

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 547.1+546.62+546.64+546.83

ЦИРКОНИЙ(ГАФНИЙ)-СОДЕРЖАЩИЕ ИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ И МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ КЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2023 г. Г. И. Щербакова^{a, *}, А. С. Похоренко^a, Н. С. Кривцова^a, М. С. Варфоломеев^{a, b},
А. И. Драчев^a, Ю. Б. Лебедь^{a, c}, А. А. Ашмарин^d,
Т. Л. Апухтина^a, А. Е. Чернышев^a, П. А. Стороженко^a

^aГосударственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений, шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

^bМосковский авиационный институт (национальный
исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125080 Россия

^cИнститут ядерных исследований РАН, пр-т 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312 Россия

^dИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Сокоонденсацией хелатированных алкоксиалюмоксанов, гидрата ацетилацетоната иттрия (или органоиттрийоксаналюмоксанов) и ацетилацетонатов циркония или гафния синтезированы керамообразующие цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны — предшественники многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, иттрия и циркония/гафния. Изучены физико-химические свойства цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов. Предложены расчетные модели группового и элементного состава олигомерных молекул Zr(Hf)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов. Методами РФА и СЭМ показано, что в результате пиролиза олигомеров при 1500–1600 °С в зависимости от мольного отношения Al/Y и Al/Zr(Hf) образуются керамические порошки многокомпонентного состава нано- и мелкокристаллической структуры.

Ключевые слова: органоалюмоксаны, органоиттрийоксаналюмоксаны, ацетилацетонаты иттрия, циркония и гафния, керамообразующие и волокнообразующие цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксановые олигомеры, керамические порошки

DOI: 10.31857/S0044457X23600925, EDN: ALOHAW

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что алюминаты иттрия являются основой для получения высокопрочной керамики и пьезоматериалов, люминофоров и полупроводников, активного материала в оптических и квантовых генераторах, для создания высокотемпературных керамокомпозитов функционального и конструкционного назначения [1–9].

Кроме того, алюминаты иттрия (иттрий-алюминиевый гранат $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (YAG), иттрий-алюминиевый перовскит YAlO_3 (YAP) и иттрий-алюминиевый моноклин $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM)) обладают низкой теплопроводностью и хорошей высокотемпературной фазовой стабильностью, поэтому могут составить конкуренцию оксиду иттрия, стабилизированному диоксидом циркония (YSZ). Рабочая температура YSZ обычно ограничена 1473 К из-за фазового превращения и высокой диффузионной способности к кислороду при высоких температурах. В работе [10] в качестве альтернативы YSZ

были предложены YAG, YAP и YAM. Такие соединения являются потенциальной теплозащитной керамикой из-за ее очень низкой теоретической и экспериментальной теплопроводности [10].

Необходимо отметить, что YAG является термодинамически стабильной фазой с высокой температурой плавления и высоким сопротивлением ползучести, высокой прочностью на разрыв. YAG химически инертен как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере. Описаны синтез [11], условия и кинетика кристаллизации YAG из рентгеноаморфной смеси гидратированных соединений иттрия и алюминия, содержащих различные функциональные группы [12], а также получение тонких наноструктурированных пленок YAG [13] и эволюция [14] при термической обработке высокодисперсного иттрий-алюминиевого граната с использованием золь-гель техники. Ряд работ посвящен получению YAG-керамических волокон золь-гель методом [15–21].

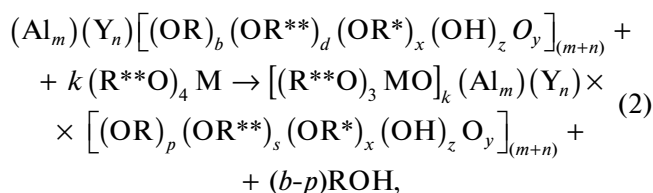
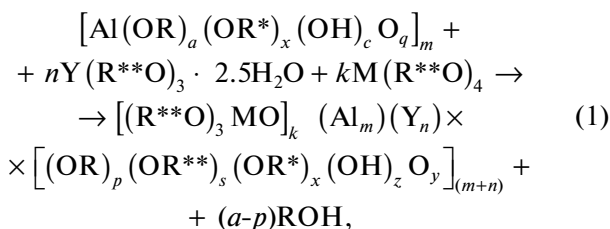
Наиболее современный подход к созданию керамических материалов определенного состава — это использование в качестве исходных соединений керамообразующих поли(олиго)мерных предшественников контролируемого строения и состава, термотрансформация которых приводит к высококачественной керамике заданного состава [22, 23].

Например, на основе органоиттрийоксаналюмоксанов [24] приготовлено алюмоиттриевое связующее, которое использовали при комплексной разработке огнеупорных композиций для получения высокотермостойких плавильных тиглей и керамических литейных форм на основе плавящего корунда [25].

Впервые синтезированы растворимые в органических растворителях керамообразующие Zr(Hf)-оксанииттрийоксаналюмоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит к образованию высококачественной нанокристаллической многокомпонентной керамики алюмоиттриевого состава, модифицированной оксидами тугоплавких металлов [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигомерные цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны с разным мольным отношением Al/Y и Al/Zr(Hf) синтезировали последовательной соконденсацией олигомерного этилацетатэтоксигидроксиалюмоксана [27, 28] с $Y(acac)_3 \cdot 2.5H_2O$ или соконденсацией органоиттрийоксаналюмоксановых олигомеров [24] с ацетилацетонатом тугоплавкого металла (Zr или Hf) в среде органического растворителя по уравнениям (1) или (2):



где $k = 0.01-1$; $n = 0.02-2.7$; $m = 4-5$;

$$a + x + c + 2q = 3; k/(m+n) + p + s + x + z + 2y = 3;$$

$M = Zr, Hf$

$R = C_2H_5$; $R^* = C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} = C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Синтез по реакции (1) осуществляли следующим образом: к раствору олигомерного этилаце-

тоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [27, 28] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) порционно добавляли заданное количество $Y(acac)_3 \cdot 2.5H_2O$ при постоянном перемешивании и температуре 70–80°C до полного растворения. Далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1–2 ч при 70–80°C. В случае синтеза по реакции (2) раствор олигомерного органоиттрийоксаналюмоксана [24] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) нагревали до 70–80°C, затем порционно при перемешивании и температуре 70–80°C добавляли заданное количество ацетилацетоната металла (Zr или Hf), выдерживали до полного растворения 1–3 ч, потом отгоняли растворитель сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном давлении и температуре до 130°C. Охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробы металлоксанииттрийоксаналюмоксана на анализ (ЯМР, ИК, ТГА, СЭМ и элементный анализ).

Содержание алюминия определяли трилонометрически, содержание иттрия и тугоплавкого металла (Zr или Hf) — рентгенофлуоресцентным методом на приборе Спектроскан Макс-GVM, содержание углерода и водорода — гравиметрическим методом, а именно сжиганием навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Количество гидроксильных групп определяли газометрическим методом.

ИК-спектры цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400–4000 cm^{-1} с помощью универсальной приставки однократно-го НПВО Smart iTR (кристалл — алмаз).

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{27}Al были измерены для растворов цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов в дейтерохлороформе ($CDCl_3$) на спектрометре ЯМР Avance-600 фирмы Bruker. Рабочая частота на протонах 600.13 МГц, внешний эталон — $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов проводили на приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха до 1100°C.

Пиролиз осуществляли в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 1500, 1600°C в атмосфере воздуха.

Морфологию поверхности и элементный состав олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов и образцов керамики на их основе исследовали на сканирующих электронных микроскопах FEI Quanta 250 и Philips SEM505, Tescan Mira LMU (оснащен энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Inca X_Max-50 Oxford Instruments).

Таблица 1. Результаты элементного и термогравиметрического анализов цирконийоксаниитрийоксаналюмоксанов

№ образца	Содержание, мас. %	Химический состав, мас. %						С, мас. % (ТГА)	
		С	Н	Al	Y	Zr	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + ZrO ₂	
1	Al/Y ~ 1.8; Al/Zr ~ 200								
		37.58	4.90	8.44	15.70	0.22	3.37	33.90	
	Вычисленные эмпирические формулы								
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (8)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34	
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (90)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09	
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr (2)	43.30	5.89	10.26	—	8.64	1.61	35.41	
	Усредненное значение (100)	38.26	4.77	9.82	16.22	0.17	1.51	31.35	
2	Al/Y ~ 1.8; Al/Zr ~ 6								
		35.90	5.01	9.14	15.05	5.39	3.90	43.38	
	Вычисленные эмпирические формулы								
	C ₃₀ H ₅₄ O ₃₃ Al ₄ Y ₈ (30)	20.43	3.06	6.13	40.41	—	11.58	62.89	
	C ₄₄ H ₆₆ O ₂₇ Al ₅ Y ₃ (15)	36.97	4.62	9.45	18.17	—	1.19	41.59	
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr (55)	43.30	5.89	10.26	—	8.64	1.61	35.41	
	Усредненное значение (100)	35.49	4.85	8.90	14.93	4.75	4.54	42.18	
3	Al/Y ~ 200; Al/Zr ~ 250								
		42.90	6.40	15.99	0.26	0.21	5.10	32.21	
	Вычисленные эмпирические формулы								
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (56)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34	
	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅ (38)	37.71	6.43	19.29	—	—	4.86	36.44	
	C ₃₁ H ₅₁ O ₁₉ Al ₄ Y (3)	40.26	5.52	11.69	9.63	—	3.68	34.31	
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr (3)	43.30	5.89	10.26	—	8.64	1.61	35.41	
	Усредненное значение (100)	38.80	6.45	17.87	0.29	0.26	5.12	34.48	

Рентгенофазовый анализ образцов керамики проводили на рентгеновских дифрактометрах:

— Bruker D8 Advance Vario ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) с Ge-монокроматором и позиционно-чувствительным детектором LynxEye ($\theta/2\theta$ -геометрия) с вращением и Bruker D8 Advance ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -, $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -излучение). Сбор данных осуществляли с помощью программного комплекса Bruker DIFFRACplus, анализ — с помощью программ EVA, TOPAS, FindIt;

— Stoe Stadi MP ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ 10° – 120° с шагом 0.01° . Рентгенофазовый анализ, уточнение параметров кристаллической решетки проводили методом Ритвельда с помощью программы Fullprof [29] и базы данных ICDD по порошковой дифракции;

— на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали с помощью банка данных ICDD PDF-2 2003г.

