На правах рукописи

ЗИМА Татьяна Мефодьевна

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ – СПОСОБОМ

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бакланова Наталья Ивановна
Учреждение Российской академии наук
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Аввакумов Евгений Григорьевич
Учреждение Российской академии наук
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Кандидат химических наук, доцент
Чупахин Алексей Павлович
Государственное образовательное учреждение
Новосибирский государственный университет
(г. Новосибирск)

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится 09 февраля 2011 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 (факс 383-332-2847).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан 06 января 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современных нано- и биотехнологий тесно связано с разработкой высокотехнологичных многофункциональных материалов на основе наноструктурированных оксидов металлов. Для целенаправленного поиска и создания новых перспективных оксидных материалов с заданными характеристиками и регулируемыми свойствами необходимо понимание закономерностей их образования и механизмов воздействия на изменение формирующихся у них свойств.

В настоящее время разработано и успешно реализуется многими авторами во всем мире большое количество различных способов получения оксидов. Однако для создания “управляемых” материалов необходима разработка более эффективных способов организации наночастиц. Формирование наночастиц с контролируемыми свойствами осложняется недостаточной изученностью процессов зарождения и роста частиц различной химической природы, их структурирования на отдельных стадиях образования, отсутствием адекватных *in situ* методов анализа динамики структурных и фазовых превращений при различных условиях воздействия.

Несмотря на значительные успехи в области золь-гель – синтеза оксидов, остаются неизученными процессы структурообразования при переходе золей в гели и гелей в твердое тело, а также влияние условий структурирования на текстурные характеристики и кристаллизацию формирующихся соединений в процессе дальнейших твердофазных химических реакций, в том числе при термическом воздействии. Анализ изменений структуры наночастиц и их агрегатов с различной предысторией получения важен для понимания сути процессов кристаллизации, фазовых превращений и определения возможности более эффективного целенаправленного управления изменением состава, размера и морфологии наночастиц, пор и их распределения при получении многофункциональных композиционных материалов с требуемыми характеристиками.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов образования и физико-химических свойств оксидов алюминия, титана, циркония и их бинарных систем из гидрозолей, синтезированных электрохимическим спосо-

бом, определение путей их эволюции при различных условиях структурирования и оценка возможностей практического применения полученных гидрозолей в качестве прекурсоров формирования нанометрических многофункциональных покрытий.

Для достижения поставленной цели **решались следующие задачи**:

(1) определение условий образования однокомпонентных золей гидратированных оксидов алюминия, циркония, титана и их бинарных систем в процессе электрохимического синтеза;

(2) выбор оптимальных условий электросинтеза гибридных органо-неорганических гидрозолей в присутствии поли-N-винилпирролидона, в том числе с железо- и кобальтсодержащими компонентами;

(3) изучение физико-химических свойств синтезированных гидрозолей и процессов структурообразования при переходе золей в гели и гелей в твердое тело при различных условиях;

(4) исследование динамики структурных и фазовых превращений продуктов электросинтеза при термическом воздействии;

(5) разработка способа нанесения гидрозолей на волокна конструкционного назначения; выбор условий, позволяющих сформировать наноразмерные многофункциональные оксидные покрытия;

(6) исследование морфологических особенностей волокон с оксидными покрытиями, их текстуры, состава и устойчивости к окислению.

Научная новизна. На основе электрохимического золь-гель – способа разработаны новые подходы к синтезу устойчивых высококонцентрированных гидрозолей оксидов алюминия, титана, циркония и их бинарных систем в присутствии поли-N-винилпирролидона. Определены оптимальные условия образования гибридных органо-неорганических гидрозолей с железо- и кобальтсодержащими компонентами. Исследован характер взаимодействия органического полимера с продуктами синтеза при термическом воздействии. Показано, что присутствие органического полимера при электросинтезе гидрозолей оказывает существенное влияние на изменение текстурных свойств формирующихся оксидов металлов, их кристаллизацию и фазовый состав.

