



48-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния  
ФКС - 2014

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
*n\_simonenko@mail.ru*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ  
ОТ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА ОКСИДА СОСТАВА  
15мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60мол.%ZrO<sub>2</sub>-25мол.%HfO<sub>2</sub>**

Симоненко Николай Петрович,  
Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

# ПРИМЕНЕНИЕ

авиа- и ракетостроение



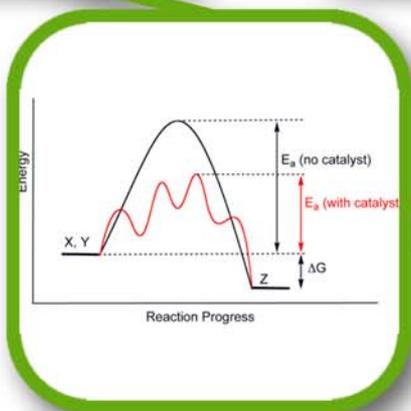
реакторостроение



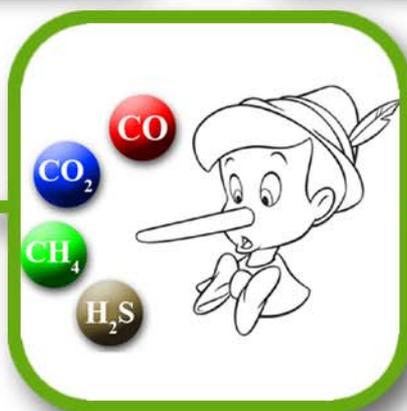
термобарьерные покрытия



энергетика



катализ

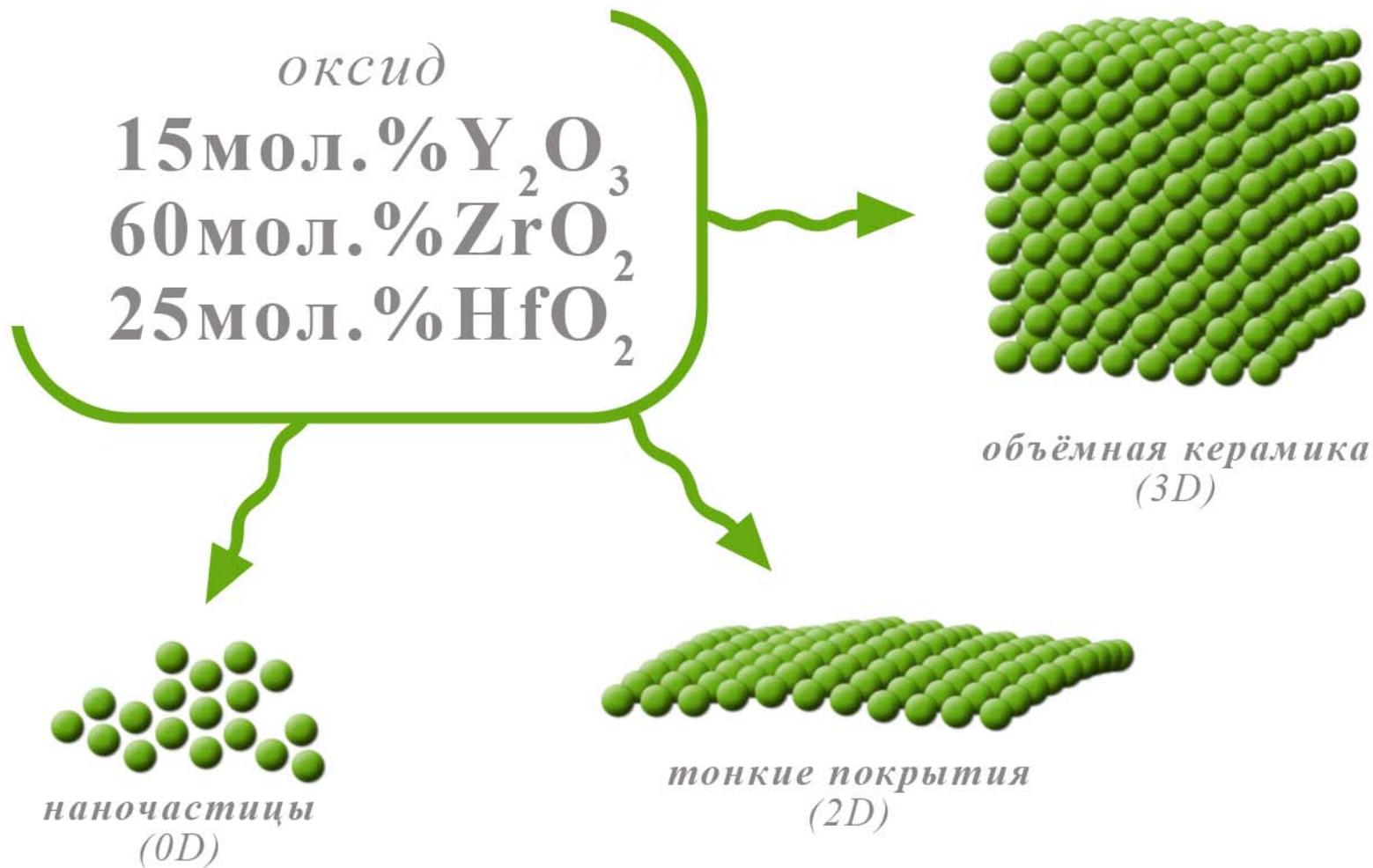


сенсорика

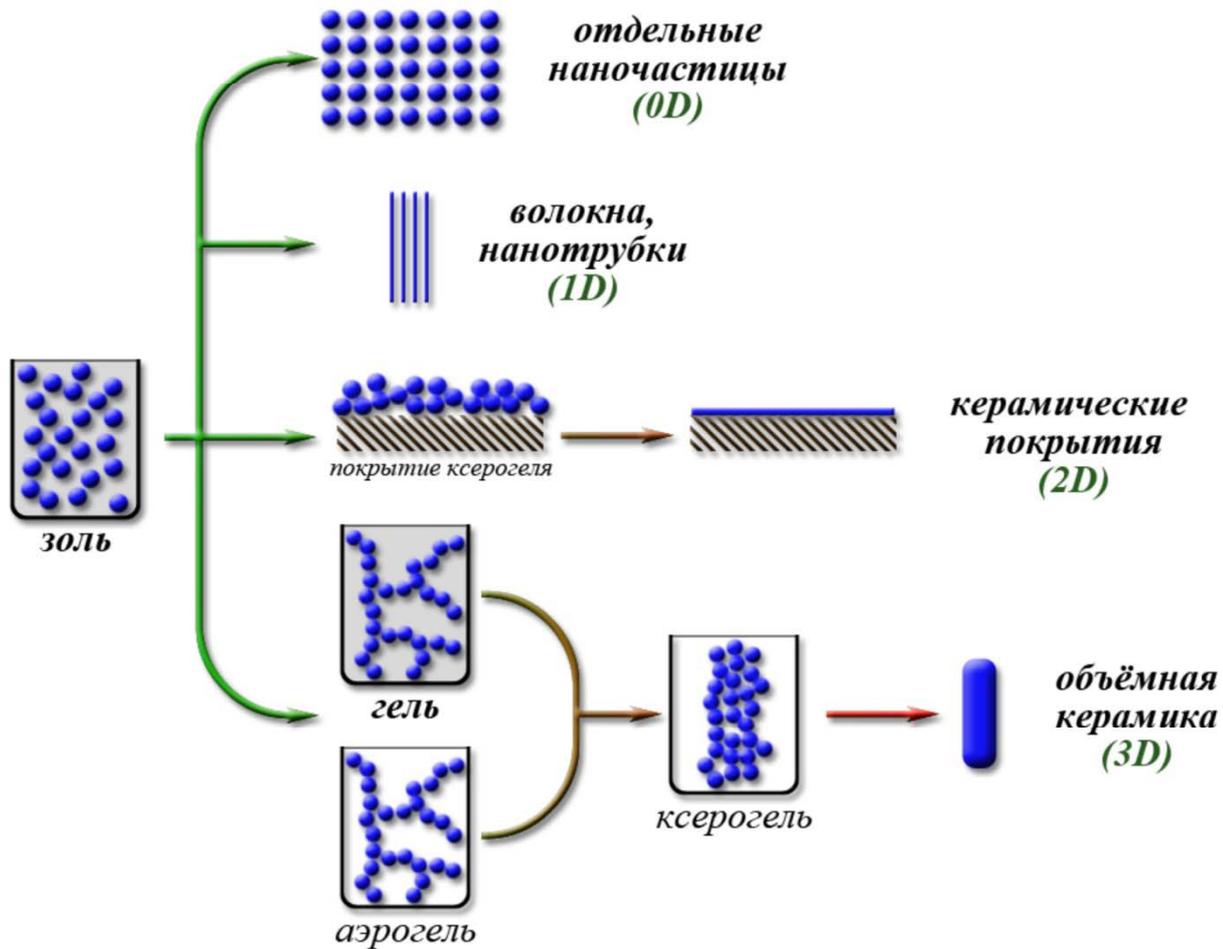


протезирование

# ПРИМЕНЕНИЕ

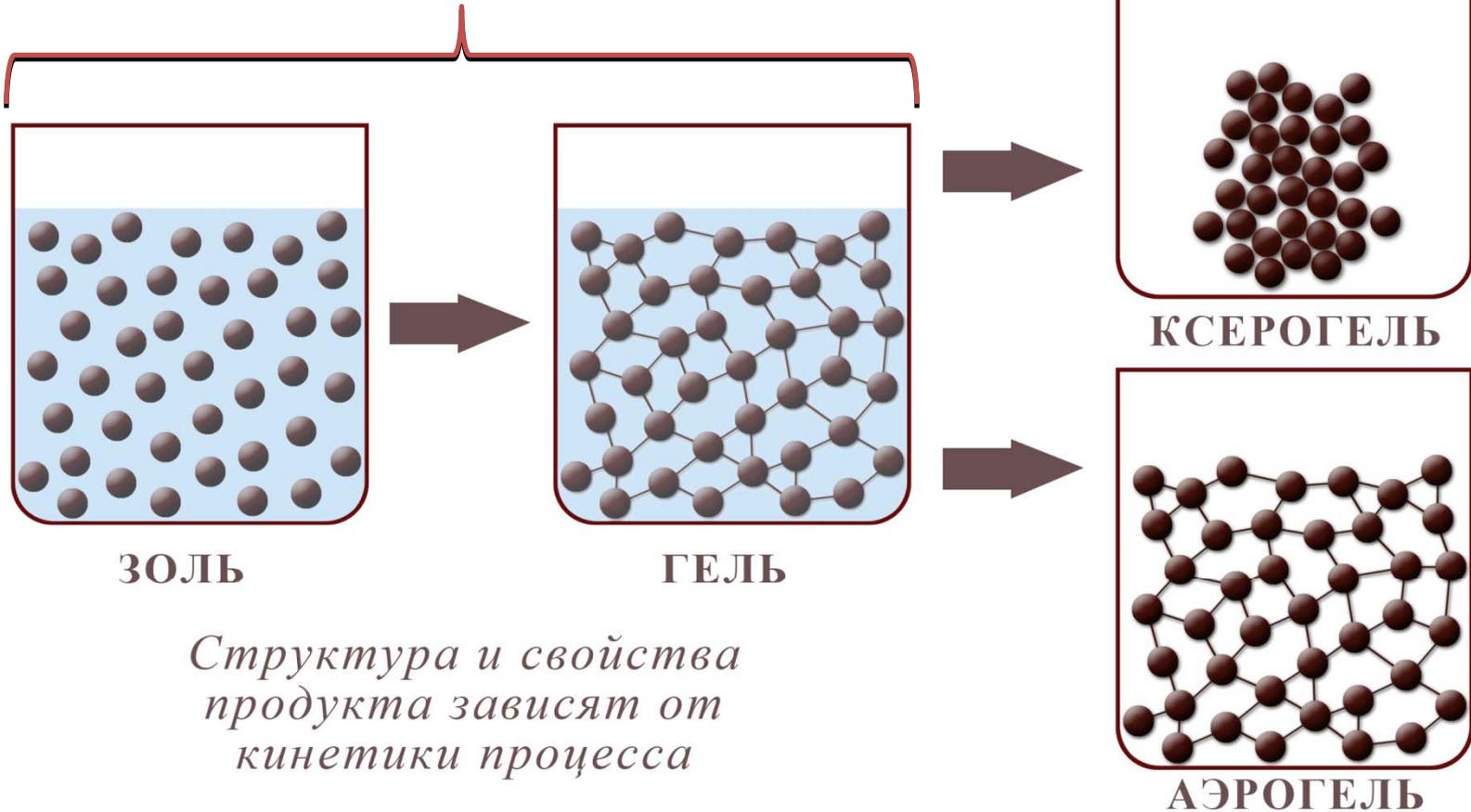


# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД



# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД

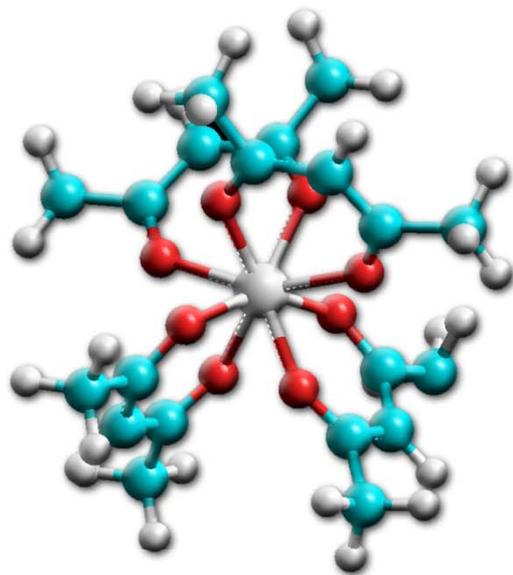
*Золь-гель переход*



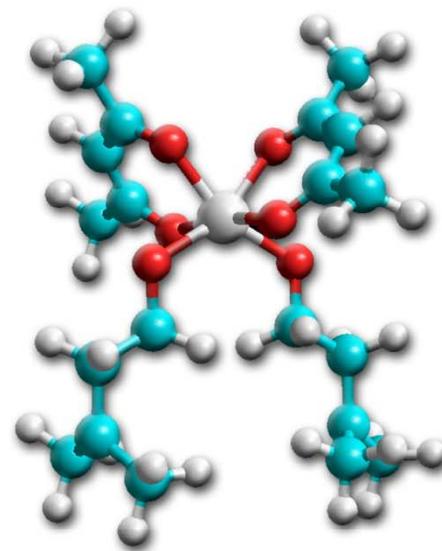
*Структура и свойства  
продукта зависят от  
кинетики процесса*