Температуры — размягчения (T_1), волокнообразования (T_2) и расплава (T_3) определяли согласно [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен синтез олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов — предшественников алюмоиттриевой керамики, модифицированной оксидами тугоплавких металлов, с мольным отношением Al/Y ~ 1.8–200 и Al/Zr(Hf) ~ 6–250.

Цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны в зависимости от введенного металла и мольного отношения Al/Y и Al/M (M = Zr, Hf) представляют собой хрупкие стеклообразные вещества от светло-желтого до красно-коричневого цвета, а при Al/Y ~ 20 — вязкие продукты.

Олигомерные цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны рентгеноаморфны, поэтому невозможно установить реальную молекулярную структуру их фрагментов, однако наличие приведенных структурных единиц в общей фор-

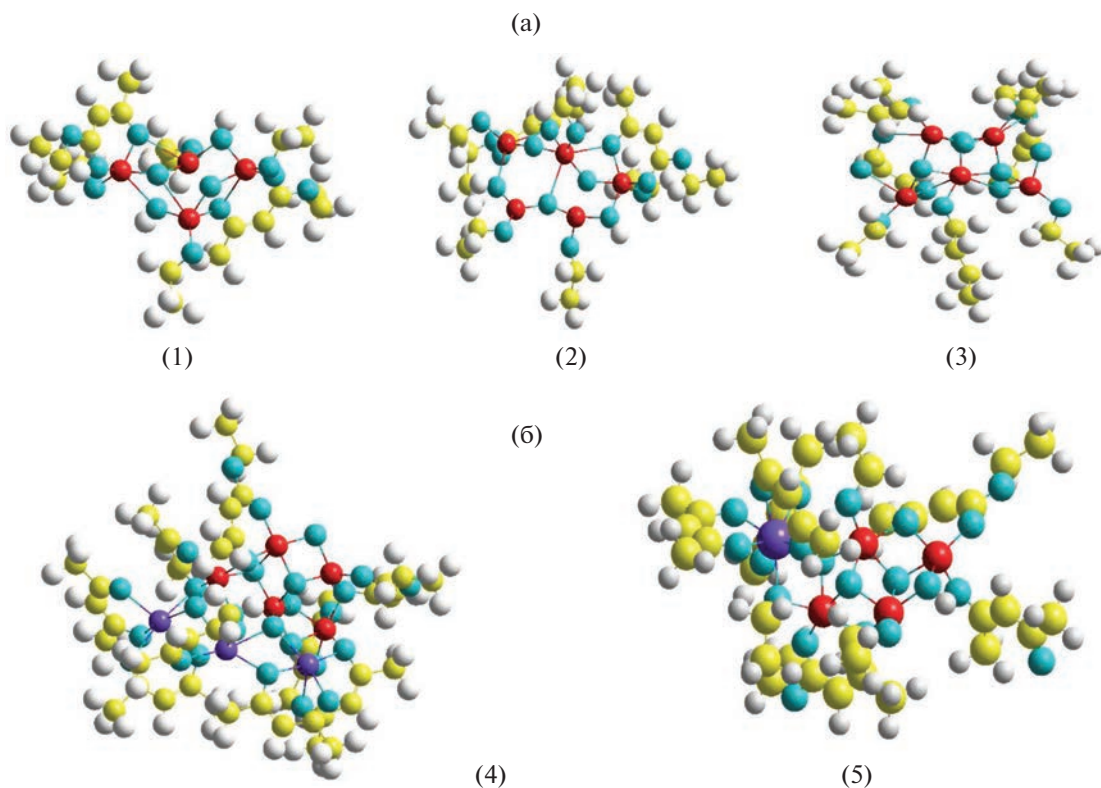


Рис. 1. Вероятные молекулярные структуры основных олигомерных фрагментов цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов: а — $C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$ (1), $C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$ (2), $C_{24}H_{47}O_{15}Al_5$ (3); б — $C_{47}H_{68}O_{28}Al_5Y_3$ (4); $C_{38}H_{62}O_{21}Al_4Zr$ (5); Al — красный; Y, Zr — фиолетовый; O — голубой; C — желтый; H — серый.

муле (реакции (1), (2)) подтверждается данными ИК, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al , СЭМ, ТГА и элементного анализа.

Особенностью молекулярной структуры органоэлементоксаналюмоксанов является то, что они состоят из широкого набора олигомерных фрагментов — исходных алюмоксановых [23, 27, 31] и элементоксаналюмоксановых, в частности иттрийоксаналюмоксановых [23, 31] и Zr(Hf)-оксаналюмоксановых фрагментов [28]. Вследствие одинаковой химической природы алюминия и иттрия последний может достраивать пространственную алюмоксановую цепочку, поэтому иттрийоксаналюмоксаны представляют собой олигомеры, состоящие из набора олигомерных фрагментов.

На рис. 1 представлены вероятные молекулярные структуры олигомерных фрагментов цирконийоксанииттрийоксаналюмоксанов, визуализацию которых осуществляли методом молекулярной механики [32].

Результаты элементного анализа цирконийоксанииттрийоксаналюмоксанов (табл. 1) и гафнийоксанииттрийоксаналюмоксанов (табл. 2) достаточно хорошо совпадают с данными элементного

состава, рассчитанными по эмпирическим формулам (табл. 1, 2).

Интерпретация наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектрах цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов несколько затруднена из-за схожести ИК-спектров исходных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (рис. 2, 3, кривые 1), органоиттрийоксаналюмоксанов с $Al/Y \sim 20$ (рис. 2, кривая 2) и $Al/Y \sim 1.8$ (рис. 2, кривая 3) и ацетилацетоната иттрия (рис. 3, кривая 2), а также ацетилацетонатов циркония (рис. 3, кривая 3) и гафния (рис. 3, кривая 4), ИК-спектры последних описаны в работах [33, 34].

Установлено, что в ИК-спектрах органоиттрийоксаналюмоксанов (и синтезированных на их основе цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов с мольным отношением $Al/Y \leq 20$, в отличие от остальных исходных соединений, наблюдается полоса поглощения при $\sim 1730\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, кривые 2, 3), которую можно отнести к колебаниям связи $C=O$ группы $C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Кроме того, в ИК-спектрах цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов наблюдается целый ряд полос поглощения в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая 1), которые мож-

Таблица 2. Результаты элементного и термогравиметрического анализа гафнийоксанииттрийоксаналюмоксанов

№ образца	Содержание (мас. %)	Химический состав, мас. %						С, мас. % (ТГА)
		С	Н	Al	Y	Hf	ОН	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + HfO ₂
1	Al/Y ~ 200; Al/Hf ~ 250							
		38.09	6.35	15.47	0.39	0.87	4.90	35.35
	Вычисленные эмпирические формулы							
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (75)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅ (20)	37.71	6.43	19.29	—	—	4.86	36.44
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (2)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (3)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70
2	Усредненное значение (100)	38.92	6.45	17.56	0.36	0.47	5.21	34.18
	Al/Y ~ 1.8; Al/Hf ~ 200							
		38.60	5.20	10.36	15.65	0.32	2.53	35.44
	Вычисленные эмпирические формулы							
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (8)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (90)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (2)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70
3	Усредненное значение (100)	38.19	4.76	9.80	16.22	0.31	1.51	39.47
	Al/Y ~ 20; Al/Hf ~ 250							
		39.30	6.60	13.51	1.98	0.27	3.85	28.60
	Вычисленные эмпирические формулы							
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (45)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅ (37)	37.71	6.43	19.29	—	—	4.86	36.44
	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (15)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
4	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (3)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70
	Усредненное значение (100)	38.51	6.17	16.73	2.70	0.47	4.52	35.59
	Al/Y ~ 120; Al/Hf ~ 12							
		39.90	6.70	15.53	0.85	8.36	2.20	36.24
	Вычисленные эмпирические формулы							
	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄ (25)	39.22	6.54	17.65	—	—	5.56	33.34
	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅ (26)	40.56	6.62	19.01	—	—	—	35.91
5	C ₄₇ H ₆₈ O ₂₈ Al ₅ Y ₃ (1)	38.06	4.59	9.11	18.02	—	1.15	49.09
	C ₂₉ H ₄₇ O ₁₉ Al ₄ Y (2)	38.84	5.25	12.05	9.93	—	5.69	35.37
	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf (46)	39.96	5.43	9.47	—	15.69	1.49	36.70
	Усредненное значение (100)	39.89	6.60	14.04	0.38	7.22	2.20	35.50

но отнести к колебаниям связей М—О, Y—О, Al—О (возможно, М—О—Al или Y—О—Al), в отличие от ИК-спектра этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана, в котором в этой области наблюдается одна широкая полоса при ~619 см⁻¹, характерная для ν(Al—O₆) (рис. 2, 3, кривые I).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷Al растворов цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов в CDCl₃ аналогичны спектрам олигомеров [28], так как металлсодержащие иттрийоксана-

люмоксаны и магнийоксаналюмоксаны имеют одинаковое органическое окружение.

