

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ КЕРАМИКИ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Анисимов В.В., Макаров Н.А., Абдурахимова А.У.

anisimov_val@mail.ru, nikmak-ivmt@mail.ru, abazur87@mail.ru

филиал РХТУ им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте (Республика Узбекистан), Ташкент, Узбекистан

Два важных полупроводника n-типа, ZnO и SnO₂, привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам и потенциальным возможностям применения в качестве варисторов [1], газочувствительных пленок [2], анодного материала в литий-ионных батареях [3], фотокатализаторах и люминесцентных материалах [4], солнечных элементах [5]. Данные оксиды со стабильной и большой запрещенной зоной активно используются за счет невысокой стоимости, высокой чувствительности и стабильности электрофизических параметров. В литературе сообщается об образовании двух соединений в системе ZnO – SnO₂, а именно ортостанната (Zn₂SnO₄) и метастанната цинка (ZnSnO₃) [6].

Материалы в системе ZnO – SnO₂ могут быть синтезированы различными методами, такими как золь-гель [4], твердофазный синтез [6], ион-обменная реакция [7], воздушно-плазменное напыление [8], механоактивация [9] и другими. Имеются различные сведения о температурах образования Zn₂SnO₄, обусловленные методиками проведения синтеза. По результатам многих исследований особенностей получения ортостанната цинка путем твердофазной реакции можно сделать вывод, что оптимальная температура синтеза лежит в пределах от 800 до 1200 °C [6, 10, 11] в зависимости от времени выдержки, однако структурные и электрофизические свойства таких материалов отличаются друг от друга.

Использование модифицирующих добавок как средства управления свойствами материала хорошо зарекомендовало себя в технологии керамики. Небольшие количества соответствующих добавок обычно используются для контроля удельного сопротивления, механического или электрического поведения. Однако в таком материале как ортостаннат цинка исследования воздействия модификатора на свойства немногочисленны, поэтому четкого влияния природы добавки на процессы уплотнения и свойства материалов в настоящий момент не выявлено. В настоящей работе проводится исследование керамики в бинарной системе ZnO – SnO₂ с добавками MnO и NiO концентрациями 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мол. %.

С целью установления возможности синтеза плотной керамики в системе ZnO – SnO₂ были синтезированы модельные составы на основе промышленно произведенных оксидов олова и цинка твердофазовым методом.

Проведенные предварительные теоретические расчеты, позволили предположить, что осуществление замещения ионами марганца и никеля ионов олова и цинка в кристаллической решетке ортостанната цинка теоретически возможно. При этом катионы марганца и никеля способны замещать катионы цинка в октаэдрической и тетраэдрической пустотах и катионы олова в октаэдрической пустоте.

Для всех составов была выбрана температура синтеза 950 °C, поскольку при более низких температурах синтеза в системе наблюдались фазы исходных оксидов. Обжиг проводили в печи с хромит-лантановыми нагревателями при температурах 1200, 1300, 1400 и 1450 °C и выдержкой 2 часа при конечной температуре. Максимальной плотности (0,0 %) удастся добиться при температуре обжига 1450 °C и содержании добавки в 5 мол. %.

Результаты расчета рентгеновской плотности твердых растворов на основе ортостанната цинка показывают, что при температурах ниже 1400 °C и содержаниях модификатора менее 5 мол. % твердые растворы не образуются, выделяется вторая фаза в виде оксида марганца либо фазы, им обогащенной.

Для материалов, модифицированных оксидом никеля, нулевой открытой пористости добиться не удастся, несмотря на образование твердых растворов при температуре обжига 1450 °C и содержании модифицирующей добавки в 5 мол. %. Вероятно, в данных условиях необходимо увеличение температуры обжига до 1500-1550 °C.

Дальнейшие исследования с целью установления возможности синтеза плотной керамики в системе $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ проводили на модельных составах на основе порошков, полученных из водных полимерно-солевых систем с использованием СВЧ-излучения. Ранее произведенные эксперименты показали, что оптимальными исходными веществами для синтеза ортоостанната цинка методом полимерно-солевого гидролиза являются хлорид олова (IV) и нитрат цинка, температура синтеза 900°C [12].

