

March 2024

PROSPECTS FOR CREATING CERAMICS FOR SOLAR ENERGY

Valeriy ANISIMOV

Branch of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Tashkent, Uzbekistan,
anisimov_val@mail.ru

Nikolai MAKAROV

Branch of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Tashkent, Uzbekistan, nikmak-
ivmt@mail.ru

Aziza ABDURAHIMOVA

Branch of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Tashkent, Uzbekistan,
abazur87@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

Recommended Citation

ANISIMOV, Valeriy; MAKAROV, Nikolai; and ABDURAHIMOVA, Aziza (2024) "PROSPECTS FOR CREATING CERAMICS FOR SOLAR ENERGY," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2023: No. 3, Article 4. DOI: 10.34920/cce202334

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2023/iss3/4>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

PROSPECTS FOR CREATING CERAMICS FOR SOLAR ENERGY

Valeriy ANISIMOV (anisimov_val@mail.ru)

Nikolai MAKAROV (nikmak-ivmt@mail.ru)

Aziza ABDURAHIMOVA (abazur87@mail.ru)

Branch of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Tashkent, Uzbekistan

The goal is to reduce the sintering temperature of ceramics based on zinc orthostannate. This can be done by introducing sintering additives, which are manganese and nickel oxides. During the synthesis of zinc orthostannate, substitutional solid solutions are formed, which make it possible to activate the sintering process, create a denser structure of the final product, while special chemical methods for preparing powders make it possible to reduce the temperature of solid solution synthesis and ceramic sintering by at least 100 °C.

Keywords: zinc orthostannate, solid-phase method, polymer-salt hydrolysis method, modifying additives, manganese oxide, nickel oxide

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ КЕРАМИКИ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Валерий АНИСИМОВ (anisimov_val@mail.ru)

Николай МАКАРОВ (nikmak-ivmt@mail.ru)

Азиза АБДУРАХИМОВА (abazur87@mail.ru)

Филиал Российского химико-технологического университета, Ташкент, Узбекистан

Цель – снизить температуру спекания керамики на основе ортостанната цинка. Это можно осуществить путем введения спекающих добавок, в качестве которых выбраны оксиды марганца и никеля. При синтезе ортостанната цинка с добавками оксидов марганца и никеля образуются твердые растворы замещения, которые дают возможность активировать процесс спекания, создать более плотную структуру конечного продукта, при этом специальные химические методы подготовки порошков позволяют снизить температуру синтеза твердых растворов и спекания керамики как минимум на 100 °C.

Ключевые слова: ортостаннат цинка, твердофазовый метод, метод полимерно-солевого гидролиза, модифицирующие добавки, оксид марганца, оксид никеля

QUYOSH ENERGETIKASI UCHUN KERAMIKA ISHLAB CHIQISH ISTIQBOLLARI

Valeriy ANISIMOV (anisimov_val@mail.ru)

Nikolay MAKAROV (nikmak-ivmt@mail.ru)

Aziza ABDURAXIMOVA (abazur87@mail.ru)

Rossiya kimyo-texnologiya universiteti filiali, Toshkent, O'zbekiston

Ishdan maqsad rux ortostannat asosidagi keramikaning sintezi haroratini pasaytirishdir. Buning uchun maxsus qo'shimchalar, yani marganets va nikel oksidlari bo'lgan qo'shimchalarini kiritish orqali amalga oshirilishi mumkin. Rux ortostannatini marganets va nikel oksidlari qo'shilishi bilan sintez qilish jarayonida o'rnini bosuvchi qattiq eritmalar hosil bo'ladi, bu esa sintez jarayonini faollashtirishga, yakuniy mahsulotning zichroq tuzilishini yaratishga imkon beradi, kukunlarni tayyorlashning maxsus kimyoviy usullari esa bunga imkon beradi va qattiq eritma sintezi va keramik sintezi haroratini kamida 100 °C ga pasaytiradi.