Морфология поверхности и картирование по распределению элементов с наложением элементов на одной карте, типичные для олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов, приведены на рис. 4 (для образца 2 в табл. 2). Олигомеры однородны, а по химическому составу близки к заданному соотношению Al/Y ~ 1.8–200 и Al/Zr(Hf) ~ 6–250, в частности

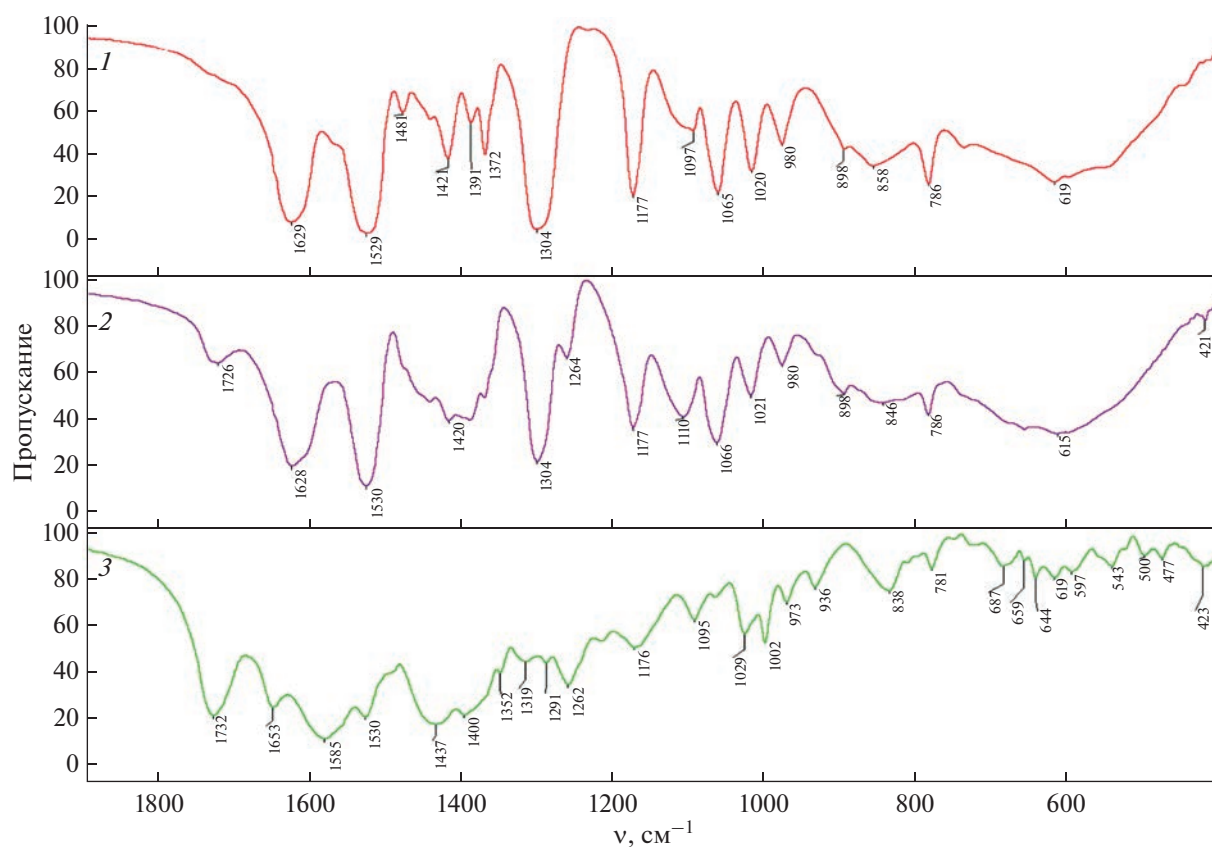


Рис. 2. ИК-спектры исходных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (1) и органоиттрийоксаналюмоксанов с $\text{Al/Y} \sim 20$ (2) и $\text{Al/Y} \sim 1.8$ (3).

для гафнийоксаниттрийоксаналюмоксана с $\text{Al/Y} \sim 1.8$ и $\text{Al/Hf} \sim 200$ (табл. 2, образец 2, рис. 4).

Необходимо отметить, что цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температуры приведены в табл. 4). На рис. 5 представлена фотография полимерных волокон, сформованных вручную из гафнийоксаниттрийоксаналюмоксана (табл. 2, образец 4).

На рис. 6а, 6б представлены типичные термограммы для цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов. Кривая ТГА показывает, что при нагревании выше 50°C в атмосфере воздуха олигомеры начинают терять массу ($\sim 0.01\text{--}0.07$ мас. %). На термограммах наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~ 65 мас. %), причем основная потеря массы происходит в интервале температур

Таблица 3. Характеристические температуры* волокнообразующих цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов

№ олигомера	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
1 (табл. 1)	96–124	138–160	180
2 (табл. 1)	70–72	142–146	Неплавкий
3 (табл. 1)		Неволокнообразующий	
1 (табл. 2)		Неволокнообразующий	
2 (табл. 2)	79–84	135–140	Неплавкий
3 (табл. 2)		Неволокнообразующий	
4 (табл. 2)	87–128	143–160	170

* T_1 – температура размягчения, T_2 – температура волокнообразования, T_3 – температура каплепадения.

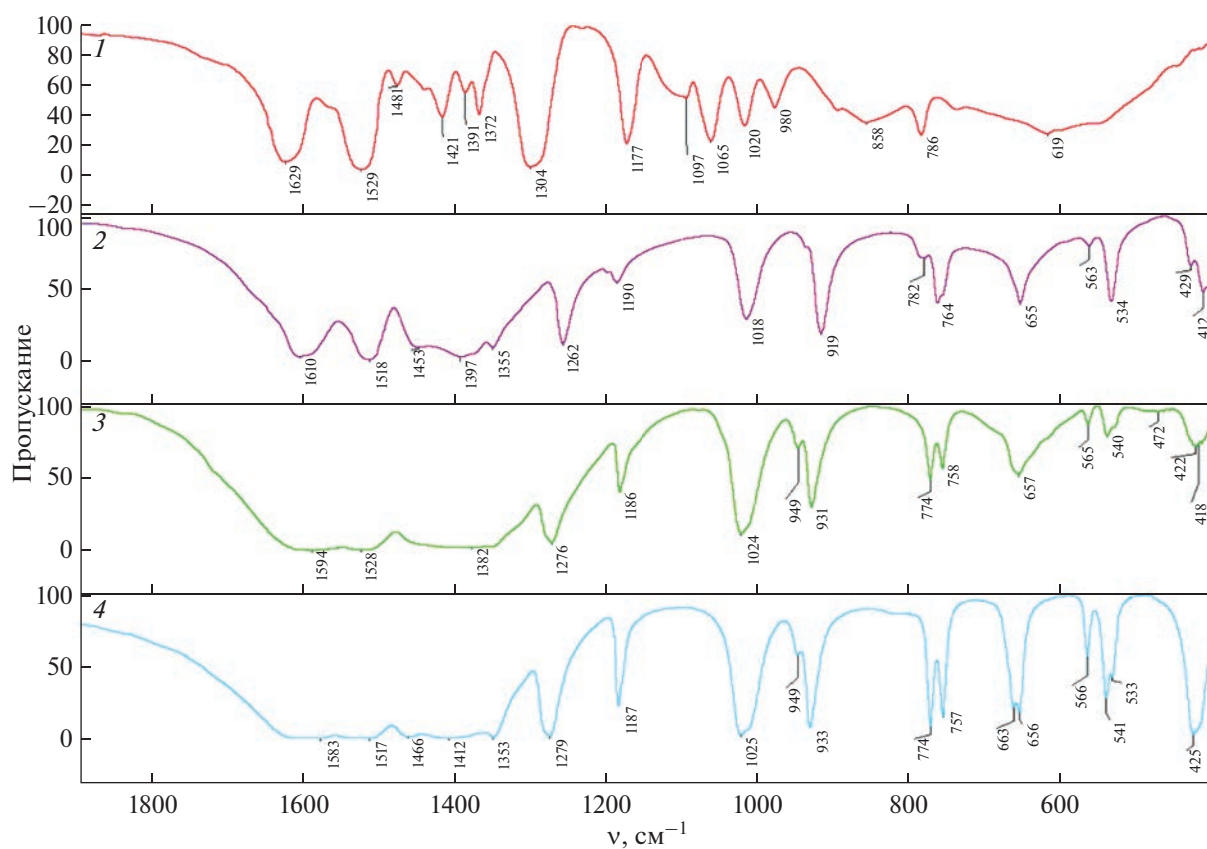


Рис. 3. ИК-спектры исходных: этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана (1), $Y(acac)_3 \cdot 2.5H_2O$ (2); $Zr(acac)_4$ (3) и $Hf(acac)_4$ (4).

