

## **ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА НА ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ SnO<sub>2</sub>**

**Марина Е.А.**

**Научный руководитель канд. хим. наук Шубин А.А.**

*Сибирский Федеральный Университет*

В настоящее время материалы на основе SnO<sub>2</sub> нашли широкое применение, в качестве датчиков для газовых сенсоров, варисторов, прозрачных токопроводящих пленок и катализаторов. Преимуществом использования материалов на основе этого соединения являются стабильность на воздухе, относительная дешевизна и простота получения.

Одной из актуальных областей применения оксида олова являются керамические материалы. Одна из основных задач при синтезе порошков для керамики состоит в подборе химического состава, который бы обеспечивал необходимые функциональные свойства, например, механическую прочность, электропроводность и т.д. Наличие пор может значительно ухудшить свойства материала. Так же большое влияние оказывает выбор метода синтеза, от которого зависит дисперсность компонентов шихты и ее однородность. Условия проведения эксперимента также являются немаловажным фактором, поэтому при синтезе необходимо обоснованно подходить к выбору давления прессования и длительности спекания.

Несмотря на все преимущества использования чистого SnO<sub>2</sub>, при синтезе материала на его основе не удается получить плотный материал, поэтому ведутся работы по подбору допирующих компонентов. В литературных данных имеется информация о том, что добавка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к SnO<sub>2</sub> приводит к ингибированию роста частиц в системе, а значит, при спекании облегчается процесс диффузии и это может привести к получению более плотного материала.

В представленной работе проведено исследование влияния допирования оксида олова(IV) оксидом железа(III) в зависимости от метода и условий синтеза. Порошки системы SnO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены методом совместного осаждения, а так же классическим механическим методом. В основе первого метода лежит осаждение и термическое разложение смеси α-оловянной кислоты и гидроксида железа. Осаждение проводилось из растворов 1 М SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и 0,0895 М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> раствором 2 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при непрерывном перемешивании при комнатной температуре. Осадок фильтровали, тщательно отмывали от хлорид-ионов трехкратным объемом дистиллированной воды, высушивали при температуре 373 К. Полученные прекурсоры охарактеризованы методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для выявления наиболее оптимальной температуры отжига (использован прибор NETZSCH STA 449 C, скорость нагрева 10К/мин в атмосфере аргона). По результатам анализа была выбрана температура 923 К, достаточная для полного разложения всех соединений.

При синтезе образцов системы SnO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,05; 0,1; 1; 2,5; 5; 15 мольн.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) механическим способом, к препаративному оксиду олова добавляли раствор Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> рассчитанного объема, перемешивали до высушивания смеси для достижения максимальной однородности распределения исходных компонентов, а затем отжигали в печи при температуре 923 К для разложения нитрата железа до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Контроль состава порошков для обоих методов осуществлялся рентгенофлуоресцентным анализом (спектрометр Advant`X, лаборатория РМА ЦКП СФУ).

Следующим этапом, после отжига шихты, для обоих методов было формование заготовок образцов и последующее их спекание. Формование осуществлялось методом

одноосного одностороннего прессования в стальной пресс-форме (длина заготовки 17 мм, ширина 13 мм, высота 2 мм). Для выбора наиболее оптимального давления прессования была построена кривая уплотнения, которая представлена на рисунке 1. В соответствии с этими данными выбрано значение давления прессования  $P=400$  МПа. Выбор оптимального давления важен при изготовлении плотной керамики, так как малое давление приводит к большой остаточной пористости, которая исключает получение плотного образца, а большое – к появлению закрытой пористости и растрескиванию образца.

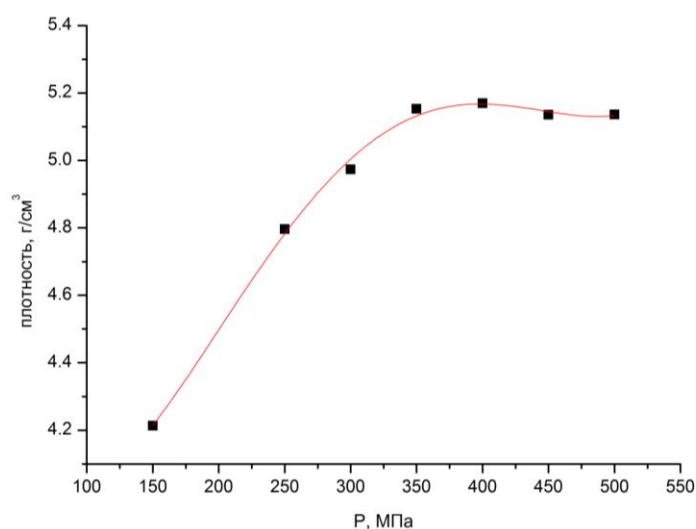


Рисунок – 1 Кривая уплотнения образца состава  $99\%SnO_2-1\%Fe_2O_3$ , полученного методом соосаждения

На основании кривой можно отметить, что при увеличении давления до 350 МПа наблюдается монотонное возрастание плотности образцов. Начиная с  $P=400$  МПа дальнейшее увеличение давления не приводит к существенным изменениям плотности.