# ПРЕКУРСОРЫ

*Использование ацетилацетонатов металлов позволяет синтезировать прекурсоры с заданным составом и свойствами*



*ацетилацетонат  
металла*



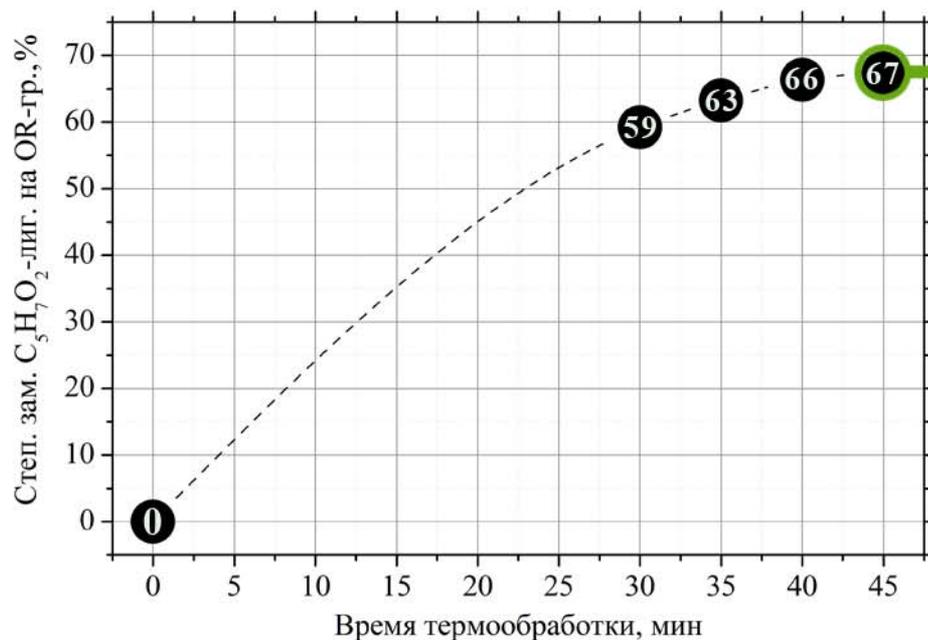
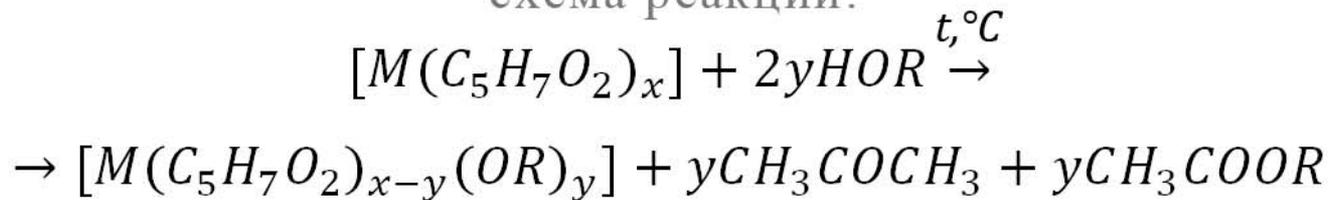
*алкоксацетилацетонат  
металла*

# ЦЕЛЬ РАБОТЫ

выявление закономерностей изменения структуры от условий золь-гель синтеза оксида состава  $15\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 60\text{мол.}\% \text{ZrO}_2 - 25\text{мол.}\% \text{HfO}_2$  с использованием в качестве реагентов ацетилацетонатов соответствующих металлов

# СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ

схема реакции:



Зависимость степени замещения  $C_5H_7O_2$ -лиганда на OR-группы от времени термообработки раствора ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия в изоамиловом спирте

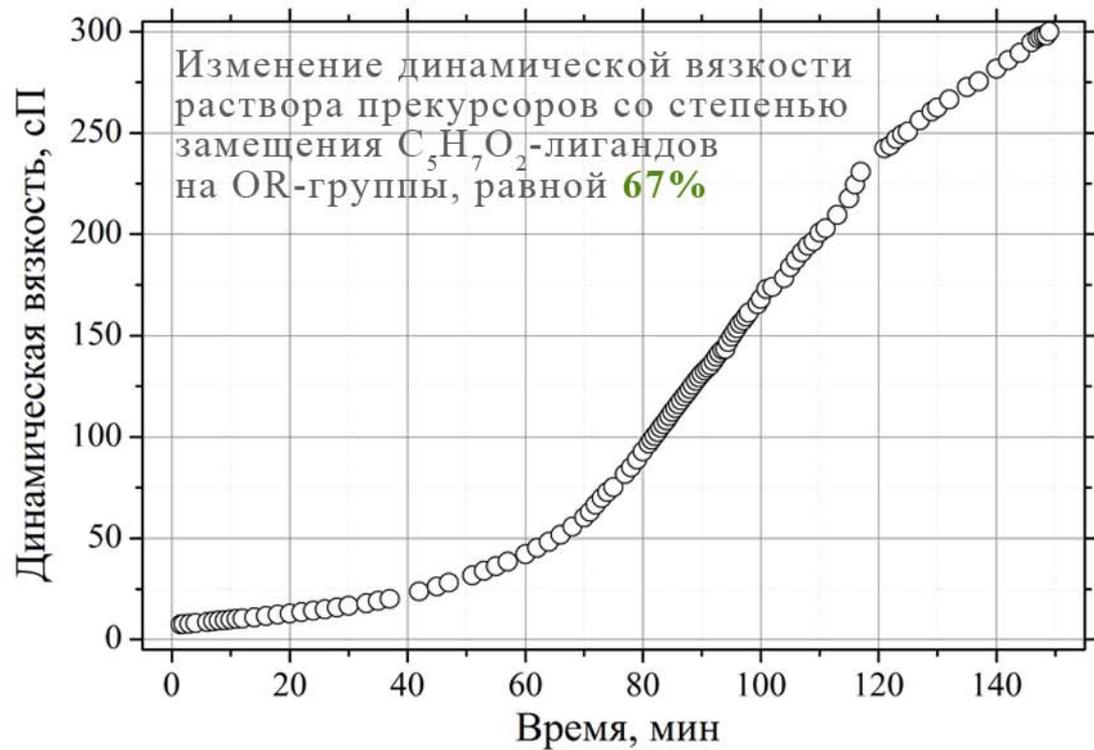


Раствор прекурсоров - алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия

# ВИСКОЗИМЕТРИЯ



скорость сдвига: 100 об./мин  
шпindel: L2  
температура: 22°C



Время достижения вязкости 300 сП, мин (степ. зам.  $C_5H_7O_2$ -лиг. на OR-гр., %)

