

УДК 541.138:546.24:546.87:546.47:544.643.076.2

СВЕРХРЕШЕТКИ Bi_5Te_3 КАК КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ВОДНОГО ЦИНК-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

А. С. БОКОВЕЦ¹⁾, Г. А. РАГОЙША²⁾, Е. Н. АНИСКЕВИЧ¹⁾, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Разработан прототип водного цинк-ионного аккумулятора, который в стадии разряда использует поверхностное подпотенциальное осаждение цинка на электроактивном материале, принимающем при переносе заряда ионы Zn^{2+} . В качестве катодного материала выбраны сверхрешетки $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, состав которых соответствует формуле Bi_5Te_3 . Процессы переноса заряда в катод при зарядке аккумулятора и его разряде исследованы методами циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и записи гальваностатических кривых заряда и разряда. Присутствие в сверхрешетках нанослоев висмута обеспечивает эффективный перенос заряда в материале катода, а слои теллурида висмута принимают ионы Zn^{2+} , формирующие адатомные слои цинка, которые анодно окисляются в процессе зарядки аккумулятора.

Ключевые слова: теллурид висмута; висмут; сверхрешетка; цинк; аккумулятор; подпотенциальное осаждение.

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

Bi_5Te_3 SUPERLATTICES AS A CATHODE MATERIAL FOR AQUEOUS ZINC-ION BATTERY

A. S. BAKAVETS^a, G. A. RAGOISHA^b, Y. M. ANISKEVICH^a, E. A. STRELTSOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: A. S. Bakavets (alexeibokovets@gmail.com)

A prototype of the aqueous zinc-ion battery which uses in the discharge stage the underpotential deposition with charge transfer of Zn^{2+} ions to Zn adlayer on electroactive material has been developed. The cathode material was $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

Образец цитирования:

Боковец АС, Рагойша ГА, Анискевич ЕН, Стрельцов ЕА. Сверхрешетки Bi_5Te_3 как катодный материал водного цинк-ионного аккумулятора. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:28–36.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-28-36>

For citation:

Bakavets AS, Ragoisha GA, Aniskevich YM, Streltsov EA. Bi_5Te_3 superlattices as a cathode material for aqueous zinc-ion battery. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:28–36. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-28-36>

Авторы:

Алексей Степанович Боковец – аспирант кафедры электрохимии химического факультета. Научный руководитель – Г. А. Рагойша.

Геннадий Антонович Рагойша – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Евгений Николаевич Анискевич – старший научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета.

Евгений Анатольевич Стрельцов – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой электрохимии химического факультета.

Authors:

Aliaksei S. Bakavets, postgraduate student at the department of electrochemistry, faculty of chemistry.

alexeibokovets@gmail.com

Genady A. Ragoisha, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

ragoishag@bsu.by

Yauhen M. Aniskevich, senior researcher at the department of electrochemistry, faculty of chemistry.

aniskevich.y.m@gmail.com

Eugene A. Streltsov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of electrochemistry, faculty of chemistry.

streltea@bsu.by

superlattice with the composition corresponding to Bi_5Te_3 . The charge transfer in the cathode during battery charging and discharging is characterised by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge and discharge curves recording. The presence of bismuth nanolayers in the superlattice ensures efficient charge transfer in the cathode material, while bismuth telluride layers accept Zn^{2+} ions with the formation of adatomic zinc layers, the latter are oxidised anodically during battery charging.

Keywords: bismuth telluride; bismuth; superlattice; zinc; battery; underpotential deposition.

Acknowledgements. This work was supported financially by the programme of state scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» for 2021–2025 (research works 20210562 and 20211465).

Введение

Цинк-ионные аккумуляторы с водными электролитами в последние годы активно исследуются [1–5] в целях поиска путей замены ими литий-ионных аккумуляторов в тех приложениях, где литий или органические растворители, используемые в литий-ионных аккумуляторах, не удовлетворяют требованиям безопасности, в частности противопожарной. Также это обусловлено уменьшением доступности источников лития и значительным ростом цен на него, связанным с резким увеличением масштабов потребления данного металла, прежде всего в автомобильных батареях. По оценкам экспертов Парижского политехнического института, цена сырья для производства лития с января 2021 по январь 2022 г. увеличилась более чем в 4 раза¹.

Цинк значительно доступнее лития. Катодные и анодные реакции с участием цинка и его ионов эффективно протекают в водных растворах, причем в реакции



в отличие от аналогичной реакции с участием однозарядного иона Li^+ , потребляются два электрона на один атом металла, что обеспечивает более эффективное запасание заряда, частично компенсирующее относительно невысокое напряжение цинк-ионных аккумуляторов.