Впервые проведено детальное исследование реологических свойств в процессе структурирования при концентрировании, старении и золь-гель–переходе золей, полученных электрохимическим способом. Установлены корреляционные зависимости реологических свойств от условий приготовления гидрозолей, длительности их хранения, степени концентрирования и природы компонентов.

Дана сравнительная характеристика особенностей формирования и свойств бинарных оксидных систем, приготовленных из смеси гидрозолей и гидрозолей, полученных совместным электролизом хлоридов металлов. Впервые показано, что в гидрозолях ZrO_2–TiO_2, полученных совместным электролизом хлоридов металлов, образуются структуры с высокой степенью упорядочения частиц – коллоидные кристаллы. После термообработки ксерогелей на воздухе при $t<1200$ °C минимальный размер кристаллитов имеет тот же порядок величин, что и размер первичных частиц золей. Температура образования нанокристаллического титаната циркония из ксерогелей ZrO_2–TiO_2 понижается на 600-700 ^{0}C по сравнению со спеканием оксидов. При термообработке в вакууме гибридных ксерогелей с железо- и кобальтсодержащими компонентами в мезопористых оксидных матрицах формируются наночастицы ферромагнитных веществ.

Разработана методика получения оксидных покрытий на армирующих волокнах конструкционного назначения. Определены оптимальные условия нанесения и формирования однородных по длине и диаметру волокон одно- и многокомпонентных оксидных покрытий с контролируемой морфологией и составом из гидрозолей оксидов алюминия, титана и циркония. Показана высокая термоокислительная устойчивость керамических волокон с покрытиями, сформированными из золей различных оксидов металлов и их бинарных систем.

Практическое значение. Полученные результаты позволяют существенно дополнить и углубить научные представления об особенностях формирования наноструктурированных оксидов из водных растворов неорганических солей с помощью золь-гель – синтеза. Обнаруженные корреляции фазовых и структурных свойств от состава электролита, условий проведения электросинтеза и структурообразования продуктов позволяют целенаправленно создавать функциональные оксидные материалы, варьируя состав и морфологию компонентов.

Практическая значимость результатов проведенных исследований заключается в возможности использования указанных выше гидрозолей для получения различных мезоструктурированных композиционных материалов в виде порошков, покрытий и тонких пленочных структур. Результаты исследования состава, структуры и морфологии оксидных покрытий на керамических волокнах конструкционного назначения позволяют рекомендовать условия, необходимые для создания новых многофункциональных композиционных материалов с улучшенными характеристиками и свойствами. Установленные закономерности изменения свойств покрытий указывают на высокую эффективность защиты ими волокон при высокотемпературном воздействии в окислительной среде.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные результаты комплексного исследования закономерностей образования оксидов алюминия, циркония, титана и их бинарных систем при получении из гидрозолей, синтезированных электрохимическим способом.
2. Влияние способа получения и добавки поли-N-винилпирролидона на текстурные характеристики формирующихся оксидов металлов, их кристаллизацию и фазовый состав.
3. Взаимосвязь между реологическими особенностями гидрозолей и свойствами формирующихся оксидных покрытий.
4. Применение золей гидратированных оксидов алюминия, циркония, титана и их бинарных систем в качестве прекурсоров формирования нанометрических многофункциональных оксидных покрытий на керамических волокнах конструкционного назначения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на научных семинарах и конференциях ИХТТМ СОРАН, Second International Conference “Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologicelly Safe Technologies for Their Production and Utilization”, Crimea, Ukraine, 2002; 27th International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, Florida, 2003; Proceedings of the Seventh Applied Diamond Conference/Third Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2003),

Tsukuba, Japan, 2003; International Symposium on New Frontier of Advanced Si-Based Ceramics and Composites, Gyeongju, Korea, 2004; the Topical Meeting of the European Ceramic Society "Nanoparticles, Nanostructure & Nanocomposites", St.-Petersburg, Russia, 2004; научном семинаре, организованным совместно с компанией Шлюмберже, "Химические аспекты нефтедобычи", Новосибирск, 2004; the Fifth China International Conference on High-Performance Ceramics, Changsha, China, 2007; II Всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО 2007”, Новосибирск, 2007; XVIII Международной научно-технической конференции “Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов”, Обнинск, 2007; научно-практической конференции с международным участием “Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины”, Новосибирск, 2007; VI Международной научной школе-конференции “Фундаментальное и прикладное материаловедение”, Барнаул, 2009; Международной конференции “HighMatTech”, Киев, Украина, 2009; Первой Всероссийской конференции “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем”, Ст.-Петербург, 2010.

