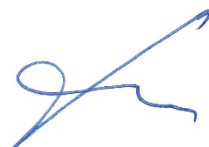


На правах рукописи



Сахаров Константин Андреевич

**ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ  
ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ СОСТАВА  
 $\text{La}_2\text{Zr}_x\text{Hf}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_x\text{Hf}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва - 2018

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

**Научный руководитель:** **Симоненко Елизавета Петровна,**  
доктор химических наук, ведущий научный  
сотрудник Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

**Официальные оппоненты:** **Милейко Сергей Тихонович,**  
доктор технических наук, профессор, главный  
научный сотрудник Федерального  
государственного бюджетного учреждения  
науки Института физики твердого тела  
Российской академии наук

**Мазилин Иван Владимирович**  
кандидат технических наук, заместитель  
генерального директора по науке Общества с  
ограниченной ответственностью  
«Технологические системы защитных  
покрытий»

**Ведущая организация:** Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова федерального  
государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Московский  
технологический университет»

Защита состоится «13» июня 2018 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, 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 «        » 2018 года.

Учёный секретарь диссертационного  
совета кандидат химических наук



А.Ю. Быков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Создание современных технологий в области авиации, космонавтики, ракетостроения, ядерной энергетики, требует разработки эффективных методов получения высокотемпературных композиционных материалов, керамики и покрытий. Цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов со структурой пироклора с общей формулой  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (где  $\text{Ln} - \text{La}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , а  $\text{B} - \text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$ ) привлекают все больший интерес как материалы термобарьерных покрытий, позволяющих значительно расширить температурный интервал применения за счет сочетания таких свойств, как высокие температуры плавления, фазовая стабильность в широком температурном интервале, низкая теплопроводность (меньшая, чем для классических составов  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) и низкая химическая активность, низкое давление пара при повышенных температурах. Изоструктурность гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния, образующих фазы пироклора состава  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , позволяет рассчитывать на существование для сложных оксидов на их основе непрерывного ряда твердых растворов, что дает возможность направленно модифицировать свойства данных соединений под конкретные подложки или подслои. В современной литературе присутствуют лишь несистематические сведения о синтезе и свойствах (в том числе фазовом составе) некоторых составов  $\text{Ln}^{1}_{2-x}\text{Ln}^2_x\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$  или  $\text{Ln}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ , ориентированные преимущественно на практическое применение данных соединений. Существуют единицы работ, описывающие диаграммы состояния для систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (расчетная) и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . В последнем случае образцы получены методом твердофазного синтеза, что затрудняет возможность синтеза высокодисперсных материалов. Тем не менее, современный уровень развития техники требует получения данных соединений в высокодисперсном состоянии с целью существенно снизить температуру изготовления на их основе функциональной и конструкционной керамики. Поэтому разработка и усовершенствование методов синтеза высокодисперсных порошков смешанных оксидов на основе гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния с заданным составом и характеристиками является **актуальной** и практически востребованной задачей.

### **Цель работы**

Разработка методик гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  и выявление закономерностей, связывающих химический состав соединений с их кристаллической структурой, изучение процессов укрупнения частиц при термической обработке, а также получение и исследование керамических материалов на их основе.

### **Задачи исследования**

1. Изучение влияния на свойства продуктов (дисперсность, фазовый состав, морфология, содержание остаточных продуктов пиролиза) соотношений органических компонентов гликоль-цитратного метода (лимонной кислоты и этиленгликоля), а также окислителя и восстановителей.
2. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  (где  $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) и изучение зависимостей параметров фазового превращения «флюорит-пирохлор» и процессов укрупнения частиц от состава и условий термической обработки.
3. Изучение особенностей парообразования синтезированного  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при температурах 2150-2700°C с применением эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава пара.
4. Получение методом спекания в электрическом поле (Field-Assisted Sintering Technology, FAST/SPS) и исследование керамических материалов на основе полученных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ).

### **Научная новизна**

1. Разработаны методики гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  (где  $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ), в частности, выявлены оптимальные соотношения органических компонентов и окислителя с точки зрения получения гликоль-цитратным методом высокодисперсных сложных оксидов на примере  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  (где  $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ).

2. Изучены структурных изменений (упорядочения из метастабильной флюоритной в стабильную пирохлорную структуру) синтезированных гликоль-

цитратным методом высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  (где  $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) при их термической обработке, выявление областей существования твердых растворов.

3. Получены новых данных о парообразовании синтезированного гафната лантана  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при температуре  $>1900^\circ\text{C}$ .

4. Установлены зависимости свойств (фазовый состав, плотность, микроструктура, линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР)) полученных методом FAST/SPS керамических материалов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) от состава.

### **Практическая значимость работы**

Разработанные в работе методики гликоль-цитратного синтеза могут успешно применяться для получения сравнительно крупных партий сложных оксидов общего состава  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ;  $\text{B} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$ ) в высокодисперсном состоянии с заданной кристаллической структурой (метастабильной флюоритоподобной или устойчивой пироклорной) с меньшими трудо- и ресурсозатратами, чем при выборе классических подходов (твердофазный синтез) к получению подобных соединений. Полученные зависимости динамики укрупнения частиц оксидов по мере увеличения температуры и времени выдержки позволят оптимизировать процесс подготовки порошков для дальнейшего применения (при производстве керамики или для нанесения термобарьерных покрытий).

### **Теоретическая значимость работы**

Определенная температурная зависимость парциальных давлений  $\text{LaO}$  над образцом состава  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  может быть использована в качестве справочных данных для прогноза высокотемпературного поведения композиционных материалов и термобарьерных покрытий с его применением, в том числе и при анализе возможной отгонки редкоземельного элемента в процессе газотермического напыления покрытий.

### **Методология и методы исследования**

Для получения высокодисперсных порошков сложных оксидов  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  использован модифицированный

гликоль-цитратный метод. Изучение особенностей парообразования  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при повышенных температурах осуществлялось эффузионным методом Кнудсена с масс-спектроскопическим анализом состава пара<sup>1</sup>. Изготовление керамических материалов состава  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) выполнялось с применением метода FAST/SPS<sup>2</sup>, ЛКТР определялся dilatометрически. Термическое поведение продуктов изучалось с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА в интервале от 20 до 1200°C в токе воздуха. Фазовый состав образцов изучался с применением РФА<sup>3</sup> и ИК-спектроскопии. Микроструктура продуктов изучалась с применением растровой электронной микроскопии<sup>3</sup>.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Влияние соотношений реакционных компонентов на процесс гликоль-цитратного синтеза и свойства высокодисперсных цирконатов лантана и гадолиния.
2. Новые данные по влиянию состава гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния на условия фазового превращения метастабильной флюоритной структуры в пирохлорную.
3. Влияние состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  и условий термической обработки на процесс упорядочения метастабильной флюоритной структуры в стабильную пирохлорную.
4. Температурная зависимость парциальных давлений  $\text{LaO}$  над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при температуре  $>1900^\circ\text{C}$ .
5. Зависимость фазового состава, плотности, микроструктуры, ЛКТР керамических материалов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) от соотношения редкоземельных элементов.