168388 (59)

59422 (63)

30228 (66)

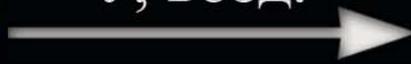
149 (67)

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА

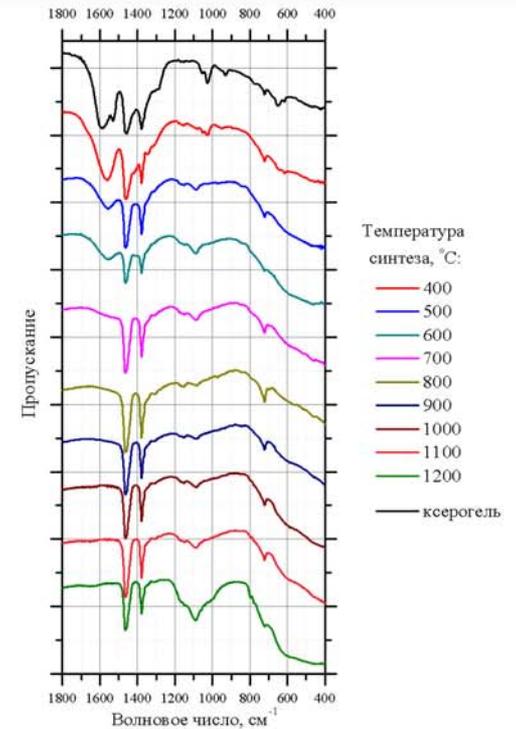
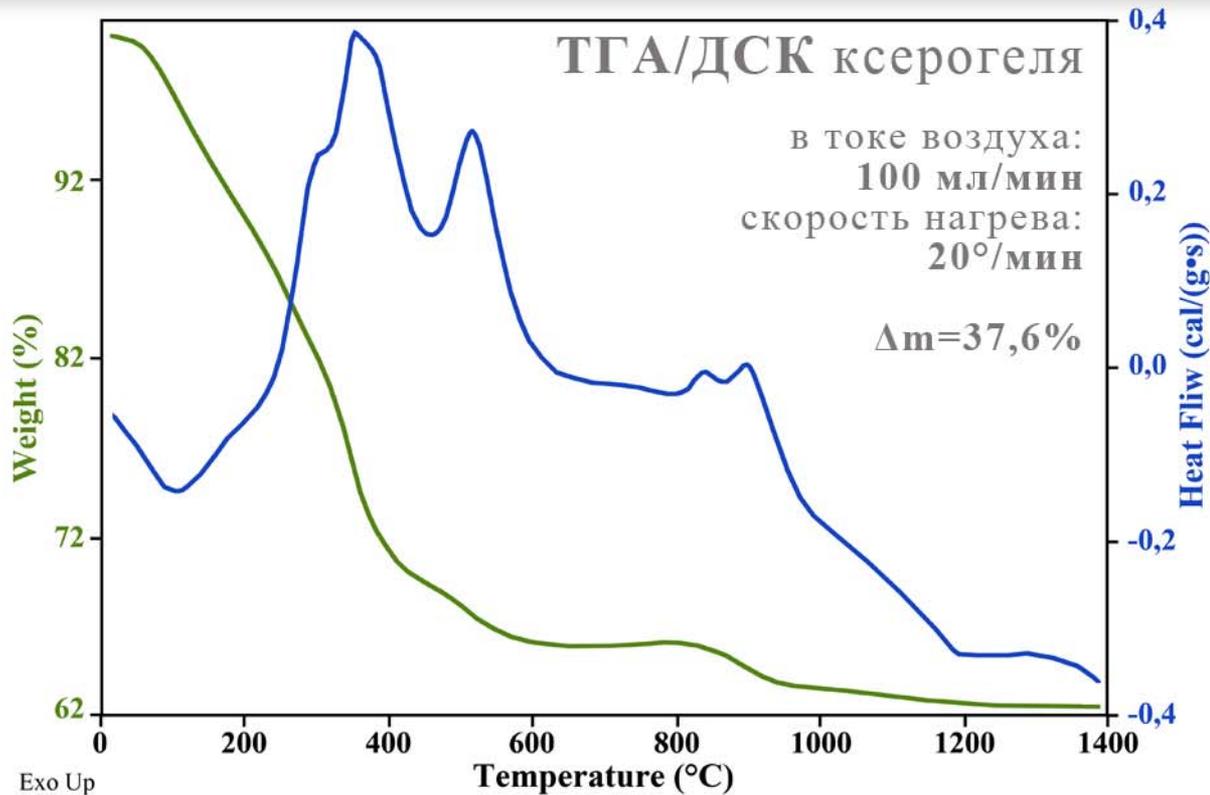
ксерогель



$t$ , ВОЗД.