Работа выполнялась по плану НИР ИХТТМ СО РАН в рамках программ фундаментальных исследований СО РАН, Президиума РАН, интеграционных проектов СО РАН, проекта NATO «Science for Piece», в рамках федеральной целевой программы «Национальная технологическая база», Государственного контракта с Федеральным агенством РОСКОСМОС.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 38 работ, включая 26 статей в отечественных и зарубежных журналах и 12 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Личный вклад соискателя заключается в экспериментальном решении поставленных задач исследований, интерпретации и обобщении полученных результатов. Основная часть работы выполнена автором лично. Данные по ЯМР спектроскопии получены д.х.н. Федотовым М.А. (ИК СО РАН), ИК- и КР-спектроскопии – совместно с к.х.н. Ворсиной И.А. и Бариновой А.П., РФА – Кормилициной З.А., электронно–микроскопические снимки предоставлены д.х.н. Бохоновым Б.Б., к.х.н. Даниловичем В.С. (ИНХ СО РАН), к.х.н. Зайцевым

Б.Н. (ГНЦ «Вектор»), к.х.н. Титовым А.Т. (ОИГГМ СО РАН), текстурные исследования проведены Ефименко Т.Я. (ИК СО РАН). Обсуждение результатов и написание статей проводилось совместно с д.х.н. Ляховым Н.З., к.х.н. Каракчиевым Л.Г., к.х.н. Баклановой Н.И.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 3-х глав с результатами и их обсуждением, выводов, списка цитируемой литературы отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 186 страницах, включая 93 рисунка и 15 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 160 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность темы, цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе, состоящей из 5-и разделов, представлен анализ литературных данных по известным способам получения оксидов металлов и закономерностям образования оксидов алюминия, титана, циркония из водных растворов неорганических солей, рассмотрены перспективы их применения. Дана сравнительная характеристика двух основных способов получения золей: из алкоксидов металлов и водных растворов неорганических солей; обсуждаются особенности проведения и основные стадии золь-гель–процесса, оказывающие существенное влияние на свойства формирующегося оксидного порошка.

В заключение литературного обзора сделан вывод, что для создания материалов с заданными характеристиками и регулируемыми свойствами необходима разработка более эффективных способов организации наночастиц, в связи с чем, наиболее значимой задачей исследования представляется разработка новых подходов к синтезу сложных по составу и строению композитных наночастиц, характеризующихся наличием комплекса практически важных свойств. На основе анализа литературных данных определены цель и задачи исследования, приведено их обоснование. Подчеркнуто, что для понимания сути явлений и воздействующих факторов необходим сравнительный анализ свойств высокодисперсных оксидов, синтезированных различными золь-гель – способами.

Во второй главе приведены теоретические основы электрохимического способа получения гидратированных оксидов металлов, методики приготовления образцов и описаны методы, используемые для их изучения.

Синтез гидрозолей. Для синтеза золей гидратированных оксидов алюминия (ГОА), циркония (ГДЦ) и титана (ГДТ) были использованы водные растворы хлоридов соответствующих металлов с концентрацией 0,25-2,5 моль/л, приготовленные из препаратов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 3759-75), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ТУ 6-09-3677-74) и $TiCl_4$ (ТУ 6-09-2118-77) квалификации х.ч. Водные растворы $TiCl_4$ готовили разбавлением безводного препарата дистиллированной водой при температуре от –4 до +1 ^{0}С. Золи получали электрохимическим способом в бездиафрагменном электролизере. В качестве электродов использовали сетчатые платиновые электроды. При синтезе гибридных золей гидратированных оксидов металлов водный раствор низкомолекулярного (M_x=7000) поли-N-винилпирролидона (ПВП) вводили в процессе электросинтеза в количестве от 1 до 40 мас.%. При получении золей с железо- и кобальтсодержащими компонентами водные растворы хлоридов Fe(III) и Co(II) в количестве от 3 до 15 мас.% добавляли на заключительной стадии формирования коллоидных частиц.