Анодом (электродом, на котором протекает электрохимическая реакция окисления при получении энергии от аккумулятора) выступает цинк [6]. В качестве активного материала катода предложен ряд соединений, способных принимать ионы Zn^{2+} при переносе заряда, таких как диоксид марганца [7], диоксид ванадия [4], ванадаты металлов [8; 9], сульфиды (Mo_6S_8 [10], MoS_2 [11], Bi_2S_3 [12]) и селениды (VSe_2 [13], Bi_2Se_3 [14]). В процессе подготовки настоящей работы появилась информация об исследовании Bi_2Te_3 [15] в качестве катодного материала цинк-ионного аккумулятора. Среди халькогенидов особый интерес представляют халькогениды висмута, являющегося типичным элементом зеленых технологий. Эти соединения относятся к полупроводникам, поэтому для эффективного переноса заряда в массивах из большого количества частиц халькогенидов висмута необходимо формировать композиции с низкоомными каналами протекания тока. Например, использование теллурида висмута в качестве анода калий-ионного аккумулятора было обеспечено объединением частиц теллурида висмута с наночастицами углерода (электроды $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{C}$ [16]).

В данной работе реализована идея использования в качестве катодного материала цинк-ионного аккумулятора электропроводящих сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ состава Bi_5Te_3 . Структура сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ сформирована чередованием пятиатомных слоев $\text{Te} - \text{Bi} - \text{Te} - \text{Bi} - \text{Te}$, характерных для слоистой структуры кристалла теллурида висмута, и двухатомных слоев висмута. Ранее [17–19] авторами исследованы процессы электрохимического получения сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ разного количественного состава и их электрохимические свойства. Устойчивость и относительная легкость формирования сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ обусловлена тем, что слои $\text{Te} - \text{Bi} - \text{Te} - \text{Bi} - \text{Te}$ толщиной пять атомов в кристаллической структуре теллурида висмута соединены друг с другом лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому висмут легко внедряется в кристаллическую решетку теллурида висмута в виде двухатомных слоев ($m = n$ в формуле сверхрешетки, что соответствует Bi_4Te_3) (рис. 1) [19; 20].

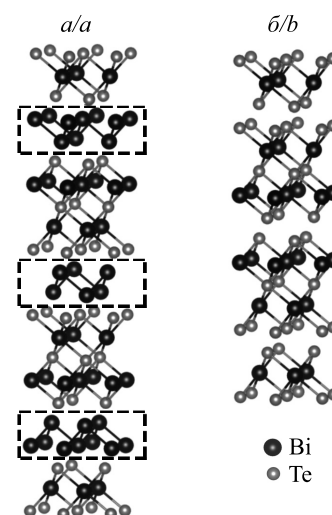


Рис. 1. Кристаллические структуры представителя сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (а) и теллурида висмута Bi_2Te_3 (б)

Fig. 1. Crystal structure of a superlattice of $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ series (a) and bismuth telluride Bi_2Te_3 (b)

¹Sanin M. E. Why are lithium prices skyrocketing? [Electronic resource]. URL: <https://www.polytechnique-insights.com/en/columns/economy/why-are-lithium-prices-skyrocketing/> (date of access: 30.10.2022).

При соотношении количества атомов висмута и теллура, соответствующем формуле Bi_5Te_3 , половина слоев висмута, внедренных между слоями $\text{Te} - \text{Bi} - \text{Te} - \text{Bi} - \text{Te}$, представляют собой двоянные двухатомные слои, которые фактически являются двумерными нанопроводниками. Висмут в них еще не формирует отдельной фазы и проявляет электрохимические свойства, отличающиеся от свойств металлического висмута, в частности имеет более высокий потенциал анодного окисления [19]. Электрохимическое осаждение сверхрешеток позволяет строго контролировать их состав и структуру, обеспечивая внедрение в кристаллическую решетку теллурида висмута двухатомных слоев висмута, а также их пар. Электроосаждение сверхрешеток – прецизионный, но недостаточно быстрый процесс для получения Bi_5Te_3 в больших количествах, необходимых для создания электродов аккумуляторов. По этой причине в настоящей работе реализован гидротермальный синтез активного материала катода на основе модифицированной методики [21] получения теллурида висмута. Состав Bi_5Te_3 выбран с учетом результатов ранее проведенного исследования [19], показавшего появление склонности сверхрешеток к анодному разрушению при дальнейшем увеличении содержания в них висмута.

Материалы и методы исследования

Гидротермальный синтез порошка Bi_5Te_3 . В пробирке 1 растворяли 1,116 г $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в 2 мл концентрированной соляной кислоты до получения прозрачного раствора. Далее в химическом стакане готовили раствор 0,438 г трилона Б в 32 мл дистиллированной воды, а в пробирке 2 – раствор 0,83 г гидроксида натрия в 1,5 мл дистиллированной воды. В тефлоновый стакан автоклава помещали 0,333 г измельченного теллура, затем последовательно переносили содержимое пробирки 1, химического стакана и пробирки 2. При перемешивании небольшими порциями в реакционную смесь вносили 0,766 г борогидрида натрия. После прекращения выделения газа автоклав закрывали и выдерживали реакционную смесь при температуре 150 °С на протяжении 24 ч. Полученный черный порошок промывали на стеклянном фильтре дистиллированной водой и ацетоном и высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч. Масса синтезированного порошка составила 1,1 г.