После формования образцы спекали при температуре 1473 К, при этом на каждой стадии контролировались плотность и пористость путем измерения массы и геометрических параметров образцов. В таблице 1 приведены значения плотности и пористости образцов  $SnO_2-Fe_2O_3$ , полученных методом соосаждения:

Таблица 1 – Значения плотности ( $\rho$ ) и пористости ( $\Theta$ ) образцов до и после спекания

Содержание $Fe_2O_3$ в $SnO_2$ , %	Теор. плотность образца $\rho_{теор}$ , Г/см <sup>3</sup>	Плотность до спекания $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость до спекания $\Theta$ , %	Плотность после спекания $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость после спекания $\Theta$ , %
0	6,94	3,80	47	3,67	47
0,05	6,94	2,89	58	6,02	13
0,1	6,94	3,04	56	6,05	13
1	6,88	3,09	55	6,34	11
2,5	6,91	3,06	54	6,22	8

Необходимо отметить, что в результате процесса спекания произошла значительная усадка образцов. По всей видимости, это объясняется высокой дисперсностью и большей подвижностью частиц в образцах, полученных методом соосаждения.

Значения плотности и пористости образцов  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученных механическим методом отличаются большими значениями  $\rho$  и  $\Theta$  в отличие от полученных методом соосаждения (рисунок 2):

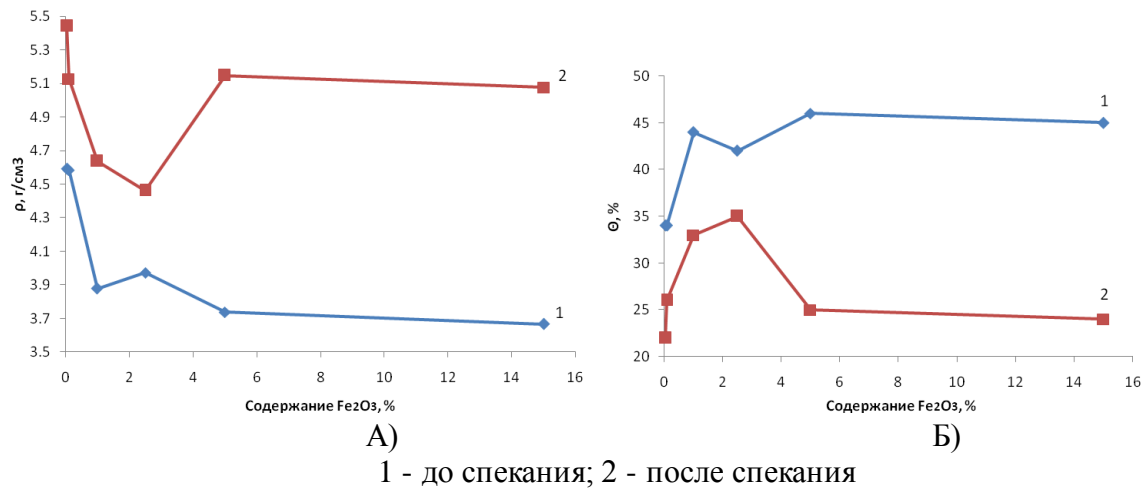


Рисунок 2 – Зависимость плотности (А) и пористости (Б) от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %, образцы получены механическим методом

Можно отметить, что увеличение содержания оксида железа в образцах, полученных механическим путем, ведет к неоднозначному изменению плотности и пористости. Возможно, это связано с недостатками метода синтеза, такими как неоднородное смешивание или крупный размер частиц в системе.

Подводя итоги можно отметить, что железо в керамических образцах  $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  играет роль спекающего агента. Огромную роль играет выбор метода синтеза образцов. Использование метода механического смешивания оксидов не привело к значительному уменьшению пористости, тогда как при синтезе методом соосаждения, допирование железом привело к максимальному снижению пористости с 47% (чистый  $\text{SnO}_2$ ) до 8% (97,5%  $\text{SnO}_2$  - 2,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Такое существенное влияние способа получения на пористость можно объяснить особенностями выбранных методов.