### **Личный вклад автора**

Автор работы принимал непосредственное участие в сборе и обработке литературных данных, на основании чего совместно с научным руководителем были

---

<sup>1</sup>Совместно с Санкт-Петербургским государственным университетом, чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой, д.х.н. С.И. Лопатиным, В.А. Ворожцовым.

<sup>2</sup>Совместно с Всероссийским институтом авиационных материалов.

<sup>3</sup>ЦКП ИОНХ РАН.

сформулированы цель и задачи исследования. Автором выполнены синтез высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , а также их высокотемпературная обработка в инертной атмосфере при различных температурах и времени выдержки. Автором совместно с чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой, д.х.н. С.И. Лопатиным и В.А. Ворожцовым проведен сравнительный анализ полученных данных по парциальному давлению пара  $\text{LaO}$  над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  с учетом соответствующих данных по соединениям  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . Автором подготовлена серия оксидов состава  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ , на основе которых совместно с коллегами из ФГУП «ВИАМ» методом FAST/SPS были получены и исследованы образцы плотной керамики. Автором самостоятельно проведён химический анализ реагентов, исследования продуктов методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии. Автором была проведена интерпретация данных, полученных совместно с соавторами с использованием растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ТГА/ДСК/ДТА анализа.

### **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, а также отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Основные результаты работы были представлены на II-VI Конференциях Молодых Учёных по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН, на IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016), на Научно-технической конференции «Современные электроимпульсные методы и технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы» (при поддержке РФФИ), (Москва, 2016), на Всероссийской молодёжной конференции с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, 2015), на VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации

вещества" (Иваново, 2014), на Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» (Суздаль, 2014), на Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям, (Санкт-Петербург, 2012), на Научной сессии НИЯУ МИФИ, (Москва, 2012), на 64-й научно-технической конференции студентов МИТХТ им. М.В. Ломоносова (Москва, 2012).

Работа выполнена при поддержке индивидуального гранта автора по программе УМНИК (договор «5600ГУ2/2015 от 05.05.2015).

### **Публикации**

По результатам исследований опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, а также 14 тезисов докладов российских и международных конференций.

### **Объём и структура диссертации**

Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 81 рисунок и 20 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, четырех глав результатов и обсуждения (главы 3-6), выводов и списка литературы (181 наименование).

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** кратко обосновываются поставленная цель и актуальность работы, научная новизна и практическая значимость результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

Раздел **Обзор литературы** охватывает содержание работ по тематике диссертации, отражая современное состояние исследований в данной области. На основании статистических данных проведён критический анализ имеющихся публикаций по синтезу и изучению цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния; рассмотрены особенности кристаллохимии флюоритоподобных фаз, многообразие методов синтеза цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов, их физические и химические свойства. Обсуждены основы гликоль-цитратного метода синтеза, его отличия и преимущества по сравнению с прочими методами получения



высокодисперсных оксидов металлов. Показаны потенциальные области применения изучаемых в настоящей работе оксидов со структурой пирохлора.

В главе **Экспериментальная часть** перечислены использованные в работе реактивы и оборудование, кратко описаны методики исследования, методика определения парциального давления пара над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  с применением метода Кнудсена.

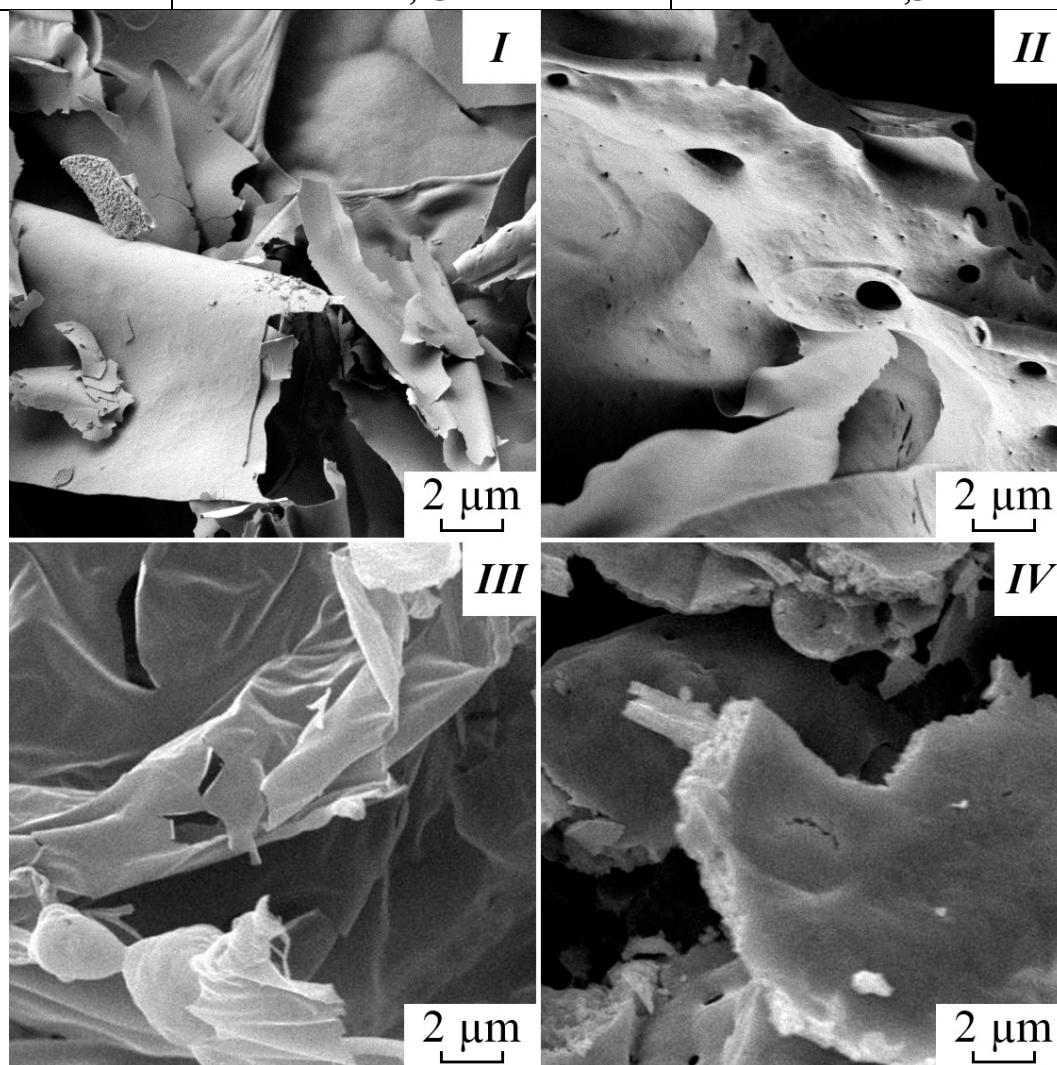
В главе 3 изучено влияние состава реакционной смеси на свойства и процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных цирконатов лантана и гадолиния, который осуществлялся путем 1) приготовления растворов нитратов солей соответствующих металлов, 2) добавления в заданном соотношении органических компонентов – лимонной кислоты (комплексообразователь и восстановитель в последующей окислительно-восстановительной реакции горения геля) и этиленгликоля, препятствующего кристаллизации отдельных компонентов за счет протекающих при упаривании процессов поликонденсации, 3) нейтрализации до  $\text{pH} \approx 3-4$  в результате добавления раствора гидрата аммиака, 4) упаривания системы до формирования геля и 5) инициации процесса горения при температуре  $\sim 250-350^\circ\text{C}$ . Процесс очистки полученных продуктов от остаточного углерода осуществлялся при температуре  $700^\circ\text{C}$  (2 ч).

