

Научная статья
УДК 544.6.018.464
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.023

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕРРИТА ШПИНЕЛИ ZnFe_2O_4 В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА С Zn^{2+} -ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

**Валерия Николаевна Дубровина¹, Вадим Викторович Ефремов²,
Олег Иршатович Ахметов³, Олег Олегович Шичалин⁴**

¹Мурманский арктический университет, Апатиты, Россия

²Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,
Апатиты, Россия

^{3,4}Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

²v.efremov@ksc.ru

Аннотация

Установлено, что феррит шпинели ZnFe_2O_4 образуется при $T \geq 800$ °С методом твердофазного взаимодействия. Определены параметры элементарной ячейки кристаллической решётки. Геометрико-топологическим методом установлено, что в кристаллической структуре феррита цинка имеются 3D-каналы проводимости для катиона Zn. Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к повышению электропроводности в 4 раза. Определены значения удельной электронной, ионной зёрненной и по межзёрненным границам электропроводности.

Ключевые слова:

феррит шпинели ZnFe_2O_4 , металл-ионные аккумуляторы, импеданс-спектроскопия

Финансирование:

работа выполнена в соответствии с государственным заданием Сахалинского государственного университета (тема FEFF-2024-0001).

Для цитирования:

Синтез и свойства феррита шпинели ZnFe_2O_4 в качестве катодного материала с Zn^{2+} -ионной проводимостью / В. Н. Дубровина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 147–153. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.023.

Original article

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SPINEL FERRITE ZnFe_2O_4 AS A CATHODE MATERIAL WITH Zn^{2+} -ION CONDUCTIVITY

Valeriya N. Dubrovina¹, Vadim V. Efremov², Oleg I. Akhmetov³, Oleg O. Shichalin⁴

¹Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

^{3,4}Sakhalin State University, Yuzhno-Sakhalinsk, Russia

²v.efremov@ksc.ru

Abstract

Spinel ferrite ZnFe_2O_4 is formed at $T \geq 800$ °C by solid-phase interaction. The parameters of the unit cell of the crystal lattice have been determined. Using a geometric-topological method, it was established that in the crystal structure of zinc ferrite there are 3D conduction channels for the Zn cation. Increasing the synthesis temperature leads to a 4-fold increase in electrical conductivity. The values of specific electronic, ionic, and grain-boundary electrical conductivity were determined.

Keywords:

spinel ferrite ZnFe_2O_4 , metal-ion batteries, impedance spectroscopy

Funding:

the work was performed in accordance with the state assignment of Sakhalin State University (topic FEFF-2024-0001).

For citation:

Synthesis and properties of spinel ferrite ZnFe_2O_4 as a cathode material with Zn^{2+} -ion conductivity / V. N. Dubrovina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 147–153. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.023.

Введение

В настоящее время на рынке широко представлены различные электрохимические устройства хранения энергии, основными из которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), к преимуществам которых относят: высокое напряжение единичного элемента — 4,2 В; удельную энергоёмкость — до 270 Вт·ч/кг; число циклов заряд-разряд до снижения ёмкости; низкий саморазряд; ток нагрузки; диапазон рабочих температур от -20 до $+60$ °С. При этом к главным недостаткам ЛИА, можно отнести пожароопасность (взрывоопасность) и высокую стоимость производства вследствие использования таких дорогих элементов, как литий и кобальт. Однако на данный момент в области портативной электроники ЛИА пока не имеют равнозначных альтернатив. В связи с этим одной из актуальнейших задач является поиск новых материалов для электродов и электролитов, а также материалов для создания новых типов металл-ионных аккумуляторов (МИА).