Максимальной плотности керамики удастся добиться при температуре обжига 1400°C и содержании модифицирующей добавки в 5 мол. %. Твердые растворы образуются при температуре обжига 1300°C и добавки количеством в 5 мол. %. Аналогичная ситуация наблюдается для материалов, модифицированных оксидом никеля.

Таким образом, введение 5 мол. % оксида марганца или оксида никеля в ортоостаннат цинка, полученный методом полимерно-солевого гидролиза, позволяет получать однофазные твердые растворы при температуре обжига 1300°C , а плотную керамику, перспективную для использования в солнечной энергетике – при температуре обжига 1400°C . Специальные химические методы подготовки порошков позволяют снизить температуру синтеза твердых растворов и спекания керамики как минимум на 100°C .

Список использованных источников

1. Mihaiu, S. S., Toader, A., Atkinson, I., Mocioiu, O.C., Hornoia, C., Teodorescu, V.S., Zaharescu, M. Advanced ceramics in the $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$ binary system // *Ceramics International*. 2015. V. 41. № 3. P. 4936-4945.
2. Белоусов, С.А., Носов, А.А., Рембеза, С.И., Кошелева, Н.Н. Синтез и электрофизические свойства газочувствительных пленок Zn_2SnO_4 // *Электроника и нанотехнологии*. 2016. № 10. С. 19-24.
3. Hou, X., Cheng, Q., Bai, Y., Zhang, W.F. Preparation and electrochemical characterization of Zn_2SnO_4 as anode materials for lithium ion batteries // *Solid State Ionics*. 2010. V. 181. №13-14. P. 631-634.
4. Tsaia, M.-T., Changb, Y.-S., Liua, Y.-C. Photocatalysis and luminescence properties of zinc stannate oxides // *Ceramics International*. 2017. V. 43. P. S428-S434.
5. Sadegh, F., Akin, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., Ruiz-Preciado, M.A., Wang, Z., Tavakoli, M.M., Graetzel, M., Hagfeldt, A., Tress, W. Highly efficient, stable and hysteresis-less planar perovskite solar cell based on chemical bath treated Zn_2SnO_4 electron transport layer // *Nano energy*. 2020. V. 75. №105038.
6. Ivetic, T.B., Fincur, N.L., Đacanin, Lj.R., Abramovic, B.F., Lukic-Petrovic, S.R. Ternary and coupled binary zinc tin oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and potential application in photocatalytic processes // *Material Research Bulletin*. 2015. V. 62. P.114-121.
7. Fakhrzad, M., Navidpor, A.H., Thari, M., Abbasi S. Synthesis of Zn_2SnO_4 nanoparticles used for photocatalytic purposes // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. № 9.
8. Navidpour, A.H., Fakhrzad, M. Photocatalytic activity of Zn_2SnO_4 coating deposited by air plasma spraying // *Applied Surface Science Advances*. 2021. V. 6. № 100153.
9. Nikolic', N., Srec'kovic', T., Ristic'The, M.M. Influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation // *Journal of the European Ceramic Society*. 2001. V. 21. № 10-11. P. 2071-2074.
10. Vien, L.T.T., Nguyen, T., Manh, T.T., Nguyen, V.D., Nguyen, D.H., Viet,D.X., Quang, N.V., Trung, D.Q., Huy, P.T. A new far-red emission from Zn_2SnO_4 powder synthesized by modified solid-state reaction method // *Optical Materials*. 2020. V. 100. P. 109670.
11. Ivetic, T.B., Ding, Y., Cvetinov, M., Petrovci, J., Klisuric, O.R., Lukic-Petrovic, S.R. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ activated up-conversion luminescence of zinc-tin-oxide-based powders // *Ceram. Int*. 2021. V. 47. № 12. P. 17778-17783.
12. Анисимов, В.В., Сапрыкин, А.В., Артемкина, И.М., Макаров, Н.А. Влияние анионного состава исходных солей на получение ортоостанната цинка золь-гель методом // *Стекло и керамика*. 2021. № 4. С. 20-25.