Структурный анализ. Элементный состав и микрофотографии порошка Bi_5Te_3 получены с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Рентгенограмма записана на дифрактометре Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) (излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Параметры подрешетки вычислены с использованием программы *Jana2006* [22].

Электрохимические измерения. Циклические вольтамперограммы, кривые заряда и разряда и спектры импеданса получены на потенциостате Autolab PGSTAT101 (*Metrohm*, Нидерланды). Рабочий электрод для исследования в трехэлектродной ячейке готовили путем нанесения на сетку из нержавеющей стали смеси из 80 мас. % Bi_5Te_3 , 10 мас. % поливинилиденфторида и 10 мас. % ацетиленовой сажи, диспергированных в N-метилпирролидоне. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения в трехэлектродной ячейке использовали цинковые электроды. Для записи гальваностатических кривых заряда и разряда и спектров импеданса был собран кнопочный элемент питания типа 2032, где рабочий электрод готовился так же, как и для измерений в трехэлектродной ячейке, противоеlectродом являлся цинк, а в качестве сепаратора использовалось стекловолокно.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2, а) полученный порошок представляет собой однофазную систему. По результатам элементного анализа мольная доля висмута в образце составила 0,67 (ожидаемое значение у Bi_5Te_3 равняется 0,625), мольная доля теллура – 0,33 (ожидаемое значение у Bi_5Te_3 равняется 0,375). Высокий практический выход синтеза, отсутствие побочных продуктов, присутствие только одной фазы продукта на рентгенограмме и наличие экспериментальной погрешности при определении элементного состава методом энергодисперсионной спектроскопии позволяют считать, что состав полученного порошка соответствует составу Bi_5Te_3 , который закладывался при планировании синтеза. Рентгенограмма полученного порошка применялась для расчета параметров подрешетки в программе *Jana2006* с использованием ранее описанной методики [17]. Параметры подрешетки имеют значения $a_{\text{sub}} = 4,445 \text{ \AA}$, $c_{\text{sub}} = 5,983 \text{ \AA}$ при достаточно высокой надежности модели ($wR_p = 8,98$). Согласно данным, полученным при изучении электроосажденных тонких пленок сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ [17], сопоставление параметров подрешетки и элементного состава позволяет отнести синтезированное соединение к классу натуральных сверхрешеток висмута – теллурида висмута состава $(\text{Bi}_2)_{1,5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_1$. Микрофотографии полученного порошка представлены на рис. 2, б и в.