Исследование гидрозолей. Кислотность среды контролировали с помощью pH-метра ОР-208/1 (ВНР). Содержание хлорид-ионов определяли методом Фольгарда, катионов Al(III) и Zr(IV) – объемным методом, Ti(IV) – спектрофотометрическим. Кондуктометрический анализ проводили с помощью моста переменного тока Tesla BM 509. Реологические свойства золей исследовали на ротационном вискозиметре “Реотест-2.1”, используя ячейки с коаксиальными цилиндрами при изменении градиента скорости деформации от 3 до 1312 $с^{-1}$. Размер частиц в растворе определяли методом автокорреляционной спектроскопии квазиупругого рассеяния света (погрешность до 10 %).

Строение образующихся в растворе комплексов исследовали методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и комбинационного рассеяния (КР). Запись спектров ЯМР производили на импульсных спектрометрах CXP-300 и MSL-400 “Bruker”. Спектры КР записывали на спектрометре ДФС-24 с возбуждающей линией 488 нм аргонового лазера.

Для электронно-микроскопических исследований золей использовали криофрактографическую установку BAF-400. При подготовке образцов каплю золя на специальной подложке замораживали с большой скоростью до температуры жидкого азота. В вакуумной камере (P~10^{-5} Торр) ножом, охлажденным до -100 ^{0}C, проводили разлом образца. На образовавшуюся поверхность напыляли слой углерода толщиной ~20 нм. Дополнительное контрастирование не проводили. После мягкой промывки реплику исследовали на микроскопе H-600 “Hitachi”.

Малоугловые рентгенодифракционные эксперименты проводили в Сибирском центре синхротронного излучения ИЯФ СО РАН на станции “Прецизионное малоугловое рассеяние”, а также на станции BL15A Photon Factory в Японии.

<u>Получение и исследование порошков.</u> Порошки получали прокаливанием высушенных до постоянной массы при комнатной температуре (20±3 ^{0}C) продуктов электрохимического синтеза (ксерогелей) при атмосферном давлении на воздухе или в вакууме (P=10^{-2} Па) в интервале от 100 до 1000 ^{0}C. Время термообработки варьировали от 2 до 30 ч.

Термогравиметрический анализ порошков навеской 150 мг проводили на дериватографе Q-1000 “МОМ” (ВНР) со скоростью нагрева 10 ^{0}C/мин. Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 с монохроматическим CuK_α-излучением. Размер кристаллитов (область когерентного рассеяния) оценивали по уширению наиболее интенсивных дифракционных линий, используя формулу Дебая–Шеррера. Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на Фурье-спектрометре RFS-100, ИК–спектры - на спектрометре Specord-75 (ГДР). Для электронно-микроскопических исследований использовали микроскопы JSM-T20 и JEM-2000 FX.

Для исследования текстурных характеристик материала порошки прессовали в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 3 мм в стальной пресс-форме на механическом прессе F-12 “LEГАТ” при давлении 10 кПа. Таблетки прокаливали на воздухе, либо в вакууме (P=10^{-2} Па) при температурах до 1000 ^{0}C. Текстурные характеристики спрессованного материала исследовали адсорбционным методом на установке “Micromeritics” ASAP 2400. Для электронно-

микроскопических исследований поверхности скола спрессованного материала использовали микроскоп JSM-6700F EX–23000 BU (Jeol), оборудованный спектрометром для энергодисперсионного анализа.

Формирование многофункциональных оксидных покрытий на волокнах конструкционного назначения и исследование их свойств. Для формирования оксидных покрытий использовали углеродный материал марок ”Кулон“ (ТУ 1916-105-00209579-00) и УКН-5000П в виде жгутов, непрерывных волокон, лент и ткани, а также карбидокремниевый материал марки Nicalon™ в виде непрерывных волокон и ткани. Перед нанесением покрытий с материала удаляли аппрет. Процедура удаления аппрета включала погружение материала в спиртово-ацетоновую смесь (1:1), высушивание на воздухе и нагревание в вакууме ~1 Па при 700 ^{0}С. Для формирования покрытий использовали одно- и многокомпонентные гидрозоли, приготовленные электрохимическим способом из 0,1 и 1М водных растворов соответствующих хлоридов металлов.

