

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $ZnFe_2O_4$, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2025 г. В. В. Ефремов^{a, b, *}, Р. И. Корнейков^{a, c}, С. В. Аксенова^c, О. Э. Кравченко^c, О. И. Ахметов^a, И. Г. Тананаев^c, О. О. Шичалин^a

^aСахалинский государственный университет, пр-т Коммунистический, 33, Южно-Сахалинск, 693000 Россия

^bИнститут промышленных проблем экологии Севера, Академгородок, 14а, Анадырь, 184209 Россия

^cИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева, Академгородок, 26а, Анадырь, 184209 Россия

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 15.11.2024 г.

Принята к публикации 27.11.2024 г.

Рассмотрен синтез и электрофизические свойства феррита шпинели $ZnFe_2O_4$, полученного методом твердофазного взаимодействия с использованием механоактивации. Исследование включает комплексный анализ фазового состава и кристаллической структуры с помощью рентгенофазового, термогравиметрического и дифференциально-термического анализов, что позволяет выявить термические эффекты и этапы синтеза. Импедансная спектроскопия используется для изучения электрофизических свойств, подтверждая значительное влияние температуры обжига на электрическую проводимость. Результаты показывают, что при повышении температуры обжига до 1000°C электропроводность материала увеличивается на порядок. Это открывает перспективы использования $ZnFe_2O_4$ в качестве катодного материала для литий-ионных и металлических аккумуляторов. Данная работа подчеркивает важность оптимизации условий синтеза для достижения высоких характеристик электродных материалов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, феррит шпинели, $ZnFe_2O_4$, катодные материалы, электрохимическая импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X25020059, EDN: ICYBYE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время рынок широко представлен электрохимическими устройствами хранения энергии, главными из которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) [1, 2]. К преимуществам ЛИА относятся: высокое напряжение единичного элемента – 4.2 В; удельная энергоемкость – до 270 Вт ч/кг; число циклов заряд–разряд до снижения емкости; низкий саморазряд; ток нагрузки; диапазон рабочих температур от –20 до +60°C [3, 4]. При этом к главным недостаткам ЛИА относится высокая чувствительность к температурным условиям. Они являются пожароопасными и даже взрывоопасными в определенных условиях. Другим важным недостатком является их высокая стоимость производства вследствие использования дорогих элементов, таких как литий и кобальт [5–13]. Тем не менее равнозначной альтернативы в области хранения энергии ЛИА нет. Поэтому одной из наиболее актуальных проблем является задача по созданию нового типа устройства для

накопления и хранения энергии, которым может стать металлический аккумулятор (МИА).

За последнее время количество поисковых работ в этом направлении значительно увеличилось [14–17]. Предполагается, что в МИА активным ионом будет являться высоковалентный катион. Одной из первых разработок в этом направлении стала работа [18] по созданию магний-ионного аккумулятора. Главными преимуществами МИА должны стать теоретически высокая емкость, низкая стоимость и повышенный уровень безопасности [14, 15]. В первую очередь связано это с тем, что катодный материал является многовалентным в отличии от систем на основе лития, что приводит к увеличению емкости систем аккумулирования энергии [19]. При этом стоимость используемых материалов в МИА существенно ниже. Составными частями МИА также являются кристаллические электроды (катод/анод) и электролит. Последние тенденции исследователей направлены на поиск и создание полностью твердотельного

аккумулятора, обладающего твердым электролитом, что позволит создать эффективные и безопасные источники тока [20, 21].

К таким материалам можно отнести Zn-ферриты, а именно феррит шпинели $ZnFe_2O_4$. Являясь нестандартным керамическим материалом, $ZnFe_2O_4$ обладает исключительными характеристиками, включая химическую и термическую стабильность, а также меньшую токсичность по сравнению с другими металлическими элементами [22]. Использование феррита шпинели цинка является первым шагом на пути создания металл-ионных аккумуляторов нового типа. Данные аккумуляторы не будут содержать в себе редкие и дорогие элементы (литий, кобальт), наносящие вред окружающей среде при их добыве и утилизации и представляющие повышенную опасность для здоровья человека. Примечательно, что это соединение уже широко используется в различных областях применения, включая магнитные системы хранения данных, сеть мобильной связи 5G, технологии суперконденсаторов и устройства, предназначенные для разложения воды с получением газообразного водорода [22].

Цель работы – получение методом твердофазного взаимодействия феррита шпинели $ZnFe_2O_4$ как перспективного катодного материала и исследование его свойств в зависимости от условий синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ отмытых синтезированных соединений осуществляли на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_{α} -излучение) с программным обеспечением SmartLab Studio II (Rigaku, Япония), являющимся многофункциональным прибором широкого назначения, предназначенным для проведения качественного и количественного фазового анализа поликристаллических материалов. Программное обеспечение прибора позволяет определять размер кристаллитов и уровень искажений кристаллической решетки, уточнять параметры решетки и проводить уточнение структуры материала методом Ритвельда. Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD, PDF-4+ 2021.

Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) исследования проводили на установке Netzsch STA 409 PC/PG. Прибор синхронного термического анализа позволяет одновременно выполнять измерения

изменения массы и тепловых эффектов при температурах от 20 до 1500°C.

Потенциальную электропроводность катионов цинка в феррите шпинели исследовали геометрико-топологическим (ГТ) методом кристаллохимического анализа с использованием программного пакета ToposPro (Blatov, Shevchenko). Это программный пакет для комплексного анализа геометрических и топологических свойств периодических структур (кристаллов, сетей, мозаик). Программное обеспечение ToposPro включает в себя систему управления базами данных и ряд прикладных программ и процедур, многие из которых реализуют уникальные алгоритмы анализа кристаллической структуры. С помощью ToposPro можно исследовать любые виды кристаллической структуры и решать многие важные задачи кристаллохимии, структурной химии и материаловедения.

