

На правах рукописи



Анисимов Валерий Валериевич

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ
В СИСТЕМЕ ZnO-SnO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Макаров Николай Александрович

Официальные оппоненты: **Косенко Надежда Федоровна**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры технологии керамики и электрохимических производств
Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», заведующий кафедрой инженерной физики и физики материалов

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова**»

Защита состоится 15 марта 2023 года в 15.30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/file/5238>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 12 января 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Интерес к станнатам значительно увеличился в последние несколько лет из-за множества их потенциальных применений. Настоящее исследование посвящено ортостаннату цинка (Zn_2SnO_4) – соединению, материалы на основе которого примечательны своей прозрачностью в видимой области спектра и относительно высокой электропроводностью. Как прозрачный полупроводник n-типа, ортостаннат цинка характеризуется шириной запрещенной зоны $\sim 3,6$ эВ и электронной подвижностью $5 - 15 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Станнаты со стабильной и большой запрещенной зоной активно используются за счет невысокой стоимости, высокой чувствительности и стабильности электрофизических параметров.

Ортостаннат цинка (ОСЦ) наиболее химически стабилен, что делает его идеальным для применения в экстремальных условиях. Материалы в системе $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ могут быть синтезированы различными методами, такими как золь-гель, твердофазовый синтез, химическое осаждение, распылительный пиролиз, ион-обменная реакция, гидротермальный синтез, воздушно-плазменное напыление и механоактивация.

Степень ее разработанности. Ортостаннат цинка привлекает значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам и возможностям использования в качестве варисторов, газочувствительных пленок, транзисторов, прозрачных проводящих электродов, анодного материала в литий-ионных батареях, фотокатализаторах и люминесцентных материалах, солнечных элементах. Однако, исследования данного материала в РФ начались в последнее десятилетие XXI века и являются пионерскими.

Использование модифицирующих добавок как средства управления формированием микроструктуры материалов хорошо зарекомендовало себя в технологии керамики. Однако в таком материале как ортостаннат цинка исследования воздействия модификаторов на свойства немногочисленны, поэтому четкого влияния природы добавок на процессы уплотнения и свойства материалов на сегодняшний день не выявлено. В настоящей работе проводится исследование возможности получения керамики в бинарной системе $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ с добавками MnO , NiO и TiO_2 .

Цели и задачи. Цели работы – получение методом полимерно-солевого гидролиза с использованием микроволнового излучения и твердофазовым синтезом порошков на основе ортостанната цинка с добавками d-элементов; исследование свойств синтезированных порошков в системе $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$; получение керамических материалов на основе разработанных порошков; анализ кинетики спекания керамики на основе ортостанната цинка с добавками оксида марганца (II) и оксида никеля (II).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Изучение хода фазовых превращений при синтезе ортостанната цинка и твердых растворов на его основе; исследование влияния условий синтеза порошков

методом полимерно-солевого гидролиза с использованием микроволнового излучения и твердофазовым синтезом на их фазовый состав и морфологию;

2) Выбор модифицирующих добавок, отвечающих требованиям к разработке высокоплотных материалов с регулируемым уровнем свойств;

3) Синтез ортостанната цинка при оптимальных условиях, позволяющих получить максимальный выход необходимых фаз при условии сохранения микронного и субмикронного размера частиц, а также их высокой дефектности;

4) Получение керамики на основе порошков, синтезированных при оптимальных условиях, а также подобранных спекающих добавок; обжиг образцов при температурах 1200-1450 °С;

5) Определение свойств образцов, изучение их микроструктуры и фазового состава;

6) Установление влияния модифицирующих добавок на процессы спекания, микроструктуру, фазовый состав и свойства материалов.

Научная новизна работы:

1. Разработан лабораторный метод синтеза, позволяющий проводить окисление SnCl_2 в солянокислой среде перекисью водорода для получения стабильного, негидролизующегося раствора четырехвалентного олова, что является альтернативным способом синтеза прекурсоров для получения керамики.

2. Исследовано влияние анионного состава солей цинка при взаимодействии с хлоридом олова (IV) на получение ортостанната цинка золь-гель методом под действием микроволнового излучения. Установлено, что температура начала синтеза ортостанната цинка зависит от вида используемой цинк содержащей соли и составляет: для сульфата и ацетатата цинка – 800 °С, для нитрата цинка – 900 °С. Выявлено, что при использовании хлорида цинка происходит образование хлорида тетрааминцинка, разлагающегося при обжиге и не позволяющего синтезировать целевой продукт.

3. Установлена зависимость температуры синтеза ортостанната цинка от природы исходной соли. Она тем ниже, чем более сильной кислотой образована соль ($\text{pK}_a(\text{HCl}) = -10$; $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3$; $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,39$; $\text{pK}_a(\text{HNO}_3) = -1,32$; $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$). Поскольку при использовании хлорида цинка ортостаннат не образуется, а серная кислота хорошо диссоциирует только по первой ступени, есть основание полагать, что нитрат цинка является оптимальным исходным материалом для синтеза ортостанната цинка, среди исследованных.

4. Показано, что в качестве осадителей при полимерно-солевом гидролизе под воздействием микроволнового излучения предпочтительно использовать растворы, обладающие более щелочной средой, но при этом нельзя допускать загрязнения гелей сторонними катионами. Наиболее подходящим осадителем является 25 мас. % раствор карбоната аммония.

5. При синтезе сложных оксидов из простых (для высокодисперсных и нанопорошков) различие в коэффициентах диффузии катионов Zn^{2+} и Sn^{4+} приводит не только к эффекту Киркендалла, но и к отклонению от стехиометрии (γ -нестехиометрии). Из смеси простых оксидов стехиометрического состава образуется твердый раствор оксида цинка в стехиометрическом соединении $2ZnO \cdot SnO_2$ и фазы, состоящей из оксида олова или обогащенной им.

6. Установлено, что кажущаяся энергия активации спекания керамики с добавкой оксида марганца в низкотемпературной области составляет 350 кДж/моль, в высокотемпературной области – 250 кДж/моль. Для керамики с добавкой оксида никеля соответствующие величины равны 330 и 270 кДж/моль. В области низких температур во всех случаях формальный порядок реакции $n < 1$, в области высоких температур $n > 1$. Температура, при которой происходит смена преобладающего механизма спекания, соответствует тому моменту, когда частицы исходного твердого раствора перегруппировались под действием сил поверхностного натяжения.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлено, что растворимые соли четырехвалентного олова, используемые для синтеза керамических полупроводниковых материалов на основе ортостанната цинка, ограниченно производятся в современных условиях, в то время как соли двухвалентного олова имеются на рынке в избытке. Разработанный в данном исследовании лабораторный метод синтеза является альтернативным способом синтеза прекурсоров для получения керамики.