С целью определения влияния соотношения органических компонентов, выступающих в роли восстановителя, на процесс синтеза и характеристики получаемого оксида на примере  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в открытой системе проведена серия экспериментов с различным отношением лимонной кислоты и этиленгликоля (табл. 1) к количеству целевого продукта. Показано, что интенсивность газовыделения и вспенивания продукта падает при увеличении соотношения  $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2):n(\text{La}^{3+}+\text{Zr}^{4+})$  с 6,25 до 7,5. Определено, что количество остаточного углерода в оксидном порошке уменьшается при увеличении количества этиленгликоля в реакционной системе и растёт при увеличении концентрации лимонной кислоты. Показано, что с увеличением интенсивности газовыделения и вспенивания продукта при гликоль-цитратном синтезе происходит формирование цирконата лантана в виде более тонких плёнок сложной формы (рис. 1) и растёт удельный объём пор. Сделано

предположение о том, что размер пор образующегося оксида уменьшается при увеличении толщины формирующихся плёночных структур.

*Таблица 1. Использованные отношения количеств лимонной кислоты и этиленгликоля к количеству металлов в системе*

| <i>№ эксперимента</i> | $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{La}^{3+} + \text{Zr}^{4+})$ | $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) : n(\text{La}^{3+} + \text{Zr}^{4+})$ |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <i>I</i>              | 1,125                                                                                             | 6,25                                                                     |
| <i>II</i>             | 1,125                                                                                             | 7,5                                                                      |
| <i>III</i>            | 1,25                                                                                              | 6,25                                                                     |
| <i>IV</i>             | 1,25                                                                                              | 7,5                                                                      |



*Рис. 1. Микроструктура полученных оксидных порошков, нумерацию экспериментов см. в табл. 1*

На примере линейки составов  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  изучено влияние соотношения количеств окислителя ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) и восстановителей (лимонная кислота и этиленгликоль) в инертной атмосфере (Ar) при точечном нагреве. Молярные соотношения нитратов лантана, гадолиния и циркония определялись составом целевых оксидных фаз. Содержание лимонной кислоты фиксировалось при

$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,15n(\text{Zr}^{4+} + \text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+})$ . Соотношение  $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$  принято за единицу, количество окислителя подбиралось путем дополнительного введения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . За стехиометрическое соотношение окислителей и восстановителей принимали отношение, обеспечивающее полное протекание окисления органических компонентов до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Показано, что увеличение содержания окислителя приводит к уменьшению содержания остаточного углерода. С учетом существующей возможности кристаллизации нитратов металлов и аммония предположено, что оптимальное соотношение компонентов пары окислитель-восстановитель близко к стехиометрическому. Недостаток окислителя приводит к образованию рентгеноаморфных продуктов (рис. 2) из-за уменьшения экзотермического эффекта при инициировании синтеза. Однако и при стехиометрическом соотношении, и при избытке окислителя в системе экзотермический эффект при воспламенении реакционных систем является недостаточно большим для осуществления фазового перехода «флюорит – пирохлор» непосредственно в ходе гликоль-цитратного синтеза (рис. 2).

В главе 4 рассмотрены результаты гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных порошков составов  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , а также изучены фазовые превращения флюорит-пирохлор и укрупнение частиц при их термической обработке при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч. Установлено, что непосредственно после синтеза систем  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  образуются аморфные продукты, в то время как для  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  начинает формироваться кристаллическая решетка флюорита (рис. 3). После очистки от остаточного углерода путем прокаливании образцов на воздухе при температуре 700°C (2 ч) для всех составов зафиксировано образование фазы флюорита (для системы  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  – значительно аморфированной). Таким образом, содержание в составе продукта гадолиния способствует относительно низкотемпературной кристаллизации полученных порошков с образованием метастабильной флюоритной структуры.