Kalit so'zlar: rux ortostannat, qattiq fazali usul, polimer-tuz gidroliz usuli, modifikatsiya qiluvchi qo'shimchalar, marganets oksidi, nikel oksidi

DOI: 10.34920/cce202334

Введение

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. Среди перечисленных методов наиболее простым в реализации и дешевым является метод смешения исходных оксидов. 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 соот-

ветствующих 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. В качестве добавок использовались хлорид марганца (II), хлорид никеля.

Методы исследования

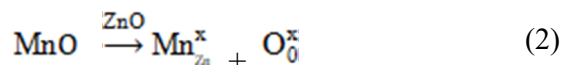
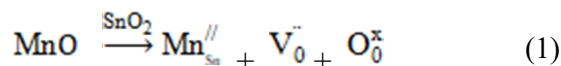
Открытую пористость и среднюю плотность определяли по ГОСТ 2409–2014 методом гидростатического взвешивания. Для проведения рентгенофазового анализа синтезированных порошков, в соответствии с методикой, принятой для поликристаллических образцов, использовали дифрактометр ДРОН-3М с CuKα-излучением. Рентгенограммы снимали при угловой скорости вращения счетчика 2 град/мин с вращением образца в собственной плоскости. Напряжение рентгеновской трубки – 35 кВ, ток – 10 мкА. Относительная погрешность определения межплоскостных расстояний составляет ±5%.

Результаты и обсуждение

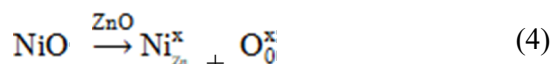
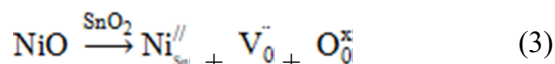
Проведенные предварительные теоретические расчеты, позволили предположить, что осуществление замещения ионами марганца и никеля ионов олова и цинка в кристаллической решетке ортостанната цинка теоретически возможно. При этом катионы марганца и никеля способны замещать катионы цинка в октаэдрической и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

При введении оксида марганца в ортостаннат цинка может образовываться твердый раствор замещения с возникновением вакансий по кислороду по уравнению (1) и

без возникновения таких по уравнению (2):



По аналогичным уравнениям (3) и (4) образуется твердый раствор замещения и при введении оксида никеля:



Твердый раствор такого типа образуется на стадии синтеза исходного порошка указанного состава.

Для всех составов была выбрана температура синтеза 950 °С, поскольку при более низких температурах синтеза в системе наблюдались фазы исходных оксидов. Синтезированные порошки дезагрегировали через сито с размером ячейки 0,5 мм. В каждый из составов вводили временную технологическую связку – поливиниловый спирт 5% концентрации в количестве 10 мл на 100 г порошка. После введения связки массу дважды перетирали через сито № 05. Формование образцов осуществляли в призматической пресс-форме размером 40×6×6 мм при давлении 100 МПа на гидравлическом прессе. Сформованные образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Обжиг проводили в печи с хромитлантановыми нагревателями при температурах 1200, 1300, 1400 и 1450 °С и выдержкой 2 часа при конечной температуре.

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.%.

Как следует из представленных данных, с увеличением содержания добавки, аналогично, как и с ростом температуры обжига усадка материала возрастает, также возрастает средняя плотность и уменьшается открытая пористость. Максимальной плотности удастся добиться при температуре обжига 1450 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол.%.

фазы, им обогащенной.

Таким образом, введение 5 мол.% оксида марганца в ортостаннат цинка, полученный 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, нулевой открытой пористости добиться не удастся, несмотря на образование твердых растворов при температуре обжига 1450 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол.%. Результаты определения структурно-чувствительных свойств приведены в таблице 2.

Как следует из представленных данных, с увеличением содержания добавки, аналогично, как и с ростом температуры обжига усадка материала возрастает, также возрастает средняя плотность и уменьшается открытая пористость. Максимальной плотности удастся добиться при температуре обжига 1450 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол.%.

Результаты расчета рентгеновской

плотности твердых растворов на основе ОСЦ показывают, что при температурах ниже 1400 °С и содержаниях модификатора менее 5 мол.% твердые растворы не образуются, выделяется вторая фаза в виде оксида никеля либо фазы, им обогащенной.