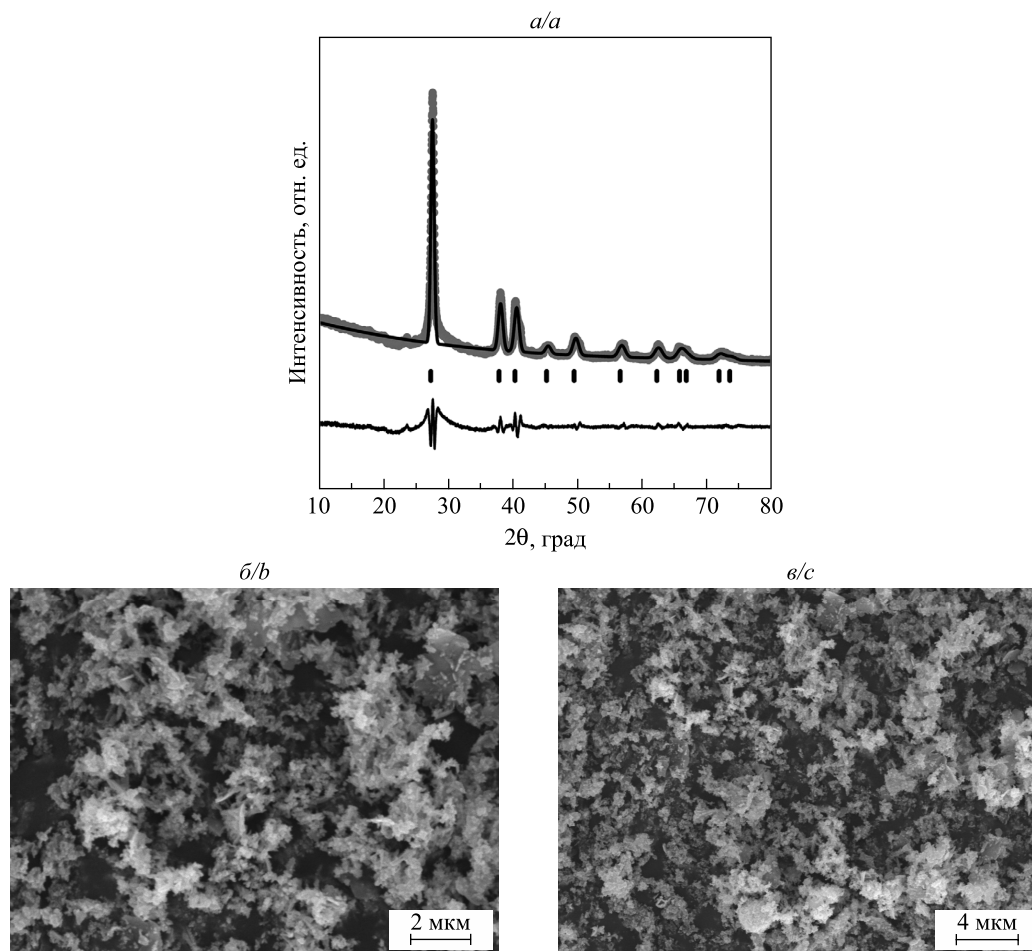


Рис. 2. Экспериментальная рентгенограмма порошка Bi_5Te_3 с наложенной на нее рассчитанной рентгенограммой подрешетки и разность между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами (нижняя кривая) (а). СЭМ-фотографии порошка Bi_5Te_3 при различном увеличении (б, в)

Fig. 2. Observed, calculated and difference (lower curve) XRD patterns of Bi_5Te_3 powder (a).

SEM images of Bi_5Te_3 powder at different magnifications (b, c)

Процессы катодного внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 и анодного окисления получаемого продукта исследованы методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной системе (рис. 3), а количественные характеристики аккумулятора $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$, собранного в корпусе элемента питания типа 2032, – методом записи кривых заряда и разряда (рис. 4). Как видно из рис. 3, потенциал пика катодной реакции в первых двух циклах уменьшается с 0,6 до 0,4 В, а после выхода в относительно стационарный режим циклического восстановления и окисления устанавливается между этими начальными значениями. Анодный заряд хорошо соответствовал катодному заряду в устоявшемся режиме циклической поляризации. Хотя электрод принимает почти половину заряда в анодной реакции до 1,2 В в положительном направлении сканирования потенциала, завершение окисления в области 1,5 В оказалось необходимым для восстановления способности электрода принимать ионы Zn^{2+} при переносе заряда в отрицательном направлении сканирования потенциала в следующем цикле. Таким образом, реакции, обуславливающие заряд и разряд в данной системе, имеют явные признаки электрохимически необратимых реакций, что подтверждается характером кривых заряда и разряда аккумулятора $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$.

Рабочее напряжение разряда 0,68 В устанавливается при гальваностатическом разряде после кратковременного падения напряжения до более низкого значения (см. рис. 4), что связано с электрохимической необратимостью реакций, обуславливающих работу данного аккумулятора. После глубокого разряда и включения режима зарядки напряжение быстро достигает величины 1,1 В, при которой потребляется

основная часть тока зарядки. Горизонтальный характер кривой разряда типичен для фарадеевского механизма запасания энергии в аккумуляторе при хорошей кинетике реакций, не ограниченной проблемами доставки носителей заряда к активным участкам электрода. Хотя в данном случае используются электрохимически необратимые реакции (необратимые в том смысле, что в них не устанавливается равновесие между окисленной и восстановленной формами электрохимически активного материала катода), переход между режимами разряда и зарядки аккумулятора не связан с потерями энергии на побочные реакции. Оба режима на кривых соединены вертикальными линиями, «хвосты» в области высоких и низких напряжений приведены для полноты описания процессов.

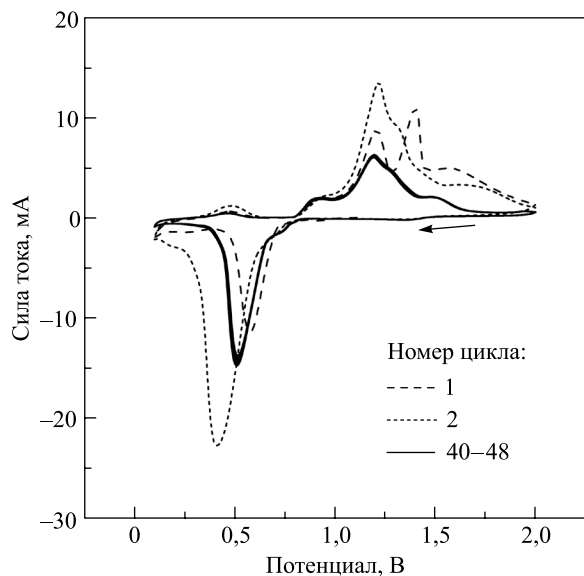


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма электрода Bi_5Te_3 в растворе 1 моль/л ZnSO_4 ($\frac{dE}{dt} = 1 \text{ мВ/с}$)

Fig. 3. Cyclic voltammogram of Bi_5Te_3 electrode in 1 mol/L ZnSO_4 ($\frac{dE}{dt} = 1 \text{ мВ/с}$)