Обобщая полученные данные по кристаллизации при термической обработке

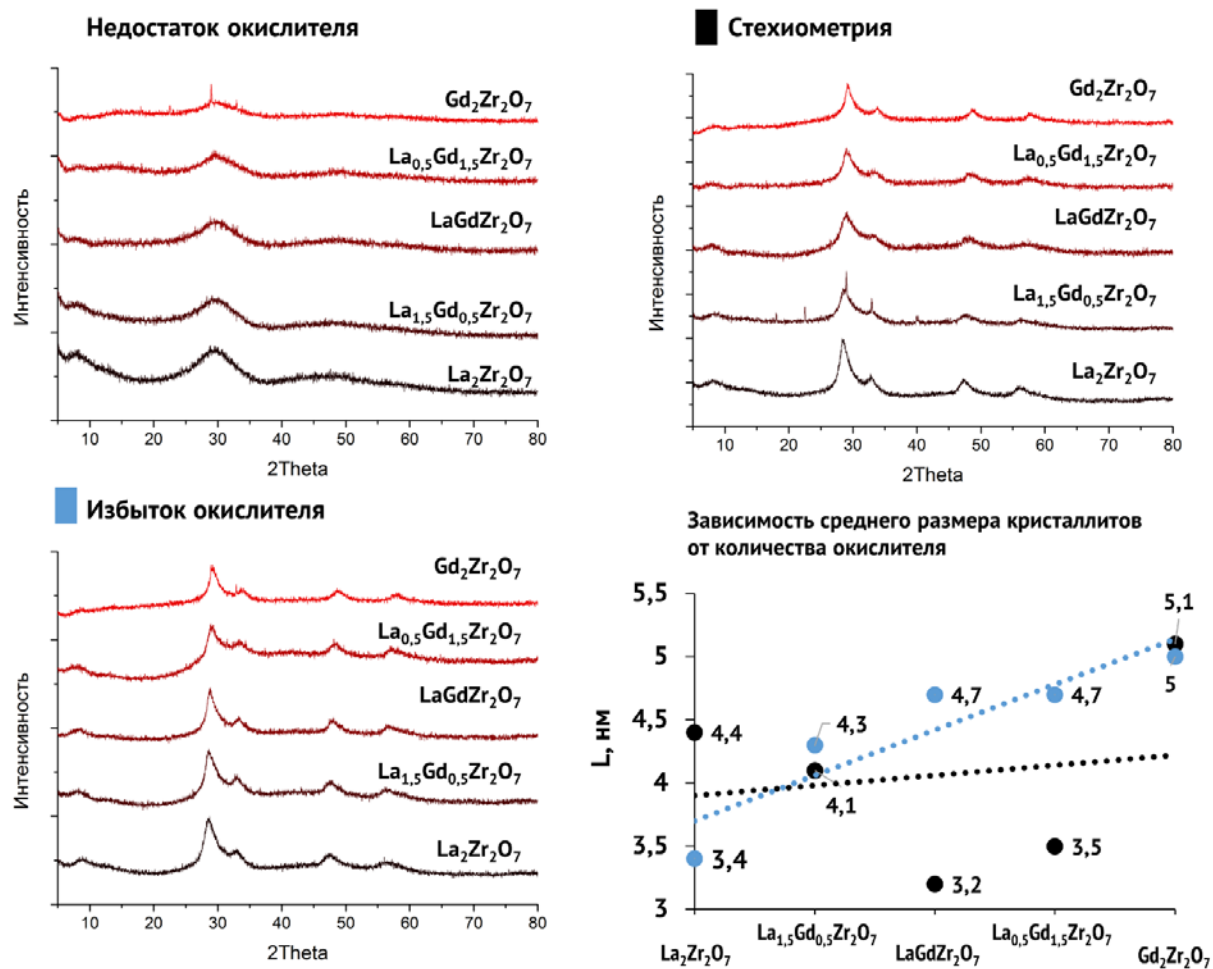


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов целевого состава  $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$ , полученных при различных соотношениях окислителя и восстановителя

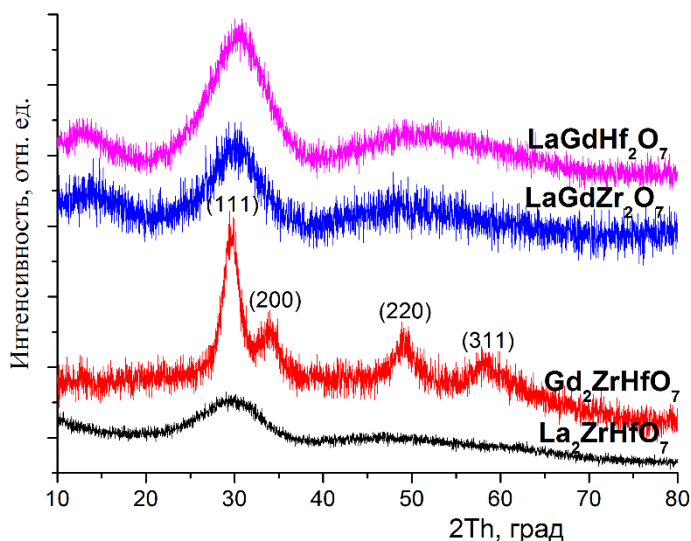


Рис. 3. Рентгенограммы образцов  $La_2ZrHfO_7$ ,  $Gd_2ZrHfO_7$ ,  $LaGdZr_2O_7$  и  $LaGdHf_2O_7$ , полученных непосредственно в результате гликоль-циклатного синтеза

соединений в изученных системах, можно сказать, что при наиболее мягких из использованных условиях ( $1000^\circ C$ , 2 ч) для всех составов формируется кристаллическая фаза флюорита. Для всех составов, кроме  $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ , формирование твердых растворов (рис. 4) подтверждается соблюдением закона Вегарда. Отсутствие явной зависимости параметра решетки  $a$  от состава для

системы  $La_2Zr_2O_7$ - $La_2Hf_2O_7$  можно объяснить начинающимся уже при этих условиях

фазовым превращением с образованием кристаллической решетки пироклора – формирование нанодоменов пироклорной фазы в объеме флюоритной подтверждается появлением на ИК-спектрах характерной полосы поглощения (с максимумами при 500 и 645-650 см<sup>-1</sup>) при отсутствии сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах.