Перед изучением электрохимических свойств из образцов формировали таблетки в прессформе (ЛабТулс, Россия) на гидравлическом прессе 7.11 (Сорокин, Россия) с использованием низко-профильного тензодатчика RLC C3 (Ring Torsion Load Cell, Vishay Revere Transducers, Нидерланды) и терминала VT100 RS 232 (Vishay Revere Transducers, Нидерланды) с усилием 1 т/см². Затем таблетки подвергали термообработке в лабораторной муфельной печи МИМП-25П.

Электрофизические характеристики исследуемого материала изучали с помощью импедансной спектроскопии с использованием высокочастотного импедансного анализатора Matrix MCR-9010. Этот аналитический метод включает измерение протекания переменного электрического тока через исследуемый образец с последующим определением его комплексного сопротивления (модуль импеданса $|Z|$) и угол фазового сдвига ϕ в зависимости от частоты измерительного поля. Для нанесения электродов использовали серебряную пасту. На образцы наносили тонкое покрытие серебра, что позволило рассматривать его как плоский конденсатор. Показания комплексного импеданса (Z^*) регистрировали в диапазоне частот 10–10⁷ Гц. Полученные данные анализировали с использованием программного обеспечения EIS Spectrum Analyser (Physico-Chemical Research Institute Belarusian State University).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Создание керамики с высокими качественными характеристиками и стабильными свойствами

с использованием традиционных методов керамического производства представляет собой значительные сложности. Даже незначительные изменения в ходе синтетического процесса могут существенно изменить свойства получаемых материалов. Особенно важно учитывать качество исходного сырья, так как оно влияет на особенности твердофазных реакций взаимодействия. К основным факторам, оказывающим влияние на свойства керамики, относятся: состав примесей, степень дисперсности, кристаллическая структура, однородность, химический состав и термическая обработка.

Керамические образцы изготавливали по традиционной керамической технологии, включающей в себя два отдельных этапа. Сначала исходную реакционную смесь синтезировали твердофазным методом взаимодействия, а затем спекали для получения желаемых керамических изделий. Приготовление реакционной смеси включало измельчение, дробление и тщательное перемешивание для обеспечения однородности. На этом этапе синтеза использовали только высокочистые оксид цинка и оксид железа. Использование высокочистых прекурсоров позволяет минимизировать возможные негативные эффекты. Перед взвешиванием и смешиванием исходные реагенты прокаливали для удаления влаги. Преимущество данного метода заключается в его простоте и использовании недорогих прекурсоров. Данный метод синтеза является практически безотходным, наносящим минимальное воздействие на окружающую среду. Этот метод традиционен при получении любых видов конструкционной и функциональной керамики, однако он обладает рядом недостатков. Основной недостаток – длительность термической обработки из-за достаточно крупной кристалличности и неоднородности смешения реагентов. При этом имеет место неконтролируемый рост

кристаллов и, как следствие, гранулометрическая неоднородность и без того анизотропных зерен керамических материалов. Для минимизации этого негативного эффекта применяли механоактивацию исходных прекурсоров, что позволило тщательно гомогенизировать полученную смесь и свести к минимуму время прокалки. Для получения целевого продукта осуществляли смешение оксидов железа(III) и цинка(II) в необходимом мольном соотношении и проводили пробоподготовку на планетарной шаровой мельнице Активатор-2 SL механоактивационном способом. Время процесса механоактивации составило 30 мин. Температуру синтеза выбирали на основе результатов ДТА и варьировали в широком диапазоне. Схематически процесс получения соединений на основе ферритов цинка изображен на рис. 1.

На рис. 2 приведены данные ТГ- и ДТА-анализа для реакционной смеси $ZnO-Fe_2O_3$. По кривым ДТА и ТГ можно сделать вывод, что синтез феррита шпинели $ZnFe_2O_4$ протекает в одну стадию. Так, на термограмме наблюдается единственный эндотермический эффект в диапазоне температур $\sim 198-225^\circ\text{C}$. Данный тепловой эффект связан с взаимодействием оксидов ZnO и Fe_2O_3 , в результате происходит потеря части кислорода. Данное предположение подтверждается результатами ТГ-анализа – происходит незначительная потеря массы (0.79%). Дальнейший нагрев реакционной смеси приводит к взаимодействию оксидов и образованию целевого продукта. Так, наблюдаемый эндотермический эффект в области температур $\sim 715-750^\circ\text{C}$, вероятно, связан с процессами кристаллизации феррита шпинели $ZnFe_2O_4$.

Феррит шпинели имеет структуру AB_2O_4 с кубическим плотноупакованным расположением ионов кислорода, с ионами A^{2+} и B^{3+} в двух разных кристаллографических точках (рис. 3). Эти

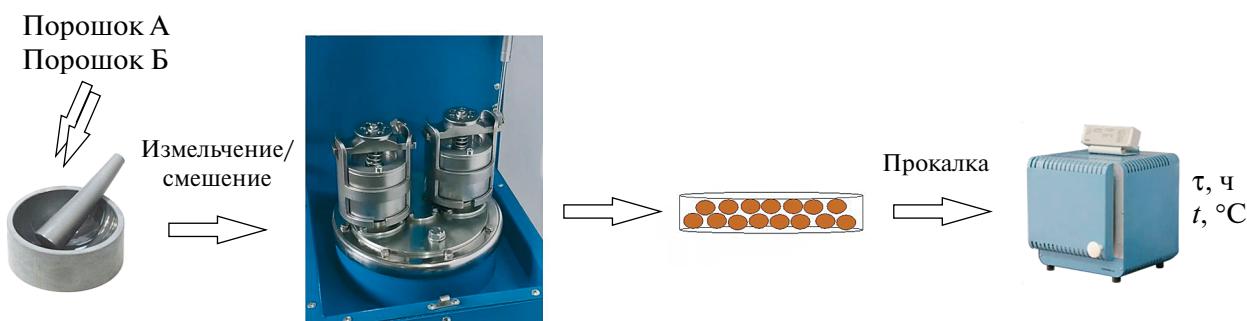


Рис. 1. Схема получения образцов $ZnFe_2O_4$ твердофазным методом.

