

На правах рукописи



Симоненко Николай Петрович

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ  
ОКСИДОВ:  $\text{ZrO}_2$ , 8% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –92% $\text{ZrO}_2$ , 15% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60% $\text{ZrO}_2$ –25% $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$   
и  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

**Научный руководитель:** член-корреспондент РАН  
доктор химических наук, профессор  
Севастьянов Владимир Георгиевич

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор,  
заведующий Лабораторией химии наноматериалов  
Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
Губин Сергей Павлович

доктор химических наук, профессор,  
заведующая Лабораторией неорганического  
синтеза Института химии силикатов  
имени И.В. Гребенщикова РАН  
Шилова Ольга Алексеевна

**Ведущая организация:** Московский государственный университет тонких  
химических технологий имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «30» октября 2013 года в 11 часов на  
заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.021.01  
при ИОНХ РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1 Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:  
Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru).

Автореферат разослан 27 сентября 2013 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.021.01  
кандидат химических наук

Н.Б. Генералова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Поставленные сегодня перед российским научным сообществом стратегические задачи, направленные на восстановление утраченных и активную разработку современных технологий в области авиа- и ракетостроения, реакторо- и приборостроения, оптики и электроники, требуют создания новых материалов, обладающих конструкционными и функциональными свойствами и сохраняющих их в экстремальных условиях эксплуатации. Перспективными тугоплавкими соединениями, способными применяться при больших температурных перепадах, являются стабилизированные оксиды циркония. При этом состав 8моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –92моль.% $\text{ZrO}_2$  обладает высокими прочностными характеристиками при циклической высокотемпературной эксплуатации [P. Ganesh Babu, P. Manohar // Int. J. Phys. Sci. 2013. – Vol. 8. – № 17. – P. 817-824], а для состава 15моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60моль.% $\text{ZrO}_2$ –25моль.% $\text{HfO}_2$ , исходя из литературных данных [Г.Д. Нипан // Неорг. матер. 1999. – Т. 35. – №10. – С. 1252-1258], вероятна конгруэнтная сублимация при сверхвысоких температурах ( $>2000^\circ\text{C}$ ), что позволит значительно повысить температуру эксплуатации материалов на его основе. Иттрий-алюминиевый ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) и железо-иттриевый ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) гранаты наряду с высокой температурой плавления обладают важными оптическими и магнитными свойствами, позволяющими эффективно применять их в качестве материалов для лазеров, запоминающих, микроволновых и магнитооптических устройств. Комбинации указанных веществ в составе одного изделия или устройства позволят добиваться эффективного сочетания конструкционных и функциональных свойств.

Как известно, золь-гель метод является удобным при синтезе различных типов наноматериалов [C.J. Brinker, G.W. Scherer // ACADEMIC PRESS. 1990. – P. 912]. При этом в качестве реагентов обычно используются алкоголяты металлов, высокая чувствительность которых к влаге зачастую приводит к технологическим сложностям. Проведённые в рамках диссертационной работы исследования направлены на изучение возможностей применения стабильных в обычных условиях  $\beta$ -дикетонатов металлов для использования их в качестве альтернативных стартовых реагентов при золь-гель синтезе наноматериалов заданного состава.

Разработан универсальный способ золь-гель синтеза наноматериалов различного типа (порошки, нанотрубки, наноструктурированные покрытия, высокодисперсные матрицы композиционных материалов и пористые каркасы) с использованием стабильных в обычных условиях реагентов –  $\beta$ -дикетонатов металлов. Проведённое исследование процесса деструктивного замещения  $\beta$ -дикетонатных лигандов на OR-группы позволяет синтезировать прекурсоры – аллоксо- $\beta$ -дикетонаты металлов заданного состава и строения, определяющего их свойства. Возможность целенаправленного изменения скорости гелеобразования растворов прекурсоров в ходе гидролиза является важнейшим инструментом, позволяющим влиять на свойства синтезируемых оксидов, особенно в виде

наноструктурированных покрытий и высокодисперсных матриц функционально-градиентных композиционных материалов (ФГМ). Таким образом, золь-гель синтез высокодисперсных оксидов  $ZrO_2$ , 8мол.% $Y_2O_3$ –92мол.% $ZrO_2$ , 15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ –25мол.% $HfO_2$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$  в виде порошков, нанотрубок, наноструктурированных покрытий и матриц композиционных материалов с использованием в качестве реагентов  $\beta$ -дикетонатов металлов является важной и актуальной задачей, а разработанные подходы могут применяться для расширения ряда синтезируемых оксидов, в том числе сложного состава.

**Цель работы:** разработать способ синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов:  $ZrO_2$ , 8мол.% $Y_2O_3$ –92мол.% $ZrO_2$ , 15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ –25мол.% $HfO_2$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$  в виде порошков, нанотрубок, наноструктурированных покрытий и матриц композиционных материалов золь-гель методом с использованием в качестве стартовых реагентов ацетилацетонатов металлов.

**Задачи работы.** Достижение поставленной цели осуществлялось путём последовательного решения следующих задач: 1. Исследование процесса контролируемого деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов ацетилацетонатов металлов на различные OR-группы с образованием спиртовых растворов гидролитически активных смешаннолигандных соединений с заданным координационным окружением, определяющим их свойства; 2. Изучение процесса гелеобразования полученных растворов при гидролизе синтезированных алcoxоацетилацетонатов металлов с различным соотношением лигандов; 3. Исследование процесса кристаллизации высокодисперсных оксидов при термической обработке полученных ксерогелей в различных условиях; 4. Синтез оксидных нано- и микротрубок, а также тонких наноструктурированных покрытий с использованием полученных растворов алcoxоацетилацетонатов металлов с заданным составом координационной сферы; 5. Получение высокотемпературных композиционных материалов при золь-гель синтезе в объёме пористых каркасов нанокристаллической оксидной матрицы сложного состава; 6. Получение высокопористого керамического материала.

**Научная новизна.** Разработан новый способ золь-гель синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов, в том числе сложного состава, с использованием стабильных в обычных условиях реагентов –  $\beta$ -дикетонатов металлов. Изучен процесс деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы при термической обработке спиртовых растворов ацетилацетонатов металлов с образованием гидролитически активных смешаннолигандных координационных соединений с заданным составом координационной сферы. Методом вискозиметрии определена зависимость скорости гелеобразования растворов алcoxоацетилацетонатов металлов с различным составом координационной сферы в ходе гидролиза и поликонденсации. С использованием растворов алcoxоацетилацетонатов металлов с заданным соотношением лигандов получены тонкие наноструктурированные оксидные покрытия

различной пористости, а также микро- и нанотрубки. Впервые золь-гель методом получен высокотемпературный функционально-градиентный композиционный материал SiC/(15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>) и композиционный материал C/(15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>) путём синтеза в объёме SiC- и графитового каркасов высокодисперсной оксидной матрицы с использованием раствора алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия с заданным соотношением C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>-лигандов и алкоксо-групп.

Научная новизна результатов подтверждается патентом РФ на изобретение №2407705 «Способ получения нанодисперсных оксидов металлов».

**Практическая значимость.** Результаты исследования процесса золь-гель синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов ZrO<sub>2</sub>, 8мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–92мол.%ZrO<sub>2</sub>, 15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> с использованием β-дикетонатов металлов являются востребованными как в стратегических, так и в гражданских областях применения. Разработанные подходы направленного синтеза алкоксоацетилацетонатов одного или нескольких металлов, исходя из стабильных при хранении на воздухе ацетилацетонатов, могут быть распространены на получение смешаннолигандных соединений, содержащих алкоксо- и β-дикетонатные группы, не описанные в настоящей работе, с широким спектром прогнозируемых характеристик и возможностей практического применения в качестве прекурсоров оксидных и карбидных наноматериалов. Полученные данные по изменению гидролитической активности при варировании координационного окружения центральных атомов синтезируемых соединений могут быть использованы не только для выявления общих закономерностей «состав-структура-свойство», но и применяться для целенаправленного получения ФГМ с заданным градиентом по составу и пористости, а также нанесения тонких наноструктурированных покрытий с различной толщиной и морфологией. Синтезированные нанокристаллические оксидные порошки, тонкие плёнки, нано- и микротрубки и керамоматричные композиционные материалы могут найти применение как компоненты:

1. Высокотемпературных и сверхвысокотемпературных материалов и покрытий – оgneупоров, термобарьерных покрытий лопаток турбин, твёрдых электролитов, керамических нагревателей (оксиды на основе ZrO<sub>2</sub> и Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), 2. Материалов оптических, микроволновых, магнитооптических, акустоэлектронных устройств (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Благодаря повышенной дисперсности полученные порошки имеют высокое значение удельной площади поверхности (до 300 м<sup>2</sup>/г), что может быть применено в катализе, химической газовой сенсорике, процессах сорбции, разделения и концентрирования. Разработанный способ позволяет синтезировать оксиды указанных и других составов с заданным размером частиц, что в значительной степени определяет характеристики получаемых материалов. Возможность синтеза оксидов в виде порошков, нанотрубок, наноструктурированных покрытий, матриц композиционных материалов и пористых каркасов с заданными характеристиками за счёт контроля скорости гелеобразования получаемых растворов смешаннолигандных координационных

соединений значительно расширяет области применения полученных научных результатов.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Новый способ золь-гель синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов, в том числе сложного состава, с использованием стабильных в обычных условиях реагентов –  $\beta$ -дикетонатов металлов;