2. Введение 5 мол. % оксида марганца (II) в ортостаннат цинка, полученный методом твердофазного синтеза из промышленных оксидов, позволяет получать однофазные твердые растворы при температуре обжига 1400 °С, а плотную керамику, перспективную для использования в различных областях техники и технологиях – при температуре обжига 1450 °С.

3. Введение 5 мол. % оксида марганца (II) или никеля (II) в ортостаннат цинка, полученный методом полимерно-солевого гидролиза под воздействием микроволнового излучения из нитрата цинка и хлорида олова, позволяет получать однофазные твердые растворы при температуре обжига 1300 °С, а плотную керамику – при температуре обжига 1400 °С. Специальные химические методы подготовки порошков дают возможность снизить температуру синтеза твердых растворов и спекания керамики как минимум на 100 °С.

4. Формально-кинетическое описание процесса позволяет выделить два механизма спекания. В области низких температур протекает процесс перегруппировки частиц твердого раствора ортостанната цинка под действием сил поверхностного натяжения, явлений Киркендалла и γ -нестехиометрии. В дальнейшем процесс будет контролироваться вакансиями, образовавшимися за счет растворения оксида

d-элемента в твердом растворе ортостанната цинка, при этом элементарные процессы могут находиться как под контролем поверхностной диффузии ионов d-элементов, так и под контролем объемной диффузии.

5. Результаты работы внедрены в учебный процесс по направлениям подготовки 18.03.01 и 18.04.01 Химическая технология в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

6. Подана заявка на патент «Способ получения солей олова (IV) из солей олова (II)» (регистрационный номер 2022128467, дата подачи заявки 02.11.2022).

7. Технология синтеза керамики из порошков на основе ортостанната цинка нашла применение при разработке стратегии развития и программ модернизации производства ООО «АРМОЛЕД».

Методология и методы исследования.

В работе использовали современные методы физико-химического анализа. Площадь удельной поверхности измеряли методами удельной газопроницаемости и БЭТ, распределение частиц по размерам определяли методом лазерной гранулометрии. Фазовый состав изучали при помощи РФА, микроструктуру методом СЭМ, открытую пористость и среднюю плотность материалов – гидростатическим взвешиванием. Кажущаяся энергия активации процесса спекания рассчитана методом неизотермического спекания.

Положения, выносимые на защиту.

1. Способ получения ультрадисперсных порошковых солевых композиций, заключающийся в выпаривании под действием микроволнового воздействия водного раствора требуемых солей в присутствии водорастворимого полимера.

2. Условия синтеза твердых растворов ортостанната цинка, обеспечивающие получение порошков субмикронного размера, а также влияние температуры синтеза на фазовый состав и морфологию получаемых порошков и керамики.

3. Механизмы спекания керамических материалов с добавками MnO и NiO.

Степень достоверности и апробация результатов исследований подтверждена их воспроизводимостью, осуществлением комплексных исследований с использованием современных физико-химических методов анализа, использованием стандартизованных методик, воспроизводимостью экспериментальных данных и соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки, представленным в публикациях других ученых.

По теме диссертации опубликованы 5 статей в научных рецензируемых журналах, входящих в международные цитатно-аналитические базы, и 9 тезисов докладов.

Результаты исследований представлялись на конференциях всероссийского и международного уровня: XVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020» (г. Москва, Россия, 2020 г.); VI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием (г. Уфа,

Россия, 2021 г.); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности» (г. Ташкент, Узбекистан, 2021 г.); Международной научно-технической конференции «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2021 (ICMTMTE 2021)» (г. Севастополь, Россия, 2021 г.); Республиканской конференции «Инновационные технологии в химической и строительной отраслях промышленности и решение актуальных экологических проблем» (г. Ташкент, Узбекистан, 2021 г.); Международной научной конференции молодых ученых «Наука и инновации» (г. Ташкент, Узбекистан, 2021 г.); XVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021» (г. Москва, Россия, 2021 г.); VII Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, Россия, 2022 г.); Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов», посвященной «Международному году стекла» (г. Ташкент, Узбекистан, 2022 г.).

Работа состоит из введения, 7 глав, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 193 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц, 98 рисунков. Список использованной литературы включает 123 источника отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении охарактеризовано общее состояние проблемы разработки электронных компонентов для различных областей техники. Показано, что интерес к станнатам увеличился в последние несколько лет за счет их незначительной стоимости, высокой чувствительности и стабильности электрофизических параметров.

В разделе приведены цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 приведен обзор литературы, в котором показано, что сложный оксид Zn_2SnO_4 со структурой обратной шпинели является материалом, небезуспешно применяемым в современной технике в качестве высокотемпературного полупроводника. Представляет практический интерес синтез и исследование Zn_2SnO_4 , а также твердых растворов на его основе. Путем анализа отечественных и зарубежных источников рассмотрено влияние добавок Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , In_2O_3 , CdO , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , TaCl_5 , MnCl_2 , ZrCl_4 на спекание и свойства Zn_2SnO_4 .

Определены области применения ортостанната цинка и материалов на его основе в транзисторах и варисторах, в качестве элементов солнечных батарей, анодных электродов в литий-ионных батареях, газочувствительных пленок.

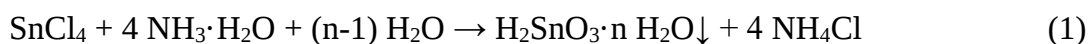
Глава 2 содержит методическую часть, в которой описаны используемые сырьевые материалы, методы анализа, применяемые для определения условий синтеза порошков и

изучения фазового состава, микроструктуры, структурных свойств керамических материалов (рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота (БЭТ), газопроницаемость (ПСХ), определение параметров кристаллической решетки, оптическая микроскопия, гидростатическое взвешивание, пикнометрический анализ).

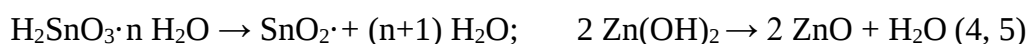
В Главе 3 рассмотрена технология синтеза солей Sn^{4+} за счет окисления Sn^{2+} в солянокислой среде перекисью водорода в лабораторных условиях для получения стабильного, негидролизующегося раствора. Использование перекиси водорода в качестве окислителя Sn^{2+} в Sn^{4+} позволяет получить негидролизующийся раствор четырехвалентного олова. Методом дихроматометрии доказано, что содержание катионов Sn^{2+} не превышает 0,5 % от концентрации Sn^{4+} . Рассчитан выход реакции по осажденному порошку SnO_2 , который составил 87,3 %.