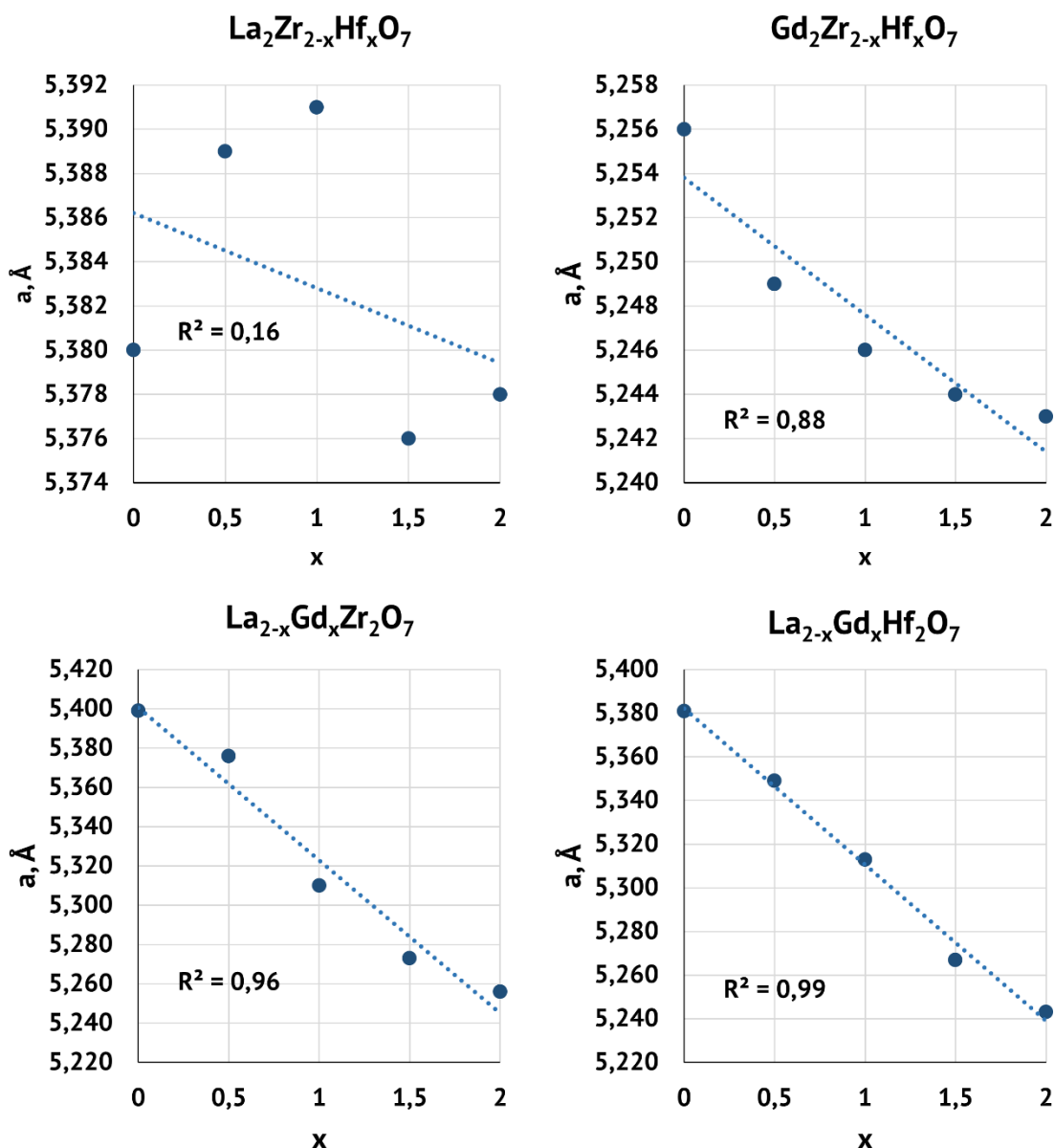


Рис. 4. Изменение параметра  $a$  кубической решетки типа флюорит в зависимости от состава образцов в системах  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7\text{--Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , полученных в результате термической обработки при температуре 1000 °C в течение 2 ч

При этом размер кристаллитов, рассчитанный с применением полнопрофильного анализа, не превышал 55 нм, причем наблюдается устойчивая тенденция по их уменьшению с ростом содержания гадолиния в составе образца (до 10-15 нм).

Увеличение содержания гадолиния приводит к тому, что переход «флюорит-пирохлор» происходит при более жестких условиях термической обработки.

Так, для системы  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  это наблюдается лишь для трех составов  $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{1,5}\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и при наибольшей из использованных температурах термообработки –  $1400^\circ\text{C}$ .

Для систем  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  фазовый переход «флюорит-пирохлор» происходит уже в результате термообработки при температуре  $\geq 1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч при  $x \leq 1,5$  и в течение 4 ч – при  $x \leq 1$ .

Для системы  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , в которой отсутствует гадолиний, пирохлорная кристаллическая решетка образуется для всех составов в результате термической обработки при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и выше уже в течение 2 ч.

В большинстве случаев превращение фазы флюорита в пирохлор сопровождается существенным ростом размера кристаллитов выше 100 нм.

Температура термообработки  $1400^\circ\text{C}$  была выбрана в качестве максимальной с целью максимально способствовать достижению состояния термодинамического равновесия, но не выйти за пределы существования фазы пирохлора ( $>1550^\circ\text{C}$ ) в соответствии с фазовой диаграммой системы  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup>. Существующие расчетные фазовые диаграммы в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ <sup>2</sup> прогнозируют наличие непрерывного ряда твердых растворов в системе  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  при температуре  $\leq 1500^\circ\text{C}$ . Поэтому нами ожидалось после длительной термообработки при температуре  $1400^\circ\text{C}$  получение для всех исследованных систем, включая гадолинийсодержащие, именно твердых растворов со структурой пирохлора.

Однако совокупные данные РФА и ИК-спектроскопии показали, что для соединений состава  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Hf}_{0,5}\text{O}_7$  отсутствует фазовый переход с образованием фазы пирохлора.

Как видно (рис. 5), для систем  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  благодаря соответствию закону Вегарда зависимости параметра решетки  $a$  от состава можно

<sup>1</sup> F. Sibieude and A. Rouanet // *Colloq. Int. C.N.R.S.* – 1972. № 205, 459-468.

<sup>2</sup> Shin D., Shin H.-G., Lee H. // *Calphad* – 2014. – T. 45 – C.27–32.

констатировать существование твердых растворов со структурой пироклора, однако в системах  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  из линейных зависимостей от состава выпадают крайние точки, соответствующие  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$ , оставшиеся в структурном типе флюорита.