2. Методика проведения деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на аллоксо-группы при термической обработке спиртовых растворов ацетилацетонатов одного или нескольких металлов с образованием смешаннолигандных соединений, имеющих заданный состав координационной сферы;

3. Результаты исследования процесса гелеобразования растворов аллоксоацетилацетонатов металлов при их гидролизе с применением ротационной вискозиметрии;

4. Результаты изучения процесса кристаллизации оксидов, в том числе сложного состава, при термообработке ксерогелей в различных условиях: фазовый состав (РФА), микроструктура (СЭМ), химический состав, мезоструктура (малоугловое рассеяние нейтронов), термическое поведение (совмещённый ТГА/ДСК/ДТА), удельная площадь поверхности (метод БЭТ);

5. Результаты исследования процесса синтеза оксидных микро- и нанотрубок с использованием полученных растворов прекурсоров;

6. Методика получения тонких наноструктурированных оксидных покрытий с использованием полученных растворов прекурсоров;

7. Методика синтеза защитной высокодисперсной оксидной матрицы в приповерхностном слое SiC-каркаса с образованием функционально-градиентного композиционного материала  $SiC/(15\text{моль.\%} Y_2O_3-60\text{моль.\%} ZrO_2-25\text{моль.\%} HfO_2)$ ;

8. Методика синтеза высокодисперсной оксидной матрицы в объёме графитового каркаса с образованием композиционного материала  $C/(15\text{моль.\%} Y_2O_3-60\text{моль.\%} ZrO_2-25\text{моль.\%} HfO_2)$  и получения на его основе пористого оксидного материала.

**Личный вклад автора.** Автором проведён обзор отечественных и зарубежных публикаций по тематике диссертационной работы, на основании чего совместно с научным руководителем сформулированы цель и задачи исследования. Оптимизированы методики синтеза ацетилацетонатов металлов, проведены эксперименты по деструктивному замещению  $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы с образованием растворов аллоксоацетилацетонатов металлов с различным соотношением лигандов. Методом ротационной вискозиметрии автором изучен процесс гелеобразования данных растворов при гидролизе смешаннолигандных соединений. Проведены эксперименты по термической обработке ксерогелей в различных условиях при изучении процесса кристаллизации оксидов и исследован процесс синтеза оксидов различного состава в виде наноструктурированных покрытий. Автором проведены

синтетические работы по получению нанотрубок состава 15моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60моль.% $\text{ZrO}_2$ –25моль.% $\text{HfO}_2$ , функционально-градиентного материала  $\text{SiC}/(15\text{моль.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{--}60\text{моль.}\% \text{ZrO}_2\text{--}25\text{моль.}\% \text{HfO}_2)$  и пористых каркасов состава 15моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60моль.% $\text{ZrO}_2$ –25моль.% $\text{HfO}_2$ . Самостоятельно проведён химический анализ, выполнены исследования методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии, ИК-спектроскопии, электронной (УФ-) спектрофотометрии, совмещённого ТГА/ДСК/ДТА анализа, профилометрии и измерения адгезии.

**Степень достоверности и апробация работы.** Использование в работе широкого ряда современных методов исследования и обсуждение результатов на научных конференциях позволяет судить о высокой степени их достоверности. Основные результаты работы были представлены на Международной школе-конференции «Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники» SPACE'2006 (Украина, Севастополь, 2006), на XXIII, XXIV и XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Украина, Одесса, 2007; Санкт-Петербург, 2009; Сузdalь, 2011), на Международной конференции по координационной химии ICCC (Израиль, Иерусалим, 2008), на Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2008), на III и IV Молодежной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии" (Москва, 2009, 2011), на XXI и XXII Всероссийском Совещании по Температуроустойчивым Функциональным Покрытиям (Санкт-Петербург, 2010; 2012, работа отмечена грамотой за победу в конкурсе аспирантских работ), на Первой Всероссийской Конференции «Золь-гель-2010» (Санкт-Петербург, 2010, работа отмечена почётной грамотой лауреата конкурса научных докладов молодых учёных) и Второй Конференции стран СНГ «Золь-гель-2012» (Украина, Севастополь, 2012), на Международном форуме по нанотехнологиям RUSNANOTECH (Москва, 2010), на Международной конференции по композиционным материалам ECCM 14 (Венгрия, Будапешт, 2010) и ECCM15 (Италия, Венеция, 2012), на Международной конференции по керамическим и композиционным материалам НТ-СМС 7 (Германия, Байройт, 2010), на X Московском международном салоне инноваций и инвестиций (Москва, 2010, работа отмечена золотой медалью салона) на Четвертой Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано-2011» (Москва, 2011), на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), на I, II и III Конференции Молодых Учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2011, 2012, 2013), на Научной сессии НИЯУ МИФИ (Москва, 2012), на Международной научно-технической конференции "Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России" (Москва, 2012), на V Всероссийской конференции (с международным участием) "Химия поверхности и нанотехнология" (Санкт-Петербург, Хилово, 2012), на Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком «Сигма» (Омск, 2012), на Первой всероссийской научной конференции «Практическая микротомография» (Казань,

2012), на 47 Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, Зеленогорск, 2013), на конференции «Современные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия» (Москва, 2013), на X Международном Курнаковском Совещании по физико-химическому анализу (Самара, 2013, работа отмечена дипломом за лучший доклад), на международной конференции по золь-гель технологии «Sol-Gel-2013» (Испания, Мадрид, 2013).

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 42 работы, из которых 7 публикаций в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе 2 патента РФ на изобретение, 10 статей в сборниках трудов научных мероприятий и 25 тезисов докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 262 страницах, содержит 140 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, заключения и списка литературы (203 наименования).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается поставленная цель и актуальность работы, научная новизна и практическая значимость результатов.

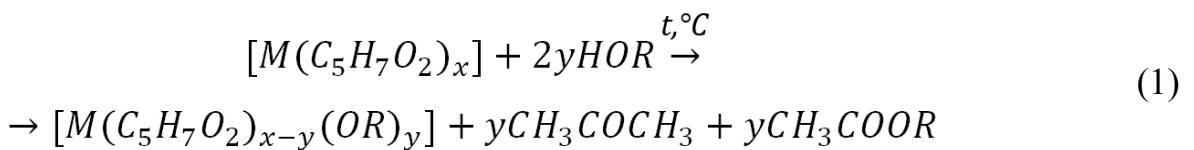
В разделе **Обзор литературы** приведены известные и наиболее практически значимые свойства объектов исследования и стартовых реагентов –  $\beta$ -дикетонатов металлов. Выполнен анализ, в том числе статистический, отечественных и зарубежных публикаций ведущих изданий по изучению подходов к синтезу высокодисперсных тугоплавких оксидов золь-гель методом с использованием в качестве реагентов  $\beta$ -дикетонатов металлов. Описаны свойства, области применения и альтернативные методы синтеза оксидных наноматериалов. Отдельно рассмотрены свойства и методы получения тонких керамических плёнок и высокотемпературных композиционных материалов.

Раздел **Экспериментальная часть** содержит перечень используемых в работе реагентов и оборудования, описание разработанного способа золь-гель синтеза тугоплавких оксидов и 7 разделов, отражающих основные этапы исследования.

При золь-гель синтезе однофазных оксидов, в том числе сложного состава, важным требованием, минимизирующим вероятность разделения фаз, является формирование транспарентных гелей. При получении тонких наноструктурированных покрытий и матриц композиционных материалов свойства продуктов также существенно зависят от кинетики процесса гелеобразования раствора при гидролизе прекурсоров. Контролировать скорость гелеобразования возможно, варьируя координационное окружение центральных атомов растворённых смешаннолигандных соединений. Постепенное деструктивное замещение хелатных лигандов в  $\beta$ -дикетонатах металлов на аллоксо-группы приводит к росту гидролитической активности образующихся смешаннолигандных координационных соединений и позволяет контролировать скорость гелеобразования их растворов при гидролизе. Синтезируемые прекурсоры класса аллоксо- $\beta$ -дикетонатов металлов рекомендованы и применены

в синтезе нанокристаллических оксидов и карбидов металлов, в том числе сложного состава.

В **первом** разделе экспериментальной части отражены результаты исследования процесса деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на различные алкоксо-группы при термической обработке растворов ацетилацетоната гафния в спиртах с различной структурой углеродного скелета – н-бутил (т<sub>кип</sub>=117°C), изоамиловый (т<sub>кип</sub>=131°C) и амиловый спирты (т<sub>кип</sub>=138°C). Установлено, что в соответствии с приведённой схемой реакции (1) в ходе термообработки растворов при  $t_{\text{кип}}$  растворителя степень деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы за одинаковое время эксперимента существенно зависит от свойств спирта и растёт с увеличением его температуры кипения:  $C_4H_9OH^n < C_5H_{11}OH^l < C_5H_{11}OH^r$ . Исходя из этого, для дальнейших экспериментов использовался изоамиловый спирт, обладающий промежуточным значением  $t_{\text{кип}}$ .