В Главе 4 описана принципиальная технологическая схема получения порошков ортоостанната цинка, твердых растворов на его основе методом полимерно-солевого гидролиза под воздействием микроволнового излучения.

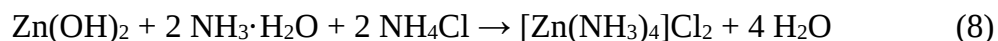
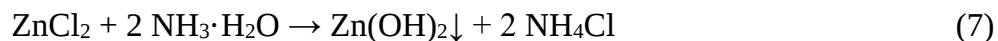
В качестве осадителя выбран водный раствор аммиака, что связано с его доступностью, а также легкостью удаления при разложении хлорида аммония, образующегося в ходе реакций гидролиза с хлоридом олова (IV) и нитратом цинка при синтезе α -оловянной кислоты и гидроксида цинка, реакции (1)-(3).



При повышении температуры α -оловянная кислота разлагается до оксида олова (IV), а гидроксид цинка – до оксида цинка, после чего образуется ортоостаннат цинка, реакции (4)-(6). Ортоостаннат цинка начинает образовываться при 900 °C (рисунок 1).

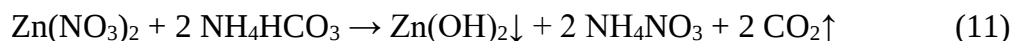


При использовании хлоридов олова (IV) и цинка ортоостаннат цинка не образуется. Это связано с особенностями химии цинка, при взаимодействии с аммиаком образующего гидроксид, согласно реакции (7), который в дальнейшем растворяется в избытке аммиака с образованием хлорида тетраамминцинка по реакции (8). Получившаяся комплексная соль разлагается при обжиге до хлорида цинка ($T_{\text{кип}} = 732^\circ\text{C}$) и аммиака, реакция (9):



Дальнейшие исследования проводили, используя свежеприготовленный 30 мас.% водный раствор NH_4HCO_3 , что позволяет исключить влияние сторонних анионов на процесс гелеобразования и свойства порошков, реакции (10) и (11).





В этом случае синтез ОСЦ начинается при температуре выше 900 °С, рисунок 2.

Использование гидрокарбоната аммония для осаждения хлорида олова (IV) и хлорида цинка позволило получить ОСЦ, рисунок 3.

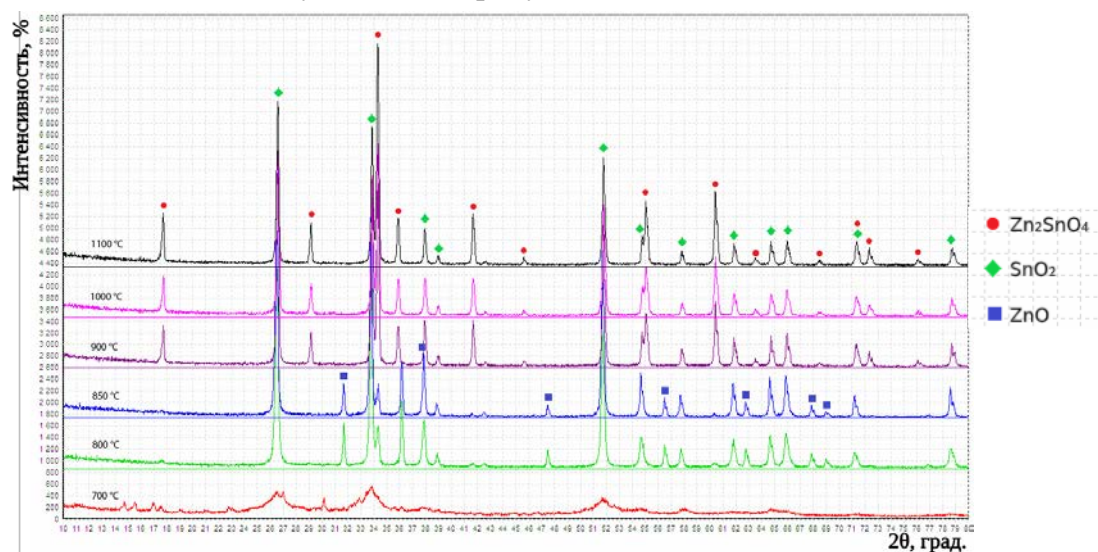


Рисунок 1 – Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), нитрата цинка и водного раствора аммиака

Образование фазы ортостанната цинка начинается при температуре 1050 °С. При этом выход целевого продукта составил 20 %, поскольку при взаимодействии хлорида цинка с гидрокарбонатом аммония образуется гидроксид цинка, который в избытке осадителя не переходит полностью в комплексное соединение, согласно реакциям (12) и (13), и при нагревании разлагается до оксида цинка, который взаимодействует с оксидом олова (IV) с образованием ортостанната цинка.

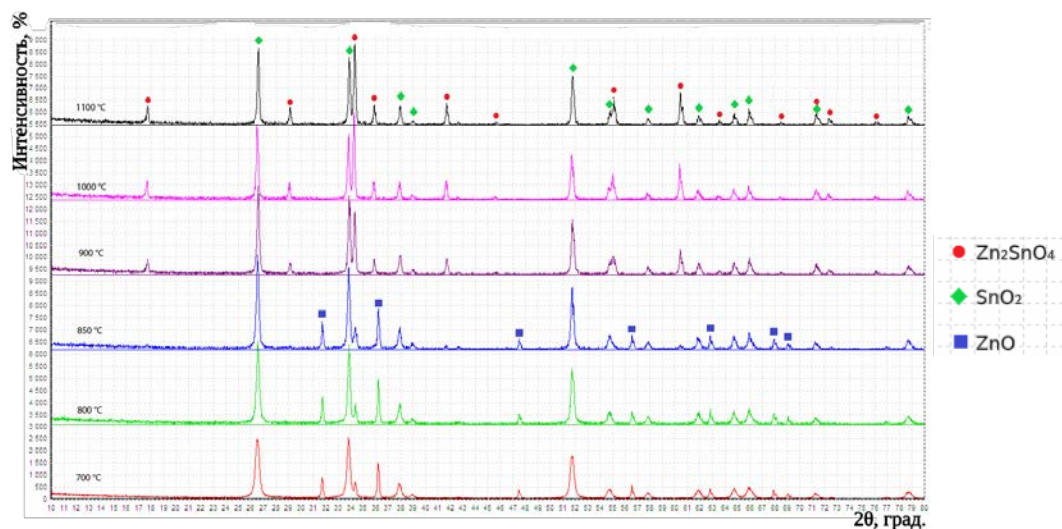
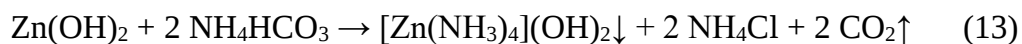
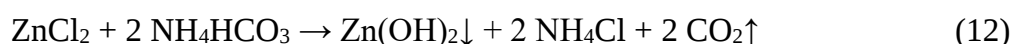


Рисунок 2 – Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), нитрата цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония

Однако использование хлорида цинка для получения ортостанната цинка в связи с низким выходом продукта, побочными реакциями комплексообразования, более высокой температурой синтеза нецелесообразно. Дальнейшие исследования проводили при использовании хлорида олова (IV) и ацетата цинка, реакция (14).