За последние десятилетия возник особый интерес к МИА, в которых рабочим ионом будет являться высоковалентный катион. Одним из первых был магний-ионный аккумулятор, подробно описанный в работе группы Дорона Аурбаха [1]. К основным преимуществам таких аккумуляторов относят высокую теоретическую ёмкость, дешевизну и безопасность. Объёмная ёмкость мультивалентных катодных материалов существенно выше, чем литиевых (в $\sim 2,5$ раза для магниевых и цинковых) [2], а стоимость ниже более чем в 50 раз. Составными частями МИА также являются кристаллические электроды (катод/анод) и электролит. Последние тенденции исследователей направлены на поиск и создание полностью твердотельного аккумулятора, обладающего твёрдым электролитом, что позволит создать эффективные и безопасные источники тока.

К таким материалам можно отнести Zn-ферриты, а именно феррит шпинели ZnFe_2O_4 , в качестве катодного материала, который относится к нетрадиционным керамическим материалам с уникальными свойствами, такими как химическая и термическая стабильность и пониженная токсичность Zn по сравнению с другими металлами [3]. Уже сейчас ZnFe_2O_4 широко используется в магнитных системах хранения данных, мобильной связи 5G, суперконденсаторах и в устройствах для разложения воды при производстве водорода [3].

Целью данной работы являлся синтез и исследование свойств феррита шпинели ZnFe_2O_4 как перспективного катодного материала.

Результаты исследований

Керамические образцы синтезировались по классической керамической технологии в две стадии: на первом этапе осуществлялся синтез, на втором проводилось спекание керамики. Размол, измельчение и тщательное перемешивание реакционной смеси помогает образованию конечного гомогенного продукта. При синтезе использовались только оксиды ZnO и Fe_2O_3 особо чистых (о. с. ч.) марок. На начальном этапе исходные реактивы прокаливали для удаления адсорбированной воды и лишь затем выполнялось взвешивание, измельчение с дальнейшим смешиванием. Помол и смешение реакционной смеси осуществлялся механоактивационным способом с помощью планетарной мельницы Активатор-2 SL. Время процесса механоактивации составило 30 мин. Синтез проводился в муфельной печи в диапазоне температур $700\text{--}900$ °С в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ выполнялся с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (CuK α -излучение) с программным обеспечением SmartLab Studio II (RIGAKU Япония), предназначенного для проведения качественного и количественного фазового анализа поликристаллических материалов. Программное обеспечение прибора позволяет определять размер кристаллитов и уровень искажений кристаллической решётки, уточнять параметры решётки и проводить уточнение структуры материала методом Ритвельда. Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD, PDF-4+ 2021.

Электрофизические свойства изучали методом импеданс-спектроскопии с помощью прецизионного импеданс-метра Matrix MCR-9010. Для проведения измерений использовались графитовые электроды. Измерения комплексного импеданса Z^* осуществлялись в диапазоне частот $10\text{--}10^7$ Гц при комнатной температуре.

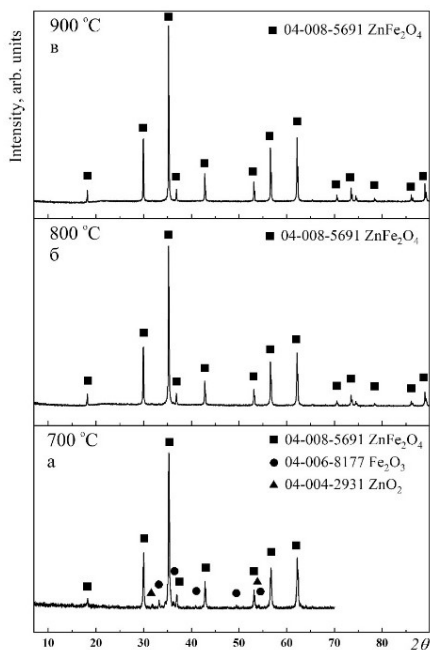


Рис. 1. Рентгенограммы образцов феррита шпинели ZnFe_2O_4 :
 а — 700 °С, б — 800 °С, в — 900 °С

и описана тремя характеристиками: параметром решётки a , параметром положения кислорода u и параметром инверсии катиона i [3]. Следовательно, идеальная химическая формула шпинели имеет вид $A^{2+}OB_2^{3+}O_3$, где A^{2+} — Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, или Zn, и B^{3+} — Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, или любая тесно связанная с ней структура.