Исследован процесс деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на алкоксо-группы при термообработке растворов в изоамиловом спирте как ацетилацетоната одного металла, так и ацетилацетонатов разных металлов в необходимом соотношении. В результате термообработки раствора, содержащего

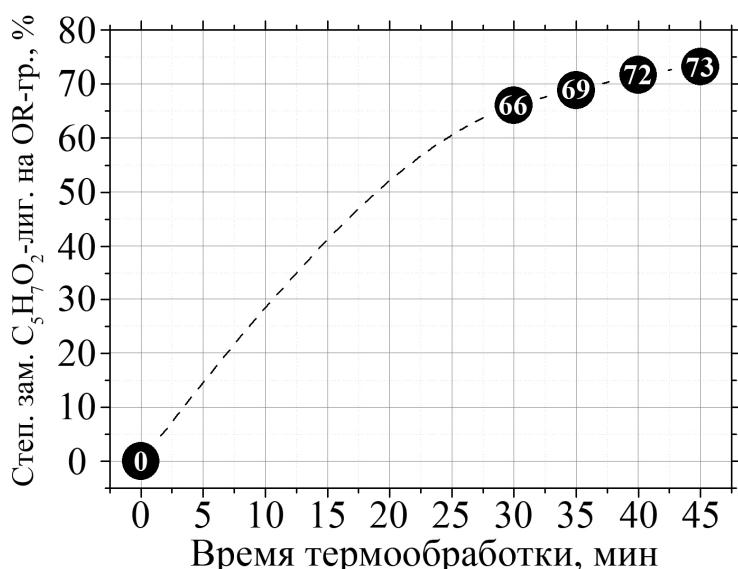


Рис. 1. Зависимость степени замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы при термообработке раствора  $[Y(C_5H_7O_2)_3]$  и  $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$  в изоамиловом спирте

ацетилацетоната иттрия скорость процесса замещения лигандов увеличилась. В случае раствора, содержащего  $[Y(C_5H_7O_2)_3]$ ,  $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$  и  $[Hf(C_5H_7O_2)_4]$  в количественном соотношении металлов, соответствующем составу целевого оксида 15mol.% $Y_2O_3$ –60mol.% $ZrO_2$ –25mol.% $HfO_2$ , значения степени замещения

$[Zr(C_5H_7O_2)_4]$ , степень замещения  $C_5H_7O_2$ -фрагментов на OR-группы через 30, 35, 40 и 45 минут от начала кипения составила, соответственно, 60, 64, 67 и 69%. Для раствора, содержащего  $[Y(C_5H_7O_2)_3]$  и  $[Zr(C_5H_7O_2)_4]$  в количественном соотношении металлов, соответствующем составу целевого оксида 8mol.% $Y_2O_3$ –92mol.% $ZrO_2$ , через такие же временные интервалы с момента начала кипения степень замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов имела значения 66, 69, 72 и 73% (Рис. 1), т.е. при добавлении

$C_5H_7O_2$ -групп составили 59, 63, 66 и 67%, т.е. скорость процесса снизилась при добавлении в систему ацетилацетоната гафния даже при условии увеличения содержания  $[Y(C_5H_7O_2)_3]$ . В результате исследования процесса деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на алcoxо-группы при термообработке алюминий,иттрий-содержащего и железо,иттрий-содержащего растворов отмечена более низкая скорость процесса, поэтому и время эксперимента было увеличено до нескольких часов. Изменение состава координационной сферы образующихся в растворах смешаннолигандных соединений контролировалось методом электронной (УФ-) спектрофотометрии (UV-Vis-спектрофотометры СФ-56 и SPECORD) и ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-08).

Во втором разделе представлены результаты исследования процесса гелеобразования полученных растворов алcoxоацетилацетонатов металлов с различным соотношением лигандов методом ротационной вискозиметрии (вискозиметр Fungilab «Smart L»). Для этого к растворам добавлялся этанольный раствор воды, и производилось измерение динамической вязкости, значение которой увеличивалось в ходе гидролиза растворённых координационных соединений и поликонденсации. Установлено, что скорость гелеобразования растворов существенно зависит от состава координационной сферы алcoxоацетилацетонатов металлов и растёт с увеличением степени замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на алcoxо-группы. Например, в случае растворов алcoxоацетилацетонатов циркония и иттрия (Рис. 2, Табл. 1) при увеличении степени замещения ацетилацетонатных лигандов на 7% (с 66 до 73) время достижения раствором динамической вязкости  $\eta=300$  сП сокращается более чем в 7 раз (со 109 до 15 минут). Процесс гидролиза контролировался также с помощью ИК-спектроскопии. В результате проведённого исследования стало возможным контролировать процесс гелеобразования растворов, варьируя состав координационной сферы растворённых соединений путём деструктивного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на алcoxо-группы в необходимой степени.

Таблица 1. Результаты вискозиметрии растворов алcoxоацетилацетонатов металлов при их гидролизе

Состав целевого оксида	время достижения $\eta=300$ сП, мин (степень замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы, %)			
$ZrO_2$	960 (60)	137 (64)	76 (67)	73 (69)
8мол.% $Y_2O_3$ –92мол.% $ZrO_2$	109 (66)	30 (69)	20 (72)	15 (73)
15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ – 25мол.% $HfO_2$	168388 (59)	59422 (63)	30228 (66)	149 (67)
$Y_3Al_5O_{12}$	74 (88)	51 (90)	25 (92)	19 (93)
$Y_3Fe_5O_{12}$	10 (83)*			

\*Достижение  $\eta=210$  сП

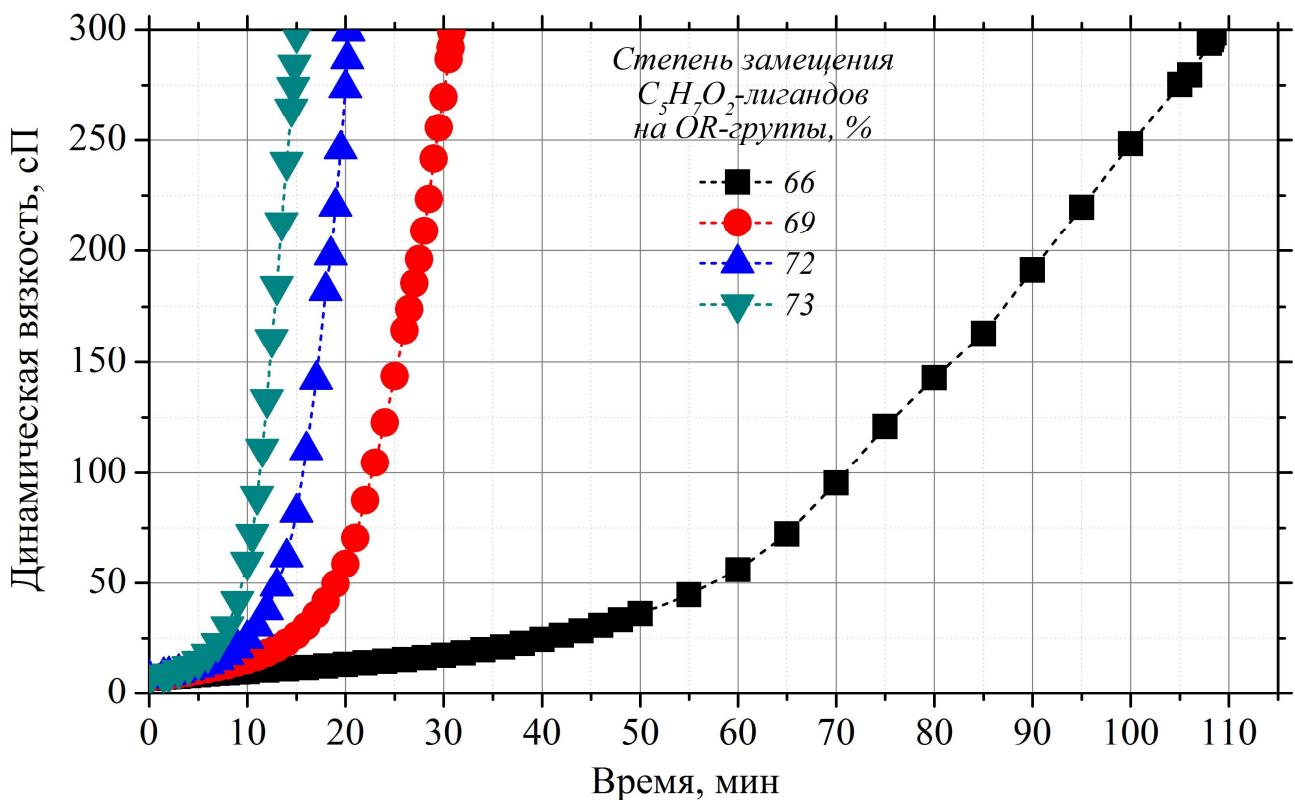


Рис. 2. Изменение динамической вязкости растворов аллоксоацетилацетонатов циркония и иттрия с различной степенью замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на OR-группы в ходе гидролиза и гелеобразования

В результате гидролиза аллоксоацетилацетонатов металлов происходит образование транспарентных гелей (Рис. 3), при пропускании через которые светового луча, наблюдается эффект Тиндаля, что подтверждает коллоидное состояние системы. Для сравнения между гелем и световым лучом помещён раствор аллоксоацетилацетонатов алюминия и иттрия до проведения гидролиза.