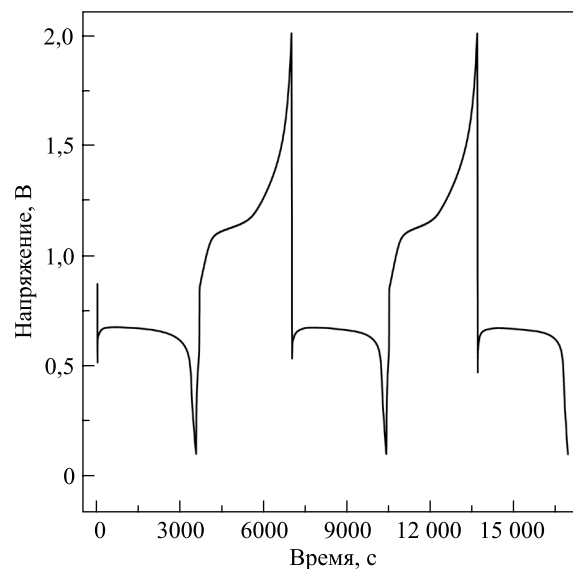


Рис. 4. Кривые заряда и разряда аккумулятора $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$ (ток заряда 0,485 мА, ток разряда -0,485 мА)

Fig. 4. Charge and discharge curves for a coin cell $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$ battery (charge current 0.485 mA, discharge current -0.485 mA)

Особенности заряда и разряда, связанные с электрохимической необратимостью используемых реакций, изучены методом электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 5). Следует отметить, что данные импедансной спектроскопии приводят авторы многих исследований процессов в цинк-ионных батареях. Однако в материаловедческой литературе, имеющей отношение к разработке аккумуляторов, получил распространение некорректный подход, в рамках которого спектры импеданса получают при неохарактеризованных величинах потенциала рабочего электрода или напряжения на аккумуляторе, а также неохарактеризованной предыстории достижения соответствующей величины потенциала или напряжения. Типичный пример такого подхода к использованию импедансной спектроскопии дает работа [15]. В ней авторы приводят и обсуждают спектр импеданса как фиксированную характеристику системы $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$, пренебрегая тем, что в электрохимических системах вид и параметры спектра импеданса изменяются в широких пределах в зависимости от величины потенциала исследуемого электрода, которая в аккумуляторе контролируется величиной напряжения. Из рис. 5 видно, насколько сильно различаются спектры импеданса, соответствующие разным точкам на кривой заряда и разряда.

Неполный полукруг, присутствующий в спектрах на рис. 5, б, д и ж, обусловлен параллельным соединением емкости двойного электрического слоя и сопротивления межфазного переноса заряда. Величина последнего обратно пропорциональна скорости электрохимической реакции: чем быстрее протекает электрохимическая реакция, тем меньше сопротивление межфазного переноса заряда и тем сильнее правая часть спектра загибается в полукруг (в координатах Найквиста правая часть спектра соответствует низким частотам; на таких графиках частота присутствует в неявной форме). В связи с этим интерес представляет тот факт, что даже при одинаковых напряжениях на аккумуляторе спектры, полученные в режимах зарядки и разряда, сильно различаются (см. пары спектров, приведенные на рис. 5, а – е).

