean Polymer Interfacial Layer Toward Practical Zn-Iodine Batteries, *ACS Nano*, 17 (2023) 23207–23219. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c10081>.
- [88] J. Shin, J. K. Seo, R. Yaylian, A. Huang, Y. S. Meng, A review on mechanistic understanding of MnO_2 in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems, *International Materials Reviews*, 65 (2020) 356–387. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1653520>.
- [89] D. Akinyele, J. Belikov, Y. Levron, Battery Storage Technologies for Electrical Applications: Impact in Stand-Alone Photovoltaic Systems, *Energies (Basel)*, 10 (2017) 1760. <https://doi.org/10.3390/en10111760>.
- [90] J. Song, K. Xu, N. Liu, D. Reed, X. Li, Crossroads in the renaissance of rechargeable aqueous zinc batteries, *Materials Today*, 45 (2021) 191–212. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.12.003>.
- [91] L. Urry, Alkaline deferred action cell, US2970180 (A), 1959.
- [92] T. Takamura, PRIMARY BATTERIES – AQUEOUS SYSTEMS | Alkaline Manganese–Zinc, in: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, 2009: pp. 28–42. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00098-8>.
- [93] SAFETY DATA SHEET, (2014).
- [94] G. G. Yadav, J. W. Gallaway, D. E. Turney, M. Nyce, J. Huang, X. Wei, S. Banerjee, Regenerable Cu-intercalated MnO_2 layered cathode for highly cyclable energy dense batteries, *Nat. Commun.*, 8 (2017) 14424. <https://doi.org/10.1038/ncomms14424>.
- [95] L. Bai, D. Y. Qu, B. E. Conway, Y. H. Zhou, G. Chowdhury, W. A. Adams, Rechargeability of a Chemically Modified MnO_2/Zn Battery System at Practically Favorable Power Levels, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 884–889. <https://doi.org/10.1149/1.2056222>.
- [96] B. B. Owens, P. Reale, B. Scrosati, PRIMARY BATTERIES | Overview, in: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, 2009: pp. 22–27. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00096-4>.
- [97] M. J. D’Ambrose, D. E. Turney, G. G. Yadav, M. Nyce, S. Banerjee, Material Failure Mechanisms of Alkaline Zn Rechargeable Conversion Electrodes, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (2021) 3381–3392. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03144>.
- [98] B. J. Hertzberg, A. Huang, A. Hsieh, M. Chamoun, G. Davies, J. K. Seo, Z. Zhong, M. Croft, C. Erdonmez, Y. S. Meng, D. Steingart, Effect of Multiple Cation Electrolyte Mixtures on Rechargeable Zn-MnO_2 Alkaline Battery, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 4536–4545. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00232>.

- [99] A. M. Bruck, M. A. Kim, L. Ma, S. N. Ehrlich, J. S. Okasinski, J. W. Gallaway, Bismuth Enables the Formation of Disordered Birnessite in Rechargeable Alkaline Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020) 110514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba075>.
- [100] E. D. Rus, G. D. Moon, J. Bai, D. A. Steingart, C. K. Erdonmez, Electrochemical Behavior of Electrolytic Manganese Dioxide in Aqueous KOH and LiOH Solutions: A Comparative Study, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A356–A363. <https://doi.org/10.1149/2.1011602jes>.
- [101] M. Kelly, J. Duay, T. N. Lambert, R. Aidun, Impact of Triethanolamine as an Additive for Rechargeable Alkaline Zn/MnO₂ Batteries under Limited Depth of Discharge Conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A3684–A3691. <https://doi.org/10.1149/2.0641714jes>.
- [102] M. Minakshi, P. Singh, Synergistic effect of additives on electrochemical properties of MnO₂ cathode in aqueous rechargeable batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012) 1487–1492. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1547-9>.
- [103] N. D. Ingale, J. W. Gallaway, M. Nyce, A. Couzis, S. Banerjee, Rechargeability and economic aspects of alkaline zinc-manganese dioxide cells for electrical storage and load leveling, *J. Power Sources*, 276 (2015) 7–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.010>.
- [104] A. Poosapati, S. Vadnala, K. Negrete, Y. Lan, J. Hutchison, M. Zupan, D. Madan, Rechargeable Zinc-Electrolytic Manganese Dioxide (EMD) Battery with a Flexible Chitosan-Alkaline Electrolyte, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (2021) 4248–4258. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00675>.
- [105] M. Minakshi, D. Ralph, A Novel Sodium-Ion Rechargeable Battery, *ECS Trans* 45 (2013) 95–102. <https://doi.org/10.1149/04529.0095ecst>.
- [106] Z. Wei, J. Cheng, R. Wang, Y. Li, Y. Ren, From spent Zn–MnO₂ primary batteries to rechargeable Zn–MnO₂ batteries: A novel directly recycling route with high battery performance, *J. Environ. Manage.*, 298 (2021) 113473. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113473>.