Нанесение покрытий осуществляли методом погружения материала в золь. После этого образцы сначала выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение суток, затем нагревали в вакууме ~10^{-2} Па со скоростью 150 ^{0}С/ч до 450 ^{0}С и далее со скоростью 300 ^{0}С/ч до 1000 ^{0}С. При этой температуре образцы выдерживали в течение часа, затем охлаждали в вакууме до комнатной температуры. Для увеличения толщины покрытия осуществляли многократный цикл «погружение – сушка – прокаливание».

Устойчивость к окислению исходного материала и с оксидными покрытиями исследовали в стационарных условиях на воздухе при температурах до 1000 ^{0}С. Образцы массой 100-200 мг помещали в предварительно нагретую муфельную печь КО-14, выдерживали необходимое время, вынимали из печи, охлаждали в эксикаторе и после взвешивания помещали обратно в печь для дальнейшего окисления. Взвешивание проводили с точностью ± 0,05 мг.

Фазовый и элементный составы, морфологию и микроструктуру покрытий изучали методами рентгенофазового анализа (ДРОН-4 с монохроматическим CuK_α-излучением), сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM LEO 1430VP) и энергодисперсионного анализа (EDS-спектрометр).

Прочность при растяжении исходных волокон и волокон с оксидными покрытиями испытывали на разрывной машине FM-27 (Hungary) при комнатной температуре. Отдельные волокна были вклеены в специальные рамки. Испытуемая длина составляла 10 мм. Диаметр каждого волокна был измерен на середине длины с помощью лазерной интерференции; нагрузку прикладывали с постоянной скоростью, равной 1,3 мм/мин.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования процессов золеобразования ГОА, ГДТ и ГДЦ, особенности формирования бинарных систем из смеси однокомпонентных золей и золей, полученных совместным электролизом хлоридов соответствующих металлов, особенности золь-гель – перехода в результате гелирования и концентрирования гидратированных прекурсоров, приводится анализ их структурно-механических свойств.

Синтез и физико-химические свойства гидратированных прекурсоров. В процессе электрохимического синтеза гидрозолей наблюдается изменение свойств электролита. На рис. 1 приведены зависимости значений pH, вязкости (η) и удельной электропроводности (χ) от изменения отношения хлора к металлу (Cl/Me) в процессе синтеза золей ГОА и ГДЦ.

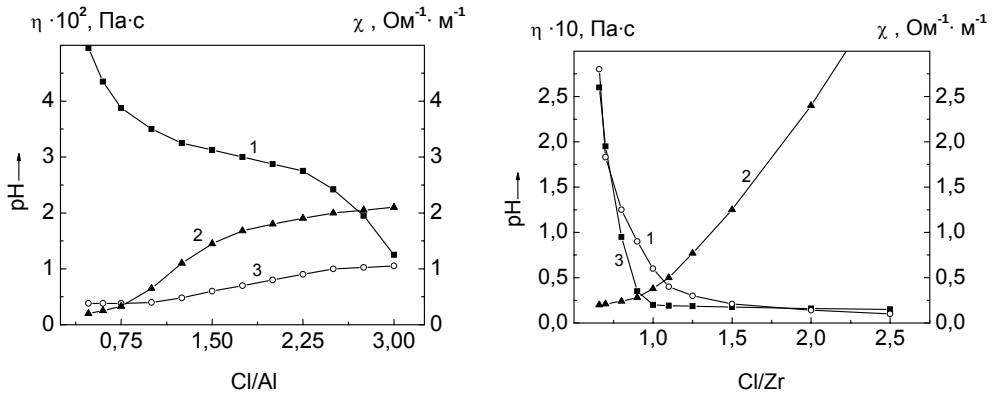


Рис. 1. Зависимость значений pH (1), электропроводности (2) и вязкости (3) от изменения отношения Cl/Me в процессе электросинтеза.