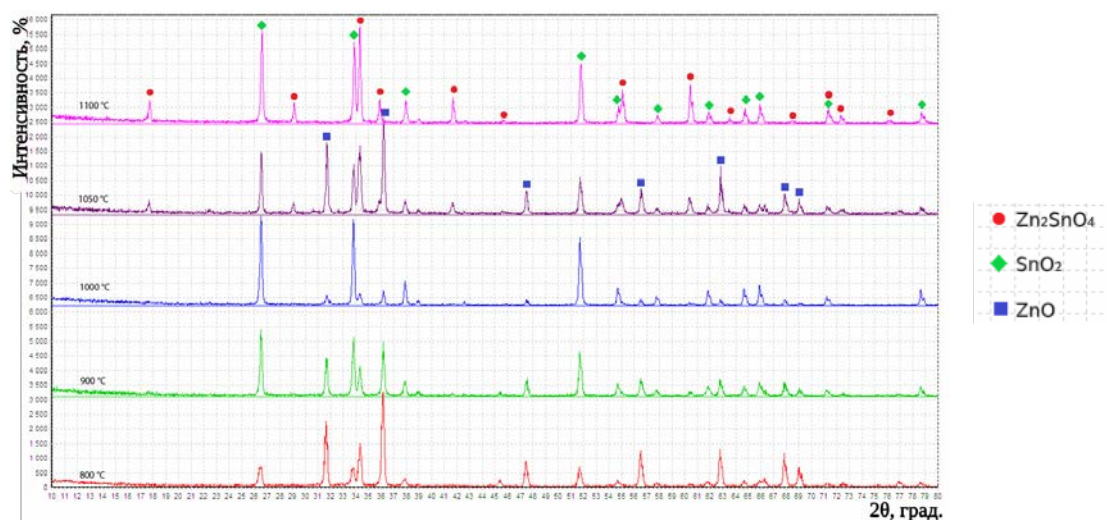
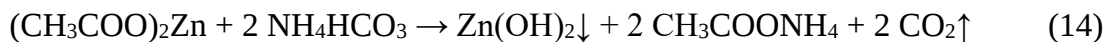


Рисунок 3 – Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), хлорида цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония

Фаза ортостанната цинка в этом случае образуется уже при 800 °C, но синтез не проходит до конца: до температуры 1100 °C присутствуют ZnO и SnO₂, рисунок 4.

При взаимодействии сульфата цинка с хлоридом олова (IV) образование фазы ортостанната цинка наблюдается при 800 °C, но реакция (15) не проходит полностью, что следует из результатов РФА, на которых при всех температурах присутствуют оксиды олова и цинка, рисунок 5.

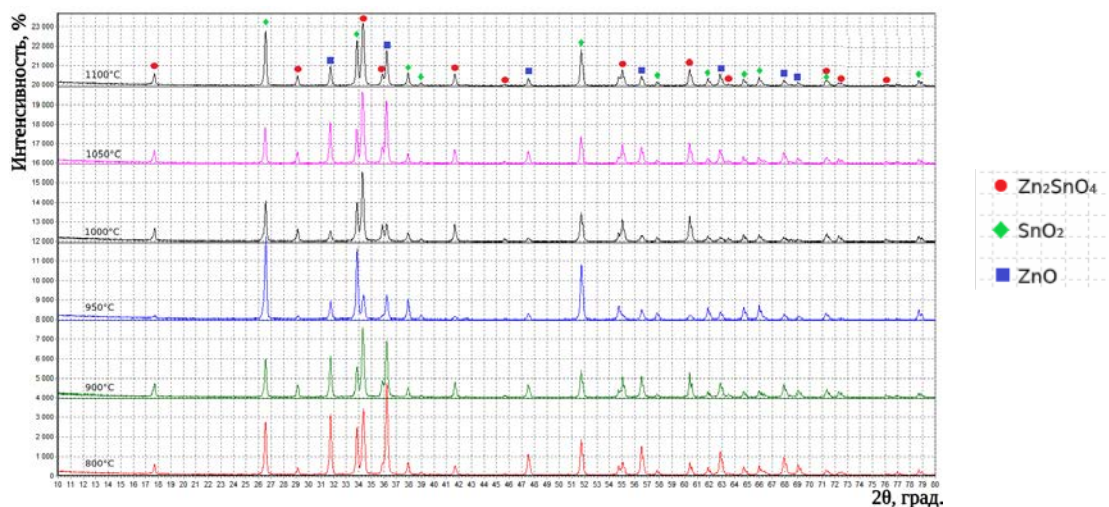
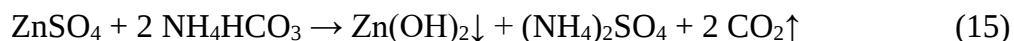


Рисунок 4 – Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), ацетата цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония в качестве осадителя



Таким образом, наблюдается зависимость температуры синтеза ОСЦ от природы исходной соли. Она тем ниже, чем более сильной кислотой образована соль ($\text{pKa}(\text{HCl}) = -10$; $\text{pKa}_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3$; $\text{pKa}_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,39$; $\text{pKa}(\text{HNO}_3) = -1,32$; $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$). Поскольку при использовании хлорида цинка ортоостаннат не образуется, а серная кислота хорошо диссоциирует только по первой ступени, есть основание полагать, что нитрат цинка является оптимальным сырьем для синтеза ортоостанната цинка.