На рис. 1 представлены результаты РФА для образцов феррита шпинели ZnFe_2O_4 , синтезированных при различных температурах (температура указана на рисунке).

При температуре синтеза 700 °С монофазный продукт не образуется. В образце присутствуют оксиды железа и цинка: 6 % Fe_2O_3 и 4 % ZnO_2 .

Повышение температуры до 800 °С приводит к образованию целевого продукта — феррита шпинели ZnFe_2O_4 .

Увеличение температуры синтеза до 900 °С приводит к тому, что линии рентгеновского дифракционного спектра становятся уже и лучше разрешаются в сравнении с образцом, полученным при 800 °С. Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в табл. 1. Как видно из полученных данных, представленных в таблицы, увеличение температуры синтеза на 100 °С практически не приводит к изменению параметров элементарной ячейки кристаллической решётки.

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. 2). Эти точки имеют тетраэдрическую координацию кислорода AO_4 и октаэдрическую координацию кислорода BO_6 (участки А и В соответственно). Таким образом, результирующие локальные симметрии обеих точек различны. В связи с этим структура шпинели может быть определена

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки кристаллической решётки образцов ZnFe_2O_4 , синтезированных при различных температурах

$T_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	Простр. группа	$R_{\text{wp}}, \%$
800	8,44324	90	601,904	$Fd\bar{3}m$	1,51
900	8,44332	90	601,922	$Fd\bar{3}m$	1.77

Для изучения возможности электропроводимости катионами Zn был использован кристаллохимический метод анализа. Он основывается на разбиении кристаллического пространства на выпуклые полиэдры Вороного (рис. 3) и проводился в программном пакете ToposPro [4, 5]. В рамках данного подхода вершины полиэдров Вороного символизируют пустоты, а рёбра — каналы, соединяющие эти пустоты. По результатам данного анализа возможно определить наличие или отсутствие карт миграции рабочего катиона. Определение карт миграции устанавливается исходя из геометрических критериев: радиусы элементарных каналов и элементарных пустот должны отвечать условиям (1), (2) и (3).

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

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

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

где R_{sd} — радиус пустоты; r_{chan} — радиус канала, r_{wi} — ионный радиус рабочего иона, r_{env} — ионный радиус иона окружения; γ — коэффициент деформации.

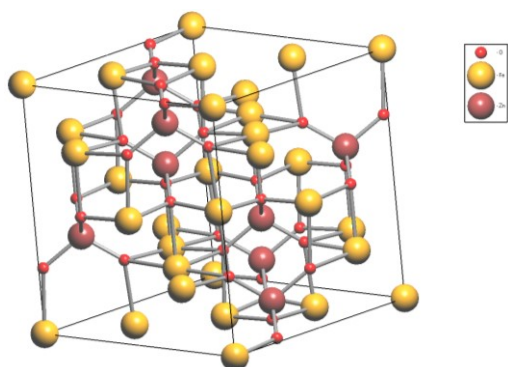


Рис. 2. Кристаллическая структура феррита цинка ZnFe_2O_4

на основе литературных данных [6]: Zn^{2+} ($r_{\text{wi}} = 0,83 \text{ \AA}$; $R_{\text{sd}}(\text{min}) = 1,20$; $r_{\text{chan}}(\text{min}) = 1,60$; $\gamma = 0,80$). Расчёты показали, что в кристаллической структуре феррита цинка имеются 3D-каналы проводимости для катиона Zn (рис. 4).