- [107] V. Soundharrajan, B. Sambandam, S. Kim, S. Islam, J. Jo, S. Kim, V. Mathew, Y. Sun, J. Kim, The dominant role of Mn²⁺ additive on the electrochemical reaction in ZnMn₂O₄ cathode for aqueous zinc-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 28 (2020) 407–417. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.021>.
- [108] C. Wang, Y. Zeng, X. Xiao, S. Wu, G. Zhong, K. Xu, Z. Wei, W. Su, X. Lu, γ-MnO₂ nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery, *Journal of Energy Chemistry*, 43 (2020) 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.08.011>.
- [109] J.-W. Lee, S.-D. Seo, D.-W. Kim, Comparative study on ternary spinel cathode Zn–Mn–O microspheres for aqueous rechargeable zinc-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 800 (2019) 478–482. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.051>.
- [110] D. Xu, B. Li, C. Wei, Y.-B. He, H. Du, X. Chu, X. Qin, Q.-H. Yang, F. Kang, Preparation and Characterization of MnO₂/acid-treated CNT Nanocomposites for Energy Storage

- with Zinc Ions, *Electrochim Acta*, 133 (2014) 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.001>.
- [111] K. Han, F. An, F. Yan, H. Chen, Q. Wan, Y. Liu, P. Li, X. Qu, High-performance aqueous Zn–MnO₂ batteries enabled by the coupling engineering of K⁺ pre-intercalation and oxygen defects, *J. Mater. Chem. A Mater.*, 9 (2021) 15637–15647. <https://doi.org/10.1039/D1TA03994F>.
- [112] M. Wang, X. Zheng, X. Zhang, D. Chao, S. Qiao, H.N. Alshareef, Y. Cui, W. Chen, Opportunities of Aqueous Manganese-Based Batteries with Deposition and Stripping Chemistry, *Adv. Energy Mater.*, 11 (2021) 2002904. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002904>.
- [113] 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–MnO₂ Batteries: Implementation of Charging Process by Electrodeposition of MnO₂, *ChemSusChem.*, 13 (2020) 4103–4110. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001216>.
- [114] 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/LiMn₂O₄ battery, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 836 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.014>.
- [115] C. Qiu, X. Zhu, L. Xue, M. Ni, Y. Zhao, B. Liu, H. Xia, The function of Mn²⁺ additive in aqueous electrolyte for Zn/δ-MnO₂ battery, *Electrochim Acta*, 351 (2020) 136445. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136445>.
- [116] Marcel Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion, 1974.
- [117] C. Li, X. Xie, S. Liang, J. Zhou, Issues and Future Perspective on Zinc Metal Anode for Rechargeable Aqueous Zinc-ion Batteries, *Energy & Environmental Materials*, 3 (2020) 146–159. <https://doi.org/10.1002/eem2.12067>.
- [118] M. A. Ibrahim, Improving the throwing power of acidic zinc sulfate electroplating baths, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75 (2000) 745–755. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200008\)75:8<745::AID-JCTB274>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200008)75:8<745::AID-JCTB274>3.0.CO;2-5).
- [119] J. Li, Oxygen Evolution Reaction in Energy Conversion and Storage: Design Strategies Under and Beyond the Energy Scaling Relationship, *Nanomicro Lett.*, 14 (2022) 112. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00857-x>.
- [120] H. Wen, Z. Liu, J. Qiao, R. Chen, G. Qiao, J. Yang, Ultrahigh voltage and energy density aluminum-air battery based on aqueous alkaline-acid hybrid electrolyte, *Int. J. Energy Res.*, 44 (2020) 10652–10661. <https://doi.org/10.1002/er.5707>.
- [121] Y. Wang, W. Pan, S. Luo, X. Zhao, H. Y. H. Kwok, X. Xu, D. Y. C. Leung, High-performance solid-state metal-air batteries with an innovative dual-gel electrolyte, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 47 (2022) 15024–15034. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.011>.
- [122] L. Wang, R. Cheng, C. Liu, M.C. Ma, W. Wang, G. Yang, M. K. H. Leung, F. Liu, S. P. Feng, Trielectrolyte aluminum-air cell with high stability and voltage beyond 2.2 V,

- Materials Today Physics, 14 (2020) 100242. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100242>.
- [123] B. Chen, D. Y. C. Leung, J. Xuan, H. Wang, A mixed-pH dual-electrolyte microfluidic aluminum–air cell with high performance, *Appl. Energy*, 185 (2017) 1303–1308. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.029>.
- [124] P. Cai, Y. Li, J. Chen, J. Jia, G. Wang, Z. Wen, An Asymmetric-Electrolyte Zn–Air Battery with Ultrahigh Power Density and Energy Density, *ChemElectroChem.*, 5 (2018) 589–592. <https://doi.org/10.1002/celec.201701269>.