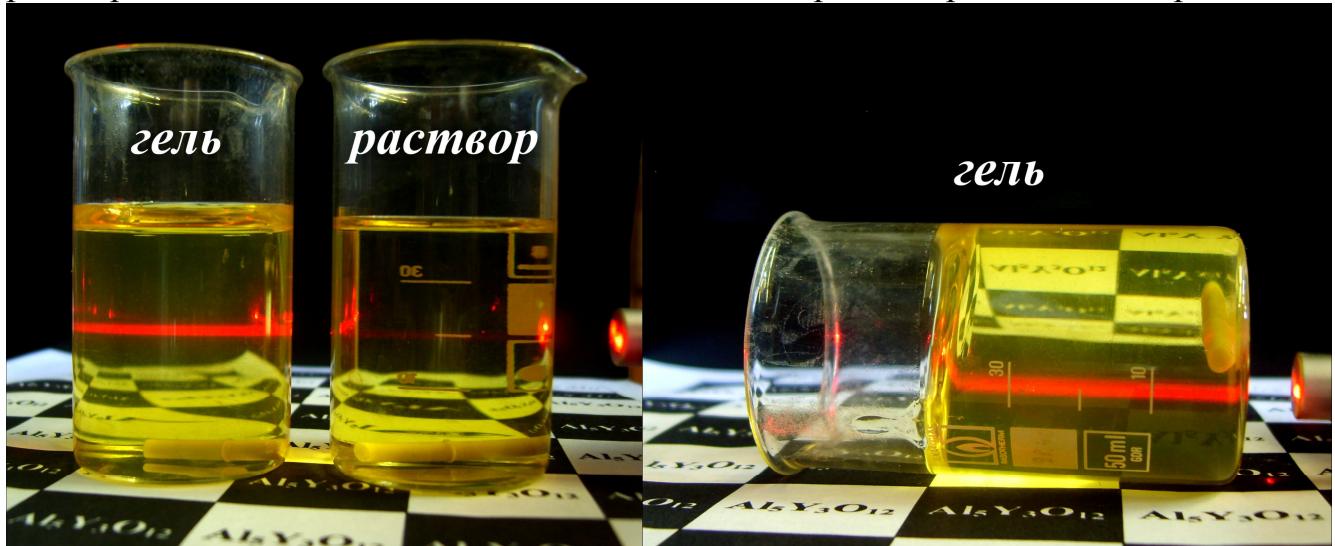


Рис. 3. Внешний вид раствора аллоксоацетилацетонатов алюминия и иттрия и полученного на его основе геля

В **третьем** разделе описаны результаты исследования процесса кристаллизации оксидов металлов  $ZrO_2$ , 8% $Y_2O_3$ –92% $ZrO_2$ , 15% $Y_2O_3$ –60% $ZrO_2$ –25% $HfO_2$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$  с использованием соответствующих ксерогелей, образованных в результате сушки полученных гелей при 140°C в условиях пониженного давления. Термический анализ (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q600) ксерогелей в токе воздуха (100 мл/мин, 20°/мин) свидетельствует о наличии экзотермических эффектов в области температур 200–600°C, сопровождающихся значительной потерей массы (30-60%), что связано с разложением органических фрагментов и окислением углерода. Для всех объектов наблюдаются экзо-эффекты в области 750-1000°C, сопровождающиеся меньшей потерей массы (1-5%) и относящиеся к кристаллизации оксидов, открытием в связи с этим пор и окислением остаточного углерода. Процесс кристаллизации оксидов исследовался также с помощью РФА (Рис. 4). Для этого ксерогели нагревались на воздухе до различных температур и охлаждались, после чего изучался фазовый состав продуктов (рентгеновские дифрактометры ДРОН-2 и Rigaku D/MAX-2500V/PC). Установлено, что, например, оксид 15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ –25мол.% $HfO_2$  начинает кристаллизоваться с образованием кубической решётки при температуре от 600°C (Рис. 4а). Выполнен высокотемпературный РФА ксерогелей, позволивший наблюдать образование кристаллических фаз продуктов с шагом 100° в интервале от 25 до 1000°C (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000). Результаты (Рис. 4б) свидетельствуют, что в этом случае кристаллическая фаза оксида 15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ –25мол.% $HfO_2$  также начинает образовываться от температуры около 600°C. Установлено, что средний размер ОКР  $L_{111}$  данного оксида в случае высокотемпературного анализа примерно в 2 раза больше, чем при анализе охлаждённых порошков (Рис. 4г). Для изучения влияния времени синтеза на фазовый состав продуктов ксерогели подвергались термической обработке при температурах от 300 до 800°C на воздухе с выдержкой в течение 6 часов. По данным РФА (Рис. 4в), кристаллическая фаза оксида состава 15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ –25мол.% $HfO_2$  начинает образовываться в этом случае уже при 400°C, а  $L_{111}$  с ростом температуры увеличивается с 3 (400°C) до 9 нм (800°C), что несколько выше значений  $L_{111}$  в случае высокотемпературного РФА (Табл. 2). По данным метода БЭТ (весовая адсорбционная установка, ИФХЭ РАН), удельная площадь поверхности порошка 15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ –25мол.% $HfO_2$ , синтезированного при 450°C в течение 6 часов, составила около 155 м<sup>2</sup>/г. По результатам лазерного масс-спектрального элементного анализа синтезированных оксидов (лазерный масс-спектрометр ЭМАЛ-2), соотношение металлов соответствует заданному, а содержание «красящих» примесей не превышает  $3 \cdot 10^{-3}$  масс.%, что говорит о применимости метода для синтеза высокочистых веществ. С использованием метода малоуглового рассеяния нейtronов (установка «Yellow submarine», реактор BNC, Будапешт, Венгрия) изучено изменение параметров мезоструктуры оксида 15мол.% $Y_2O_3$ –60мол.% $ZrO_2$ –25мол.% $HfO_2$  при увеличении температуры

синтеза, в частности, характерный размер кристаллитов растёт от 1 ( $400^{\circ}\text{C}$ , 6ч) до 7 нм ( $800^{\circ}\text{C}$ , 6ч), а расстояние между центрами кристаллитов увеличивается с 4 ( $400^{\circ}\text{C}$ , 6ч) до 24 нм ( $800^{\circ}\text{C}$ , 6ч).

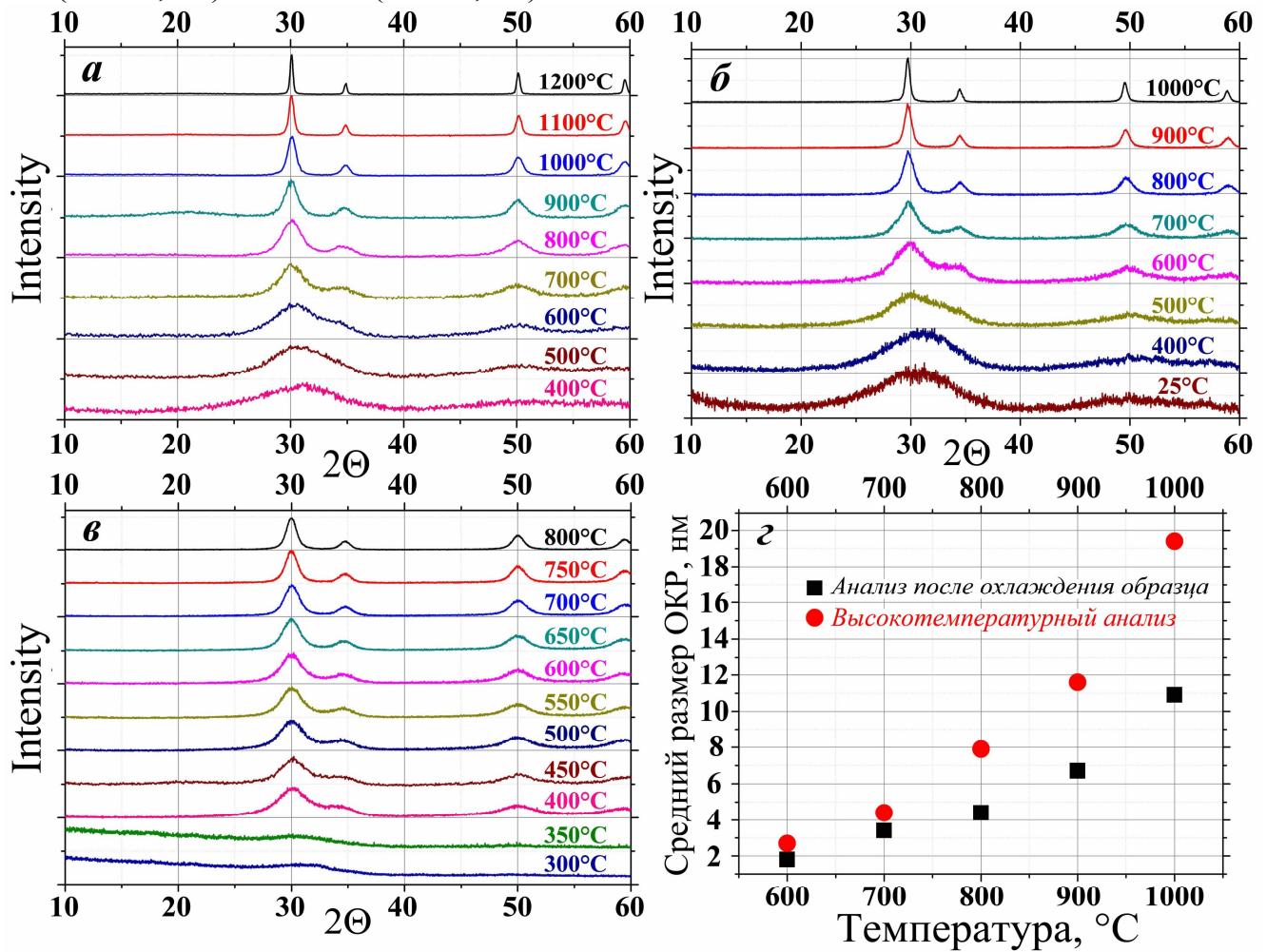


Рис. 4. Рентгенограммы оксида состава 15моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60моль.% $\text{ZrO}_2$ –25моль.% $\text{HfO}_2$ :  
*а* – после нагревания соответствующего ксерогеля до указанной температуры и  
охлаждения; *б* – в условиях высокотемпературного РФА; *в* – после нагревания  
соответствующего ксерогеля до указанной температуры, выдержки в течение 6 часов и  
охлаждения; *г* – зависимость среднего размера ОКР  $L_{111}$  продуктов от температуры  
синтеза

Исследование процесса кристаллизации оксидов сопровождалось изучением их микроструктуры методом СЭМ (сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40 с приставкой для микроанализа Oxford Instruments), которое позволило установить, что при термообработке соответствующих ксерогелей на воздухе формируются мезопористые высокодисперсные порошки со средним размером частиц менее 100 нм (Рис. 5). Энергодисперсионный элементный микроанализ подтвердил заданное соотношение металлов. Изучен процесс укрупнения частиц оксидов 15моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60моль.% $\text{ZrO}_2$ –25моль.% $\text{HfO}_2$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в условиях их термической обработки при  $1000$ ,  $1200$  и  $1400^{\circ}\text{C}$  в течение 2 и 4 часов.