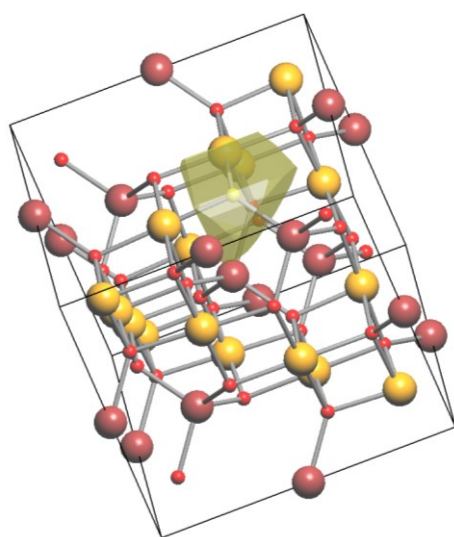


Рис. 3. Пример полиэдра Вороного, построенного для аниона кислорода

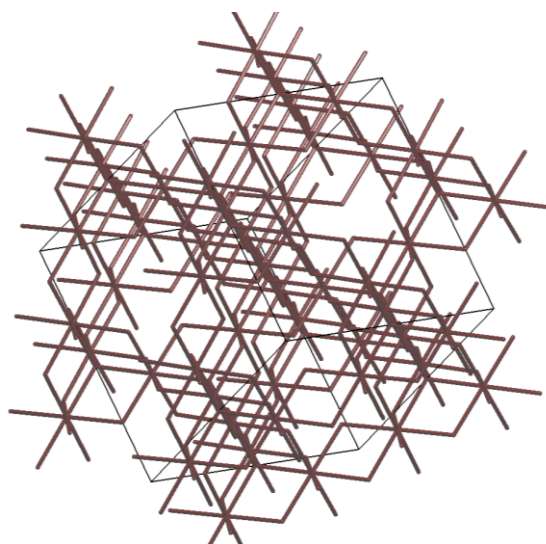


Рис. 4. 3D-карта миграции Zn^{2+} в ZnFe_2O_4

На основании 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, представлены на рис. 5. Подобный вид диаграмм свойственен ионным проводникам и подтверждает, что доминирует именно ионная проводимость [7]. С помощью программного обеспечения EIS Spectrum Analyser удалось установить, что на диаграммах комплексного импеданса (рис. 5) обнаруживается два релаксационных процесса Дебаевского типа — низко- и высокочастотный. Плохое разрешение данных релаксационных процессов связано с тем, что их времена релаксации близки.

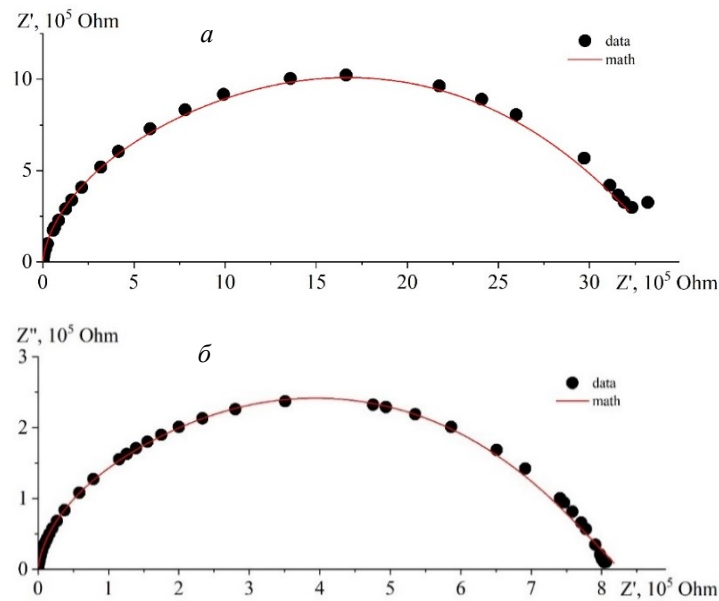


Рис. 5. Диаграммы комплексного импеданса ZnFe_2O_4 , синтезированных при температуре 800 °C (а) и 900 °C (б)

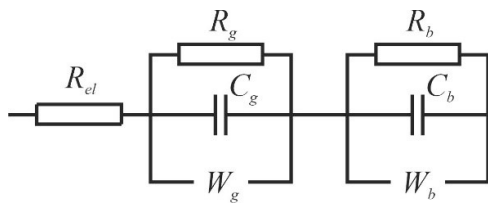


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения

Подобный вид диаграмм может моделироваться различными схемами замещения [7], мы же выбрали схему (рис. 6), как в наибольшей степени отвечающую физической картине процессов и удовлетворительно моделирующую экспериментальные годографы.