Таблица 4. Рентгенографические характеристики образцов к.1 $AlYZr$ -1500, к.2 $AlYHf$ -1500 и к.4 $AlYHf$ -1500

Образец керамики	$I_{\max}$ дифракционных пиков, отн. ед.	Число уточняемых параметров	$R_p, R_{wp}, \%$	Число дифракционных пиков для различных фаз образца	Фазовый состав образца, пр. гр. симметрии, параметры кристаллической решетки
к.1 $AlYZr$ -1500	4500	6	7, 9	159 231	две фазы: 1) $Al_5Y_3O_{12}$ – 67 мас. %, $Ia\bar{3}d$, $a = 12.005(1) \text{ \AA}$; 2) $AlYO_3$ – 33 мас. %, $Pnma$, $a = 5.3166(1)$, $b = 7.375(1)$, $c = 5.183(1) \text{ \AA}$
к.2 $AlYHf$ -1500	3500	6	9.8, 11	153 65	две фазы: 1) $Al_5Y_3O_{12}$ – 83.8 мас. %, $Ia\bar{3}d$, $a = 12.005(1) \text{ \AA}$; 2) Al_2O_3 – 16.2 мас. %, $R\bar{3}c$, $a = 4.756(1)$, $c = 12.994(1) \text{ \AA}$;
к.4 $AlYHf$ -1500	1400	8	8.6, 11	53 307 18	три фазы: 1) $\alpha-Al_2O_3$ – 72.5 мас. %, $R\bar{3}c$, $a = 4.758(1)$, $c = 12.993(1) \text{ \AA}$; 2) HfO_2 – 17 мас. %, $P2_1/c$, $a = 5.122$, $b = 5.148$, $c = 5.309 \text{ \AA}$, $\beta = 98.95^\circ$; 3) кубический оксид Y/Hf – 10.5 мас. %, $Fm\bar{3}m$, $a = 5.131(1) \text{ \AA}$

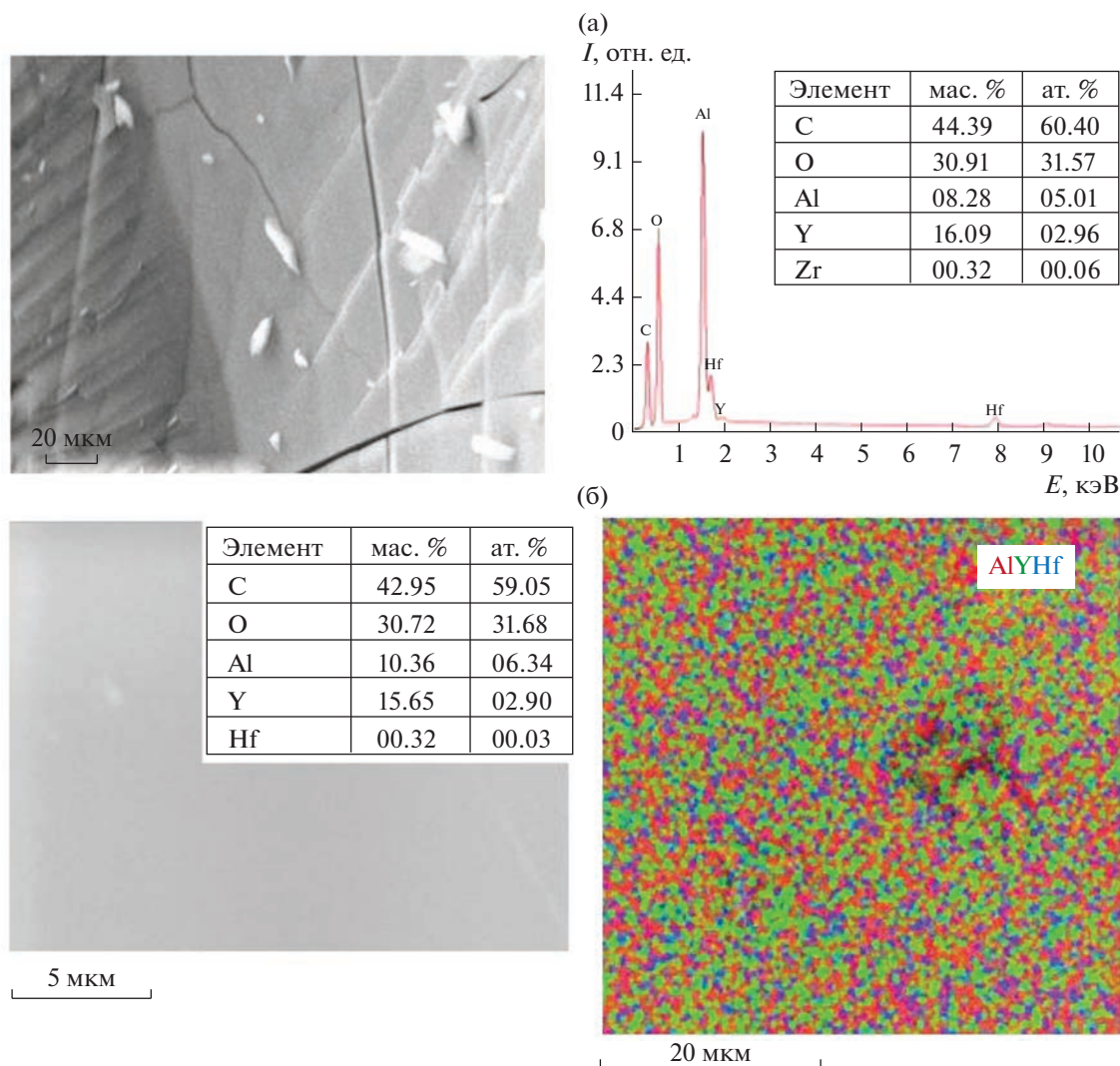


Рис. 4. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте (Al – красный, Y – зеленый, Zr(Hf) – синий): а – цирконийоксанииттрийоксаналюмоксана (табл. 1, образец 1); б – гафнийоксанииттрийоксаналюмоксана (табл. 2, образец 2).

200–500°C, далее она изменяется мало, это соответствует удалению остаточных гидроксильных групп в виде паров H_2O . Керамический остаток составляет 30–40 мас. %, что соответствует суммарному содержанию Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 или HfO_2 (табл. 1, 2).

Исследован процесс термотрансформации олигомерных цирконий(гафний)-содержащих иттрий-оксаналюмоксанов в керамические фазы в атмосфере воздуха при температуре 1500–1600°C.

Методами РФА и СЭМ показано, что в зависимости от мольного отношения Al/Y и Al/Zr(Hf) пиролиз олигомеров при 1500–1600°C приводит к образованию нано- и мелкокристаллических керамических порошков смешанного фазового состава (рис. 7–12).

По результатам полнопрофильного анализа (табл. 4) образца к.1 $AlY_{1.8}Zr_{1.8}O_{12}$, полученного в

результате пиролиза при 1500°C цирконийоксанииттрийоксаналюмоксана с $Al/Y \sim 1.8$ и $Al/Zr \sim 200$ (табл. 1, образец 1), в образце содержатся две основные фазы (рис. 7а): гранат $Al_5Y_3O_{12}$ (PDF-2 [33–40]) с кубической решеткой, пр. гр. $Ia\bar{3}d$ и параметром решетки $a = 12.005(1) \text{ \AA}$ (№ 230) и орторомбический $AlYO_3$ (PDF-2 [33–41]) с пр. гр. $Pnma$ (№ 62) и параметрами решетки $a = 5.3166(1)$, $b = 7.375(1)$, $c = 5.183(1) \text{ \AA}$. Кроме того, присутствуют небольшие дифракционные пики вблизи $2\theta = 30^\circ$, которые можно отнести к смешанным оксидам $Y_xZr_{1-x}O_2$.

Массовое соотношение фаз: $Al_5Y_3O_{12} \sim 66\%$, $AlYO_3 \sim 32\%$, оксиды $Y_xZr_{1-x}O_2 \sim 1\text{--}3\%$, т.е. в керамическом порошке (рис. 7а), полученном в результате пиролиза цирконийоксанииттрийоксаналюмоксана (табл. 1, образец 1), содержится: Al – 20.27 мас. %; Y – 47.15 мас. %; Zr – 0.64 мас. %



Рис. 5. Фото сформованных вручную полимерных волокон из гафнийоксантирийоксаналюмоксана (табл. 2, образец 4).

($Y_xZr_{1-x}O_2 \sim 1\%$) или $Zr - 1.91$ мас. % ($Y_xZr_{1-x}O_2 \sim 3\%$), что очень близко к теоретически вычисленным значениям ($Al - 22.63$ мас. %; $Y - 44.68$ мас. %; $Zr - 0.376$ мас. %), а также данным рентгеновского элементного микроанализа ($Al - 20.89$ мас. %; $Y - 45.37$ мас. %; $Zr - 1.86$ мас. %) по результатам СЭМ (рис. 8а).

Состав образца **к.2** $AlYZr-1600$, полученного в результате пиролиза при $1600^\circ C$ цирконийоксантирийоксаналюмоксана с $Al/Y \sim 1.8$ и $Al/Zr \sim 6$ (табл. 1, образец 2): $\alpha-Al_2O_3$ (PDF-2 [46-1212]) — 11.1%, $Al_5Y_3O_{12}$ (PDF-2 [88-2048]) — 58.9%, $Y_{0.28}Zr_{0.72}O_{1.86}$ (PDF-2 [77-2119]) — 30.0% (рис. 7б), следовательно, **к.2** $AlYZr-1600$ содержит: $Al - 19.26$ мас. %; $Y - 34.37$ мас. %; $Zr - 16.35$ мас. %, что также близко к теоретически вычисленным значениям ($Al - 19.94$ мас. %; $Y - 36.92$ мас. %; $Zr - 11.43$ мас. %).