Таблица 2. Значения среднего размера ОКР  $L_{111}$  кубической фазы оксидов  $\text{ZrO}_2$  (1), 8% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –92% $\text{ZrO}_2$  (2), 15мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60мол.% $\text{ZrO}_2$ –25мол.% $\text{HfO}_2$  (3),  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (4) и  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (5) (по данным РФА)

Оксид	средний размер ОКР $L_{111}$ кубической фазы оксидов, нм						
после нагревания соответствующего ксерогеля до указанной температуры и охлаждения							
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
1	8	9	10	13*	19* (24)	27* (43)	33* (80)
2	2	5	6	10	17 (24)	30 (32)	35 (95)
3	2	3	4	7	11 (20)	19 (22)	29 (48)
4	–	–	–	–	23 (23)	26 (30)	29 (30)
5	–	–	–	–	~50	~50	~50
высокотемпературный РФА							
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C		
1	11	12*	15*	20*	25*		
2	6	8	11	16	26		
3	3	4	8	12	19		
4	–	–	26	27	27		
после нагревания соответствующего ксерогеля до указанной температуры, выдержки в течение 6 часов и охлаждения							
	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
1	10	10	11	11*	13*	13*	17*
2	4	5	6	6	7	9	11
3	3	4	4	4	5	6	7
4	–	–	–	–	–	–	29

Значения в скобках – средний размер частиц (по данным СЭМ)

\* Присутствуют также рефлексы тетрагональной или моноклинной фазы  $\text{ZrO}_2$

В **четвёртом** разделе приведены результаты исследования процесса синтеза микротрубок  $\text{ZrO}_2$  и нанотрубок состава 15мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60мол.% $\text{ZrO}_2$ –25мол.% $\text{HfO}_2$  с использованием полученных растворов алcoxоацетилацетонатов металлов. Для этого на поверхность углеродных волокон и нанотрубок наносились плёнки соответствующих растворов, которые в результате гидролиза атмосферной влагой и сушки превращались в ксерогель. Для кристаллизации оксида на поверхности углеродных волокон и нанотрубок производилась их термообработка в токе аргона. При последующем прокаливании в токе воздуха углерод удалялся с образованием оксидных микро- и нанотрубок указанных составов, морфология и микроструктура которых подтверждена методами просвечивающей (просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-100CX) и сканирующей электронной микроскопии, а фазовый состав – с помощью рентгенофазового анализа.

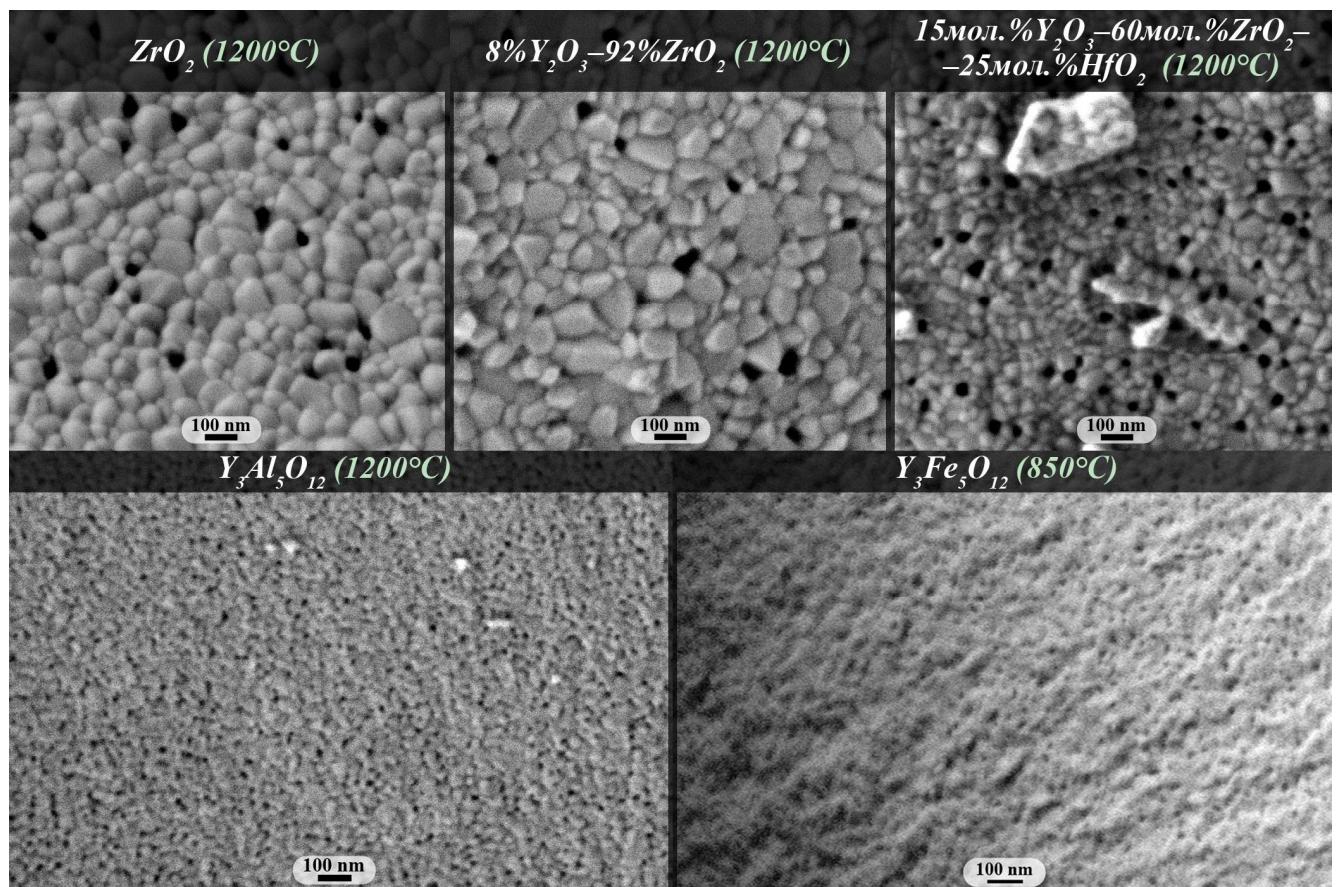


Рис. 5. Микрофотографии (СЭМ) оксидных порошков, синтезированных при нагревании соответствующих ксерогелей до различных температур в атмосфере воздуха

В пятом разделе приведены результаты исследования процесса синтеза оксидов металлов в виде наноструктурированных покрытий с использованием растворов алкоксоацетилацетонатов металлов с максимальной степенью замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов на алкоксо-группы. Для этого плёнки растворов методом погружения (dip-coating) наносились на поверхность полированых кремниевых и сапфировых (в случае  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$ ) пластин. При дальнейшем гидролизе и сушке образовывались покрытия ксерогеля, кристаллизация оксидов производилась путём нагревания на воздухе до  $500\text{--}1200^\circ C$ . В результате образовались тонкие наноструктурированные оксидные покрытия со средним размером частиц от единиц до 80 нм (Табл. 3), микроструктура которых исследовалась методами СЭМ (Рис. 6) и СЗМ (сканирующий зондовый микроскоп Solver ProM). Для получения пористых оксидных покрытий пластины с нанесённым ксерогелем предварительно подвергались термообработке в токе аргона с образованием композиционного покрытия, содержащего между частицами высокодисперсного оксида углеродную матрицу, которая далее удалялась путём прокаливания на воздухе при  $500\text{--}1200^\circ C$ . РФА поверхности покрытий подтвердил образование целевых продуктов. Измерение адгезии проводилось методом поперечных насечек (адгезиметр Elcometer 107), результаты позволяют отнести полученные покрытия

к максимальному классу адгезии по международным стандартам ISO (0) и ASTM (5B).