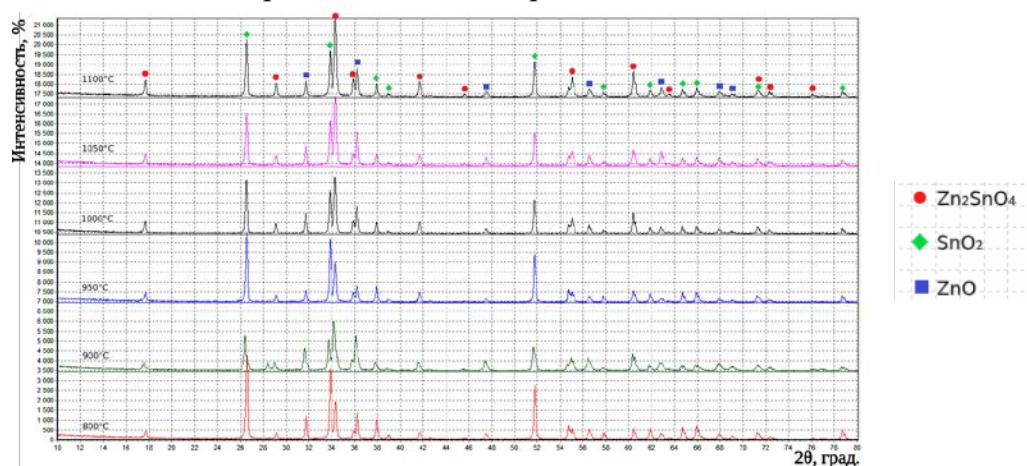


Рисунок 5 – Результаты РФА порошков, полученных при использовании хлорида олова (IV), сульфата цинка и водного раствора гидрокарбоната аммония в качестве осадителя

Удельная поверхность исследуемых порошков зависит от состава исходной соли цинка. Для нитрата цинка для синтеза удельная поверхность порошков ОСЦ выше во всем интервале температур по сравнению с порошками из хлорида, ацетата и сульфата цинка (рисунок 6). При применении хлорида цинка в качестве исходного соединения при температуре 900 °С удельная поверхность порошка повышается, что связано с разложением хлорида тетраамминцинка. Дальнейшее уменьшение удельной поверхности порошка связано со снижением его поверхностной энергии, происходящим при увеличении температуры.

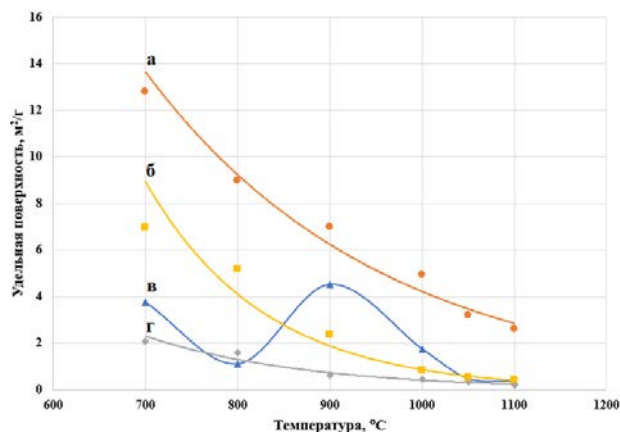
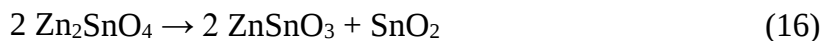


Рисунок 6 – Удельная поверхность порошков ортоостанната цинка, полученных при использовании хлорида олова (IV) и: а – нитрата цинка; б – сульфата цинка; в – хлорида цинка; г – ацетата цинка

Таким образом, установлено, что нитрат цинка является оптимальным исходным материалом для синтеза ортостанната цинка.

Показано (рисунки 1 и 2), что при температурах синтеза 1000, 1050 и 1100 °С кроме ортостанната цинка в системе присутствует оксид олова (IV) при полном отсутствии оксида цинка. С одной стороны, метастаннат цинка переходит при 750 °С в ортостаннат цинка с образованием оксида олова (IV) в свободной фазе, реакция (15):



С другой стороны, существует возможность влияния различия в коэффициентах диффузии катионов на стехиометричность сложных оксидов. Это происходит потому, что катион олова преимущественно диффундирует в решетку оксида, содержащего катион цинка. По мере того, как реакция синтеза приближается к завершению, непрерывное уменьшение движущей силы процесса приводит к тому, что часть оксида, содержащего олово, не успевает прореагировать и остается в форме фазы, состоящей из этого оксида или обогащенной им.

В Главе 5 описано получение керамики твердофазовым синтезом. С целью установления возможности синтеза плотной керамики в системе $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ получены модельные составы на основе промышленно произведенных оксидов олова и цинка.

Проведенные расчеты позволили предположить, что замещение ионами марганца и никеля ионов олова и цинка в кристаллической решетке ортостанната цинка теоретически возможно, согласно реакциям (17) и (18):



Для дальнейших исследований была выбрана температура синтеза 950 °С.

На рисунке 7 изображена зависимость параметра решетки твердых растворов от содержания добавок MnO и NiO . Во всех случаях параметр решетки меньше, чем параметр решетки чистого ортостанната цинка, из чего следует, что с увеличением содержания модифицирующей добавки в материале образуется более мелкокристаллический твердый раствор, чем можно регулировать как физико-механические, так и электрофизические свойства материала.

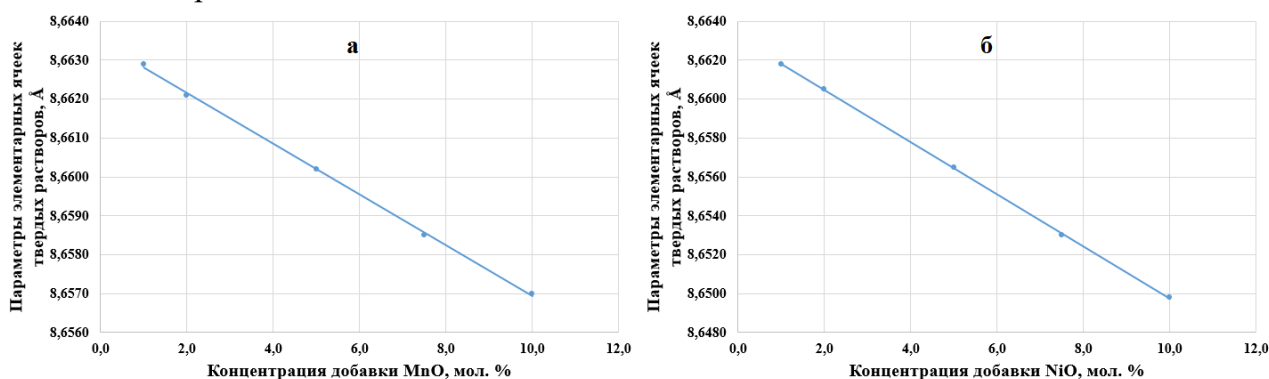


Рисунок 7 – Зависимость параметра решетки от содержания добавок: а – MnO , б – NiO .

Значения усадки образцов, средняя плотность и открытая пористость образцов представлены в таблице 1. Максимальной плотности удастся добиться при температуре обжига 1450 °С и содержании добавки в 5 мол. %.