Для исследования природы формирующихся при электролизе полиядерных комплексов были проанализированы данные ЯМР–спектроскопии. Установлено, что в отличие от метода осаждения, образование продуктов поликонденсации и, следовательно, частиц золя происходит уже на самых ранних стадиях

электрохимического процесса. Это явление наблюдается как в разбавленных, так и в концентрированных электролитах. При синтезе золя ГОА (табл. 1) с уменьшением содержания хлора в электролите увеличивается количество комплексов Al_{13}, Al_x (Al_q^{**}). Предполагается, что частицы золя в разбавленных растворах образуются из полиядерных комплексов Al_{13} и (или) Al_x, в концентрированных – из промежуточных низкомолекулярных соединений Al_p ($3 \le p \le 13$).

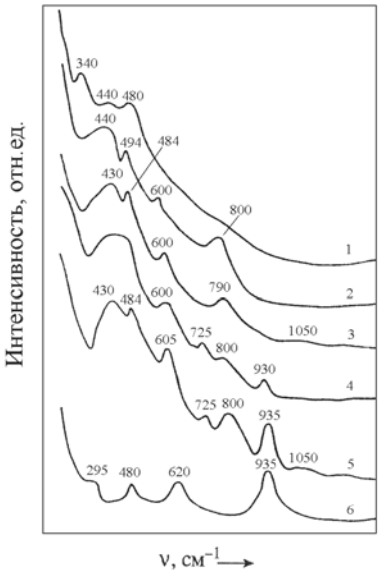


Рис.2. КР-спектры на разных стадиях элетросинтеза золя ГОА: 1 – раствор 1М $AlCl_3$; при Cl/Al=1,66 (2); 1,13 (3); 0,78 (4); 0,53 (5) золь; 0,53 (6) ксерогель.

Данные КР–спектроскопии подтверждают, что в процессе синтеза гидрозолей электрохимическим способом происходят многоступенчатые превращения (рис. 2). Идентификация комплексов, образующихся на отдельных стадиях электролиза, по КР-спектрам весьма затруднительна, поскольку некоторые из них неустойчивые и легко разрушаются в неравновесных условиях. На конечных стадиях электросинтеза высушенный золь ГДТ (Cl/Ti<0,66), в отличие от золей ГДЦ и ГОА, дает дифрактограмму (*d*=3,49; 2,37; 1,89; 1,69), характерную для структуры анатаза [ASTM №21-1272].

При синтезе бинарных гидрозолей обнаружено, что физико-химические свойства смеси однокомпонентных золей и золей, полученных совместным электролизом хлоридов металлов, различаются между собой. Исходя из данных РФА и КР–спектроскопии, предполагается, что при синтезе гидрозолей совместным электролизом хлоридов металлов возможно взаимодействие компонентов на молекулярном уровне с образованием гидратированных алюмотитанового и цирконийтитанового соединений. В гидрозоле ZrO_2–TiO_2, полученном совместным электролизом хлоридов металлов, при оценке размера образующихся частиц (рассеивающих центров) и установления их взаимного расположения методом малоуглового рентгеновского рассеяния, обнаружено, что размер частиц составляет ~4 нм. С переходом золя в гелеобразное состояние происходит сжатие гидратированных оболочек, в результате чего их диаметр сокращается примерно до 3 нм. При этом среднее

расстояние между центрами частиц в золе ZrO_2–TiO_2 составляет 11,2 нм, в геле – 8,2 нм. В отличие от этого, при смешении однокомпонентных золей размер частиц более высокий: 11-15 нм. Частицы имеют неправильную дискообразную форму и не образуют регулярной структуры.

Таблица 1. Данные ЯМР для растворов $AlCl_3$, подвергнутых электролизу.