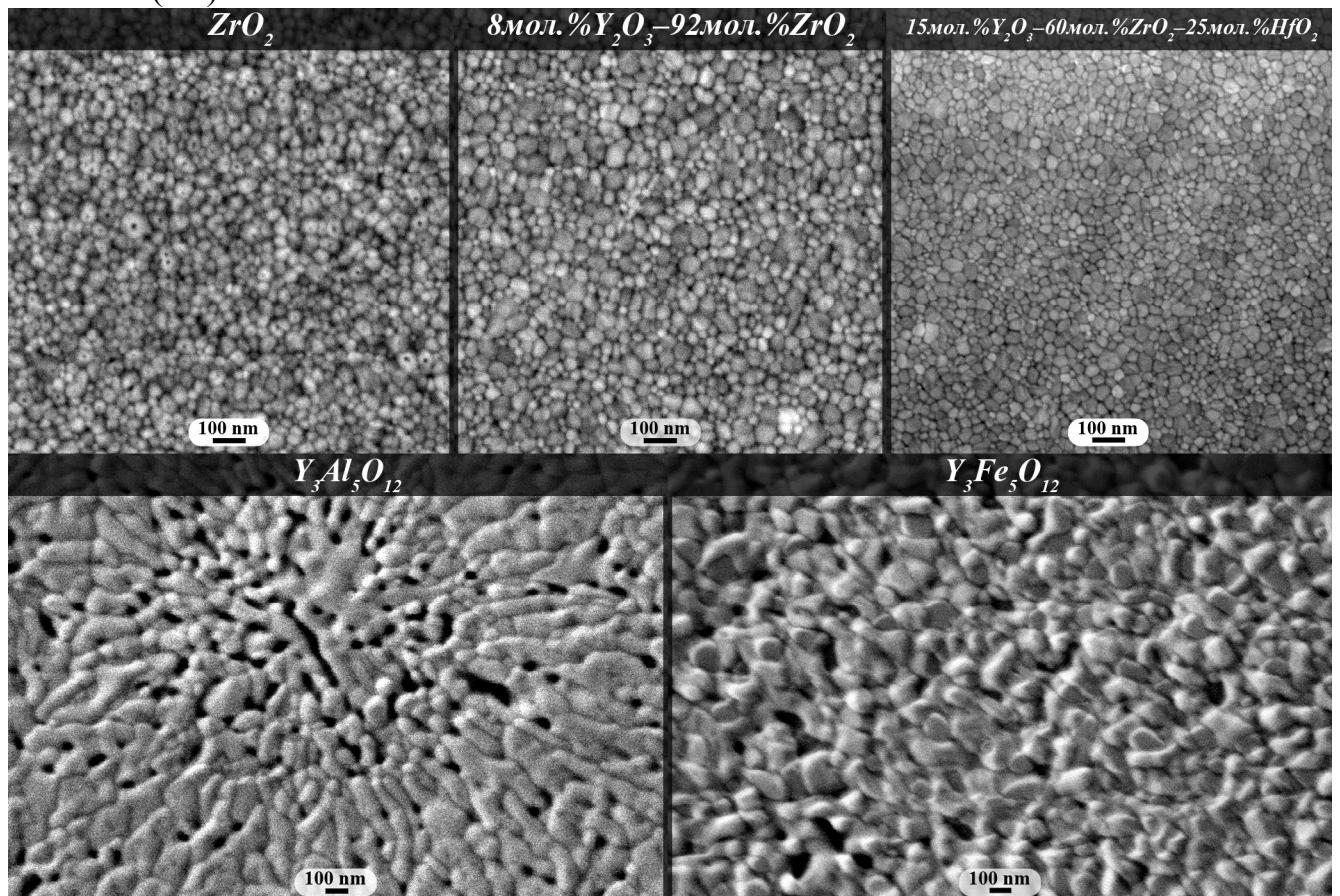


Рис. 6. Микрофотографии (СЭМ) оксидных покрытий, синтезированных при 1200°C в атмосфере воздуха

Таблица 3. Средний размер частиц оксидных покрытий  $ZrO_2$  (1), 8% $Y_2O_3$ -92% $ZrO_2$  (2), 15мол.% $Y_2O_3$ -60мол.% $ZrO_2$ -25мол.% $HfO_2$  (3),  $Y_3Al_5O_{12}$  (4) и  $Y_3Fe_5O_{12}$  (5), синтезированных при разных температурах (по данным СЭМ)

Оксид	Средний размер частиц, нм					
	500°C	600°C	700°C	800°C	1000°C	1200°C
1	<13	<16	16	17	—	42
2	<10	<10	10	11	—	43
3	<8	<8	8	9	—	34
4	—	—	—	<20	23	70
5	—	—	—	<30	57	80

В **шестом** разделе описано исследование процесса получения функционально-градиентного композиционного материала  $SiC/(15\text{моль. \% } Y_2O_3 - 60\text{моль. \% } ZrO_2 - 25\text{моль. \% } HfO_2)$  с применением раствора алcoxсоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия. Для этого приповерхностный слой пористого  $SiC$ -каркаса (изготовлен в ФГУП ВИАМ) в ходе гелеобразования заполнялся раствором с последующим синтезом при 700°C в объеме материала защитной нанокристаллической матрицы состава 15моль.% $Y_2O_3$ -60моль.% $ZrO_2$ -

25моль.% $\text{HfO}_2$ . В результате 35 циклов заполнения открытая пористость материала снизилась в 5 раз (с 50 до 10%), а плотность при этом увеличилась менее чем в 2 раза. По данным термического анализа в токе воздуха (до 1400°C) стойкость материала к окислению выросла в 4 раза. РФА свидетельствует о синтезе в объёме SiC-каркаса тугоплавкой оксидной матрицы состава 15моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60моль.% $\text{ZrO}_2$ –25моль.% $\text{HfO}_2$  со средним размером ОКР  $L_{111}$  около 9 нм, что близко к значениям, полученным для нанокристаллического порошка, синтезированного в близких условиях. Объёмная микроструктура фрагмента полученного материала исследовалась неразрушающим методом рентгеновской компьютерной микротомографии (микротомограф высокого разрешения SkyScan 1172) – Рис. 7.

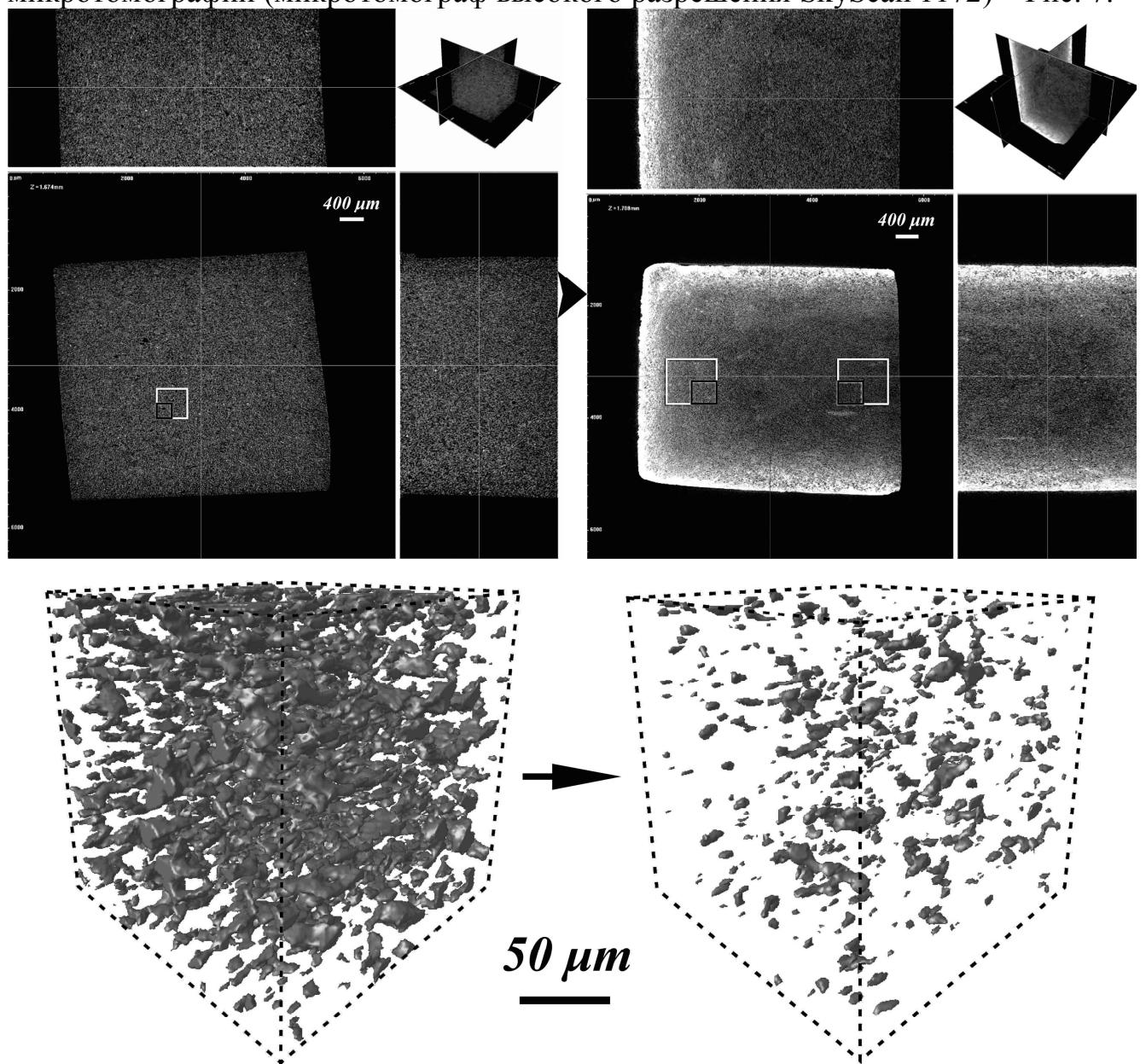


Рис. 7. Плоскостные срезы исходного пористого SiC-каркаса и полученного на его основе функционально-градиентного композиционного материала SiC/(15моль.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ –60моль.% $\text{ZrO}_2$ –25моль.% $\text{HfO}_2$ ) – сверху, и соответствующие им 3D-модели порового пространства – снизу

На рентгеновских плоскостных срезах наглядно показано градиентное распределение оксидной матрицы в объёме материала и уплотнение приповерхностного слоя, общая пористость которого снизилась более чем в 20 раз (с 9,80 до 0,42%; с учётом разрешения съёмки 1,3 мкм). Построены 3D-модели порового пространства (Рис. 7) исходного SiC-каркаса и уплотнённого защитной оксидной матрицей приповерхностного слоя.