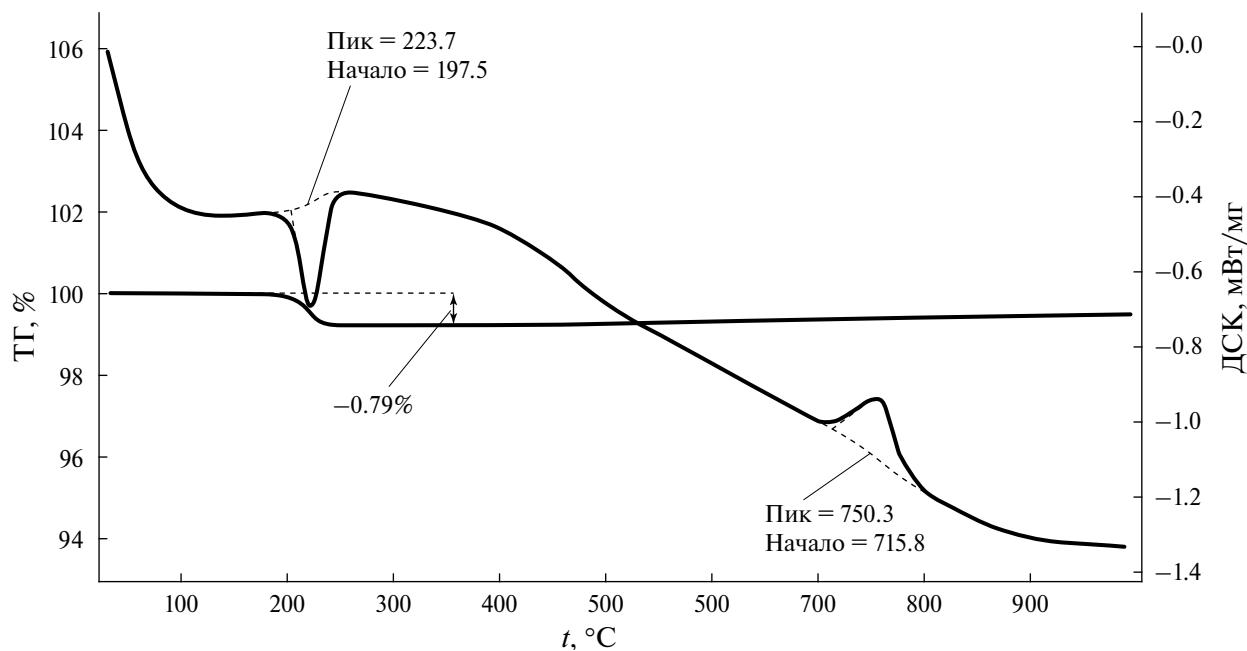


Рис. 2. Температурные зависимости ДТА и ТГ для реакционной смеси $ZnO-Fe_2O_3$.

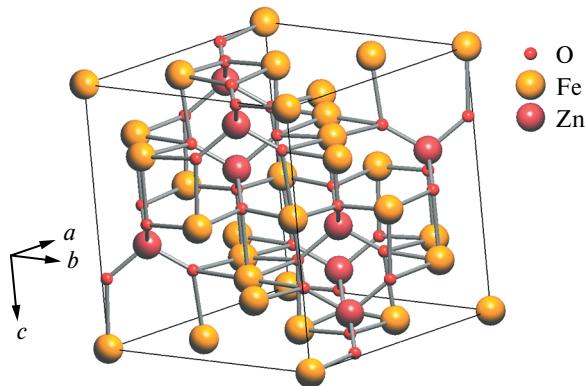


Рис. 3. Кристаллическая структура феррита цинка $ZnFe_2O_4$.

точки имеют тетраэдрическую координацию кислорода AO_4 и октаэдрическую координацию кислорода BO_6 (участки А и В соответственно). Соответственно, результирующие локальные симметрии обоих точек различны.

На рис. 4 представлены результаты рентгено-фазового анализа для образцов феррита шпинели $ZnFe_2O_4$, синтезированных при различных температурах. При температуре синтеза $700^{\circ}C$ монофазный продукт не образуется (рис. 4а). В образце присутствуют оксиды железа и цинка: 6% Fe_2O_3 и 4% ZnO . Повышение температуры до $800^{\circ}C$ приводит к образованию целевого продукта (рис. 4б) – феррита шпинели $ZnFe_2O_4$, что соотносится с результатами ДТА. Увеличение температуры синтеза до $900^{\circ}C$ приводит к тому, что линии рентгеновского дифракционного