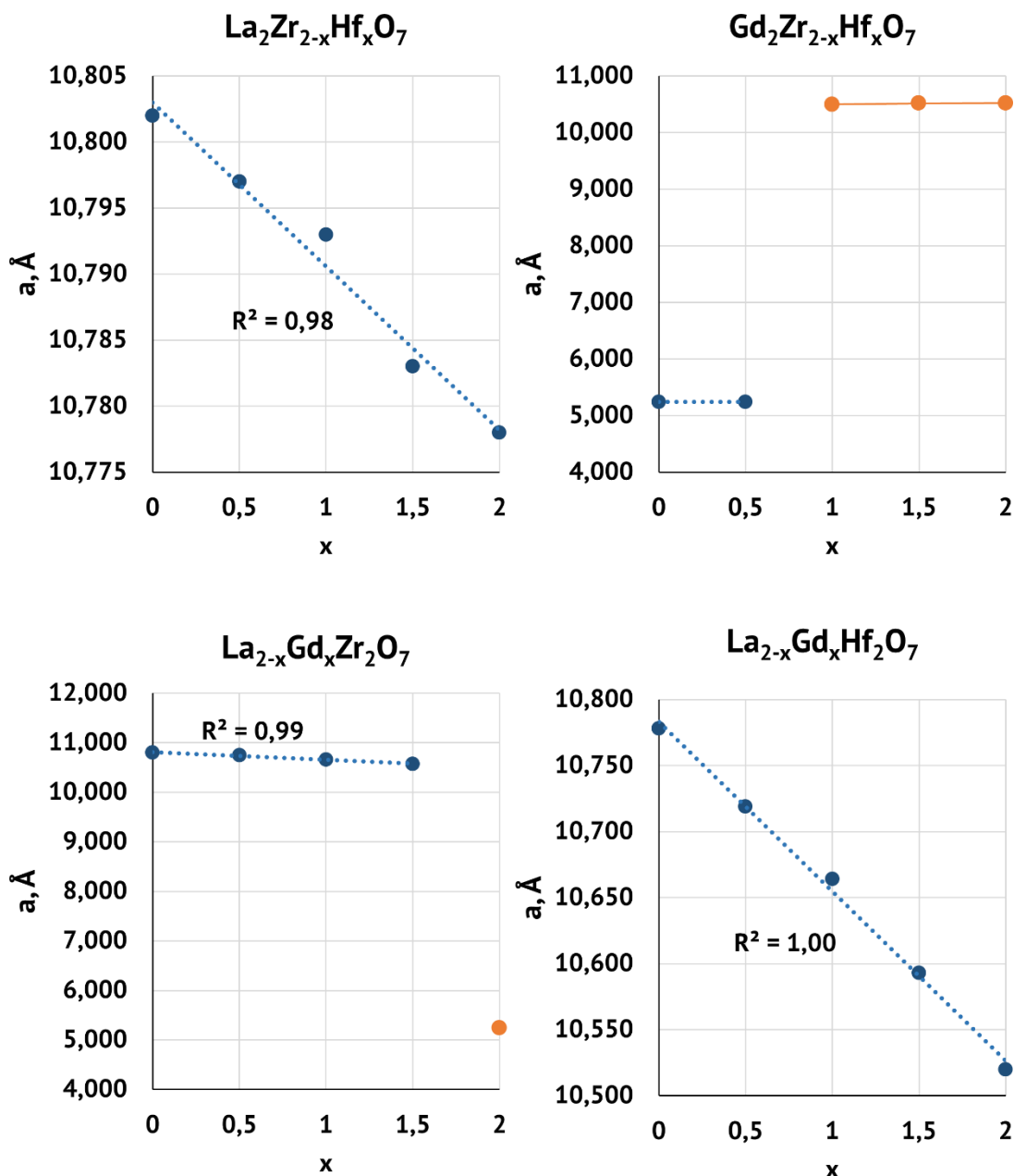


Рис. 5. Изменение параметра  $a$  кубической решетки фазы пироклора и флюорита в зависимости от состава образцов в системах  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , полученных в результате термической обработки при температуре 1400 °C в течение 4 ч

Известно, что существование фазы пироклора для соединений состава  $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$  возможно для соединений, для которых выполняется критерий  $r(\text{Ln}^{3+}):r(\text{M}^{4+}) = 1,46 \div 1,78$ .

Для объяснения наблюдающейся ситуации нами с использованием аддитивных

подходов для каждого изученного состава рассчитаны соотношения  $r(\text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}) : r(\text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+})$  – рис. 6. Можно видеть, что составы, для которых в результате прокаливания при максимальной из использованных температуре  $1400^\circ\text{C}$  не произошло формирование фазы пироклора (выделено красным), имеют соотношения, близкие к пограничному: 1,463 ( $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) и 1,468 ( $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$ ).

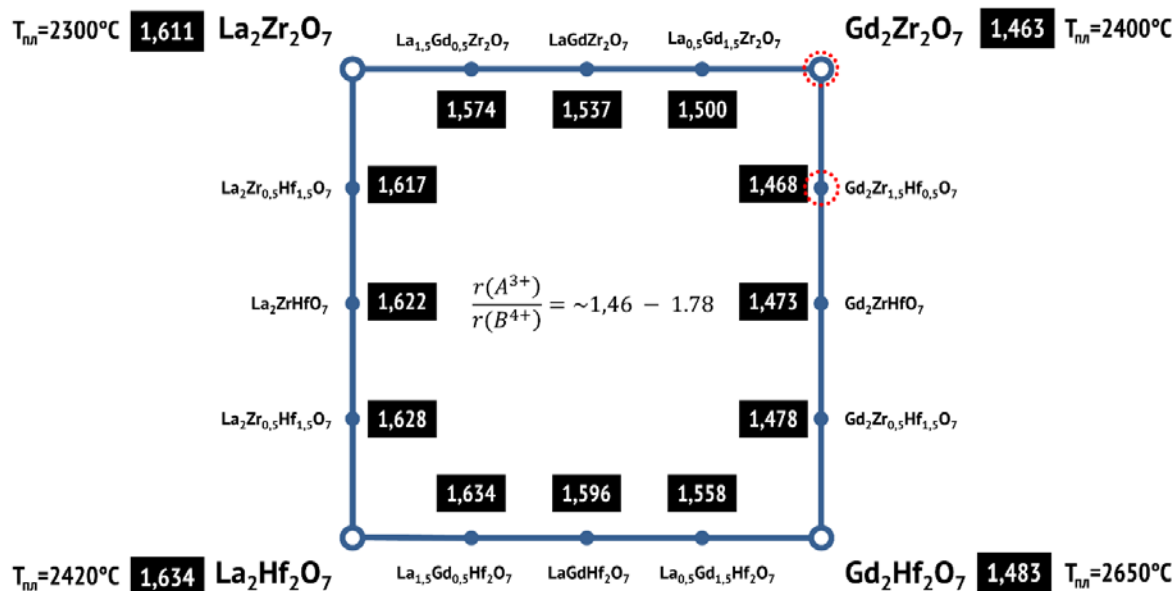


Рис. 6. Рассчитанные соотношения  $r(\text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}) : r(\text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+})$  для изученных составов в системах  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ - $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

В этом случае большое значение для возможного образования соединений со структурой пироклора приобретают особенности метода синтеза и микроструктура образующихся веществ.

В главе 5 рассматриваются особенности высокотемпературного парообразования гафната лантана  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . В рамках задачи, решаемой совместно с Санкт-Петербургским государственным университетом, научной группой чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой и д.х.н. С.И. Лопатина, эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава пара экспериментально изучены особенности процесса парообразования гафната лантана  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при температурах  $2150$ - $2700^\circ\text{C}$ . Установлено, что при температуре  $\sim 2200^\circ\text{C}$  в масс-спектре пара над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  основными молекулярными формами пара являлись  $\text{LaO}$  и атомарный кислород  $\text{O}$ . После полного испарения  $\text{La}_2\text{O}_3$  и повышения температуры до  $2700^\circ\text{C}$  в пар переходит второй компонент системы  $\text{HfO}_2$  в виде  $\text{HfO}$  и атомарного кислорода.



Определение парциальных давлений LaO над образцом состава  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $p(\text{LaO})$ ) в температурном диапазоне 1920-2170°C позволило получить температурную зависимость  $p(\text{LaO})$  над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

$$\ln p(\text{LaO}, \text{Pa}) = -\frac{78000 \pm 5000}{T} + (32 \pm 2).$$

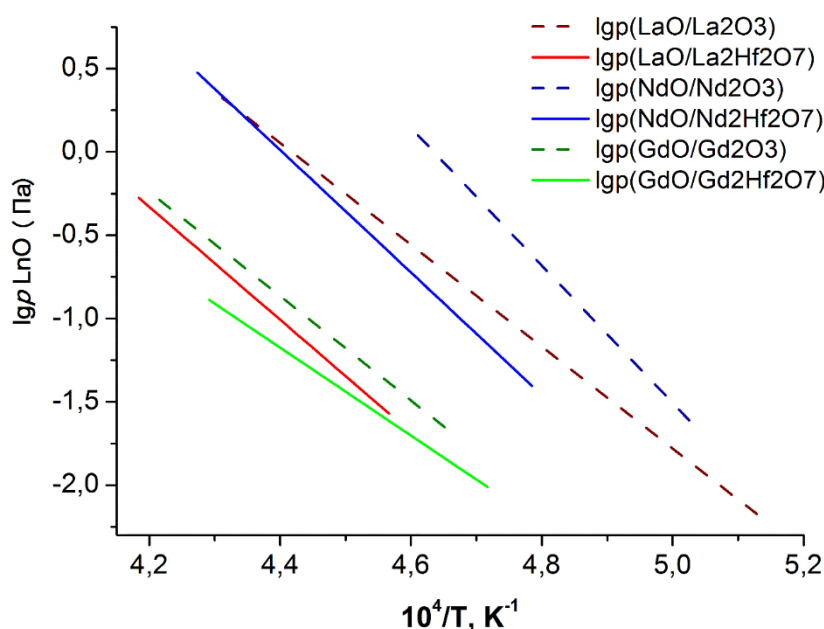


Рис. 7. Температурные зависимости (в логарифмическом масштабе) парциального давления LaO над  $\text{La}_2\text{O}_3$  (коричневая штриховая линия) и  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (красная линия), NdO над  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (синяя штриховая линия) и  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (синяя линия) и парциального давления GdO над  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (зеленая штриховая линия) и  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (салатовая линия) в температурном интервале 2000-2300K