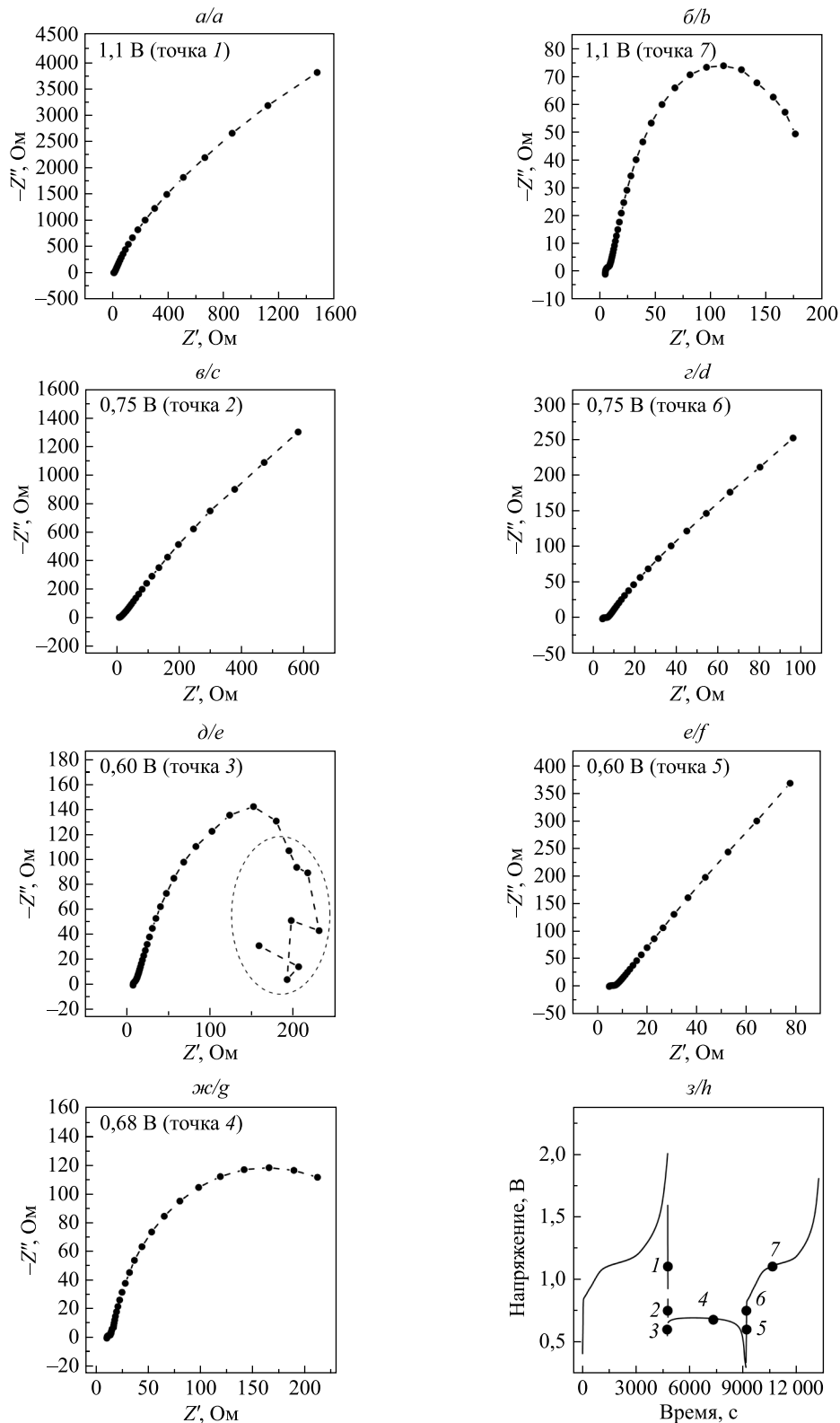


Рис. 5. Спектры импеданса, соответствующие разным стадиям заряда и разряда аккумулятора $Zn - Bi_5Te_3$ (а – ж) (Z' – действительный импеданс, Z'' – мнимый импеданс). Нумерованными точками на кривой заряда и разряда (з) показана последовательность состояний, в которых получены спектры импеданса

Fig. 5. Impedance spectra of the coin cell $Zn - Bi_5Te_3$ battery at various stages of charge and discharge (a – g) (Z' – real impedance, Z'' – imaginary impedance). The numbered points at the charge and discharge curve (h) indicate the sequence of states in which impedance spectra were recorded

В точке 1 (см. спектр на рис. 5, а; нумерованная последовательность записи спектров показана на кривой заряда и разряда (рис. 5, з)) аккумулятор находится в заряженном состоянии, и его напряжение еще не опустилось до напряжения начала разряда. В этой точке сопротивление межфазного переноса заряда велико, так как она попадает в область между потенциалами реакций заряда и разряда. Соответственно, на спектре нет полукруга, а значения импеданса велики, что подтверждает отсутствие потерь заряда на бесполезные реакции. При той же величине напряжения в процессе зарядки разряженного аккумулятора (см. спектр на рис. 5, б) на электроде Bi_5Te_3 протекает реакция анодного окисления продукта катодного внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 , поэтому сопротивление межфазного переноса заряда мало, и в низкочастотной области спектра (в его правой части) формируется полукруг со значительно меньшими значениями импеданса. Напряжение 0,75 В на заряженной и разряженной батарее попадает в область между катодной и анодной реакциями, но на разряженной батарее при этом напряжении уже начинается процесс зарядки, в связи с чем значения импеданса в спектре на рис. 5, з, меньше, чем в спектре на рис. 5, в. Особую ситуацию иллюстрирует спектр на рис. 5, д, полученный в точке 3 при запуске процесса разряда. Система в этом состоянии сильно неустойчива, что проявляется в невозможности получения частотной характеристики на низких частотах методом стационарной импедансной спектроскопии (соответствующий участок спектра обведен овалом), одним из условий использования которой является стационарность объекта в масштабе исследуемых частот. При том же напряжении на разряженном аккумуляторе (см. спектр на рис. 5, е) состояния со значительной неустойчивостью уже нет, но нет и быстрой реакции, которая могла бы дать полукруг в спектре импеданса в координатах Найквиста. Наконец, на горизонтальном участке кривой разряда (см. спектр на рис. 5, ж) полукруг с небольшими величинами импеданса является следствием быстрой кинетики внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 .