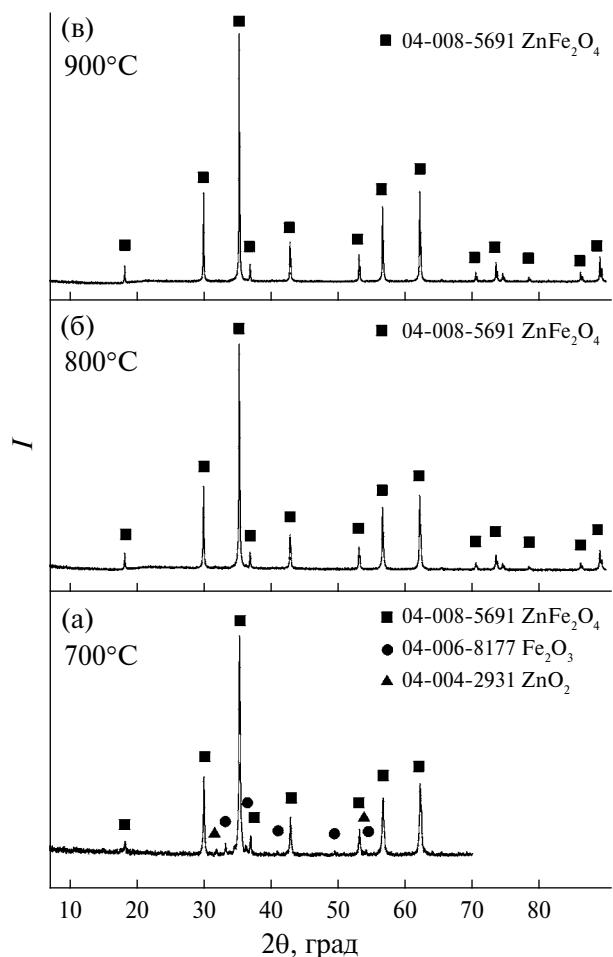


Рис. 4. Рентгенограммы образцов феррита шпинели $ZnFe_2O_4$, синтезированных при температурах 800 (а) и $900^{\circ}C$ (б).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки образцов $ZnFe_2O_4$, синтезированных при различных температурах

$t_{\text{сингт}}, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град}$	$V, \text{\AA}^3$	Пр. гр.	$R_{wp}, \%$
800	8.44324	90	601.904	$Fd\bar{3}m$	1.51
900	8.44332	90	601.922	$Fd\bar{3}m$	1.77
1000	8.44351	90	601.962	$Fd\bar{3}m$	1.83

спектра становятся уже и лучше разрешаются (рис. 4в) по сравнению с образцом, полученным при 800°C . Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 1. Видно, что увеличение температуры синтеза практически не приводит к изменению параметров элементарной ячейки кристаллической решетки.

Анализируя кристаллическую структуру, можно отметить наличие “свободного пространства” в виде полостей и каналов. Это пространство предоставляет возможность для движения ионов, что играет важную роль в ионной проводимости. С этой целью провели генетическое топологическое исследование с использованием программы ToposPro. Кристаллическое пространство делится на полиэдры Вороного–Дирхле, которые отражают геометрию расположения атомов и пустот в структуре [23]. Полиэдр Вороного–Дирхле представляет собой область кристалла, где пересекаются плоскости, находящиеся в средней точке между соседними ионами (рис. 5). Каждый ион в структуре связан с уникальным полиэдром Вороного, а общая конфигурация может быть описана набором многоугольников, заполняющих кристаллическое пространство [23].

Вершины полиэдров Вороного соответствуют местоположениям атомов и являются центроидами фундаментальных вакансий в структуре. Ребра, соединяющие эти вершины, представляют собой элементарные пути, связывающие вакансии. Вакансии и пути имеют радиусы, обозначаемые как R_{sd} и r_{chan} . R_{sd} – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра Вороного, возникающего из всех расположений атомов в структуре. В то время как r_{chan} – радиус окружности, описываемой вокруг ребра полиэдра Вороного, где атомы вдоль траектории располагаются на этой окружности. Для ионной миграции вакансии и пути должны удовлетворять следующим условиям:

$$R_{\text{sd}} \geq R_{\text{sd}}(\text{min}), \quad (1)$$

$$r_{\text{chan}} \geq r_{\text{chan}}(\text{min}). \quad (2)$$

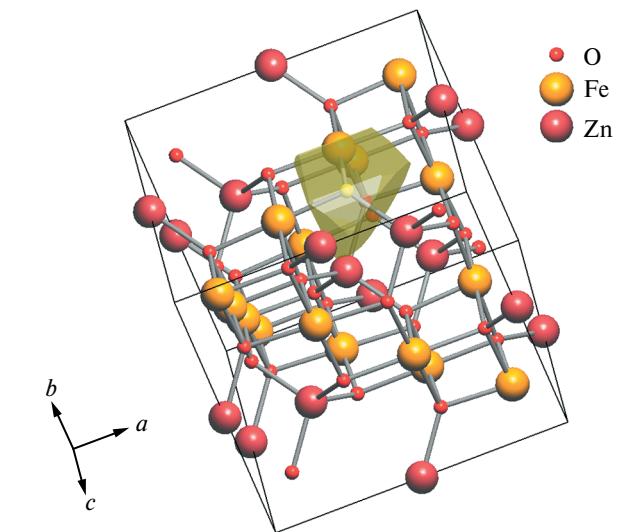


Рис. 5. Пример полиэдра Вороного, построенного для аниона кислорода.