Выявлено, что парциальное давление пара LaO над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  существенно ниже по сравнению с парциальным давлением пара над индивидуальным  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Показано, что при температурах >1900-2000°C парциальное давление пара LnO над синтезированным  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  имеет промежуточные значения между таковыми над  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7^1$ , имеющим

минимальное давление пара, и  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7^1$ , определенными в литературе (рис. 7).

В главе 6 обсуждается получение методом FAST/SPS и исследование керамических материалов на основе полученных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ). Образцы тугоплавкой оксидной керамики получали с помощью установки гибридного искрового плазменного спекания FCT H-HPD 25-SD в графитовых пресс-формах в атмосфере аргона. Скорость нагрева от 20°C до 1200°C составляла 100°C/мин, от 1200°C до 1600°C – 50°C/мин; условия прессования - 1600°C, давление 30 МПа, выдержка 5 мин. Полученные керамические таблетки очищались от углерода

<sup>1</sup>Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 4636–4644.

пресс-формы путём прокаливания на воздухе при 1000°C в течение 5 ч, после чего раскалывались для исследования микроструктуры и фазового состава.

Синтезированные гликоль-цитратным методом составы  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  после синтеза и очистки от углерода при температуре 700°C подвергались предварительному помолу в среде этанола с последующими сушкой и прокаливанием при температуре 500°C. Значения плотностей полученных методом FAST/SPS таблеток суммированы в табл. 2. Как видно, полученные значения плотности несколько меньше расчетных (по методу аддитивности) и значений, найденных в литературе для крайних точек, однако весьма приближены к таковым и составляют 92-98 %.

Измерение линейного коэффициента теплового расширения полученных образцов методом дилатометрии показало, что в интервале 400-1200°C все образцы имеют приблизительно одинаковый ЛКТР на уровне  $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . При нагревании от комнатной до 400°C значение очень быстро растёт (рис. 8), затем наблюдается практическое постоянство его значения вплоть до 1100-1200°C, далее во всех случаях происходит его резкий рост.

*Таблица 2. Значение плотности, размера зёрен  $D$  (по данным СЭМ) и ЛКТР  $\alpha$  для полученных керамических образцов состава  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  в зависимости от содержания в них гадолиния*

| $x$ | $\rho, \text{г/см}^3$<br>теоретическая* | $\rho, \text{г/см}^3 (\%)$<br>после<br>прессования | $\rho, \text{г/см}^3 (\%)$<br>после<br>прокаливания | $D, \text{мкм}$ | $\alpha (400-1200^\circ\text{C}), 10^{-6}/^\circ\text{C}^*$ |
|-----|-----------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------|
| 0   | 6.10 (6.05 <sup>1</sup> )               | 5.59 (91.64)                                       | 5.57 (91.41)                                        | 3.9±1.1         | 9.2 (9.0 <sup>1</sup> ; 9.5 <sup>2</sup> )                  |
| 0,5 | 6.21                                    | 5.94 (95.64)                                       | 5.94 (95.64)                                        | 1.3±0.5         | 9.6                                                         |
| 1   | 6.32                                    | 5.96 (94.29)                                       | 5.94 (94.07)                                        | 0.8±0.3         | 10.8                                                        |
| 1,5 | 6.43                                    | 6.31 (98.14)                                       | 6.31 (98.15)                                        | 0.6±0.2         | 11.5                                                        |
| 2   | 6.55 (6.99 <sup>1</sup> )               | 6.43 (98.27)                                       | 6.43 (98.21)                                        | 1.3±0.4         | 10.2 (9.0-10.3 <sup>1</sup> )                               |

\* в скобках – литературные данные.

<sup>1</sup>Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Sto D., Stöver D. // J. Am. Ceram. Soc. 2003. 86. 1338–1344.

<sup>2</sup>Zhang J., Yu J., Cheng X., Hou S. // J. Alloys Comps. 2012. 525. 78–81.

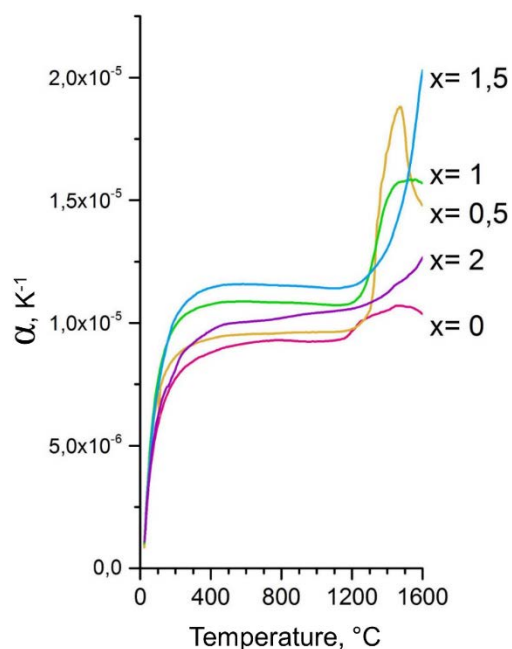


Рис. 8. Линейные коэффициенты термического расширения  $\alpha$  в зависимости от температуры для керамических образцов состава  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ), полученных методом FAST/SPS

Значения ЛКТР в интервале температур 400-1200 $^{\circ}\text{C}$  увеличиваются монотонно по мере роста содержания гадолиния в образце с 9.2 ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) до 11.5  $\text{K}^{-1}$  ( $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), однако цирконат гадолиния  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  имеет пониженное его значение – 10.2  $\text{K}^{-1}$ . Подобное отклонение, вполне вероятно, связано с тем, что образец цирконата гадолиния так и не перешёл в структурный тип пироклора, в отличие от остальных образцов.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  и впервые систематически изучено влияние на свойства получаемых соединений (включая дисперсность, фазовый состав и условия фазового превращения «флюорит-пироклор») их состава, условий синтеза и последующей термической обработки.
2. Показано, что уменьшение концентрации этиленгликоля приводит к интенсификации процессов газовыделения и формированию  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в виде более тонких плёнок сложной формы, а также росту удельного объёма и размера пор.
3. Установлено, что в случае осуществления синтеза  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  в инертной атмосфере увеличение соотношения окислителя к восстановителю приводит к уменьшению содержания остаточного углерода и повышению степени кристалличности оксидов, однако не позволяет осуществить фазовое превращение «флюорит-пироклор».
4. Показано, что для всех изученных составов при наиболее мягких условиях

термической обработки ( $1000^{\circ}\text{C}$ , 2 ч) формируется фаза флюорита; для всех составов, кроме  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ , формирование твердых растворов подтверждается соблюдением закона Вегарда. Установлено, что ИК-спектроскопия является более чувствительным методом определения фазового состава изученных соединений по сравнению с рентгенофазовым анализом, что позволило выявить для  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  начало формирования при  $1000^{\circ}\text{C}$  нанодоменов пироклорной фазы в объеме флюоритной.