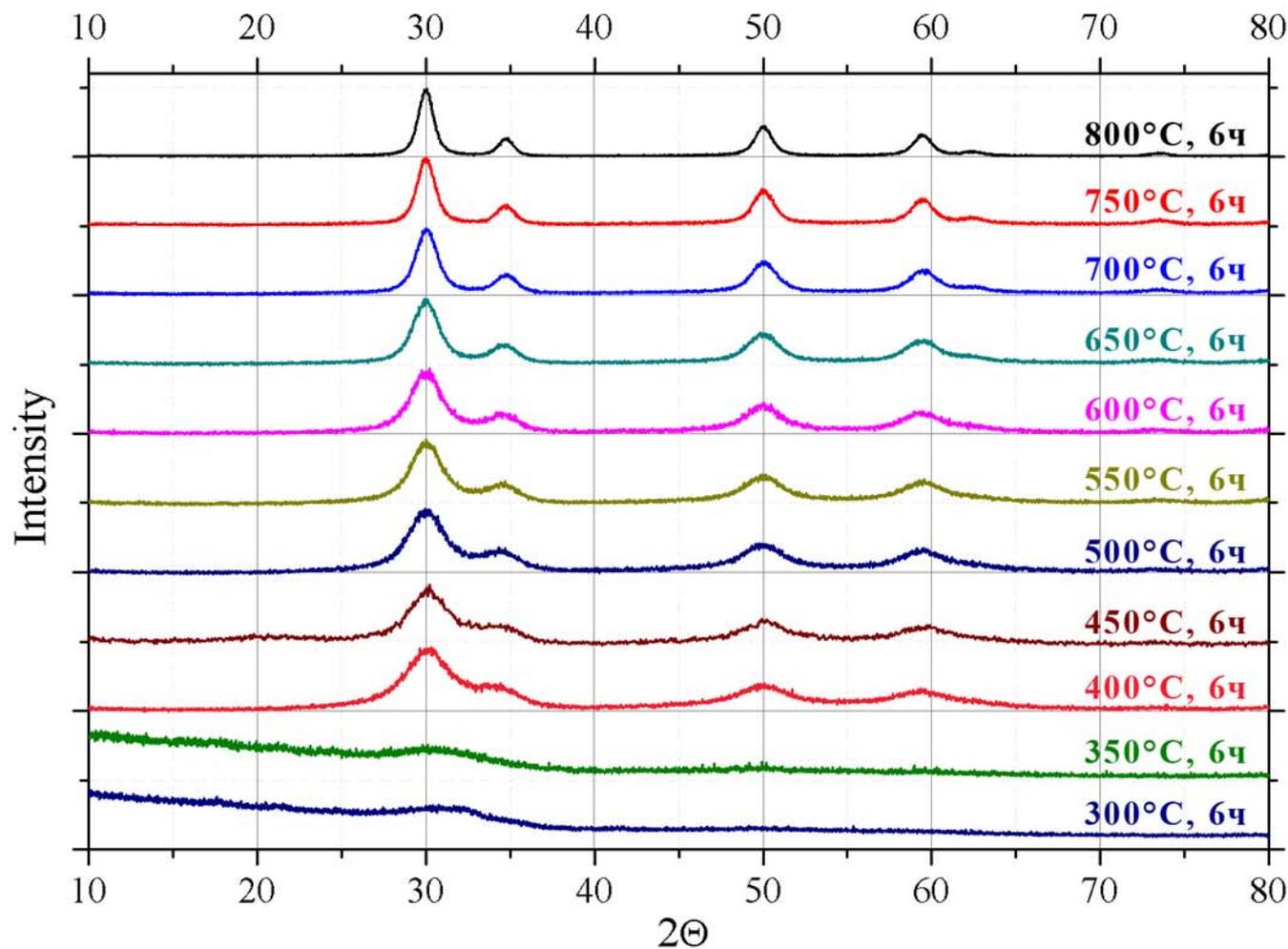


ОКСИД



ИК-спектроскопия

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА



## Рентгенофазовый анализ

*формирование  
кристаллической  
структуры  
оксида*

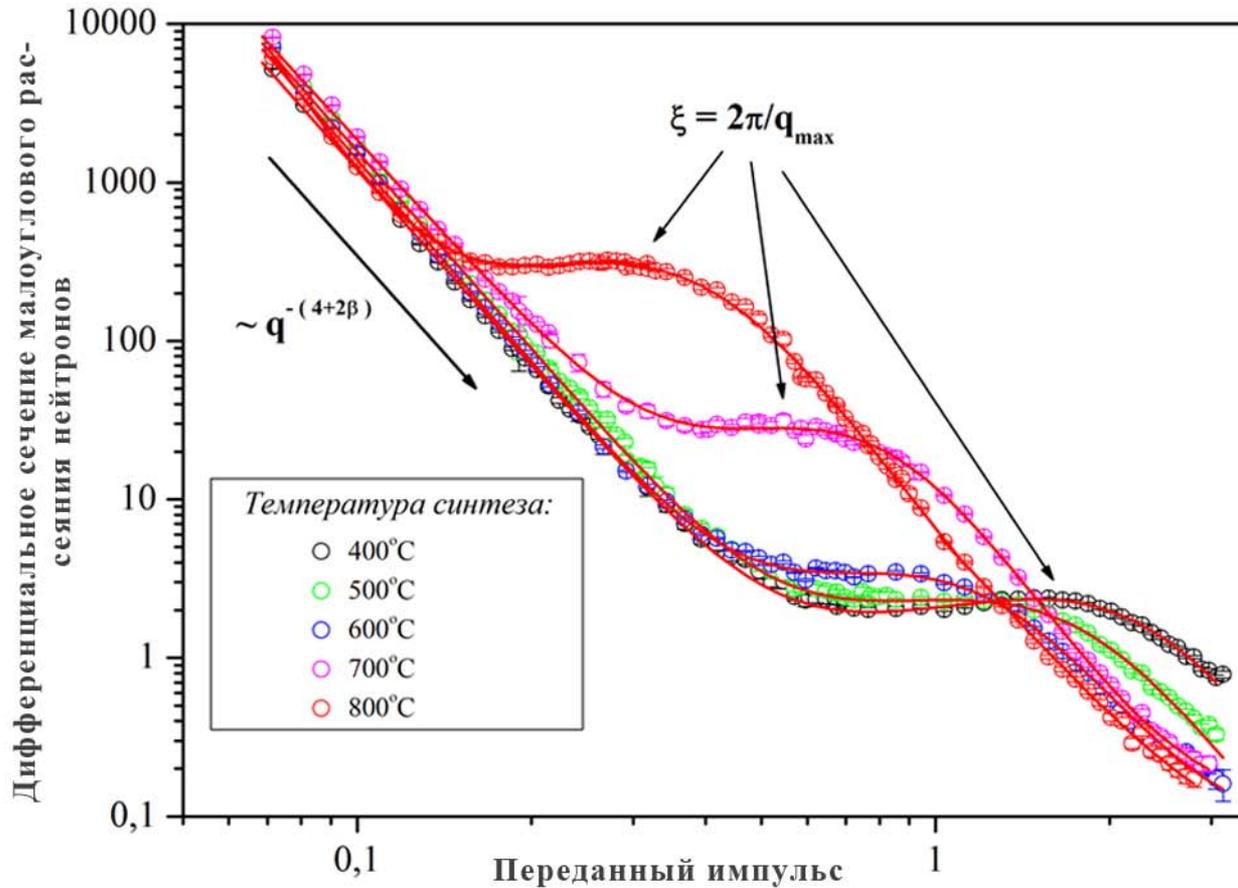
*15 мол.%  $Y_2O_3$   
60 мол.%  $ZrO_2$   
25 мол.%  $HfO_2$*

*Кубическая  
решётка*

**Fm3m**

**$a=5.14901(20)\text{Å}$   
 $V=136.513(9)\text{Å}^3$**

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА



Зависимость сечения малоуглового рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  от переданного импульса  $q$