Минимальные расстояния радиального разделения ($R_{\text{sd}}(\text{min})$) для различных ионов представлены в справочной документации [24]. Минимальный радиус канала $r_{\text{chan}}(\text{min})$ определяется как сумма ионных радиусов рабочего и окружного иона с учетом коэффициента деформации (γ):

$$r_{\text{chan}}(\text{min}) = \gamma(r_{\text{wi}} + r_{\text{env}}). \quad (3)$$

Полное отображение пустот и каналов в кристаллической структуре возможно при соблюдении условий (1) и (2). Если карта миграции показывает бесконечную периодичность в любом направлении – одномерном, двумерном или трехмерном – это указывает на то, что соответствующая кристаллическая структура обладает необходимыми характеристиками для обеспечения ионной проводимости.

С помощью программы ToposPro проанализировали кристаллическую структуру $ZnFe_2O_4$ (рис. 3) на наличие каналов проводимости для катиона Zn . Параметры для анализа выбирали на основе литературных данных [24]: Zn^{2+} ($r_{\text{wi}} = 0.83 \text{\AA}$), $R_{\text{sd}}(\text{min}) = 1.20$, $r_{\text{chan}}(\text{min}) = 1.60$, $\gamma = 0.80$. Расчеты

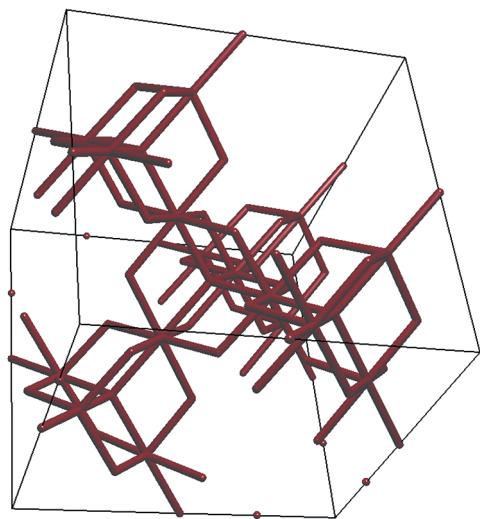


Рис. 6. 3D-карта миграции катиона Zn^{2+} в кристаллической структуре $ZnFe_2O_4$.

показали, что в кристаллической структуре феррита цинка имеются 3D-каналы проводимости для катиона Zn (рис. 6).

Исходя из результатов ГТ-анализа, были проведены электрофизические исследования синтезированных ферритов цинка $ZnFe_2O_4$ со структурой типа шпинели методом импеданс-спектроскопии. Диаграммы комплексного импеданса, полученные при комнатной температуре для данного соединения, синтезированного при различных температурах, представлены на рис. 7. Вид диаграмм для образцов, синтезированных при температурах 800 и 900°C, схож (рис. 7а, 7б), в отличии от образца, синтезированного при $t = 1000^\circ\text{C}$, у которого в области низких частот полуокружность переходит в наклонную прямую (рис. 7в). Подобный вид диаграмм (рис. 7в) свойственен ионным проводникам [25], где низкочастотный релаксационный процесс характеризует возникновение двойного электрического слоя в области образец-электрод. Вероятно, для образцов, синтезированных при $t = 800$ и 900°C , отсутствие низкочастотного “хвоста” на диаграммах импеданса связано с тем, что они обладают гораздо большим сопротивлением (по сравнению с образцом, полученным при $t = 1000^\circ\text{C}$), и подобный низкочастотный релаксационный процесс должен наблюдаться при более низких частотах. А у прибора Matrix MCR-9010 имеются технические ограничения – минимально доступная частота 10 Гц.

С помощью программного обеспечения EIS Spectrum Analyser удалось установить, что на диаграммах комплексного импеданса для образцов,

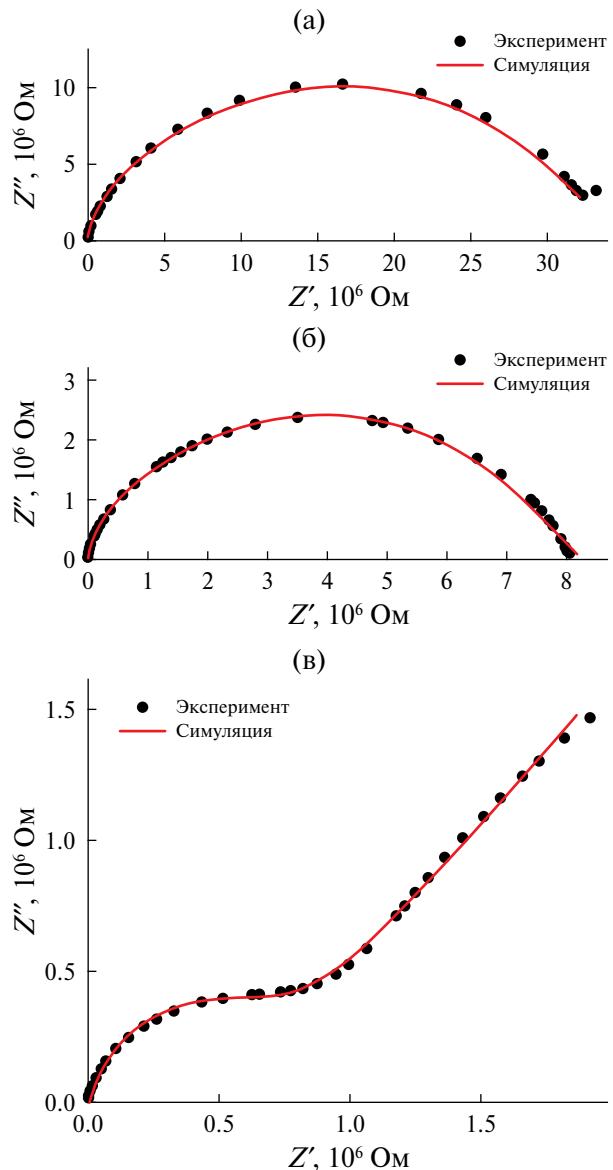


Рис. 7. Диаграммы комплексного импеданса $ZnFe_2O_4$, синтезированного при температурах 800 (а), 900 (б) и 1000°C (в).