5. Установлено, что увеличение содержания гадолиния в составе высокодисперсных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  приводит к увеличению температуры фазового перехода «флюорит-пироклор», а для составов  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  наблюдается аналогичная тенденция при увеличении содержания циркония. Показано, что вопреки имеющимся литературным данным для составов  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$  не происходит формирование кристаллической решетки пироклора и при термической обработке при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч, что можно объяснить пограничными значениями  $r(\text{Ln}^{3+}):r(\text{M}^{4+})$ , в случае чего большое значение приобретают особенности метода синтеза и микроструктура образующегося продукта. Для остальных составов изученных систем характерно образование непрерывного ряда твердых растворов фазы пироклора.

6. Исследованы особенности парообразования синтезированного гафната лантана при температурах  $1940\text{--}2700^{\circ}\text{C}$  и получена температурная зависимость парциальных давлений  $\text{LaO}$ .

7. Определены зависимости свойств (фазовый состав, плотность, микроструктура, ЛКТП) полученных методом FAST/SPS керамических материалов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) от состава. Показано, что в интервале температур  $400\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  значения ЛКТП монотонно увеличиваются по мере роста содержания гадолиния в образце с 9.2 ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) до  $11.5\text{ K}^{-1}$  ( $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), однако  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  имеет пониженное его значение –  $10.2\text{ K}^{-1}$ , что может быть связано с сохранением для него структуры флюорита.

### Публикации, отражающие основное содержание работы

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

1. **Sakharov K.A.** Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process / K. A. Sakharov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, M. L. Vaganova, Y. E. Lebedeva, A. S. Chaynikova, I. V. Osin, O. Y. Sorokin, D. V. Grashchenkov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, E. N. Kablov // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44 – pp. 7647–7655
2. Vorozhtcov V.A. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate / V. A. Vorozhtcov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, **K. A. Sakharov**, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 735 – pp. 2348–2355
3. Simonenko N.P. Glycol–citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate / N. P. Simonenko, **K. A. Sakharov**, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 60 – № 12 – pp. 1452–1458
4. Sevast'yanov V.G. Synthesis of Finely Dispersed  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  Oxides / V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, **K. A. Sakharov**, N. T. Kuznetsov // *Mendeleev Commun.* – 2013. – Vol. 23 – № 1 – pp.17–18

*Тезисы докладов:*

1. **Сахаров К.А.** Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{La}, \text{Gd}$ ;  $\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) и получение керамических материалов на их основе / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VII Конференции Молодых Учёных по общей и неорганической химии, 11-14.04.2017, Москва – 2017. – С.178-179.
2. **Сахаров К.А.** Влияние концентрации восстановителя и окислителя на процесс гликоль-цитратного синтеза оксидов состава  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$  / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VI Конференции Молодых Учёных по общей и неорганической химии, 12-15.04.2016, Москва – 2016. – С.198.
3. **Сахаров К.А.** Влияние концентрации восстановителя и окислителя на процесс кристаллизации оксидов состава  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$  / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов IX Международной

научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего», 13-16.09.2016, Иваново – 2016. – С.144.

4. Симоненко Н.П. Создание высокотемпературных керамических материалов  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$  путём гибридного искрового плазменного спекания нанокристаллических порошков / **К.А. Сахаров**, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов, М.Л. Ваганова, Ю.Е. Лебедева, И.В. Осин, О.Ю. Сорокин, Д.В. Гращенков // Сборник трудов Научно-технической конференции «Современные электроимпульсные методы и технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы» (при поддержке РФФИ), Москва, 12.10.2016, 11 с.

5. **Сахаров К.А.** Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$  и их свойства / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов V Конференции Молодых Учёных по общей и неорганической химии, 14-17.04.2015, Москва – 2015. – С.179-180.

6. **Сахаров К.А.** Гликоль-цитратный синтез нанокристаллических оксидов состава  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$  и получение керамических материалов на их основе / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов всероссийской молодёжной конференции с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27.11.2015, Москва – 2015. – С.178-179.

7. **Сахаров К.А.** Изучение процесса кристаллизации оксидов состава  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  при синтезе гликоль-цитратным методом. / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов IV Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии, 15-18.04.2014, Москва – 2014. – С.114.

8. **Сахаров К.А.** Изучение процесса кристаллизации оксидов  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  при синтезе гликоль-цитратным методом. / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Труды VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", 24 – 27.06.2014, Иваново – 2014. – С.136.

9. **Сахаров К.А.** Золь-гель синтез диоксида титана на поверхности частиц цирконата лантана / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов Третьей международной конференции

стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014», 8-12.09.2014, Суздаль – 2014. – С.92-93.

10. **Сахаров К.А.** Синтез высокодисперсного  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  по методу Печини / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов// Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 24-26.04.2012, Санкт-Петербург – 2012. – С.49-50.

11. **Сахаров К.А.** Цитратный синтез нанокристаллического  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Научная сессия НИЯУ МИФИ, 1-4.02.2012, Москва – 2012. – С.182.

12. **Сахаров К.А.** Синтез высокодисперсного цирконата лантана гликоль-цитратным методом / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов// III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН, 16-18.04.2013, Москва – 2013. – С.114-115.

13. **Сахаров К.А.** Цитратный синтез нанокристаллического  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов// 64-я научно-техническая конференция студентов МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2.06.2012, Москва – 2012. – С.34.

14. **Сахаров К.А.** Влияние соотношения этиленгликоля и лимонной кислоты на свойства продукта при цитратном синтезе  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов// II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН, 17-19.04.2012, Москва – 2012. – С.28.

## БЛАГОДАРНОСТИ

*Автор выражает глубокую признательность чл.-корр. РАН, д.х.н. Севастьянову В.Г. и д.х.н. Симоненко Е.П. за мудрое руководство работой, наставничество и поддержку на всех этапах исследований; к.х.н. Симоненко Н.П. за всестороннюю помощь в получении и интерпретации результатов физико-химических методов анализа; чл.-корр. РАН Столяровой В.Л. и д.х.н. С.И. Лопатину за проведение совместной работы по высокотемпературной масс-спектрометрии гафната лантана; сотрудникам ФГУП ВИАМ за проведённые работы по спеканию в электрическом поле, а также всем коллегам по лаборатории за неравнодушие.*