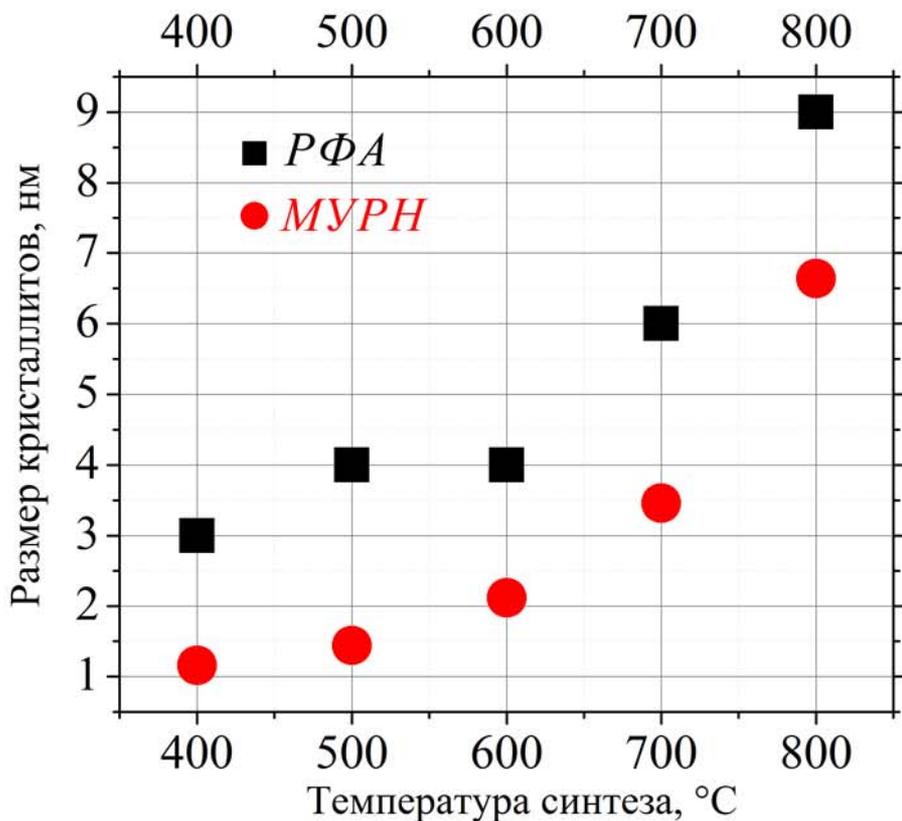
## МУРН

*изменение  
мезоструктуры  
оксида в процессе  
кристаллизации*

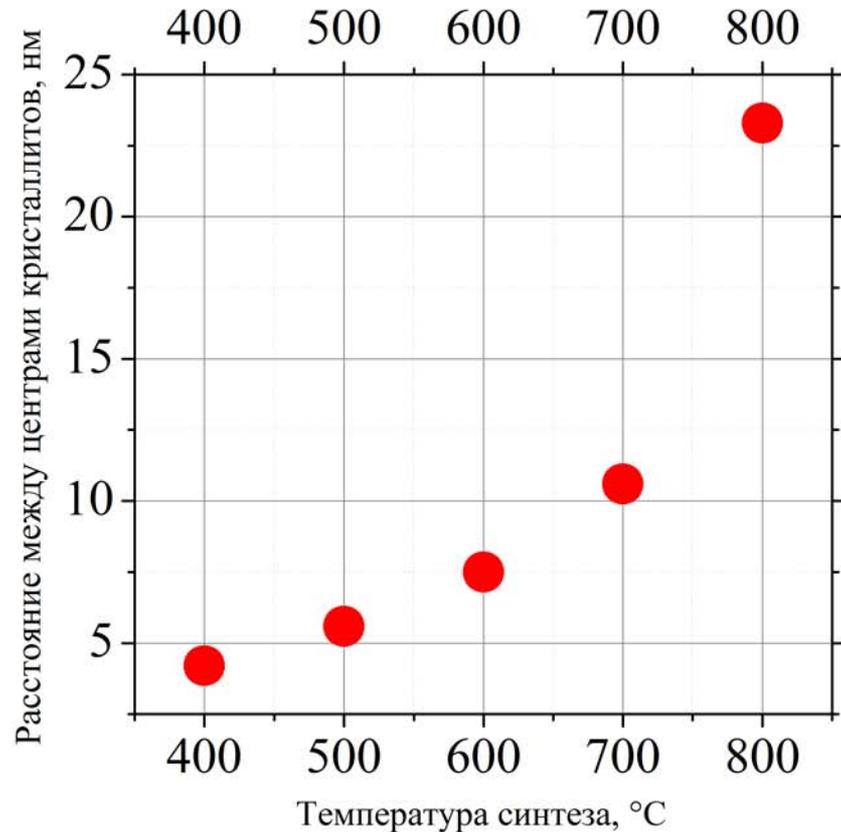
*укрупнение  
кристаллитов  
при повышении  
температуры*

*структурирование  
по типу  
ближнего порядка*

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА



*Зависимость среднего размера кристаллитов оксида 15мол.% $Y_2O_3$ -60мол.% $ZrO_2$ -25мол.% $HfO_2$  от температуры синтеза*