- [125] S. Zhao, T. Liu, Y. Dai, Y. Wang, Z. Guo, S. Zhai, J. Yu, C. Zhi, M. Ni, All-in-one and bipolar-membrane-free acid-alkaline hydrogel electrolytes for flexible high-voltage Zn–air batteries, *Chemical Engineering Journal*, 430 (2022) 132718. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132718>.
- [126] K.W. Leong, Y. Wang, W. Pan, S. Luo, X. Zhao, D. Y. C. Leung, Doubling the power output of a Mg–air battery with an acid-salt dual-electrolyte configuration, *J. Power. Sources*, 506 (2021) 230144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230144>.
- [127] Y. Xu, P. Cai, K. Chen, Y. Ding, L. Chen, W. Chen, Z. Wen, High-Voltage Rechargeable Alkali–Acid Zn–PbO₂ Hybrid Battery, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 23593–23597. <https://doi.org/10.1002/anie.202012017>.
- [128] T. Gao, Y. Sun, L. Gong, C. Ma, J. Wang, L. Su, 2.8 V Aqueous Lead Dioxide–Zinc Rechargeable Battery Using H₂SO₄–K₂SO₄–KOH Three Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020) 020552. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6f58>.
- [129] H. Wu, S.-J. Liu, K. Lian, Aqueous based dual-electrolyte rechargeable Pb–Zn battery with a 2.8 V operating voltage, *J. Energy Storage*, 29 (2020) 101305. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101305>.
- [130] F. Yu, L. Pang, X. Wang, E.R. Waclawik, F. Wang, K. (Ken) Ostrikov, H. Wang, Aqueous alkaline-acid hybrid electrolyte for zinc-bromine battery with 3V voltage window, *Energy Storage Mater.*, 19 (2019) 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.024>.
- [131] L. Chen, Z. Guo, Y. Xia, Y. Wang, High-voltage aqueous battery approaching 3 V using an acidic-alkaline double electrolyte, *Chemical Communications*, 49 (2013) 2204. <https://doi.org/10.1039/c3cc00064h>.
- [132] N. Vilas Bôas, J.B. Souza Junior, L. C. Varanda, S. A. S. Machado, M. L. Calegaro, Bismuth and cerium doped cryptomelane-type manganese dioxide nanorods as bifunctional catalysts for rechargeable alkaline metal–air batteries, *Appl. Catal. B*, 258 (2019) 118014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118014>.
- [133] X. Zhang, W. Yang, J. Yang, D. G. Evans, Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanowires: Self-assembly and phase transformation to β -MnO₂ microcrystals, *J. Cryst. Growth*, 310 (2008) 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.113>.
- [134] X. Zhang, P. Yu, D. Wang, Y. Ma, Controllable Synthesis of α -MnO₂ Nanostructures and Phase Transformation to β -MnO₂ Microcrystals by Hydrothermal Crystallization, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010) 898–904. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1893>.

- [135] Y. Khan, S. K. Durrani, M. Mehmood, M. R. Khan, Mild hydrothermal synthesis of γ -MnO₂ nanostructures and their phase transformation to α -MnO₂ nanowires, *J. Mater. Res.*, 26 (2011) 2268–2275. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.138>.
- [136] K. Li, C. Chen, H. Zhang, X. Hu, T. Sun, J. Jia, Effects of phase structure of MnO₂ and morphology of δ -MnO₂ on toluene catalytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.*, 496 (2019) 143662. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143662>.
- [137] H. Song, H. Zhao, X. Zhang, Y. Xu, X. Cheng, S. Gao, L. Huo, A hollow urchin-like α -MnO₂ as an electrochemical sensor for hydrogen peroxide and dopamine with high selectivity and sensitivity, *Microchimica Acta*, 186 (2019) 210. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3316-x>.
- [138] M. Wang, K. Chen, J. Liu, Q. He, G. Li, F. Li, Efficiently Enhancing Electrocatalytic Activity of α -MnO₂ Nanorods/N-Doped Ketjenblack Carbon for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction Using Facile Regulated Hydrothermal Treatment, *Catalysts*, 8 (2018) 138. <https://doi.org/10.3390/catal8040138>.
- [139] Z. Huang, W. Zhou, C. Ouyang, J. Wu, F. Zhang, J. Huang, Y. Gao, J. Chu, High performance of Mn-Co-Ni-O spinel nanofilms sputtered from acetate precursors, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 10899. <https://doi.org/10.1038/srep10899>.
- [140] Z. Morgan Chan, D. A. Kitchaev, J. Nelson Weker, C. Schnedermann, K. Lim, G. Ceder, W. Tumas, M. F. Toney, D. G. Nocera, Electrochemical trapping of metastable Mn³⁺ ions for activation of MnO₂ oxygen evolution catalysts, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115 (2018). <https://doi.org/10.1073/pnas.1722235115>.