Состав образца **к.3** $AlYZr-1500$, полученного в результате пиролиза при $1500^\circ C$ цирконийоксантирийоксаналюмоксана с $Al/Y \sim 200$ и $Al/Zr \sim 250$ (табл. 1, образец 3): $\alpha-Al_2O_3$ (PDF-2 [78-2426]) — 97% и $Zr_3Y_4O_{12}$ (PDF-2 [29-1389]) — 3% (рис. 7в), т.е. **к.3** $AlYZr-1500$ содержит: $Al - 51.35$ мас. %; $Y - 1.30$ мас. %; $Zr - 1.11$ мас. %, что близко к теоретически

вычисленным значениям ($Al - 51.74$ мас. %; $Y - 0.85$ мас. %; $Zr - 0.873$ мас. %), а также данным рентгеновского элементного микроанализа ($Al - 51.58$ мас. %; $Y - 1.13$ мас. %; $Zr - 1.54$ мас. %) по результатам СЭМ (рис. 8б).

Состав образца **к.1** $AlYHf-1500$ (рис. 9а), полученного в результате пиролиза при $1500^\circ C$ гафнийоксантирийоксаналюмоксана с $Al/Y \sim 200$ и $Al/Hf \sim 250$ (табл. 2, образец 1): $\alpha-Al_2O_3$ (PDF-2 [78-2426]) — 97%; $Y_2Hf_2O_7$ (PDF-2 [24-1406]) — 2.5%; HfO_2 (PDF-2 [43-1017]) — 0.5% (рис. 9а), т.е. **к.1** $AlYHf-1500$ содержит: $Al - 51.35$ мас. %; $Y - 0.688$ мас. %; $Hf - 1.80$ мас. %, что близко к теоретически вычисленным значениям ($Al - 51.30$ мас. %; $Y - 0.845$ мас. %; $Hf - 1.70$ мас. %), а также данным рентгенофлуоресцентного анализа ($Al \sim 50.0$ мас. %; $Y - 1.11$ мас. %; $Hf - 1.65$ мас. %).

Картирование по распределению элементов **к.1** $AlYHf-1500$ (рис. 10а) аналогично таковому для **к.3** $AlYZr-1500$ (рис. 8б).

Основная кристаллическая фаза (рис. 9б) в образце **к.2** $AlYHf-1500$ ($Al/Y \sim 1.8$ и $Al/Hf \sim 200$ табл. 2, образец 2) — гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (PDF-2 [33-40]) с параметром решетки $a = 12.0025 \text{ \AA}$. Вторая

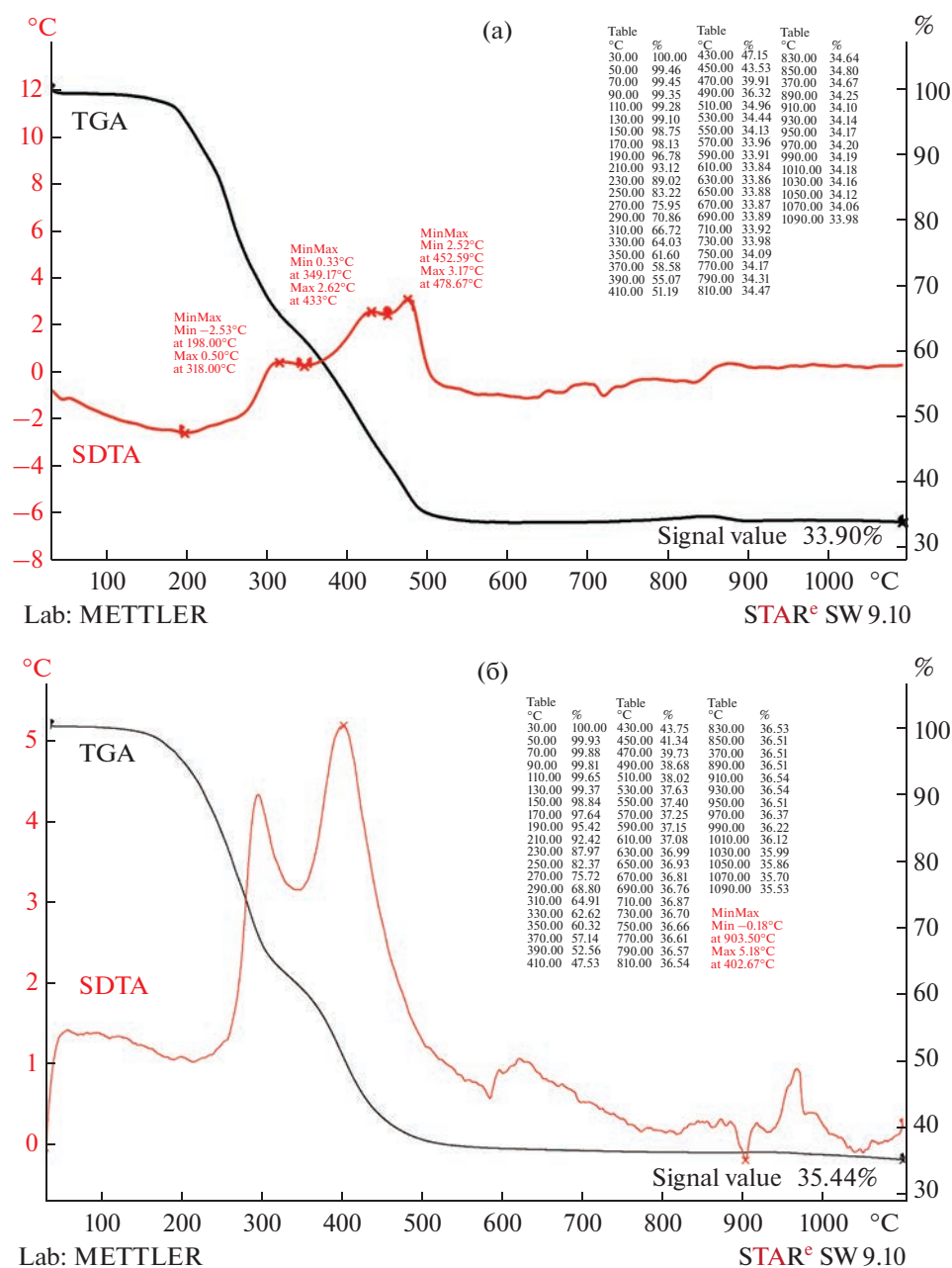


Рис. 6. Кривые ТГА и ДТА: а – цирконийоксантийтрийоксаланюмоксана (табл. 1, образец 1); б – гафнийоксантийтрийоксаланюмоксана (табл. 2, образец 2).

кристаллическая фаза – корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 [10–173]) с пр. гр. $R\text{-}3c$ (№ 167) и параметрами решетки $a = 4.758$, $c = 12.991$ Å. Массовое соотношение $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ равно ~ 83.8 и 16.2% (табл. 4), т.е. в образце керамики, полученной в результате пиролиза гафнийоксантийтрийоксаланюмоксана (табл. 2, образец 2), по данным РФА (рис. 9б), содержится: Al – 20.27 мас. %, Y – 47.15 мас. % (расчитано: Al – 23.0 мас. %, Y – 43.96 мас. %, Hf – 0.66 мас. %); фаза, содержащая гафний, не найдена (рис. 9б). Однако, согласно результатам

рентгеновского элементного микроанализа (Al – 29.26 мас. %; Y – 34.76 мас. %; Hf – 2.51 мас. %) и картирования по распределению элементов (рис. 10б), гафний присутствует.

Состав образца к.3 AlYHf-1600 , полученного в результате пиролиза при 1600°C гафнийоксантийтрийоксаланюмоксана с $\text{Al/Y} \sim 20$ и $\text{Al/Hf} \sim 250$ (табл. 2, образец 3): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 [46-1212]) – 81.7%, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF-2 [88-2048]) – 17.1%, $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (PDF-2 [24-1406]) – 0.78%, Y (PDF-2 [88-2328]) – 0.51% (рис. 11а), следовательно, к.3