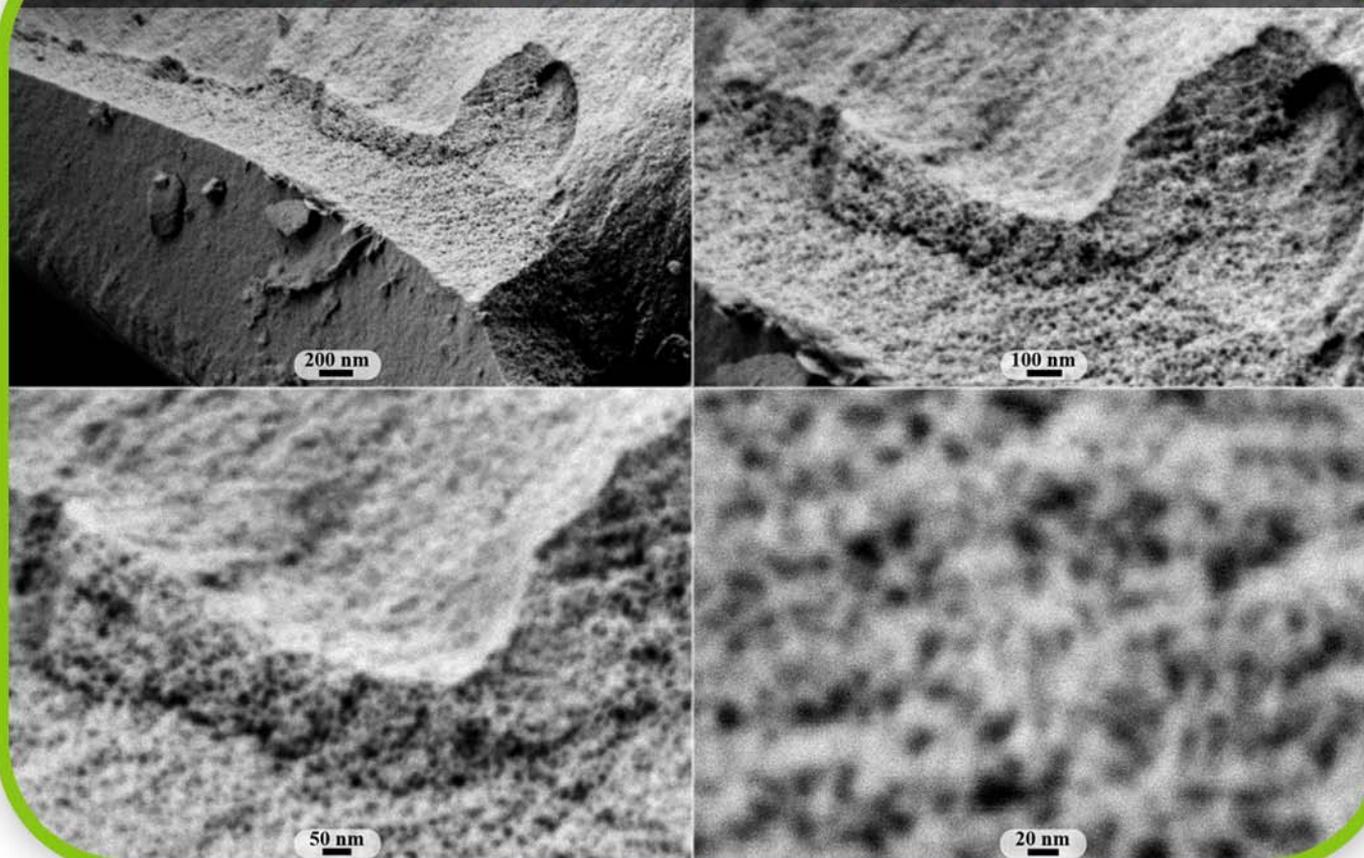


*Зависимость расстояния между центрами кристаллитов оксида от температуры синтеза (по данным MURH)*

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА

СЭМ

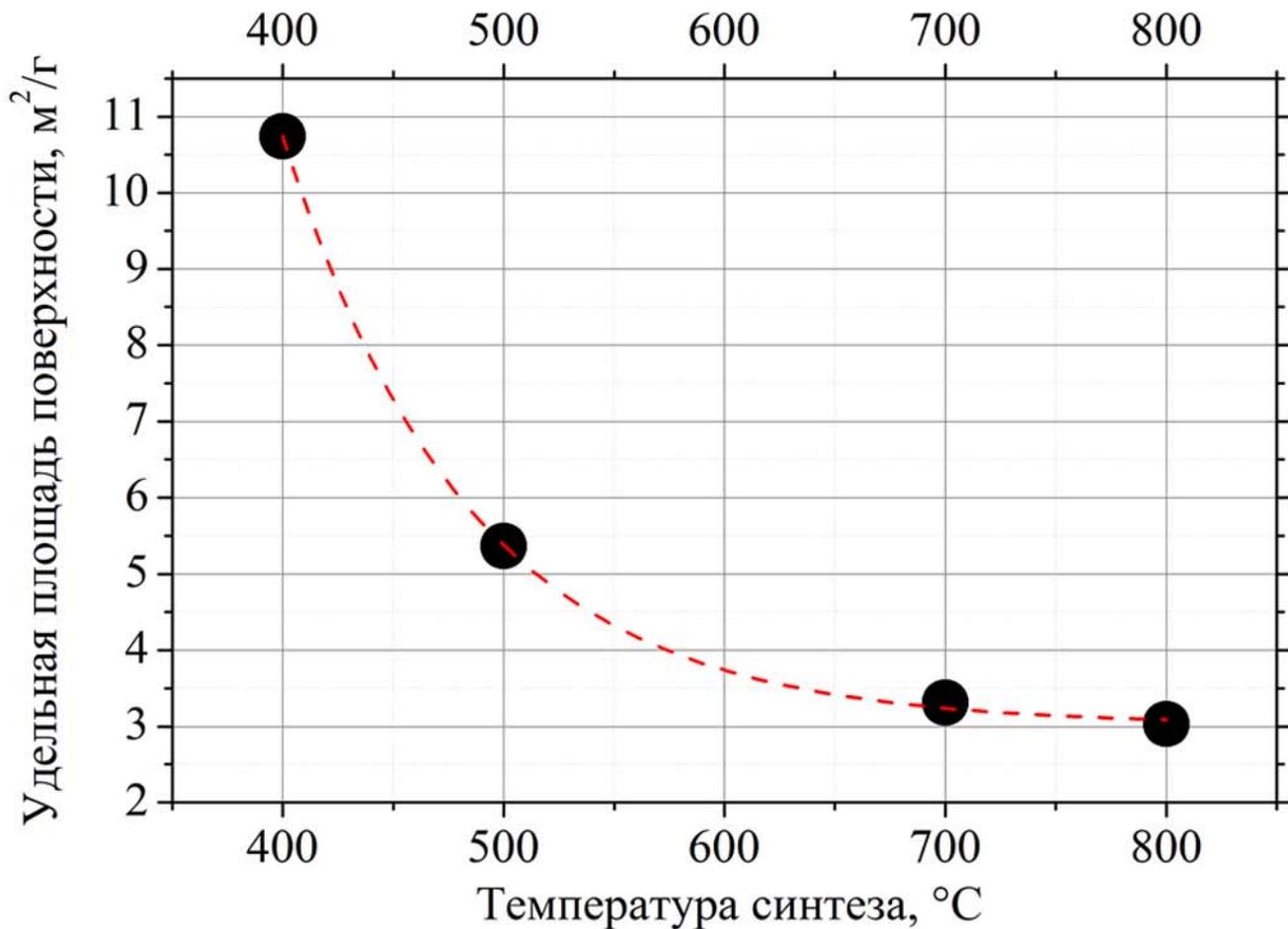
*Условия синтеза: 800°C, 6 часов*



Размер  
пор:  
*10 ÷ 20 нм*

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА

Измерение удельной площади поверхности  $S$  (метод БЭТ)

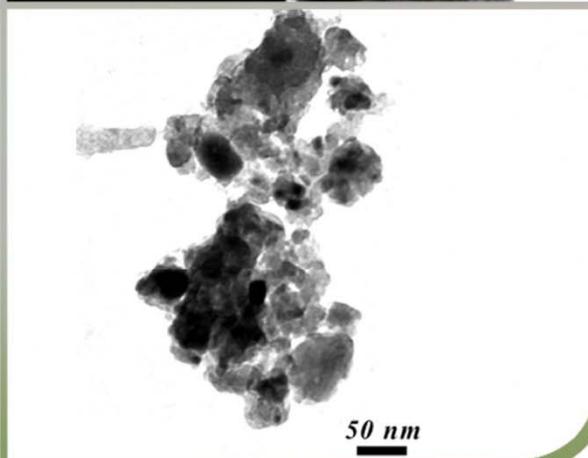
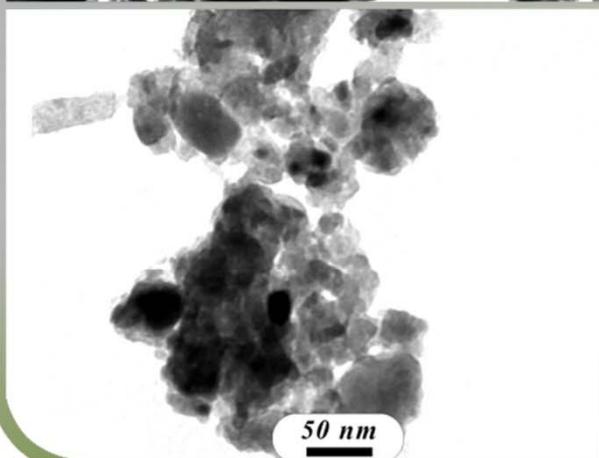
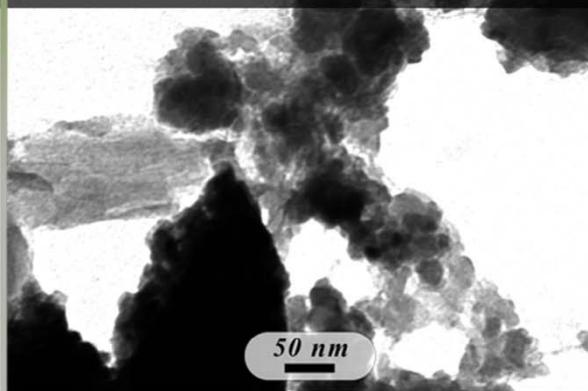
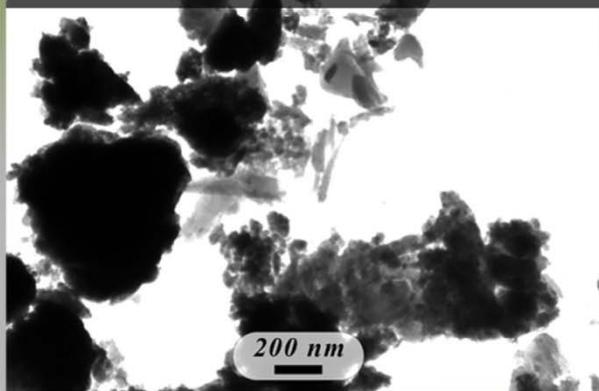