Таблица 1 – Свойства материалов, обожженных при различных температурах

Температура обжига, °С	Концентрация добавки MnO, мол. %				
	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
	Усадка, %				
1200	0,84	1,16	11,78	11,70	12,90
1300	16,95	16,68	15,40	15,00	15,90
1400	17,97	18,06	16,50	16,90	17,60
1450	17,99	18,35	16,90	17,10	17,60
	Открытая пористость P_o , %				
1200	49,3	48,8	23,7	22,1	20,7
1300	1,4	4,4	10,8	11,3	10,5
1400	0,3	0,8	0,7	0,3	0,8
1450	0,5	1,0	0,0	0,6	1,5
	Средняя плотность ρ_{cp} , г/см ³				
1200	3,24	3,66	4,82	4,93	5,03
1300	5,77	5,62	5,49	5,49	5,49
1400	5,95	5,85	5,89	5,91	5,96
1450	6,01	5,94	6,02	5,97	5,95

Результаты расчета рентгеновской плотности твердых растворов показывают (рисунок 8, а), что при температурах ниже 1400 °С и содержаниях модификатора менее 5 мол. % твердые растворы не образуются, выделяется вторая фаза в виде оксида олова (IV) либо фазы, им обогащенной.

Таким образом, введение 5 мол. % оксида марганца в ОСЦ, полученного методом твердофазного синтеза из промышленных оксидов, позволяет получать однофазные твердые растворы при температуре обжига 1400 °С, а керамику, перспективную для использования в солнечной энергетике – при температуре обжига 1450 °С.

Для материалов, модифицированных оксидом никеля, максимальной плотности удастся добиться при температуре обжига 1450 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол. % (таблица 2).

Результаты расчета рентгеновской плотности твердых растворов показывают (рисунок 8, а), что при температурах ниже 1400 °С и содержаниях модификатора менее 5 мол. % твердые растворы не образуются, выделяется вторая фаза в виде оксида олова (IV) либо фазы, им обогащенной.

Исследована возможность получения керамики в бинарной системе ZnO – SnO₂ с добавкой TiO₂. Показано, что введение добавки в количестве до 15 мас. % не позволяет получить плотный материал с равномерной микроструктурой. Введение большего

количества TiO_2 нецелесообразно. Таким образом, от использования указанной добавки в дальнейшем отказались.

Таблица 2 – Свойства материалов, обожженных при различных температурах

Температура обжига, °С	Концентрация добавки NiO, мол. %				
	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
	Усадка, %				
1200	0,50	2,98	9,00	7,80	8,30
1300	1,22	4,01	14,30	13,80	14,80
1400	5,18	10,58	16,60	16,00	17,00
1450	7,13	12,13	17,70	17,60	17,70
	Открытая пористость P_o , %				
1200	48,3	45,6	32,7	32,1	30,3
1300	48,7	44,3	17,3	17,0	16,9
1400	40,4	25,4	2,2	1,9	1,8
1450	37,4	22,0	1,2	1,1	0,8
	Средняя плотность $\rho_{\text{ср}}$, г/см ³				
1200	3,00	3,30	4,33	4,32	4,42
1300	3,18	3,53	5,22	5,23	5,26
1400	3,69	4,66	5,73	5,77	5,72
1450	3,94	4,84	5,98	5,94	6,01

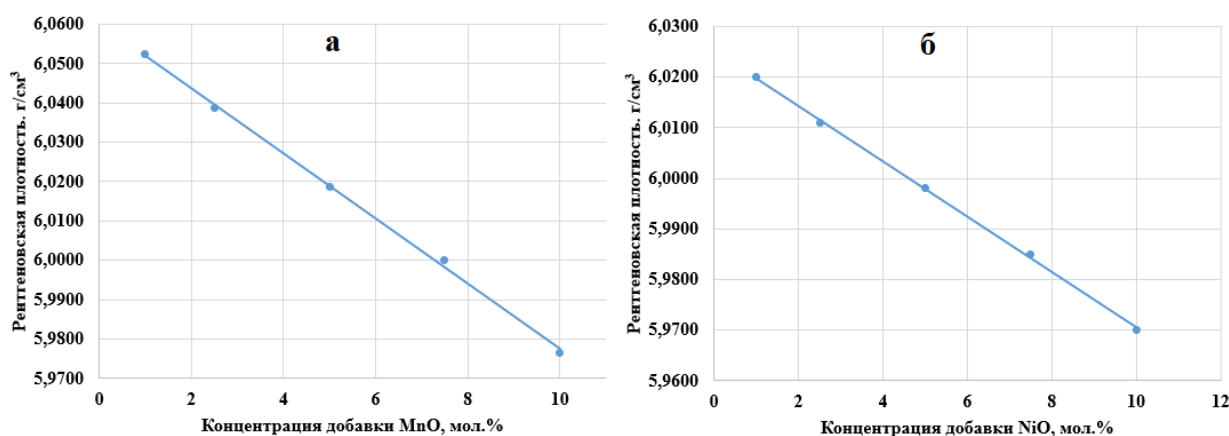


Рисунок 8 – Влияние концентрации на плотность твердого раствора на основе ортостанната цинка, добавки: а – MnO , б – NiO

В Главе 6 синтезированы модельные составы на основе порошков, полученных из водных полимерно-солевых систем с использованием СВЧ-излучения.

Максимальной плотности керамики удастся добиться при температуре обжига 1400 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол. % (таблица 3).

Аналогичная ситуация наблюдается для материалов, модифицированных оксидом никеля. Результаты определения интегральных структурных характеристик таких материалов приведены в таблице 4.

Таблица 3 – Свойства материалов, обожженных при различных температурах

Температура обжига, °С	Концентрация добавки MnO, мол. %				
	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
	Усадка, %				
1200	16,95	16,68	15,40	15,10	15,40
1300	17,97	18,08	16,60	16,70	17,80
1400	17,99	18,35	17,50	17,50	17,80
1450	18,00	18,45	17,60	17,60	17,80
	Открытая пористость P_o , %				
1200	1,4	4,4	10,4	11,1	10,2
1300	0,3	0,8	0,7	0,3	0,8
1400	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2
1450	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
	Средняя плотность ρ_{cp} , г/см ³				
1200	5,72	5,65	5,52	5,49	5,49
1300	5,99	5,97	5,95	5,91	5,96
1400	6,05	6,04	6,03	5,97	5,95
1450	6,05	6,04	6,04	5,98	5,97

Таким образом, введение 5 мол. % оксидов марганца (II) и никеля в ОСЦ, полученный золь-гель методом из нитрата цинка и хлорида олова, позволяет получать твердые растворы при температуре обжига 1300 °С, а плотную керамику – при температуре обжига 1400 °С. Химические методы подготовки порошков позволяют снизить температуру синтеза твердых растворов и спекания как минимум на 100 °С.