синтезированных при температурах 800 и 900°C (рис. 7а, 7б), обнаруживается два релаксационных процесса Дебаевского типа: низкочастотный и высокочастотный. Плохое разрешение данных релаксационных процессов связано с тем, что их времена релаксации близки.

Для образцов, синтезированных при температурах 800 и 900°C, схема замещения, показанная на рис. 8, была выбрана из-за ее соответствия лежащим в основе физическим механизмам и способности точно моделировать экспериментальные годографы. Использование элемента Варбурга представляется логичным выбором при рассмотрении спектральных данных,

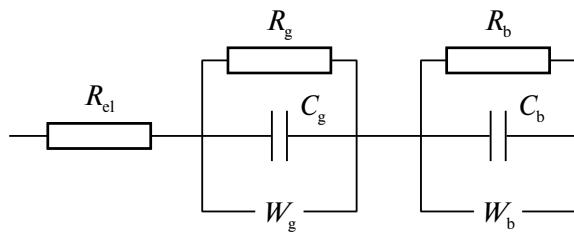


Рис. 8. Эквивалентная схема замещения для образцов, синтезированных при температурах 800 и 900°C.

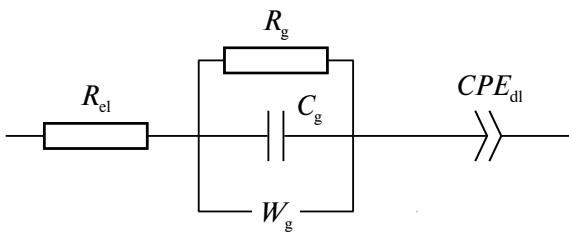


Рис. 9. Эквивалентная схема замещения для образца, синтезированного при температуре 1000°C.

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы замещения, представленной на рис. 8

$t_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	C_g, Φ	C_b, Φ	$R_{\text{el}}, \text{Ом}$	$R_g, \text{Ом}$	$R_b, \text{Ом}$	$W_g, \text{Ом} \text{с}^{-0.5}$	$W_b, \text{Ом} \text{с}^{-0.5}$
800	8.14×10^{-12}	4.12×10^{-11}	350	1.5×10^7	1.98×10^7	2.62×10^8	2.14×10^8
900	5.14×10^{-12}	1.56×10^{-11}	600	2.54×10^6	5.71×10^6	1.75×10^8	1.74×10^8

Таблица 3. Параметры эквивалентной схемы замещения, представленной на рис. 9

$t_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	C_{ct}, Φ	$R_{\text{el}}, \text{Ом}$	$R_{\text{ct}}, \text{Ом}$	$W_{\text{ct}}, \text{Ом} \times \text{с}^{-0.5}$	CPE_{dl}, Φ	n_{dl}
1000	8.71×10^{-12}	4.8×10^{-1}	6.55×10^5	1.62×10^9	3.19×10^{-9}	0.55

Таблица 4. Величины удельной электропроводимости феррита цинка $ZnFe_2O_4$

$t_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{el}}, \text{См}/\text{см}$	$\sigma_g, \text{См}/\text{см}$	$\sigma_b, \text{См}/\text{см}$
800	5.7×10^{-2}	1.33×10^{-6}	1×10^{-6}
900	3.3×10^{-2}	7.9×10^{-6}	3.5×10^{-6}
1000	41.6	3.05×10^{-5}	—

учитывая, что начальная часть высокочастотного диапазона демонстрирует линейность в пределах ограниченного интервала, что характерно для процессов, основанных на диффузии. Первая ячейка моделирует процессы, происходящие в кристаллите (индекс g), а вторая связана с межзеренными границами (индекс b). Сопротивление R_{el} связано с электронной проводимостью.

Для феррита цинка, синтезированного при $t = 1000^\circ\text{C}$, была выбрана эквивалентная схема замещения, представленная на рис. 9. Сопротивление R_{el} характеризует электронную проводимость. R_{ct} , C_{ct} , W_{ct} характеризуют катодный материал, CPE_{dl} связан с возникновением двойного электрического слоя, который на диаграмме импеданса выглядит в виде наклонной прямой (рис. 9в).

Полученные зависимости импеданса исследуемых образцов экстраполируются к оси реальной части импеданса, т.е. в приближении, когда частота измерительного поля стремится к 0. Для наиболее точного расчета параметров

эквивалентных схем замещения использовали программное обеспечение EIS Spectrum Analyser. Результаты подобных расчетов приведены на рис. 7 в виде красной линии. На рисунках наблюдается хорошая корреляция между результатами расчетов и измеренными данными. Результаты расчетов представлены в табл. 2, 3.

При сравнении диаграммы импеданса (рис. 7) видно, что увеличение температуры синтеза приводит к увеличению общей электропроводимости практически на два порядка. Величина общей удельной электропроводимости составляет: $\sigma = 5.75 \times 10^{-7}$, 2.42×10^{-6} и 3.05×10^{-5} См/см при $t_{\text{синт}} = 800$, 900 и 1000°C соответственно. Значения удельной электронной и ионной электропроводности приведены в табл. 4.