Как показывают результаты эксперимента, плотную керамику на основе содержащего оксид никеля твердого раствора получить при 1450 °С не удастся, несмотря на явный синтез твердого раствора уже при температуре 1300 °С. Для синтеза плотной керамики на основе ОСЦ с добавкой оксида никеля полагается эффективным подъем температуры синтеза до температур 1500 – 1550 °С, либо использование специальных методов подготовки порошков, о которых речь пойдет далее.

Дальнейшие исследования с целью установления возможности синтеза плотной керамики в системе ZnO – SnO₂ 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 ортостанната цинка методом полимерно-солевого гидролиза являются хлорид олова (IV) и нитрат цинка, тем-

Таблица 3

Свойства материалов с добавкой оксида марганца, полученных методом полимерно-солевого гидролиза

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 $\rho_{ср}$, 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

Таблица 4

Свойства материалов с добавкой оксида никеля, полученных методом полимерно-солевого гидролиза

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

пература синтеза 900 °С [12].

Максимальной плотности керамики удастся добиться при температуре обжига 1400 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол.%. Твердые растворы образуются при температуре обжига 1300 °С и добавки количеством в 5 мол.%. (табл. 3).

Как следует из представленных данных, с увеличением содержания добавки, аналогично, как и с ростом температуры обжига усадка материала возрастает, также возрастает средняя плотность и уменьшается открытая пористость. Аналогичные тенденции в изменении свойств наблюдаются для керамики, полученной на основе порошков, синтезированных твердофазовым способом. Максимальной плотности удастся добиться при температуре обжига 1400 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол.%.

Таким образом, введение 5 мол. % оксида марганца в ОСЦ, полученного золь-гель методом из нитрата цинка и хлорида олова, позволяет получать однофазные твердые растворы при температуре обжига 1300 °С, а плотную керамику, перспективную для использования в солнечной энергетике – при температуре обжига 1400 °С. Специальные химические ме-

тоды подготовки порошков позволяют снизить температуру синтеза твердых растворов и спекания керамики как минимум на 100 °С.

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

Как следует из представленных данных, с увеличением содержания добавки, аналогично, как и с ростом температуры обжига усадка материала возрастает, также возрастает средняя плотность и уменьшается открытая пористость. Максимальной плотности удастся добиться при температуре обжига 1400 °С и содержании модифицирующей добавки в 5 мол.%.

Таким образом, введение 5 мол.% оксида никеля в ОСЦ, полученного золь-гель методом из нитрата цинка и хлорида олова, позволяет получать однофазные твердые растворы при температуре обжига 1300 °С, а плотную керамику, перспективную для использования в солнечной энергетике – при температуре обжига 1400 °С. Специальные химические методы подготовки порошков позволяют снизить температуру синтеза твердых растворов и спека-

ния керамики как минимум на 100 °С.

Электропроводность материала измеряли на образцах, не содержащих модифицирующих добавок, а также для керамики, полученной из порошков, полученных методом полимерно-солевого гидролиза и модифицированных добавками 5 мол.% оксидов никеля (II) и марганца (II). Для измерений использовались плоские круглые (дисковые) образцы, изготовленные прессованием. При этом применялась система из двух или трех электродов – высоковольтного, измерительного и охранного. Чтобы измерить электрофизические свойства на диски дополнительно наносилась контактная паста на основе серебра.

Экспоненциальная зависимость проводимости от температуры, наблюдается как в области собственной, так и примесной электропроводности. При комнатной температуре удельная электропроводность составляет $1,05 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. В температурном интервале 300 – 600 К удельная объемная электропроводность увеличивается на 5 порядков, что показано на рисунке.

Введение добавок d- элементов приводит к повышению электропроводности в областях как собственной, так и примесной проводимости. Характер электропроводности является полупроводниковым, зависимость электропроводности от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и носит экспоненциальный характер.

Наблюдается экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры. С ростом температуры до 550 °С электропроводность увеличивается до $20,87 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. При введении добавок оксида марганца и никеля удельная электропроводность увеличивается на всем интервале температур.