**В седьмом** разделе описан процесс получения композиционного материала C/(15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>) путём циклического заполнения раствором алcoxкоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия пористого графитового образца с последующим синтезом в его объёме нанокристаллической оксидной матрицы. В результате 50 циклов заполнения, по данным рентгеновской компьютерной микротомографии (Рис. 8), общая пористость снизилась в 3 раза (с 18,58 до 5,71%), открытая – почти в 5 раз (с 17,02 до 3,48%), а закрытая сохранилась на значении около 2%.

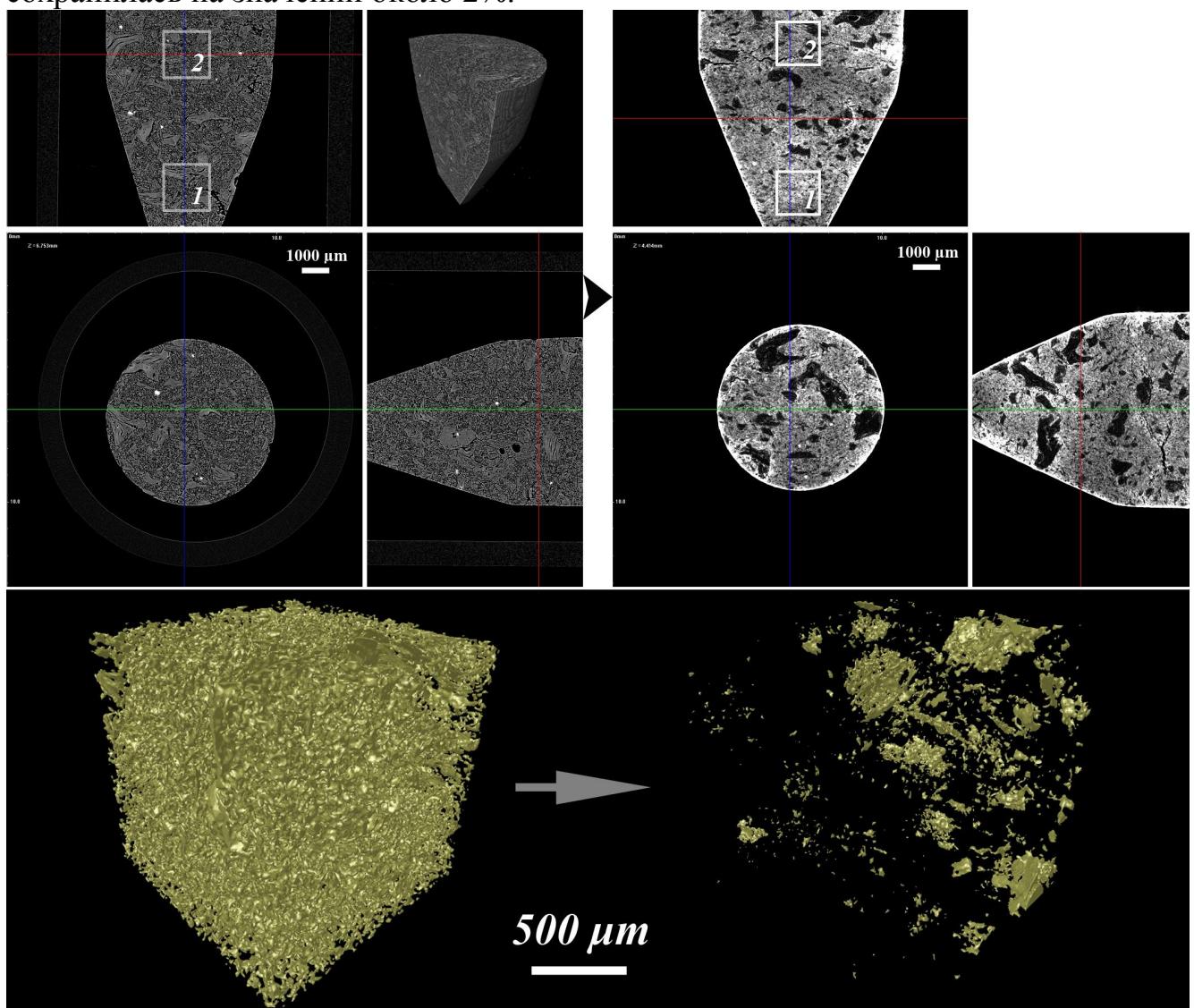


Рис. 8. Плоскостные срезы пористого графитового каркаса и полученного на его основе композиционного материала C/(15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>) – сверху, и соответствующие им 3D-модели порового пространства – снизу

Построенные по результатам анализа 3D-модели порового пространства графитового каркаса и полученного композиционного материала C/(15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>) визуализируют изменение объёмной структуры пор. РФА оксидной матрицы, отделённой от материала путём выжигания углеродного каркаса, подтверждает образование кубической кристаллической решётки ( $a=5,1478(4)$  Å), характерной и для наноструктурированного порошка данного состава.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан способ золь-гель синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов ZrO<sub>2</sub>, 8мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–92мол.%ZrO<sub>2</sub>, 15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и других составов в виде порошков, микро- и нанотрубок, наноструктурированных покрытий и матриц композиционных материалов с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов с заданным составом координационной сферы, определяющим скорость гелеобразования их растворов, полученных на основе стабильных в обычных условиях реагентов –  $\beta$ -дикетонатов металлов;

2. Исследован процесс деструктивного замещения C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>-лигандов на различные OR-группы при термической обработке растворов ацетилацетонатов металлов в 1-бутаноле, изоамиловом и амиловом спиртах с образованием гидролитически активных смешаннолигандных соединений с заданным составом координационной сферы. Установлено, что скорость замещения существенно зависит от температуры процесса;

3. Методом ротационной вискозиметрии изучен процесс гелеобразования при гидролизе спиртовых растворов алкоксоацетилацетонатов соответствующих металлов; показан рост скорости процесса на порядки с увеличением степени замещения C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>-лигандов на алкоксо-группы на несколько процентов, что открывает возможность целенаправленного варьирования вязкости металлсодержащих коллоидных систем при синтезе наноматериалов;

4. Исследован процесс кристаллизации нанокристаллических высокочистых оксидов ZrO<sub>2</sub>, 8мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–92мол.%ZrO<sub>2</sub>, 15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> при термической обработке соответствующих ксерогелей; установлено, что размер ОКР и диаметр частиц с увеличением температуры синтеза (от 400 до 1200°C) растёт от единиц до десятков нанометров; показана возможность снижения температуры начала кристаллизации указанных оксидов при термообработке в условиях выдержки. Рост размера кристаллитов и расстояния между их центрами с увеличением температуры синтеза подтверждён методом малоуглового рассеяния нейтронов;

5. С использованием растворов алкоксоацетилацетонатов соответствующих металлов синтезированы ZrO<sub>2</sub>-микротрубы и нанотрубы состава 15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–60мол.%ZrO<sub>2</sub>–25мол.%HfO<sub>2</sub>;

6. На основе полученных растворов аллоксоацетилацетонатов металлов исследован процесс формирования (методом dip-coating) тонких наноструктурированных покрытий  $ZrO_2$ , 8моль.% $Y_2O_3$ -92моль.% $ZrO_2$ , 15моль.% $Y_2O_3$ -60моль.% $ZrO_2$ -25моль.% $HfO_2$ ,  $Al_5Y_3O_{12}$  и  $Fe_5Y_3O_{12}$  при различных условиях термообработки; показано, что в зависимости от температуры процесса возможно получать покрытия с различной пористостью и средним размером частиц от единиц до 80 нм; покрытия обладают максимальным значением адгезии по международным стандартам ISO и ASTM;

7. Путём синтеза в объёме SiC- и графитового каркасов высокодисперсной оксидной матрицы с использованием раствора аллоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия с заданным соотношением  $C_5H_7O_2$ -лигандов и аллоксо-групп получены высокотемпературный функционально-градиентный композиционный материал  $SiC/(15\text{моль.}\%Y_2O_3-60\text{моль.}\%ZrO_2-25\text{моль.}\%HfO_2)$ , увеличение окислительной стойкости которого по сравнению с исходным SiC-каркасом доказано методом термического анализа, и композиционный материал  $C/(15\text{моль.}\%Y_2O_3-60\text{моль.}\%ZrO_2-25\text{моль.}\%HfO_2)$ .

### **Публикации, отражающие основное содержание работы:**

Публикации в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

1. Функционально градиентный композиционный материал  $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$ , полученный с применением золь-гель метода / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Д.В. Гращенков, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов // Композиты и наноструктуры. – 2011. – №4. – с. 52-64.

2. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония-гафния-иттрия с использованием золь-гель техники / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т.57. – №3. – с. 355-361.

3. Синтез высокодисперсного иттрийалюминиевого граната с использованием золь-гель техники / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – №12. – с. 1619-1626.