Ранее проведено исследование феррита цинка $ZnFe_2O_4$ со структурой шпинели методом теории функционала плотности [21]. Результаты квантово-химического моделирования Zn^{2+} -ионной проводимости в данном соединении позволили установить теоретическую величину ионной

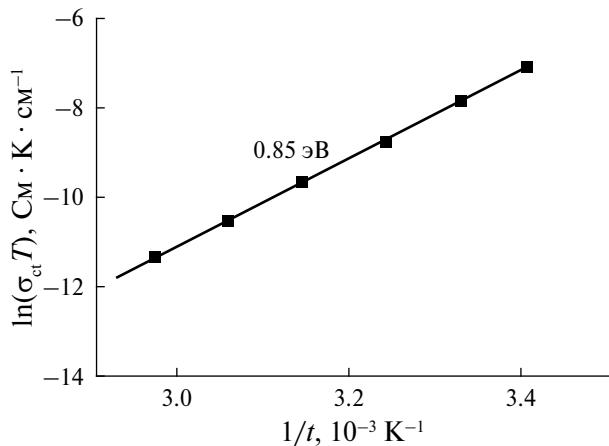


Рис. 10. Температурная зависимость электропроводимости образца феррита шпинели, синтезированного при температуре 900°C.

электропроводимости $\sigma = 5 \times 10^{-6}$ См/см [21]. Настоящее исследование показало, что электрофизические свойства ZnFe_2O_4 различаются в зависимости от условий синтеза. Увеличение температуры синтеза приводит к повышению электропроводимости феррита шпинели. Например, образец, полученный при температуре 1000°C, имеет значительно более высокую удельную электропроводимость, чем теоретически ожидаемую (практически на порядок).

Проведены исследования температурной зависимости электропроводимости в практически значимом температурном диапазоне (20–65°C) для катодных материалов, результаты которых представлены на рис. 10 ($t_{\text{синг}} = 900^\circ\text{C}$) и 11 ($t_{\text{синг}} = 1000^\circ\text{C}$). Исследования проводили в режиме ступенчатого нагрева с последующей фиксацией и выдержкой при заданной температуре. Как видно из температурных зависимостей (рис. 10, 11), по мере возрастания температуры удельная электропроводимость уменьшается. Полученные зависимости $\sigma_{ct}(t)$ удовлетворяют закону Аррениуса (4):

$$\sigma_{ct} t = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{kt}\right), \quad (4)$$

где σ_{ct} – статическая удельная проводимость катодного материала, A_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, имеющая смысл эффективной высоты потенциального барьера, который должен преодолеть катион для перескока из узла в вакансию, k – постоянная Больцмана, t – температура.

По полученным зависимостям установлены величины энергии активации носителей заряда,

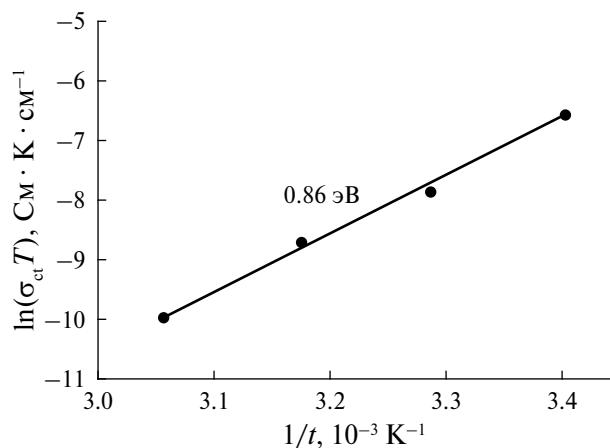


Рис. 11. Температурная зависимость электропроводимости образца феррита шпинели, синтезированного при температуре 1000°C.

представленные на рис. 10 и 11. Величины энергии активации для составов, синтезированных при $t = 900$ и 1000°C , близки и составляют ~ 0.85 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного взаимодействия с использованием механоактивации синтезированы керамические образцы феррита шпинели ZnFe_2O_4 . Установлено, что целевой продукт образуется при $t \geq 800^\circ\text{C}$. Учитывая, что способы и условия синтеза оказывают значительное влияние на физические и электрохимические свойства ZnFe_2O_4 , в будущем планируется использовать другие методы синтеза, в частности золь-гель и искровое плазменное спекание, установить механизмы, оказывающие влияние как на структуру и физические свойства, так и на электрофизические свойства в зависимости от методов и условий синтеза.

Проведен ДТА реакционной смеси, на основании которого можно сделать вывод, что синтез феррита шпинели ZnFe_2O_4 протекает в одну стадию.

С помощью рентгеноструктурного анализа определены параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

ГТ-методом проанализирована кристаллическая структура ZnFe_2O_4 на наличие каналов проводимости для катиона Zn и показано, что в кристаллической структуре феррита цинка имеются 3D-каналы проводимости.

С использованием методов импедансной спектроскопии исследованы электрофизические свойства синтезированных соединений феррита

цинка ($ZnFe_2O_4$), имеющих кристаллическую структуру шпинели. Полученные диаграммы импеданса показали характеристики, соответствующие характеристикам ионных проводников с удовлетворительными значениями ионной электропроводимости для катодных материалов. Определены значения удельной электронной электропроводности, ионной зеренной и ионной проводимости по межзеренным границам.

Проведенное исследование показало, что в зависимости от условий синтеза электрофизические свойства могут сильно отличаться. Увеличение температуры синтеза приводит к увеличению электропроводимости $ZnFe_2O_4$ в четыре раза. Так, образец, синтезированный при $t = 1000^{\circ}\text{C}$, обладает величиной удельной ионной электропроводимости, существенно превышающей теоретическую (практически на порядок).