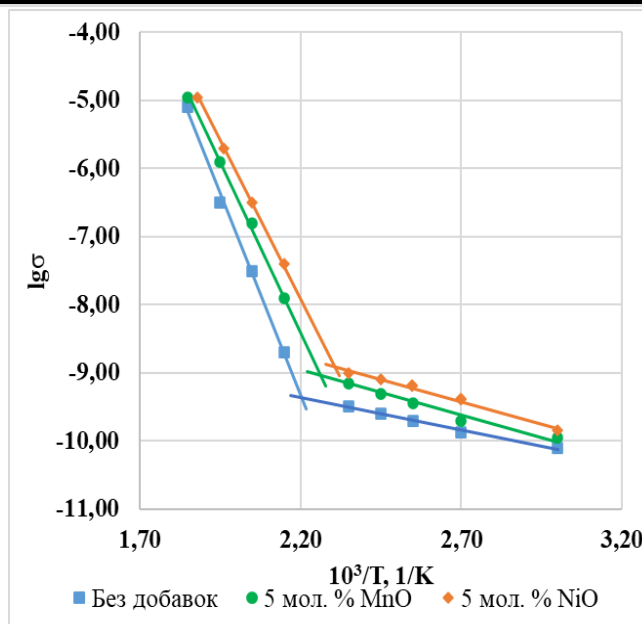


Рисунок 1. Зависимость электропроводности керамики на основе ортостанната цинка от температуры.

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для образцов, не содержащих добавок, составили 10,0 и 5×10^{-3} соответственно, что соответствует требованиям, предъявляемым к таким материалам.

Заключение

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

REFERENCES

- Mihaiu S.S., Toader A., Atkinson I., Mocioiua O.C., Hornoiua C., Teodorescu V.S., Zaharescu M. Advanced ceramics in the SnO₂-ZnO binary system. *Ceramics International*, 2015, 41/3, 4936-4945. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.056
- Belousov S.A., Nosov A.A., Rembeza S.I., Kosheleva N.N. Sintez i elektrofizicheskie svoystva gazochuvstvitel'nyh plenok Zn₂SnO₄ [Synthesis and electrophysical properties of gas sensitive Zn₂SnO₄ films]. *Elektronika i nanotekhnologii*, 2016, 10, 19-24.
- Hou X., Cheng Q., Bai Y., Zhang W.F. Preparation and electrochemical characterization of Zn₂SnO₄ as anode materials for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2010, 181/13-14, 631-634. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.03.006
- Tsaia M.-T., Changb Y.-S., Liua Y.-C. Photocatalysis and luminescence properties of zinc stannate oxides. *Ceramics International*, 2017, 43, 428-434. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.251
- 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 Zn₂SnO₄ electron transport layer. *Nano energy*, 2020, 75, 105038. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105038
- Ivetic T.B., Fincur N.L., Đacanic 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, 62, 114-121. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.11.001
- Fakhrzad M., Navidpor A.H., Thari M., Abbasi S. Synthesis of Zn₂SnO₄ nanoparticles used for photocatalytic purposes. *Mater. Res. Express*, 2019, 6/9. DOI: 10.1088/2053-1591/ab2eb5

8. Navidpour A.H., Fakhrzad M. Photocatalytic activity of Zn₂SnO₄ coating deposited by air plasma spraying. *Applied Surface Science Advances*, 2021, 6, 100153. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100153
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, 2110-11, 2071-2074. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00174-1
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 Zn₂SnO₄ powder synthesized by modified solid-state reaction method. *Optical Materials*, 2020, 100, 109670. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109670
11. Ivetic T.B., Ding Y., Cvetinovic M., Petrovci J., Klisuric O.R., Lukic-Petrovic S.R. Er³⁺/Yb³⁺ activated up-conversion luminescence of zinc-tin-oxide-based powders. *Ceramics International*, 2021, 47/12, 17778-17783. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.221
12. Anisimov V.V., Saprykin A.V., Artemkina I.M., Makarov N.A. Vliyanie anionnogo sostava iskhodnyh solej na poluchenie ortostannata cinka zol'-gel' metodom [Influence of the anionic composition of the initial salts on the production of zinc orthostannate by the sol-gel method]. *Steklo i keramika*, 2021, 4, 20-25.