

УДК 54.057

СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ПРОВОДЯЩИХ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ОРТОСТАНАТА ЦИНКА

Гиниятова Е.М., Сидорак А.В.

Научные руководители— д.т.н. Иванов В.В., к.х.н. Шубин А.А.

Сибирский федеральный университет

Материалы, содержащие поликристаллический ортостаннат цинка, применяются в газовых датчиках, электродах для солнечных батарей, датчиках влажности, а кроме того в полупроводниковых приборах в качестве прозрачных электродов. Zn_2SnO_4 обладает высокой электрической проводимостью, за счет высокой подвижности носителей заряда, достаточной термодинамической стабильностью в широком интервале температур. Одним из перспективных направлений применения ортостанната цинка, является применение в качестве оксидной составляющей композиционного электроконтактного материала на основе меди. Представленная работа посвящена получению композиционного материала Cu/Zn_2SnO_4 .

Методика эксперимента.

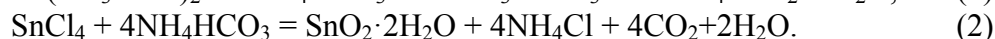
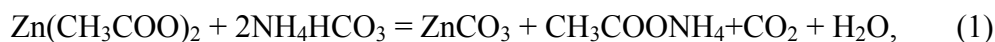
Для получения «гомогенного» порошкового материала использован метод совместного осаждения солей. К раствору солей цинка и олова, приливался раствор осадителя, вызывая химическую реакцию с растворенными солями, приводящую к образованию нерастворимых соединений. Важно, чтобы используемые соли не взаимодействовали между собой, обладали высокой растворимостью (в частном случае, в водной среде). Необходимо также исключить возможность гидратации солей, так как это может привести к образованию устойчивых соединений, присутствие которых нежелательно.

Учитывая условия, приведенные выше, для совместного осаждения использованы следующие соли цинка и олова: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, а также осадитель NH_4HCO_3 . Выбор данных солей обоснован тем, что ацетат цинка хорошо растворяется в воде и, при добавлении данного осадителя, образует неустойчивый осадок, который при нагревании разлагается на оксид цинка (II) и летучие соединения, а хлорид олова (IV) является одной из немногих достаточно хорошо растворимых солей олова. Чтобы избежать присутствия в растворе посторонних катионов металлов, от которых достаточно трудно отмыть получаемый осадок, в качестве осадителя был использован гидрокарбонат аммония - NH_4HCO_3 , полностью разлагающийся при термоллизе на CO_2 , H_2O и NH_3 .

При осаждении SnO_2 из водных растворов, диоксид осаждается, как известно, в виде α -оловянной кислоты $SnO_2 \cdot nH_2O$, где величина n близка к 1,8. Свежеосажденная α - $SnO_2 \cdot nH_2O$ при старении теряет воду, превращаясь в β - $SnO_2 \cdot nH_2O$ ($n < 0,4$), которая при нагреве постепенно отщепляет остаточные количества воды и кристаллизуется в виде SnO_2 .

Для получения смеси составом $66Zn(HCO_3)_2 - 34Sn(OH)_4$ (%) были приготовлены водные растворы, концентрацией 0,8 М ацетата цинка (II) и 0,4 М хлорида олова (IV) по 50 мл каждый. Отдельно был приготовлен 2 М раствор-осадитель NH_4HCO_3 . Затем растворы солей смешивали и постепенно приливали осадитель в соответствующем объеме с 10% избытком. Образующийся осадок тщательно промывали дистиллированной водой.

Осаждение в растворе происходит по следующим реакциям (1) и (2):



Приготовлены образцы $\text{Cu}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ с содержанием Zn_2SnO_4 5%, используя два способа. Вариация методов получения обусловлена необходимостью определения условий синтеза на характеристики получаемого контакта.

Первый способ основан на осаждении смеси $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на порошок меди. Для этого после совместного осаждения карбоната цинка и α -оловянной кислоты к раствору было добавлено небольшое количество изопропилового спирта (для смачивания меди), а затем при перемешивании в раствор всыпана порошковая медь (марки ПМС-А). Далее полученную смесь отфильтровывали, промывали дистиллированной водой. Полученную этим способом смесь сушили на воздухе, затем отжигали.

Второй способ заключался в отдельном получении осадка карбоната цинка и α -оловянной кислоты, с последующим механическим смешением полученной смеси с порошковой медью при добавлении изопропилового спирта.

Отжиг образцов, полученных двумя способами, проведен в одинаковых условиях, а именно в атмосфере аргона при температуре 1173К в течение часа. Процесс отжига проводился в атмосфере аргона, в связи с тем, что медь окисляется на воздухе при нагревании. Выбор температуры отжига осуществлен на основании ранее проведенной работы и данным других авторов.

При отжиге полученной смеси происходят следующие реакции:



Результаты РФА (дифрактометр XPERT-PRO, излучение $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0,15406 \text{ \AA}$. ИХиХТ СО РАН) подтвердили образование ортостаната цинка в полученных образцах. Рентгенограммы представлены на рисунках 1 и 2, по обеим рентгенограммам видно, что наблюдается присутствие отдельной фазы оксид олова. Это говорит о том, что в процессе обоих синтезов произошла потеря по оксиду цинка. Данный аспект проведенных синтезов требует уточнения методики синтеза. Также отмечается и тот факт, что в обоих случаях фазовый и количественный состав совпадают.