*При повышении температуры синтеза с 400 до 800°C наблюдается снижение  $S$  в 4 раза: с 11 до 3 м<sup>2</sup>/г*

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА

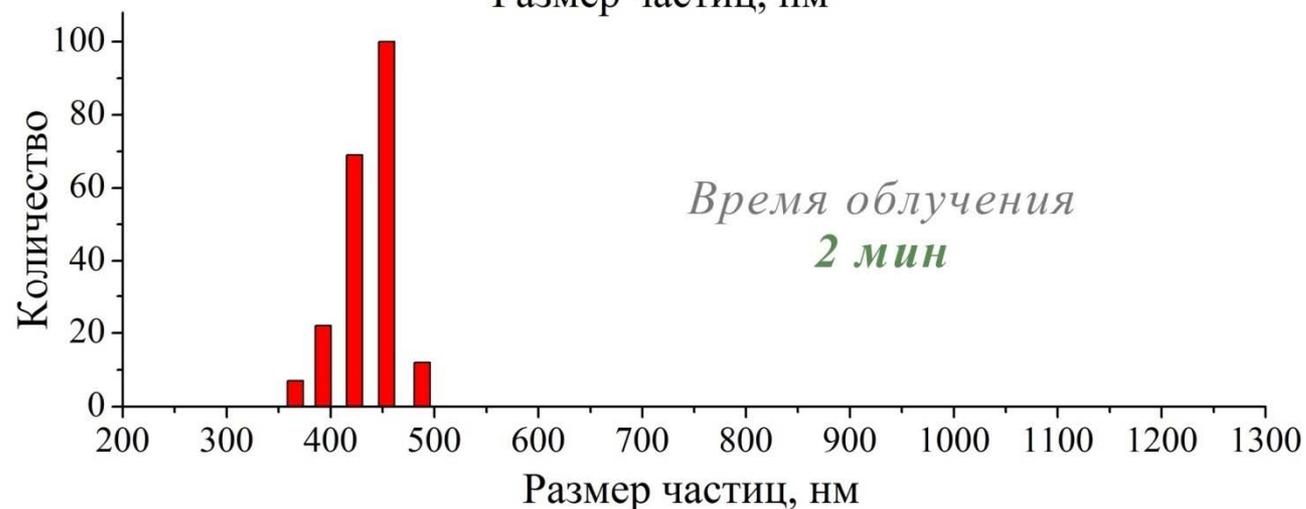
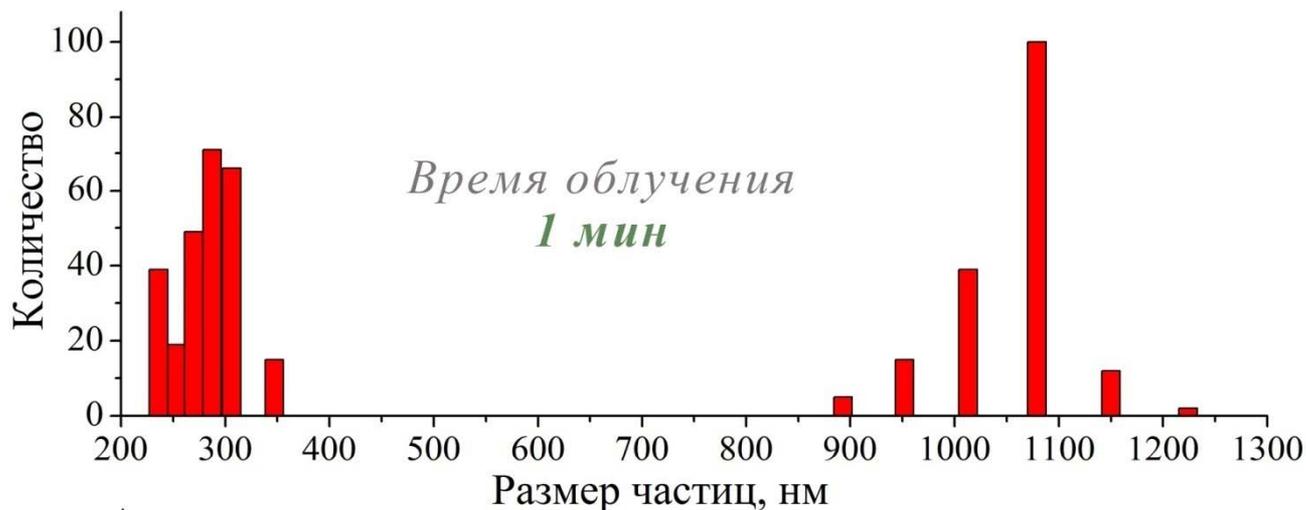
ПЭМ

*Условия синтеза: 800°C, 6 часов*



Размер  
частиц:  
 $25 \pm 5$  нм

# УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ



## Динамическое рассеяние света

*Ультразвуковое  
облучение  
суспензии оксида,  
синтезированного  
при 800°C,  
приводит к  
исчезновению  
бимодального  
распределения  
частиц по размерам*

# ВЫВОДЫ

1. Определена зависимость реологических свойств растворов алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия от состава их координационной сферы,
2. Изучен процесс кристаллизации оксида  $15\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}60\text{мол.}\% \text{ZrO}_2\text{-}25\text{мол.}\% \text{HfO}_2$  с размером кристаллитов от 2 до 8 нм,
3. Определены закономерности изменения мезоструктуры продукта от условий синтеза.

Спасибо за внимание!