Какова возможная природа процесса внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 ? В исследовании внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_2Te_3 [15] наблюдалась зарядка почти при том же потенциале электрода Bi_2Te_3 , что и в проведенных нами экспериментах при внедрении ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 . Авторы работы [15] объяснили катодный процесс в терминах внедрения ионов Zn^{2+} в слоистую структуру Bi_2Te_3 . Однако в Bi_5Te_3 плоскости Ван-дер-Ваальса между пятиатомными слоями теллурида висмута уже заполнены висмутом, замена которого цинком едва ли может обеспечить быструю кинетику, наблюдавшуюся при использовании описанных выше методов, причем анодное растворение межслоевого висмута из Bi_5Te_3 , а также самого теллурида висмута возможно лишь в сильноокислой среде [19]. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что область потенциалов катодной реакции в аккумуляторе $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$ соответствует области потенциалов подпотенциального осаждения (*underpotential deposition*, UPD) цинка на теллуре [23]. Ранее проведенное исследование UPD ряда металлов на теллуре и теллуридах [23–25] показало, что соответствующие им области потенциалов UPD почти совпадают. Поэтому неудивительно, что и в исследовании внедрения цинка в теллур [26] зарядка наблюдалась при потенциале внедрения цинка в теллурид висмута, который лишь незначительно меньше потенциала внедрения цинка в Bi_5Te_3 , хотя все три материала (Te , Bi_2Te_3 и Bi_5Te_3) имеют разную структуру с различными возможностями для внедрения посторонних ионов. Исходя из этого, наиболее вероятно, что перенос заряда от ионов Zn^{2+} в рассматриваемом случае, а также, возможно, в процессах зарядки на теллуриде висмута и теллуре обусловлен формированием адатомов цинка на слоях атомов теллура, которыми терминируется поверхность как кристалла Bi_5Te_3 , так и кристалла Bi_2Te_3 . Анодное окисление адатомов цинка формирует поверхностный монослой теллурида цинка, удаление ионов цинка из которого в растворе соли цинка происходит при более высоком потенциале, поэтому повторная катодная зарядка не завершается, если направление сканирования потенциала меняется с положительного на отрицательное до завершения анодного пика. На межслоевом висмуте также возможно UPD цинка в области потенциалов зарядки. Удаление адатомов цинка с атомов висмута, в отличие от их удаления с атомов теллура, протекает обратимо. По-видимому, этот процесс дает маленький пик анодного тока в области катодного пика на циклической вольтамперограмме. Кристаллы теллуридов склонны к терминированию атомами теллура своей внешней поверхности, параллельной плоскости Ван-дер-Ваальса. Поскольку именно плоскости, терминированные атомами теллура, составляют основную часть поверхности кристаллов, а слоистая структура способствует получению очень тонких кристаллов, то катодная реакция осаждения цинка в виде адатомного слоя в электродах, сформированных из большого количества мелких слоистых кристаллов, приводит к запасанию необычно больших для поверхностных реакций зарядов. При этом наличие электропроводящих висмутовых слоев в сверхрешетке Bi_5Te_3 обеспечивает хороший электрический контакт электрохимически активных частиц между собой и с электропроводящей основой электрода, а поверхностная локализация процесса запасания заряда способствует повышению устойчивости к деградации катодного материала в циклах заряда и разряда.

Заклучение

Представленные результаты исследования электрохимического внедрения ионов Zn^{2+} в сверхрешетку $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$, состав которых соответствует формуле Bi_5Te_3 , показали пригодность данного процесса и материала для использования в катодах водного цинк-ионного аккумулятора. Поверхностный характер электрохимического внедрения цинка в ходе разряда аккумулятора представляет практический интерес в связи с быстротой протекания электрохимической реакции, обеспечиваемой ею высокой емкостью вследствие развитой поверхности кристаллитов, полученных гидротермальным методом, и возможностью многократного циклирования заряда и разряда. Входящие в состав сверхрешетки нанослои висмута обеспечивают беспрепятственную доставку носителей заряда к местам электрохимической реакции в катоде. Практически в настоящей работе создан (пока в предварительном варианте) первый аккумулятор, эксплуатирующий поверхностное UPD цинка.