Таблица 4 – Свойства материалов, обожженных при различных температурах

Температура обжига, °С	Концентрация добавки NiO, мол. %				
	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
	Усадка, %				
1200	15,50	15,80	15,30	15,40	15,40
1300	16,80	16,90	16,50	16,70	16,50
1400	17,80	17,90	17,60	17,60	17,60
1450	17,80	17,90	17,70	17,60	17,70
	Открытая пористость P_o , %				
1200	8,8	7,3	7,5	8,1	8,9
1300	0,4	0,4	0,5	0,8	0,8
1400	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
1450	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
	Средняя плотность ρ_{cp} , г/см ³				
1200	5,68	5,53	5,42	5,33	5,26
1300	5,90	5,86	5,83	5,87	5,82
1400	6,01	6,00	5,99	5,98	5,97
1450	6,02	6,01	5,99	5,98	5,97

Фотографии микроструктуры керамики представлены на рисунках 9 и 10.

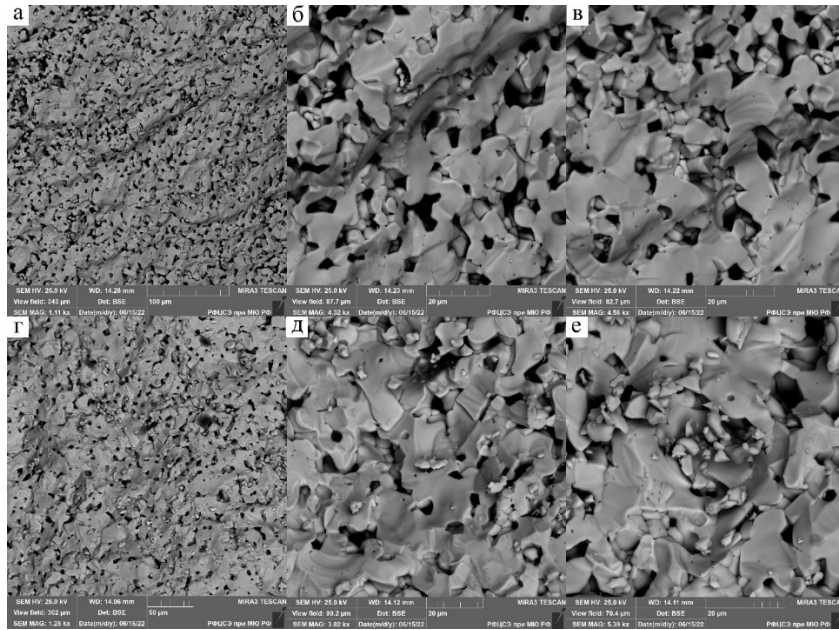


Рисунок 9 – Фотографии микроструктуры керамики, содержащей оксид марганца в количестве 5 мол. %: *а, б, в* – 1400, *г, д, е* – 1450 °С

Размер кристаллов для материала, содержащего оксид марганца, составляет от менее 1 до 2 мкм. В керамике, модифицированной оксидам никеля, размер кристаллов изменяется от менее 1 до 7 мкм. Таким образом, во втором случае наблюдается значительная рекристаллизация. Пористость в обоих случаях закрытая, межкристаллическая, размер пор – от менее 1 до 1 мкм, количество – 1-2 %.

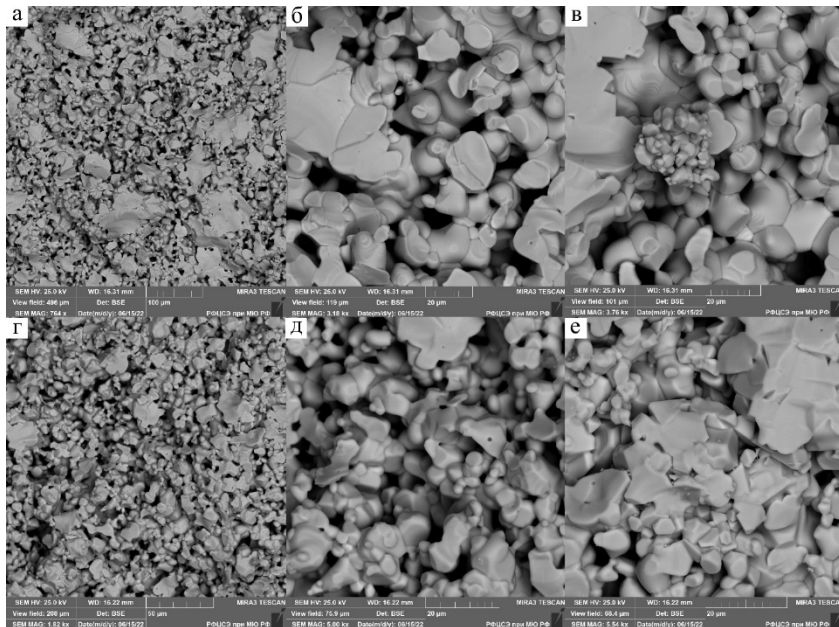


Рисунок 10 – Фотографии микроструктуры керамики, содержащей оксид никеля в количестве 5 мол. %: *а, б, в* – 1400, *г, д, е* – 1450 °С

В Главе 7 приведены результаты исследования кинетики спекания керамики.

Установлено, что кажущаяся энергия активации спекания составляет: с добавкой MnO в низкотемпературной области 350 кДж/моль, в высокотемпературной области

250 кДж/моль. Для керамики с добавкой NiO: в низкотемпературной области 330 кДж/моль, в высокотемпературной области 270 кДж/моль. В области низких температур во всех случаях формальный порядок реакции $n < 1$ (для добавки MnO – 0,3; NiO – 0,6). В области высоких температур во всех случаях формальный порядок реакции $n > 1$ (для добавки MnO – 1,2; NiO – 5,4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан лабораторный метод синтеза, позволяющий проводить окисление SnCl_2 в солянокислой среде перекисью водорода для получения стабильного, негидролизующегося раствора четырехвалентного олова, что является альтернативным способом синтеза прекурсоров такой керамики.

2. Определено, что температура начала синтеза ортоостанната цинка зависит от вида используемой цинк содержащей соли и составляет: для сульфата и ацетата цинка – 800 °С, для нитрата цинка – 900 °С. Выявлено, что при использовании хлорида цинка происходит образование хлорида тетрааминцинка, разлагающегося при обжиге и не позволяющего синтезировать целевой продукт.

3. Установлена зависимость температуры синтеза ортоостанната цинка от природы исходной соли. Она тем ниже, чем более сильной кислотой образована соль ($\text{pK}_a(\text{HCl}) = -10$; $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3$; $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,39$; $\text{pK}_a(\text{HNO}_3) = -1,32$; $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$). Поскольку при использовании хлорида цинка ортоостаннат не образуется, а серная кислота хорошо диссоциирует только по первой ступени, есть основание полагать, что нитрат цинка является оптимальным исходным материалом для синтеза ортоостанната цинка, среди исследованных.