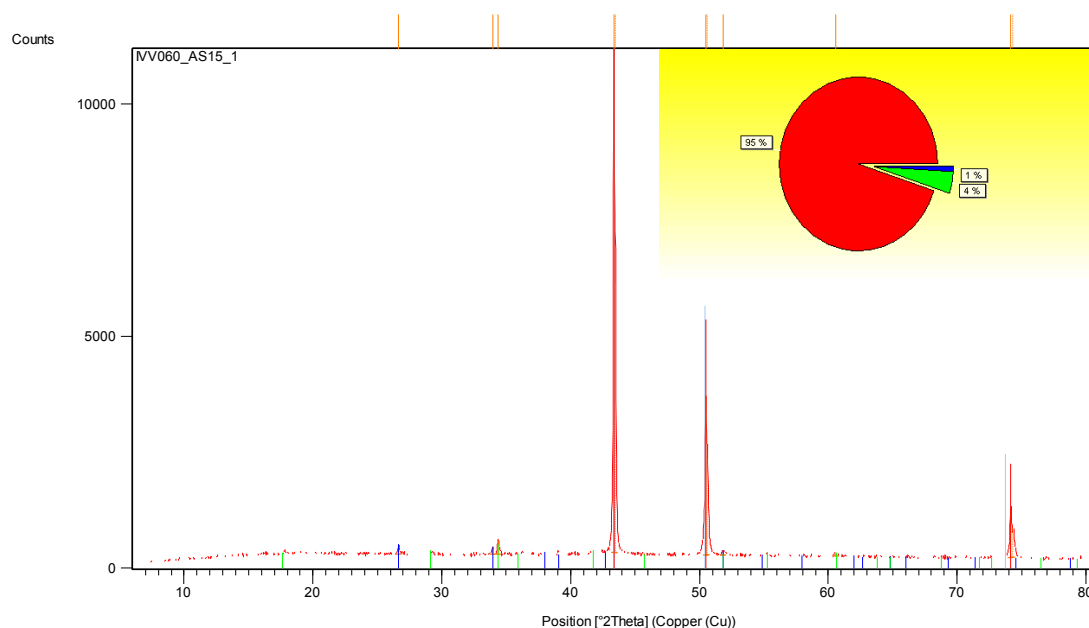


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{Cu}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ с содержанием Zn_2SnO_4 5% полученный первым способом (95% Cu, 1% - SnO_2 , 4% - Zn_2SnO_4)

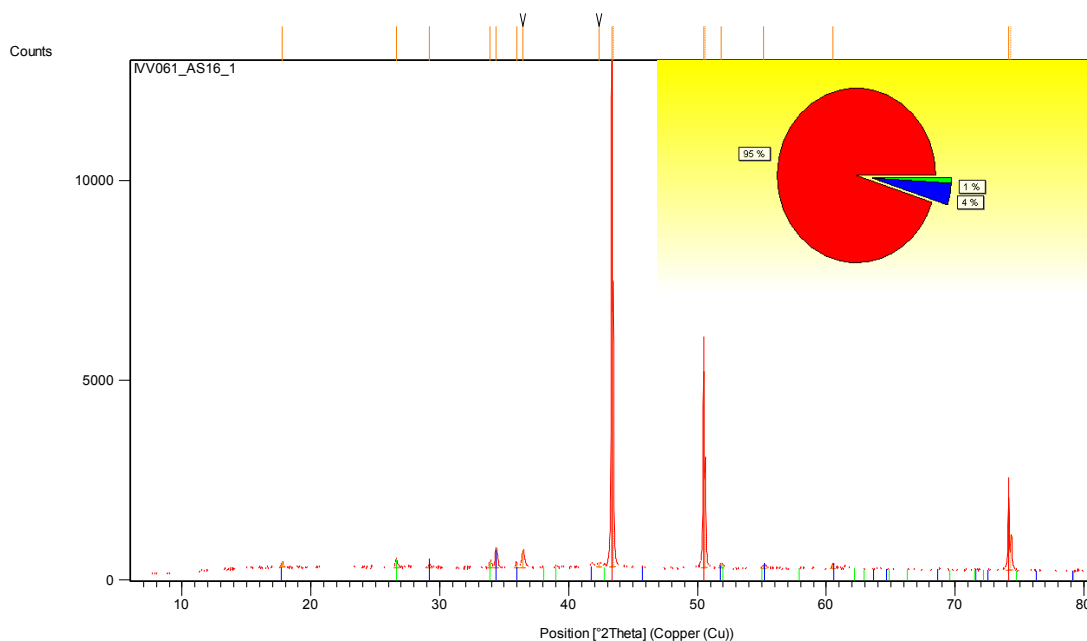


Рис. 2. Рентгенограмма образца Cu/Zn₂SnO₄ с содержанием Zn₂SnO₄ 5% полученный вторым способом (95% Cu, 1% - SnO₂, 4% - Zn₂SnO₄)

На основании этого можно сделать вывод о том, что используя первый метод получения можно получить те же соотношения Cu/Ox как и вторым методом. Однако, дисперсность оксидных включений и равномерность их распределения для первого метода должны быть выше. Но для подтверждения данного утверждения требуется проведения микроскопического исследования.

Таким образом, в работе осуществлен синтез образцов шихты системы Cu/Zn₂SnO₄ с содержанием Zn₂SnO₄ 5% двумя различными методиками синтеза. Проведен фазовый анализ полученных образцов и проведено сравнение методов. Полученные образцы в последующем планируется подвергнуть микроскопическому анализу для определения их морфологии.

Работа проведена в рамках выполнения проекта 2.1.2/531 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».