Библиографические ссылки / References

1. Fang G, Zhou J, Pan A, Liang S. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Energy Letters*. 2018;3(10):2480–2501. DOI: 10.1021/acseenergylett.8b01426.
2. Tang B, Shan L, Liang S, Zhou J. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries. *Energy and Environmental Science*. 2019;12:3288–3304. DOI: 10.1039/C9EE02526J.
3. Zhang M, Liang R, Or T, Deng YP, Yu A, Chen Z. Recent progress on high-performance cathode materials for zinc-ion batteries. *Small Structures*. 2021;2(2):2000064. DOI: 10.1002/ssr.202000064.
4. Park JS, Jo JH, Aniskevich Y, Bakavets A, Ragoisha G, Streltsov E, et al. Open-structured vanadium dioxide as an intercalation host for Zn ions: investigation by first-principles calculation and experiments. *Chemistry of Materials*. 2018;30(19):6777–6787. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02679.
5. Zampardi G, La Mantia F. Open challenges and good experimental practices in the research field of aqueous Zn-ion batteries. *Nature Communications*. 2022;13:687. DOI: 10.1038/s41467-022-28381-x.
6. Shin J, Lee J, Park Y, Choi JW. Aqueous zinc ion batteries: focus on zinc metal anodes. *Chemical Science*. 2020;11(8):2028–2044. DOI: 10.1039/D0SC00022A.
7. Siamionau U, Aniskevich Y, Mazanik A, Kokits O, Ragoisha G, Jo JH, et al. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: how critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? *Journal of Power Sources*. 2022;523:231023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231023.
8. Alfaruqi MH, Mathew V, Song J, Kim S, Islam S, Pham DT, et al. Electrochemical zinc intercalation in lithium vanadium oxide: a high-capacity zinc-ion battery cathode. *Chemistry of Materials*. 2017;29(4):1684–1694. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05092.
9. Jo JH, Aniskevich Y, Kim J, Choi JU, Kim HJ, Jung YH, et al. New insight on open-structured sodium vanadium oxide as high-capacity and long life cathode for Zn-ion storage: structure, electrochemistry, and first-principles calculation. *Advanced Energy Materials*. 2020;10(40):2001595. DOI: 10.1002/aenm.202001595.
10. Cheng Y, Luo L, Zhong L, Chen J, Li B, Wang W, et al. Highly reversible zinc-ion intercalation into chevrel phase Mo_6S_8 nanocubes and applications for advanced zinc-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016;8(22):13673–13677. DOI: 10.1021/acsami.6b03197.
11. Li H, Yang Q, Mo F, Liang G, Liu Z, Tang Z, et al. MoS_2 nanosheets with expanded interlayer spacing for rechargeable aqueous Zn-ion batteries. *Energy Storage Materials*. 2019;19:94–101. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.10.005.
12. Xiong T, Wang Y, Yin B, Shi W, Lee WSV, Xue J. Bi_2S_3 for aqueous Zn ion battery with enhanced cycle stability. *Nano-Micro Letters*. 2020;12:8. DOI: 10.1007/s40820-019-0352-3.
13. Wu Z, Lu C, Wang Y, Zhang L, Jiang L, Tian W, et al. Ultrathin VSe_2 nanosheets with fast ion diffusion and robust structural stability for rechargeable zinc-ion battery cathode. *Nano Micro Small*. 2020;16(35):2000698. DOI: 10.1002/sml.202000698.
14. Peng L, Ren X, Liang Z, Sun Y, Zhao Y, Zhang J, et al. Reversible proton co-intercalation boosting zinc-ion adsorption and migration abilities in bismuth selenide nanoplates for advanced aqueous batteries. *Energy Storage Materials*. 2021;42:34–41. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.07.015.
15. Wang Q, Wang S, Wei NG, Wuet R, Zeng W, Wen L, et al. Aqueous zinc-ion batteries based on a 2D layered Bi_2Te_3 cathode. *Chemical Engineering Journal*. 2022;450(part 2):138132. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138132.
16. Ko JK, Jo JH, Kim HJ, Park JS, Yashiro H, Voronina N, et al. Bismuth telluride anode boosting highly reversible electrochemical activity for potassium storage. *Energy Storage Materials*. 2021;43:411–421. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.09.028.
17. Bakavets A, Aniskevich Y, Yakimenko O, Jo JH, Vernickaite E, Tsyntsaru N, et al. Pulse electrodeposited bismuth-tellurium superlattices with controllable bismuth content. *Journal of Power Sources*. 2020;450:227605. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227605.
18. Bakavets A, Aniskevich Y, Ragoisha G, Tsyntsaru N, Cesiulis H, Streltsov E. The optimized electrochemical deposition of bismuth – bismuth telluride layered crystal structures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1140:012016. DOI: 10.1088/1757-899X/1140/1/012016.
19. Bakavets A, Aniskevich Y, Ragoisha G, Mazanik A, Tsyntsaru N, Cesiulis H, et al. Electrochemistry of bismuth interlayers in $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ superlattice. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2021;25(12):2807–2819. DOI: 10.1007/s10008-021-05068-9.
20. Bakavets AS, Aniskevich YM, Ragoisha GA, Tsyntsaru N, Cesiulis H, Streltsov EA. Electrochemistry of $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ materials with superlattice structure. *Sviridovskie chteniya*. 2021;17:33–46. Russian.
21. Zhao XB, Ji XH, Zhang YH, Zhu TJ, Tu JP, Zhang XB. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Applied Physics Letters*. 2005;86(6):062111. DOI: 10.1063/1.1863440.
22. Petříček V, Dušek M, Palatinus L. Crystallographic computing system *JANA2006*: general features. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2014;229(5):345–352. DOI: 10.1515/zkri-2014-1737.

23. Chulkin PV, Aniskevich YM, Streltsov EA, Ragoisha GA. Underpotential shift in electrodeposition of metal adlayer on tellurium and the free energy of metal telluride formation. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015;19(9):2511–2516. DOI: 10.1007/s10008-015-2831-x.

24. Ragoisha GA, Aniskevich YM, Bakavets AS, Streltsov EA. Electrochemistry of metal adlayers on metal chalcogenides. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2020;24(11–12):2585–2594. DOI: 10.1007/s10008-020-04681-4.

25. Bakavets AS, Aniskevich YM, Ragoisha GA, Streltsov EA. Underpotential deposition of lead onto Bi₂Te₃/Te heterostructures. *Electrochemistry Communications*. 2018;94:23–26. DOI: 10.1016/j.elecom.2018.07.018.

26. Chen Z, Yang Q, Mo F, Li N, Liang G, Li X, et al. Aqueous zinc – tellurium batteries with ultraflat discharge plateau and high volumetric capacity. *Advanced Materials*. 2020;32(42):2001469. DOI: 10.1002/adma.202001469.

Получена 04.11.2022 / принята 22.12.2022.
Received 04.11.2022 / accepted 22.12.2022.