- [141] H. Idriss, On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo- and electro-catalysts for water splitting and other materials applications, *Surf. Sci.*, 712 (2021) 121894. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121894>.
- [142] L. Jia, F. Li, C. Yang, X. Yang, B. Kou, Y. Xing, J. Peng, G. Ni, Z. Cao, S. Zhang, T. Zhao, X. Jin, Direct Z-Scheme Heterojunction α -MnO₂/BiOI with Oxygen-Rich Vacancies Enhanced Photoelectrocatalytic Degradation of Organic Pollutants under Visible Light, *Catalysts*, 12 (2022) 1596. <https://doi.org/10.3390/catal12121596>.
- [143] T. Hishida, K. Ohbayashi, M. Kobata, E. Ikenaga, T. Sugiyama, K. Kobayashi, M. Okawa, T. Saitoh, Empirical relationship between x-ray photoemission spectra and electrical conductivity in a colossal magnetoresistive manganite La_{1-x}Sr_xMnO₃, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4811372>.
- [144] P. Umek, R. C. Korošec, A. Gloter, U. Pirnat, The control of the diameter and length of α -MnO₂ nanorods by regulation of reaction parameters and their thermogravimetric properties, *Mater. Res. Bull.*, 46 (2011) 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.10.012>.
- [145] Z. Zheng, G. Yang, J. Yao, J. Li, J. Zheng, Z. Wu, Y. Gan, C. Wang, L. Lv, H. Wan, C. Chen, H. Wang, L. Tao, J. Zhang, H. Wang, High-valence molybdenum promoted proton migration and inhibited dissolution for long-life aqueous Zn-MnO₂ batteries, *Appl. Surf. Sci.*, 592 (2022) 153335. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153335>.

- [146] M. Zhou, S. Guo, J. Li, X. Luo, Z. Liu, T. Zhang, X. Cao, M. Long, B. Lu, A. Pan, G. Fang, J. Zhou, S. Liang, Surface-Preferred Crystal Plane for a Stable and Reversible Zinc Anode, *Advanced Materials*, 33 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202100187>.
- [147] Y. Song, S. Zhang, C. Zhang, Y. Yang, K. Lv, Raman Spectra and Microstructure of Zinc Oxide irradiated with Swift Heavy Ion, *Crystals (Basel)*, 9 (2019) 395. <https://doi.org/10.3390/cryst9080395>.
- [148] F. Friedrich, N. H. Nickel, Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2783222>.
- [149] C. Mele, B. Bozzini, Spectroelectrochemical investigation of the anodic and cathodic behaviour of zinc in 5.3 M KOH, *J. Appl. Electrochem.*, 45 (2015) 43–50. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0755-2>.
- [150] S. Hosseini, A. Abbasi, L.-O. Uginet, N. Haustraete, S. Praserthdam, T. Yonezawa, S. Kheawhom, The Influence of Dimethyl Sulfoxide as Electrolyte Additive on Anodic Dissolution of Alkaline Zinc-Air Flow Battery, *Sci. Rep.*, 9 (2019) 14958. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51412-5>.
- [151] P. He, J. Huang, Detrimental Effects of Surface Imperfections and Unpolished Edges on the Cycling Stability of a Zinc Foil Anode, *ACS Energy Lett.*, 6 (2021) 1990–1995. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00638>.
- [152] C. Hitz, A. Lasia, Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500 (2001) 213–222. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00317-X).
- [153] L. Birry, A. Lasia, Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel–Molybdenum Electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 735–749. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000031161.26544.6a>.
- [154] 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>.



Ramona Zukule (dzim. Dūrena) dzimusi 1996. gada 18. decembrī Limbažos. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvusi inženierzinātņu bakalaura grādu ķīmijas teh-noloģijā (2019) un inženierzinātņu maģistra grādu nanomateriālu tehnoloģijās (2021). Kopš 2021. gada studē RTU doktorantūrā, pētot ūdens bāzes cinka–mangāna dioksīda (Zn-MnO_2) baterijas, to elektrolītu modifikācijas un elektrodu stabilizācijas mehānismus. No 2022. līdz 2024. gadam bijusi RTU pētniece un strādājusi FLPP projektā "Elektrodu un elektrolītu izpēte amfotēras atsaistītas uzlādējamās baterijas iegūšanai". Iepriekš strādājusi arī Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā, kopš 2025. gada februāra ir SIA "AAA Law Latvia" patentpilnvarnieka asistente. Zinātniskās intereses saistītas ar ūdens bāzes Zn-MnO_2 bateriju attīstību, elektrolītu un elektrodu mijiedarbības izpēti un nanomateriālu lietojumu elektroķīmiskajās sistēmās.