4. Показано, что в качестве осадителей при полимерно-солевом гидролизе под воздействием микроволнового излучения предпочтительно использовать растворы, обладающие более щелочной средой. Наиболее подходящим осадителем является 25 мас. % раствор карбоната аммония.

5. При синтезе сложных оксидов из простых различие в коэффициентах диффузии катионов Zn^{2+} и Sn^{4+} приводит не только к эффектам Киркендалла и Френкеля, но и к отклонению от стехиометрии (γ -нестехиометрии). Из смеси простых оксидов стехиометрического состава образуется твердый раствор оксида цинка в стехиометрическом соединении $2\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ и фазы, состоящей из оксида олова или обогащенной им.

6. Введение 5 мол. % оксида марганца в ОСЦ, полученный методом твердофазного синтеза из промышленных оксидов, позволяет получать однофазные твердые растворы при температуре 1400 °С, а плотную керамику, перспективную для использования в различных областях техники – при температуре 1450 °С.

7. Введение 5 мол. % оксида марганца или никеля в ОСЦ, полученный из нитрата цинка и хлорида олова, позволяет получать однофазные твердые растворы при

температуре обжига 1300 °С, а плотную керамику, перспективную для использования в различных областях техники – при температуре обжига 1400 °С. Специальные химические методы подготовки порошков позволяют снизить температуру синтеза твердых растворов и спекания керамики как минимум на 100 °С.

8. Формально-кинетическое описание процесса позволяет выделить два механизма спекания. В области низких температур протекает процесс перегруппировки частиц твердого раствора ортостанната цинка под действием сил поверхностного натяжения, явлений Киркендалла и γ -нестехиометрии. В дальнейшем процесс будет контролироваться вакансиями, образовавшимися за счет растворения оксида d-элемента в твердом растворе ортостанната цинка, при этом элементарные процессы могут находиться как под контролем поверхностной диффузии ионов d-элементов, так и под контролем объемной диффузии.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи

1) Анисимов, В.В. Влияние анионного состава исходных солей на получение ортостанната цинка золь-гель методом / В.В. Анисимов, А.В. Сапрыкин, И.М. Артемкина, Н.А. Макаров // Стекло и керамика. – 2021. – № 4. – С. 20-25 (**Web of Science, Scopus**).

2) Аксютин, И.И. Керамика на основе ортостанната цинка с добавками оксидов никеля и марганца / И.И. Аксютин, В.В. Анисимов, Д.А. Антонов, М.А. Тарасенко, Н.А. Макаров // Стекло и керамика. – 2021. – № 11. – С. 3-9 (**Web of Science, Scopus**).

3) Анисимов, В.В. Особенности золь-гель синтеза в системе ZnO–SnO₂ / В.В. Анисимов, С.С. Павлов, Н.А. Макаров // Стекло и керамика. – 2021. – № 12. – С. 22-26 (**Web of Science, Scopus**).

4) Anisimov, V. Study of the influence of anionic composition of salts on synthesis of zinc orthostannate by the sol-gel method / V. Anisimov, A. Saprykin, I. Artemkina, N. Makarov // MATEC Web of Conferences. – 2021. – V. 346 (**Web of Science**).

5) Antonov, D. Application of the method of coprecipitation of salts to obtain zinc orthostannate / D. Antonov, V. Anisimov, M. Tarasenko // MATEC Web of Conf. – 2021. – V. 346 (**Web of Science**).

Тезисы докладов

1) Войтович, И.И. Анализ динамики научных публикаций в области синтеза ультрадисперсных порошков неорганических веществ / И.И. Войтович, В.В. Анисимов, Э.А. Есин, М.А. Вартамян // Успехи в химии и хим. тех. – 2020. – Т. 34. – № 5. – С. 21.

2) Анисимов, В.В. Получение ортостанната цинка химическими методами из солей различного анионного состава / В.В. Анисимов, Д.А. Антонов, С.С. Павлов, А.В. Сапрыкин, М.А. Тарасенко, Н.А. Макаров // Современные технологии композиционных материалов. Материалы VI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. РИЦ БашГУ Уфа. – 2021. – С. 24-29.

3) Сапрыкин, А.В. Влияние анионного состава исходных солей на синтез Zn_2SnO_4 золь-гель методом / А.В. Сапрыкин, В.В. Анисимов, Н.А. Макаров // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 4. – С. 101-104.

4) Антонов, Д.А. Синтез ортостанната цинка из солей различного анионного состава химическими методами / Д.А. Антонов, В.В. Анисимов, С.С. Павлов, А.В. Сапрыкин, М.А. Тарасенко, Н.А. Макаров // Сборник трудов международной научно-технической конференции Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности. ТХТИ. – 2021. – С. 147-148.

5) Анисимов, В.В. Изучение влияния анионного состава солей на синтез ортостанната цинка золь-гель методом / В.В. Анисимов, А.В. Сапрыкин, Д.А. Антонов, С.Д. Иванова // Международная научная конференция молодых ученых Наука и инновации. Центр передовых технологий. Узбекистан. – 2021. – С. 252-254.

6) Анисимов, В.В. Влияние анионного состава солей на синтез ортостанната цинка золь-гель методом / В.В. Анисимов, А.В. Сапрыкин, Д.А. Антонов // Сб. тез. Респ. Конф. Инновац. технологии в химич. и строит. отраслях промышленности. ТХТИ. – 2021. – С. 113-114.

7) Анисимов, В.В. Материалы из ортостанната цинка, модифицированного d-элементами / В.В. Анисимов, Е.К. Забалуев, Н.А. Макаров // Современные технологии композиционных материалов. Матер. VII Всеросс. науч.-практ. молодежной конференции с международным участием. РИЦ БашГУ Уфа. – 2022. – С. 11-18.

8) Макаров, Н.А. Новые функциональные многокомпонентные композитные керамические материалы / Н.А. Макаров, Е.С. Лукин, Д.О. Лемешев, Н.А. Попова, М.О. Сенина, Д.И. Вершинин, В.В. Анисимов, М.А. Вартанян // Мат. Межд. конференции, посвященной Международному году стекла. Ташкент. – 2022. – С. 8-9.

9) Анисимов, В.В. Керамические материалы для солнечной энергетики / В.В. Анисимов, Н.А. Макаров, М.А. Тарасенко, С.Д. Иванова // Мат. Межд. конференции, посвященной Международному году стекла. Ташкент. – 2022. – С. 33-34.