Исследована температурная зависимость удельной электропроводимости в практически значимом температурном диапазоне для катодных материалов. Установлено, что по мере нагрева исследуемых материалов значения ионной электропроводимости снижаются. Рассчитаны величины энергии активации носителей заряда катиона цинка.

Для оценки стабильности и долговечности $ZnFe_2O_4$ как катодного материала в реальных условиях эксплуатации необходимо провести исследования, связанные с числом циклов заряд–разряд при различных силах тока. Это поможет установить срок службы данного электродного материала до начала процесса деструкции. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на оценку токсичности синтезированного материала как для экосистем, так и для здоровья человека. Важно провести испытания на экологическую безопасность, включая биодоступность и потенциальное накопление в пищевых цепях. Также следует рассмотреть влияние синтезированного материала на качество почвы и воды в случае утечек. Эти исследования помогут обеспечить безопасное использование материала в МИА и снизить его негативное воздействие на окружающую среду.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аренков И.А., Иванова Д.В., Жеребчикова П.Е. // Экономика, предпринимательство и право. 2023. Т. 13. № 12. С. 5963.
<https://doi.org/10.18334/epp.13.12.119994>
2. <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/battery-market> (дата обращения 23.10.2024).
3. Hata M., Tanaka T., Kato D. et al. // Electrochim. 2021 V. 89. P. 223.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.20-65151>
4. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: Платина, 2002. 268 с.
5. Bianchinia M., Roca-Ayatsa M., Hartmann P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V 31. № 58. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/anie.201812472>
6. Wang Y., Shadow Huang H.-Y. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2011. V. 1363. P. 530.
<https://doi.org/10.1557/opr.2011.1363>
7. Tsividze A.Yu., Kulova T.L., Skundin A.M. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. № 2. P. 145.
<https://doi.org/10.1134/S2070205113020081>
8. Deng S., Xue L., Li Y. et al. // J. Electrochim. Energy Convers. Storage. 2019. V. 16. P. 031004-1.
<https://doi.org/10.1115/1.4042552>
9. Монаджеми М., Моллаамин Ф., Ту П.Т. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 8. С. 737.
<https://doi.org/10.31857/S042485702003007X>
10. Mesnier A., Manthiram A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 47. № 12. P. 52826.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c16648>
11. Ryu H.-H., Park G.-T., Yoon C.S. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 31. № 7. P. 18580.
<https://doi.org/10.1039/c9ta06402h>
12. Yoon C.S., Choi M.-J., Jun D.-W. et al. // Chem. Mater. 2018. № 30. P. 1808.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00619>
13. Kure B. // Int. J. Electrochim. Sci. 2018. № 13. P. 5938.
<https://doi.org/10.20964/2018.06.46>
14. Naskar S., Deepa M. // Batteries Supercaps. 2022. V. 5. P. e202100364
<https://doi.org/10.1002/batt.202100364>
15. Li S., Qin L., Li L. et al. // Mater. Today Commun. 2021. V. 27. P. 102271.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102271>
16. Liu Y., Li C., Xu J. et al. // Nano Energy. 2020. V. 67. P. 104211.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104211>
17. Blanc L.E., Kundu D., Nazar L.F. // Joule. 2020. P. 771.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.002>
18. Aurbach D., Lu Z., Schechter A. et al. // Nature. 2000. V. 407. № 6805. P. 724.
<https://doi.org/10.1038/35037553>
19. Tang H., Tang H., Peng Z. et al. // Electrochim. Energy Rev. 2018. V. 1. № 2. P. 169.
<https://doi.org/10.1007/s41918-018-0007-y>

20. *Liu S., Mao J., Pang W.K. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2021. P. 2104281.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202104281>

21. *Morkhova Ye.A., Kabanov A.A., Leisegang T.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1967. P. 012059.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012059>

22. *Bohra M., Alman V., Arras R.* // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 1286.
<https://doi.org/10.3390/nano11051286>

23. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
<https://doi.org/10.1021/cg500498k>

24. *Blatov V.A.* // *Crystallogr. Rev.* 2004. V. 10. № 4. P. 249.
<https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>

25. *Korneykov R., Efremov V., Shcherbina O. et al.* // *Ferroelectrics.* 2023. V. 615. № 1. P. 266.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2262652>

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF ZnFe_2O_4 AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

**V. V. Efremov^{a, b, *}, R. I. Korneikov^{a, c}, S. V. Aksanova^c, O. E. Kravchenko^c, O. I. Akhmetov^a,
I. G. Tananaev^c, O. O. Shichalin^a**

^a*Sakhalin State University, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000 Russia*

^b*Institute of Industrial Problems of Ecology of the North, Apatity, 184209 Russia*

^c*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Apatity, 184209 Russia*

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

The synthesis and electrophysical properties of spinel ferrite ZnFe_2O_4 obtained by solid-phase interaction using mechanoactivation have been considered in this study. The study encompasses a comprehensive analysis of the phase composition and crystal structure, employing X-ray phase analysis, thermogravimetric analysis, and differential thermal analysis to elucidate the thermal effects and synthesis steps. Impedance spectroscopy was employed to investigate the electrophysical properties, thereby confirming the considerable impact of firing temperature on electrical conductivity. The results demonstrate that the electrical conductivity of the material increases by an order of magnitude when the firing temperature is increased up to 1000°C. This suggests the potential for the use of ZnFe_2O_4 as a cathode material for lithium-ion and metal-ion batteries. This work emphasises the importance of optimising synthesis conditions to achieve high performance of electrode materials.

Keywords: lithium-ion batteries, spinel ferrite, ZnFe_2O_4 , cathode materials, electrochemical impedance spectroscopy