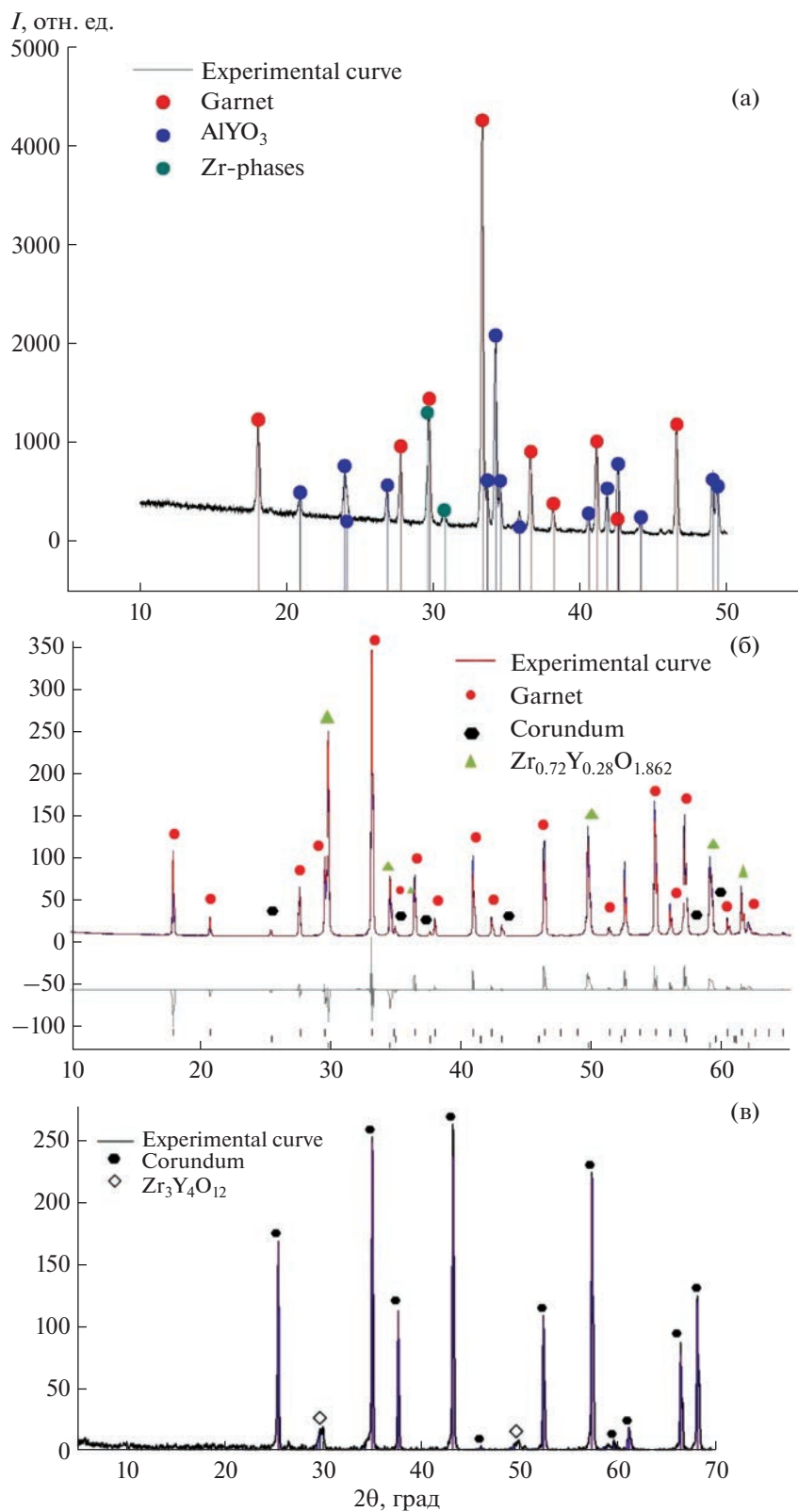


Рис. 7. Дифрактограммы образцов, полученных в результате пиролиза при 1500–1600°C цирконийоксантирийоксаналюмоксанов (табл. 1): а – **к.1** AlYZr-1500 (образец 1); б – **к.2** AlYZr-1600 (образец 2), в – **к.3** AlYZr-1500 (образец 3).

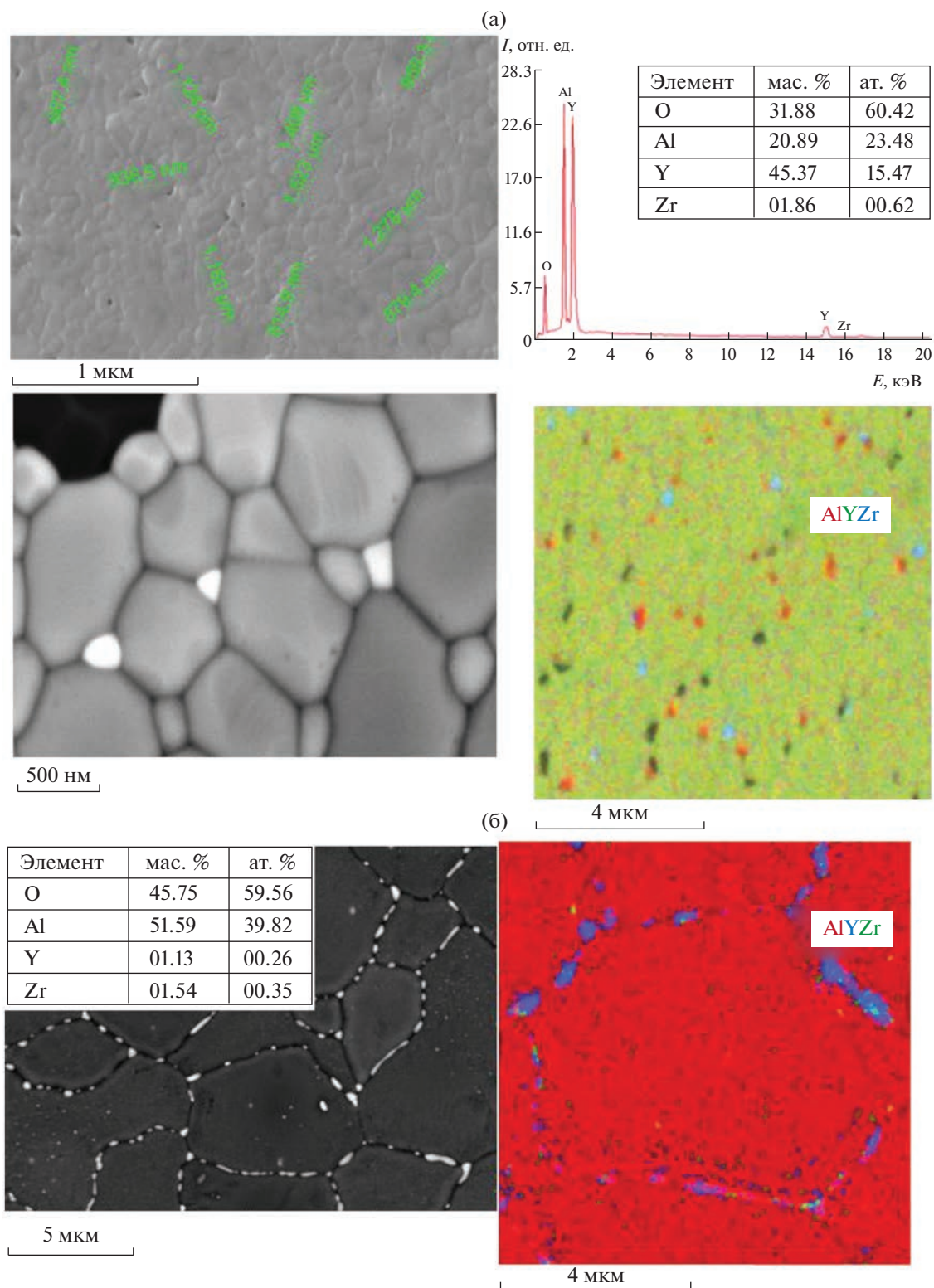


Рис. 8. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте: а – **к.1** AlYZr-1500 (Al – красный, Y – зеленый, Zr – синий); б – **к.3** AlYZr-1500 (Al – красный, Y – синий, Zr – зеленый).

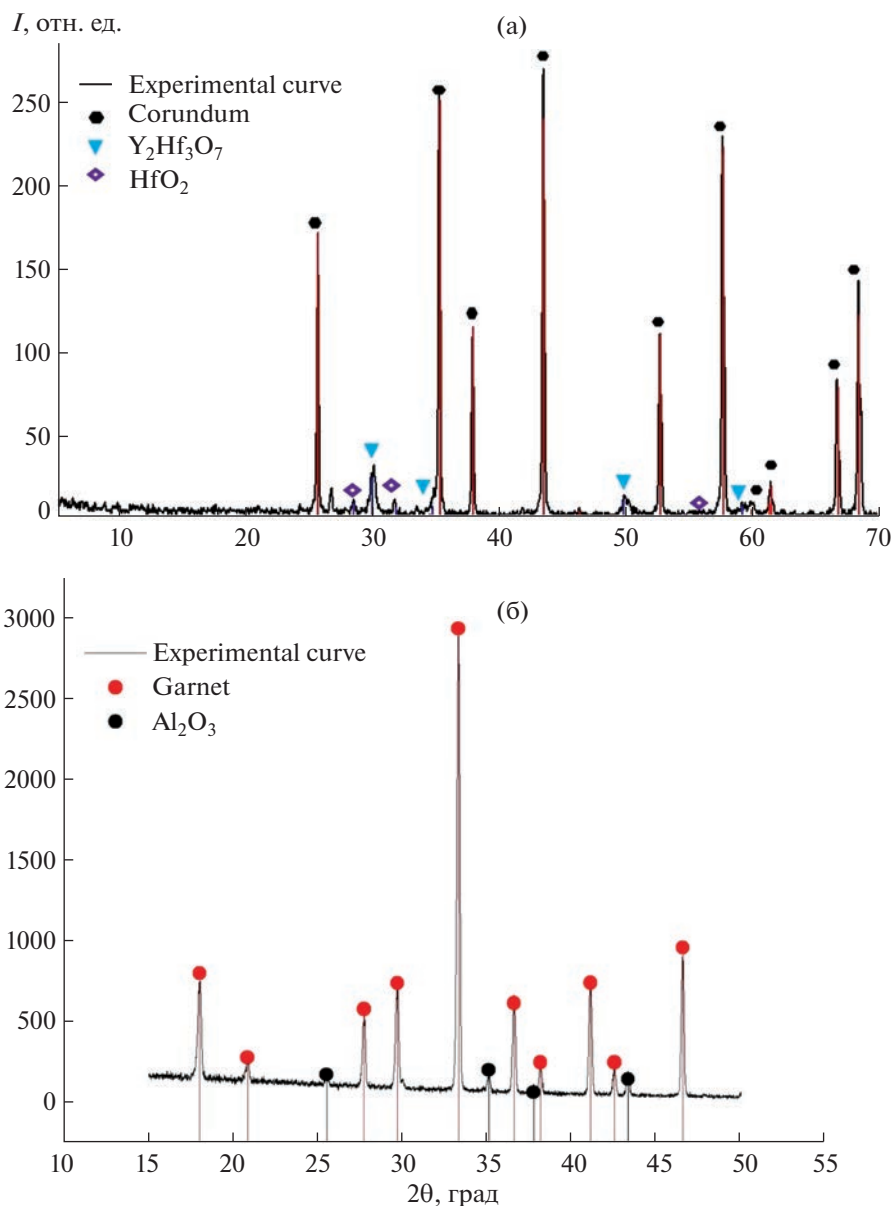


Рис. 9. Дифрактограммы образцов, полученных в результате пиролиза при 1500°C гафнийоксантирийоксаналюмоксанов (табл. 2): а – **к.1** AlYHf-1500 (образец 1), б – **к.2** AlYHf-1500 (образец 2).