4. Пат. 2407705 Российская Федерация, МПК C01G 1/02, C01B 13/14, C01G 25/02, B82B 3/00. Способ получения нанодисперсных оксидов металлов / Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук. – №2009122950/05; заявл. 17.06.2009; опубл. 27.12.2010.

5. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т.56. – №5. – с. 707-719.

6. Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов тантала-циркония  $Ta_4ZrC_5$  и тантала-гафния  $Ta_4HfC_5$  через золь-гель технику / Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т.56. – №11. – с. 1763-1769.

7. Пат. 2333888 Российская Федерация, МПК C01B 31/30, C01B 31/34. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе / Н.Т.Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. – №2007112696/15; заявл. 06.04.2007; опубл. 20.09.2008.

#### Статьи в сборниках трудов:

1. Спектрофотометрическое исследование процесса получения аллоксоацетилацетонатов гафния – перспективных прекурсоров для синтеза оксидов и карбидов гафния в составе высокотемпературных композитов / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Ю.П. Галактионов // Международная школа-конференция «КОСМИЧЕСКИЙ ВЫЗОВ XXI ВЕКА. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники» SPACE'2006: матер. конф. – Украина, Севастополь, 2006. – С. 71-74.

2. Получение нанокристаллических карбидов титана, циркония и гафния с использованием золь-гель техники / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, Н.Т. Кузнецов // V Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2009-MKXT»: матер. конф. – Москва, 2009. – С. 100-104.

3. Ultra-high-temperature nanocrystalline tantalum-hafnium and tantalum – zirconium mixed carbides / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.A Ignatov, N.P. Simonenko, Yu.S. Ezhov, N.T. Kuznetsov // 14th European Conference on Composite Materials ECCM 14. – Hungary, Budapest, 2010. – Paper ID: 525-ECCM14. – P. 8.

4. Synthesis of nanosized zirconia – hafnia – yttria with optimized composition as component parts of high-temperature ceramic matrix composites (CMCs) / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // 14th European Conference on Composite Materials ECCM 14. – Hungary , Budapest, 2010. – Paper ID: 756-ECCM14. – P. 8.

5. Synthesis of Nanosized Powder of Yttrium-Aluminium Garnet (YAG) and its Application in the Production of  $SiC/Y_3Al_5O_{12}$  Composite / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites HT-CMC 7. – Germany, Bayreuth, 2010. – P. 138-142.

6. Нанокристаллические карбиды тантала-циркония и тантала-гафния / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов // Ежегодная научная конференция-конкурс ИОНХ РАН: матер. конф. – Москва, 2010. – С. 60-63.

7. Synthesis of fine-dispersed yttrium-aluminum garnet  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  via sol-gel technique / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov // 15th European Conference on Composite Materials ECCM15. – Italy, Venice, 2012. – ID 1614. – P. 8.

8. Применение компьютерной микротомографии для контроля процесса получения функционально-градиентного композиционногоматериала  $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$  / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Первая всероссийская научная конференция «Практическая микротомография»: матер. конф. – Казань, 2012. – С. 116-120.

9. Получение функционально-градиентного композиционного материала  $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$  с применением золь-гель метода / Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов, Д.В. Гращенков, Е.Н. Каблов // Конференция «Современные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия»: матер. конф. – Москва, 2013. – С. 5.

10. Влияние содержания иттрия на процесс золь-гель синтеза оксида циркония и иттрий-стабилизированного оксида циркония / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // X Международное Курнаковское Совещание по физико-химическому анализу: матер. конф., том 2 – Самара, 2013. – С. 277-280.

#### Тезисы докладов:

1. Получение транспарентных гелей на основе алcoxоацетилацетонатов циркония, гафния и тантала / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Кузнецов Н.Т. // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: матер. конф. – Украина, Одесса, 2007. – С. 646-647.

2. Hydrolytically Active Zirconium, Hafnium and Yttrium Alkoxyacetylacetone Solutions for Sol-Gel Synthesis of Mixed Oxides / V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.A. Ignatov, P.A. Ignatov and N.T. Kuznetsov // The 38th International Conference on Coordination Chemistry – ICCC. – Israel, Jerusalem, 2008. – P. 469.

3. Synthesis of Fine-dispersed Mixed Oxides in the System  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  / N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry. – Russia, N. Novgorod, 2008. – О49.

4. Аллоксоацетилацетонаты алюминия и иттрия и синтез иттрий-алюминиевого граната на их основе / Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: матер. конф. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 630.

5. Получение нанодисперсных оксидов циркония-гафния-иттрия / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // III Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2009»: матер. конф. – Москва, 2009. – С. 83.

6. Наноразмерные оксиды циркония-гафния-иттрия как тугоплавкие компоненты защитных покрытий / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // XXI Всероссийское Совещание по Температуроустойчивым Функциональным Покрытиям: матер. конф. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 57-58.

7. Термогравиметрический анализ наноразмерного  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ , синтезированного золь-гель методом / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, В.С. Попов, Н.П. Симоненко, П.А. Игнатов, Н.Т. Кузнецов // Первая Всероссийская Конференция «Золь-гель-2010»: матер. конф. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 64.

8. Синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов циркония – иттрия, циркония – гафния – иттрия и иттриялюминиевого граната / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Первая Всероссийская Конференция «Золь-гель-2010»: матер. конф. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 78.

9. Синтез золь-гель методом и исследование нанодисперсного тугоплавкого иттрийстабилизированного оксида циркония-гафния / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech: матер. конф. – Москва, 2010. – С. 1.

10. Синтез золь-гель методом и исследование мезопористого иттрийстабилизированного оксида циркония-гафния / В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов // Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011»: матер. конф. – Москва, 2011. – С. 125.

11. Синтез нанокристаллического порошка диоксида циркония, стабилизированного иттрием, 8YSZ золь-гель методом / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: матер. конф. – Сузdalь, 2011. – С. 497.

12. Получение растворов аллоксоацетилацетонатов циркония  $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{4-x}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_x]$  и исследование процесса гелеобразования методом вискозиметрии / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: матер. конф. – Сузdalь, 2011. – С. 518-519.

13. Исследование процесса кристаллизации наноразмерного  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$  из ксерогеля / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // IV Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2011»: матер. конф. – Москва, 2011. – С. 109.

14. Синтез высокодисперсного оксида циркония-гафния, стабилизированного иттрием / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов,

Н.Т. Кузнецов // I Конференция Молодых Учёных по общей и неорганической химии: матер. конф. – Москва, 2011. – С. 1.

15. Синтез нанокристаллических тугоплавких оксидов с использованием ацетилацетонатов металлов / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2012: матер. конф. – Москва, 2011. – С. 182.

16. Исследование стадии гелеобразования при синтезе иттрий-стабилизированного оксида циркония методом золь-гель / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // II Конференция Молодых Учёных по общей и неорганической химии: матер. конф. – Москва, 2012. – С. 78.

17. Синтез тугоплавких оксидов и карбидов металлов с использованием золь-гель метода / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012»: матер. конф. – Украина, Севастополь, 2012. – С. 102.

18. Получение тонких плёнок иттрий-алюминиевого граната по методу золь-гель / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012»: матер. конф. – Украина, Севастополь, 2012. – С. 117.

19. Синтез высокодисперсного  $Fe_5Y_3O_{12}$  по методу золь-гель / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012»: матер. конф. – Украина, Севастополь, 2012. – С. 118.

20. Получение тонких плёнок иттрийстабилизированного оксида циркония по методу золь-гель / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России»: матер. конф. – Москва, 2012. – 6С.13.

21. Получение тонких плёнок иттрий-стабилизированного оксида циркония-гафния по методу золь-гель / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // XXII Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям: матер. конф. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 117-119.

22. Получение тонких плёнок  $ZrO_2$  по методу золь-гель / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: матер. конф. – Омск, 2012. – С. 292.

23. Золь-гель синтез нанокристаллического оксида  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$  с биоморфной структурой / Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // 47 Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния: матер. конф. – Санкт-Петербург, Зеленогорск, 2013. – С. 54.

24. Синтез золь-гель методом высокодисперсных тугоплавких оксидов:  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ ,  $Al_5Y_3O_{12}$ ,  $Fe_5Y_3O_{12}$  / Н.П. Симоненко,

Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // III Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии: матер. конф. – Москва, 2013. – С. 120-121.

25. Production of the Nanostructured Thin Films of Yttrium Iron Garnet by Sol-Gel Technology / E. Simonenko, V. Sevastyanov, N. Simonenko, N. Kuznetsov // XVII International Sol-Gel Conference «Sol-Gel-2013». – Spain, Madrid, 2013. – P. 342.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает искреннюю благодарность за профессиональное обучение научному руководителю – чл.корр. РАН, д.х.н., профессору Севастьянову В.Г.; куратору и идейному вдохновителю – к.х.н. Симоненко Е.П.; заведующему лабораторией – академику Кузнецовой Н.Т.; академику Каблову Е.Н (ФГУП ВИАМ) за предоставление SiC-каркасов; д.х.н. Иванову В.К. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Баранчикову А.Е. (ИОНХ РАН) за помощь в изучении микроструктуры объектов исследования методом сканирующей электронной микроскопии; н.с. Копице Г.П. (ПИЯФ) и к.х.н. Попову В.С. (ИОНХ РАН) за помощь в исследовании мезоструктуры синтезированных оксидов методом малоуглового рассеяния нейтронов, и всем коллегам из Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН за помощь в работе.