Выбор схемы с импедансом Варбурга представляется вполне обоснованным применительно к рассматриваемым спектрам, так как начальный участок высокочастотной области в небольшом

интервале линейен, что характерно для диффузионных процессов. Первая ячейка моделирует процессы, происходящие в кристаллите (индекс g), а вторая связана с межзёрнными границами (индекс b). Сопротивление R_{el} связано с электронной проводимостью.

Полученные зависимости импеданса исследуемых образцов экстраполируются к оси реальной части импеданса, то есть в приближении, когда частота измерительного поля стремится к нулю. Для наиболее точного расчёта параметров эквивалентных схем замещения использовалось программное обеспечение EIS Spectrum Analyser. Результаты подобного расчёта приведены на рис. 5 в виде красной линии. На рис. 5а и б наблюдается хорошая корреляция между результатами расчётов и измеренными данными. Результаты расчёта сведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры эквивалентной схемы замещения

Температура синтеза, °C	C_g , Ф	C_b , Ф	R_{el} , Ом	R_g , Ом	R_b , Ом	W_g , Ом·с ^{-0,5}	W_b , Ом·с ^{-0,5}
800	$8,14 \cdot 10^{-12}$	$4,12 \cdot 10^{-11}$	350	$1,5 \cdot 10^6$	$1,98 \cdot 10^6$	$2,62 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^8$
900	$5,14 \cdot 10^{-12}$	$1,56 \cdot 10^{-11}$	600	$2,54 \cdot 10^5$	$5,71 \cdot 10^5$	$1,75 \cdot 10^8$	$1,74 \cdot 10^8$

Сравнивая диаграммы импеданса (см. рис. 5), видим, что увеличение температуры синтеза приводит к повышению общей электропроводимости (вклад зёрненной проводимости и по границам зёрен) в 4 раза. Величина общей удельной электропроводимости составляет: σ — $1,38 \cdot 10^{-8}$ См/см, $T_{\text{синт}}$ — 800 °С и σ — $5,82 \cdot 10^{-8}$ См/см, $T_{\text{синт}}$ — 900 °С. Значения удельной электронной, ионной зёрненной и по межзёрненным границам электропроводности приведены в табл. 3.

Таблица 3

Удельная электропроводимость феррита цинка ZnFe_2O_4

Температура синтеза, °С	σ_{el} , См/см	σ_g , См/см	σ_b , См/см
800	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$
900	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$

Ранее коллективом авторов было проведено исследование феррита цинка ZnFe_2O_4 со структурой шпинели методом теории функционала плотности [8]. Результаты квантово-химического моделирования Zn^{2+} -ионной проводимости в данном соединении позволили установить теоретическую величину ионной электропроводимости σ — $5 \cdot 10^{-6}$ См/см [8]. Проведённое нами исследование показало существенное отличие от теоретических расчётов на два порядка. Однако эти выводы не однозначны. Из полученных данных видно, что увеличение температуры синтеза приводит к увеличению электропроводимости ZnFe_2O_4 . Таким образом, можно сделать вывод, что изменение как условий синтеза, так и методов синтеза влияет на электрофизические свойства ZnFe_2O_4 .

Выводы

Методом твердофазного взаимодействия, с использованием механоактивации, синтезированы керамические образцы феррита шпинели ZnFe_2O_4 . Установлено, что целевой продукт образуется при $T \geq 800$ °С. С помощью рентгеноструктурного анализа определены параметры элементарной ячейки кристаллической решётки. ГТ-методом была проанализирована кристаллическая структура ZnFe_2O_4 на наличие каналов проводимости для катиона Zn и показано, что в его структуре имеются 3D-каналы проводимости. Установлено, что повышение температуры синтеза приводит к увеличению общей электропроводимости в 4 раза. Определены значения удельной электронной, ионной зёрненной и по межзёрненным границам электропроводности.