AlYHf-1600 содержит: Al – 47.14 мас. %; Y – 8.41 мас. %; Hf – 0.43 мас. %, что близко к теоретически вычисленным значениям (Al – 47.93 мас. %; Y – 7.20 мас. %; Hf – 0.26 мас. %), а также данным рентгеновского элементного микроанализа (Al – 47.52 мас. %; Y – 8.92 мас. %; Hf – 0.29 мас. %) по результатам СЭМ (рис. 12). Морфология поверхности **к.3** AlYHf-1600 приведена на рис. 12: видны крупные зерна α -Al₂O₃ (~5–9 мкм), по границам и внутри которых располагаются зерна Y₃Al₅O₁₂ и Y₂Hf₂O₇ (от ~180 до 780 нм).

Дифрактограмма образца **к.4** AlYHf-1500 (рис. 11б), полученного в результате пиролиза при 1600°C гафнийоксантирийоксаналюмокса-

на с Al/Y ~ 120 и Al/Hf ~ 12 (табл. 2, образец 4), содержит дифракционные пики, характерные для двух фаз: корунда и моноклинного оксида гафния. Кроме того, обнаружено ~10 дифракционных пиков, которые хорошо описываются с помощью кубической решетки с параметром $a = 5.131 \text{ \AA}$. Таким образом, обнаружены три фазы, пики которых отличаются по ширине FWHM (табл. 4): корунд α -Al₂O₃ (PDF-2 [10-173]) с пр. гр. $R\text{-}3c$ и параметрами решетки $a = 4.758(1)$, $c = 12.993(1) \text{ \AA}$; моноклинный оксид гафния HfO₂ (PDF-2 [6-319]) с пр. гр. $P2_1/c$ (№ 14) и параметрами $a = 5.122$, $b = 5.148$, $c = 5.309 \text{ \AA}$, $\beta = 98.95^\circ$; кубический оксид Hf_{*x*}Y_{1-*x*}O₂, где $x \sim 0.5$, с пр. гр.

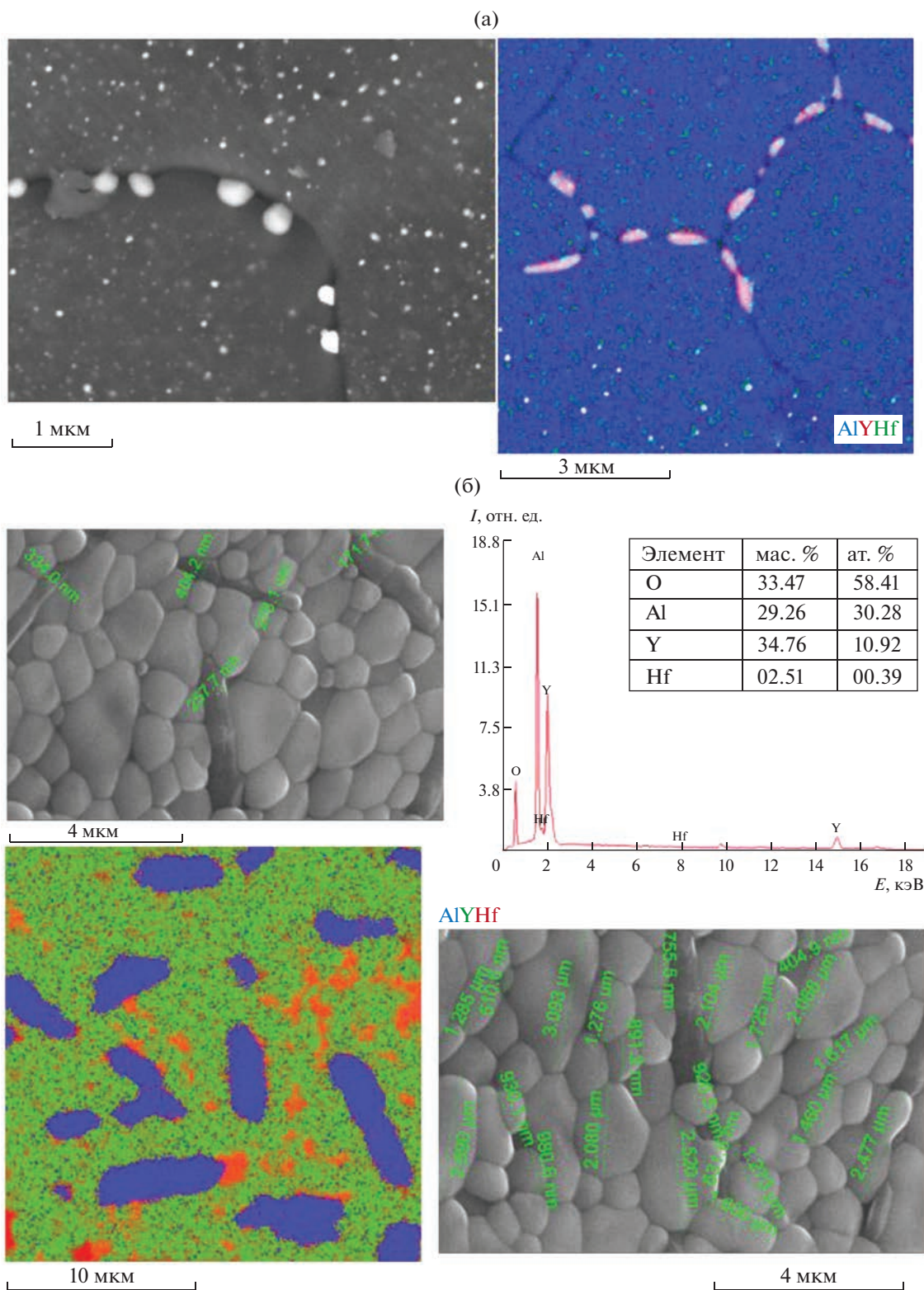


Рис. 10. СЭМ-изображение, результаты рентгеновского элементного микроанализа и картирование по элементному составу с наложением элементов на одной карте: а – **к.1** AlYHf-1500 (образец **1**) (Al – синий, Y – красный, Hf – зеленый), б – **к.2** AlYHf-1500 (образец **2**) (Al – синий, Y – зеленый, Hf – красный).

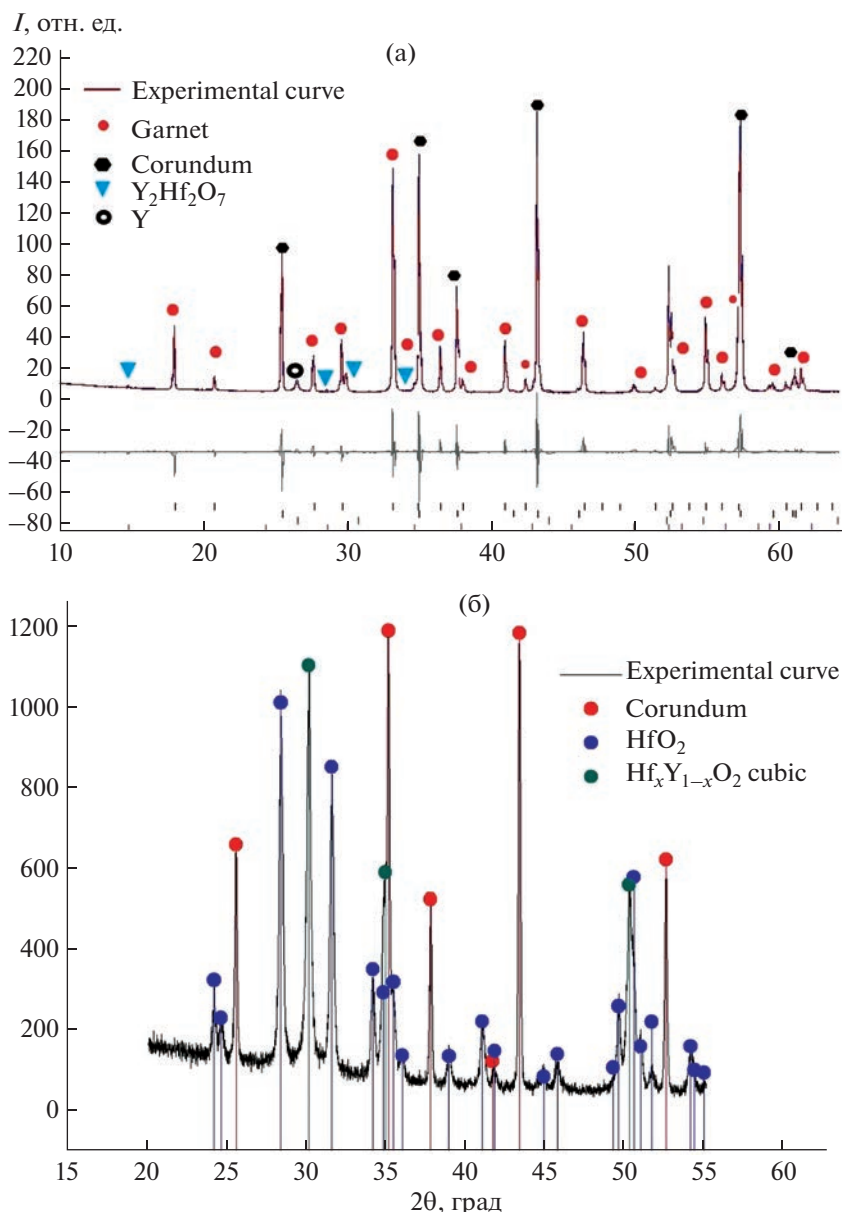


Рис. 11. Дифрактограммы образцов, полученных в результате пиролиза при 1500–1600°C гафнийоксантирийоксаналюмоксанов (табл. 2): а – **к.3** AlYHf-1600 (образец 3), б – **к.4** AlYHf-1500 (образец 4).