Список источников

1. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries / D. Aurbach [et al.] // Nature. 2000. Vol. 407, No. 6805. P. 724–727.
2. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities / H. Tang [et al.] // Electrochemical Energy Rev. 2018. Vol. 1, No. 2. P. 169–199.
3. Bohra M., Alman V., Arras R. Nanostructured ZnFe_2O_4 : an exotic energy material // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 1286–1298.
4. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program Package ToposPro // Crystal Growth & Design. 2014. Vol. 14, No. 7. P. 3576–3586.
5. Бугаев М. А. Комплексное использование отходов горнодобычи с последующей рекультивацией земель (на примере хвостохранилища АНОФ-2) // Материалы V Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов» (г. Апатиты, 12–15 ноября 2013 г.). Апатиты, 2013. С. 36–38.
6. Blatov V. A. Voronoi-dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications // Crystallogr. Rev. 2004. Vol. 10, No. 4. P. 249–318.
7. Synthesis and electrochemical characteristics of almost stoichiometric nanosized cathode materials $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ with a combination of sol-gel and solid-phase methods / R. Korneykov [et al.] // Ferroelectrics. 2023. Vol. 615, I. 1. P. 266–286.
8. Morkhova Ye. A., Kabanov A. A., Leisegang T. The theoretical evaluation of new promising solid ion conductors for zinc-ion batteries // J. Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1967. P. 12059.

References

1. Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. *Nature*, 2000. Vol. 407, No. 6805, pp. 724–727.
2. Tang H., Peng Z., Wu L., Xiong F., Pei C., An Q., Mai L. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, Vol. 1, No. 2, pp. 169–199.
3. Bohra M., Alman V., Arras R. Nanostructured ZnFe_2O_4 : an exotic energy material. *Nanomaterials*, 2021, Vol. 11, pp. 1286–1298.
4. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 2014. Vol. 14, No. 7, pp. 3576–3586.
5. Bugaev M. A. Kompleksnoe ispolzovanie othodov gornodobychi s posleduyushey rekultivatsiyey zemel (na primere hvostohranilisha ANOF-2) [Integrated use of mining waste with subsequent land reclamation (using the example of the ANOF-2 tailings dump)]. *Materialy V Vserossiyskoy nauchnoy konferencii s megdunarodnym uchastiem "Problemy ratsionalnogo ispolzovaniya prirodnogo i tehnogennogo syr'ya Barents-regiona v tekhnologii stroitel'nykh i tekhnicheskikh materialov"* (g. Apatity, 12–15 noyabrya 2013 g.) [Materials of the V All-Russian scientific conference with international participation "Problems of rational use of natural and man-made raw materials of the Barents region in the technology of construction and technical materials"]. Apatity, 2013, pp. 36–38.
6. Blatov V. A. Voronoi-dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications. *Crystallography Reviews*, 2004, Vol. 10, No. 4, pp. 249–318.
7. Korneykov R., Efremov V., Shcherbina O., Kesarev K., Aksenova S., Zharov N., Ivanenko V., Manukovskaya D. Synthesis and electrochemical characteristics of almost stoichiometric nanosized cathode materials $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ with a combination of sol-gel and solid-phase methods. *Ferroelectrics*, 2023, Vol. 615, I. 1, pp. 266–286.
8. Morkhova Ye. A., Kabanov A. A., Leisegang T. The theoretical evaluation of new promising solid ion conductors for zinc-ion batteries. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021. Vol. 1967, pp. 12059.

Информация об авторах

В. Н. Дубровина — студентка;

В. В. Ефремов — кандидат технических наук, научный сотрудник;

О. И. Ахметов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

О. О. Шичалин — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

V. N. Dubrovina — Student;

V. V. Efremov — PhD (Engineering), Researcher;

O. I. Akhmetov — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

O. O. Shichalin — PhD (Chemistry), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.