симметрии $Fm\bar{3}m$ (№ 225) и параметром решетки $a = 5.131(1) \text{ \AA}$. Для данного оксида нами предложена модель кристаллической структуры типа CaF_2 с $Z = 4$, в которой атомы Hf и Y поровну занимают позицию $4a$, а атомы O – позицию $8c$.

Массовые доли трех фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 72.5%, HfO_2 – 17.0%, $\text{Hf}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_2$ – 10.5%, следовательно, **к.4** AlYHf-1500 содержит: Al – 38.38 мас. %; Y – 4.31 мас. %; Hf – 18.97 мас. %, что близко к теоретически вычисленным значениям (Al – 39.38 мас. %; Y – 1.08 мас. %; Hf – 20.56 мас. %), а также дан-

ным рентгенофлуоресцентного анализа (Al – 36.30 мас. %; Y – 0.79 мас. %; Hf – 18.74 мас. %).

Таким образом, на основании данных РФА и СЭМ можно утверждать, что в результате пиролиза при 1500–1600°C цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов в зависимости от мольного отношения Al/Y и Al/M образуются:

– при $\text{Al/Y} \sim 200$ и $\text{Al/M} \sim 250$ микрокристаллический $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~2–5 мкм), по границам зерен которого располагаются наночастицы $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ или $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (<200 нм), а внутри – зерна HfO_2 (~20 нм);

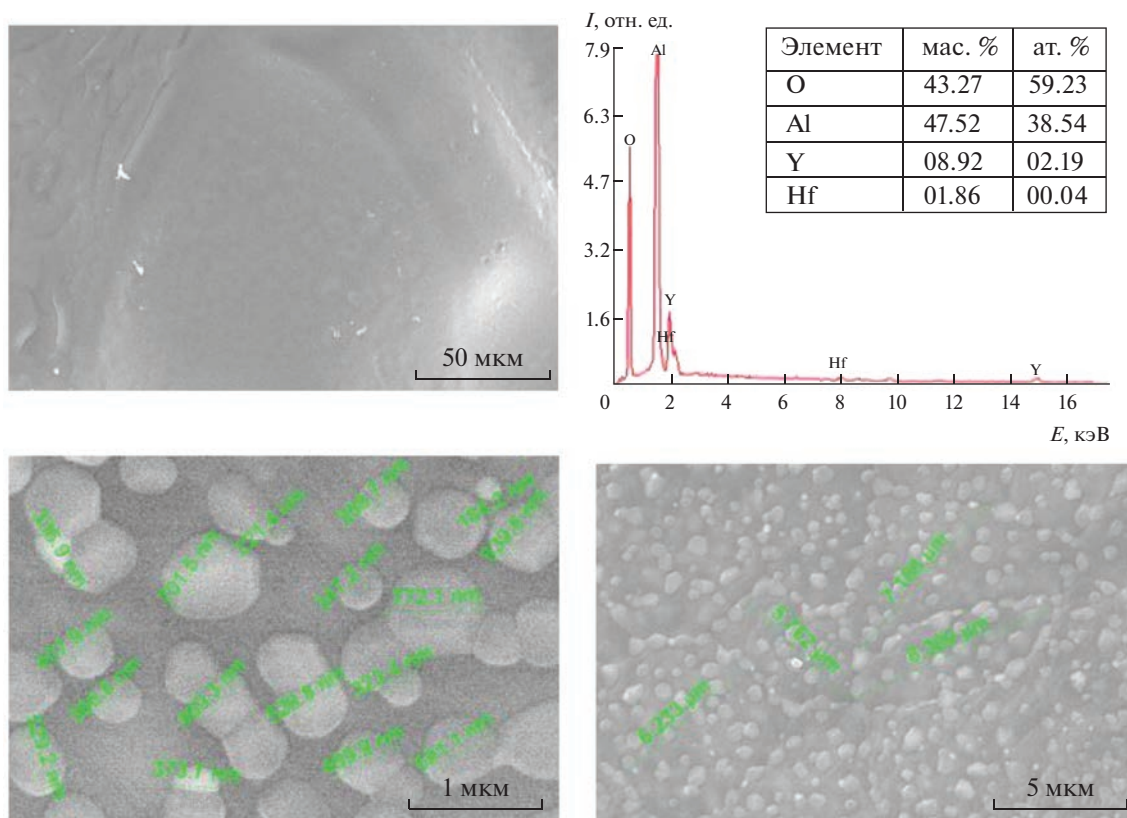


Рис. 12. СЭМ-изображение и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца к.3 AlYHf-1600.

— при $\text{Al/Y} \sim 1.8$ и $\text{Al/M} \sim 200$ микрокристаллический гранат или перовскит (размер зерна от 300 нм до 3 мкм), в случае $\text{M} = \text{Zr}$ присутствует фаза кубического оксида $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (~ 200 нм), при $\text{M} = \text{Hf}$ — овалынные удлинённые зерна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($l \sim 4$ мкм, $d \sim 400$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха и растворимые в органических растворителях керамо- и волокнообразующие цирконий(гафний)-содержащие иттрийоксаналюмоксаны. Предложена расчетная модель группового и элементного состава олигомерных молекул цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов, подтвержденная данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ИК-спектроскопии, СЭМ, ТГА и элементного анализа. Определены характеристические температуры волокнообразующих цирконий(гафний)-содержащих иттрийоксаналюмоксанов. Изучены продукты термохимического разложения $\text{Zr}(\text{Hf})$ -оксанииттрийоксаналюмоксанов. Показано, что в зависимости от мольного отношения Al/Y и $\text{Al/Zr}(\text{Hf})$ образуются нано- и мелкокристаллические керамические порошки смешанного фазового состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prnová A., Valúchová J., Parchovianský M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 852. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.017>
2. Gandhi A.S., Levi C.G. // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 4. P. 1017. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0133>
3. Bodišová K., Klement R., Galusek D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 12. P. 2975. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.032>
4. Tian L., Shen J., Xu T. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. № 38. P. 32381. <https://doi.org/10.1039/c6ra04761k>
5. Niu X., Xu J., Zhang Y. // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2015. V. 25. № 3. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.05.006>
6. Potdevin A., Briois V., Caperaa N. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 48. P. 41962. <https://doi.org/10.1039/c6ra06444b>
7. Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А. и др. // Опт. журн. 2010. Т. 77. № 9. С. 52. [Garanin S.G., Rukavishnikov N.N., Dmitriyuk A.V. et al. // J. Opt. Technol. 2010. V. 77. № 9. P. 565.] <https://doi.org/10.1364/JOT.77.000565>
8. Michálková M., Kraxner J., Micha'lek M., Galusek D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 7. P. 2581. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.011>

9. Chovanec J., Svoboda R., Kraxner J. et al. // J. Alloys. Compd. 2017. V. 725. P. 792.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.191>
10. Zhan X., Li Z., Liu B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 95. P. 1429.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05118.x>
11. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1619.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612120194>
12. Плехович А.Д., Росточкина Е.Е., Кутыин А.М., Гавришук Е.М. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 1353.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22120090>
13. Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 701.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16060192>
14. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Копица Г.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 661.
15. Towata A., Hwang H.J., Yasuoka M. et al. // Composites Part A. 2001. V. 32. № 8. P. 1127.
[https://doi.org/10.1016/s1359-835x\(01\)00014-8](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(01)00014-8)
16. Pullar R.C., Taylor M.D., Bhattacharya A.K. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 9. P. 1577.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.254>
17. Shojai-Bahaabad M., Taheri-Nassaj E., Naghizadeh R. // Ceram. Int. 2008. V. 34. № 8. P. 1893.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.07.032>
18. Shojai-Bahaabad M., Taheri-Nassaj E., Naghizadeh R. // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 1. P. 391.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.11.010>
19. Pfeifer S., Bischoff M., Niewa R. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 5. P. 1321.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.036>
20. Kim H.J., Fair G.E., Hart A.M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 15. P. 4251.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.011>
21. Ma X., Wang C., Tan H. et al. // JSST. 2016. V. 80. № 1. P. 226.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4063-7>
22. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393.
<https://doi.org/10.1070/RCR4795>
23. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1>
24. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Кутинова Н.Б. и др. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1187.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14030117>
25. Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакова Г.И. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 780.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15070180>
26. Щербакова Г.И., Кривцова Н.С., Апухтина Т.Л. и др. Пат. РФ № 2668226 // Бюл. изобр. 2018. № 27.
27. Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 2. С. 283.
28. Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Стороженко П.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 547.
29. Rodríguez-Carvajal J. // Physica B: Condens. Matter. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
30. Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Кривцова Н.С. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 253.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515030140>
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15030148>
31. Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д., Стороженко П.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 7. С. 1275.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3211-6>
32. Atkins P.W., Friedman R.S. Molecular quantum mechanics, fourth ed. N.Y.: Oxford University Press Inc., 2005. P. 288. ISBN: 9780195672510, 0195672518
33. Boschmann E., Keller R.N. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1195. P. 762.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.131>
34. Fay R.C., Pinnavaia T.J. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 3. P. 508.
<https://doi.org/10.1021/ic50061a024>