C_{AlCl_3}, моль/л	Cl/Al	^{27}Al					^{35}Cl	
		Наблюдаемый Al*, %				Al^{**}_q	δ, м.д.	Δf, Гц
		Al_1	Al_2	Al_{13}	Al_x			
0,3	2,90	100	-	-	-	-	1.2	41
	1,56	66	21	13	-	0,23	1.7	88
	1,24	45	21	34	-	0,22	1.3	63
	1,13	31	12	57	-	0,30	1.5	63
	0,56	5	5	75	15	-	2,8	102
	0,34	-	-	67	33	0,31	3,0	104
1,0	2,86	100	-	-	-	-	4.5	100
	1,49	50	32	18	-	0,35	4.7	220
	1,02	29	14	57	-	0,52	4.7	250
	0,55	5	1	86	8	0,48	5,0	200
	0,32	-	-	86	14	0,64	5,7	210
2,0	2,90	100	-	-	-	-	9,0	240
	1.91	47	53	-	-	0,36	7,5	280
	0,98	24	16	22	38	0,55	8.0	880
	0,46	-	-	42	58	0,60	7.8	840
	0,30	-	-	44	56	0,75	4,5	1000

* Весь наблюдаемый по ЯМР ^{27}Al принят за 100%.

** Доля ненаблюдаемого Al определялась по разнице с подкисленным раствором, где он весь переходит в $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ и принят за 1,0.

<u>Структурообразование в процессе золь-гель – перехода.</u> Данные о свойствах пространственных структур, закономерностях их образования и изменениях в процессе золь-гель – перехода получены из анализа реологических кривых. Установлено, что свежие золи относятся к слабоструктурированным жидкообразным системам, характеризующимся псевдопластическим течением. Сила сцепления между частицами гидрозолей невелика. Так, коагуляционная структура свежего золя ГДТ разрушается при напряжении сдвига около 2 Па (рис. 3). По мере старения характер реологических кривых меняется – происхо-

дит самопроизвольное разрушение коагуляционной структуры, в результате чего течение золя приближается к течению ньютоновских жидкостей.

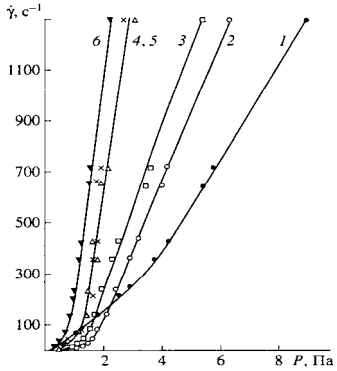


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига от скорости деформации для свежего золя ГДТ (1) и спустя 4(2), 5(3), 10(4), 17(5) и 40 суток (6).

Концентрирование золей сопровождается увеличением их псевдопластичности. При этом на реологических кривых не наблюдается точек перегиба с резко выраженными участками, определяющими условные границы характерных состояний системы. Свежие золи ГОА, ГДТ и ГДЦ практически теряют текучесть при потере свыше 78, 49 и 22 % массы, соответственно. Для состаренных золей также характерно нелинейное увеличение равновесного напряжения сдвига с ростом скорости деформации. Однако состаренные золи значительно сильнее приближаются по свойствам к ньютоновским жидкостям, что характерно и при концентрировании систем. В табл. 2 приведены данные по изменению вязкости в процессе концентрирования свежего и состаренного в течение месяца золей ГДТ. По данным КР–спектроскопии в процессе старения и концентрирования гидрозолей доля анатаза увеличивается до 56%.

Таблица 2. Изменение вязкости при концентрировании свежего и состаренного золей ГДТ.

Δm/m, %	Вязкость, мПа с			
	Свежий		Состаренный	
	η_o	η_p	η_o	η_p
0	11	7	4	2
20	39	13	-	-
31	98	33	4	2
44	137	65	-	-
49	2379	238	-	-
57	-	-	4	2
73	-	-	8	5
78	-	-	40	36

η_o , η_p – вязкости в области неразрушенной и разрушенной структуры.

Характер структурообразования в бинарных системах, полученных из смеси золей, существенно зависит от времени старения компонентов и состава смеси. Отличительной особенностью поведения гидрозоля Al_2O_3–TiO_2 (рис. 4) является то, что при небольших скоростях деформации наблюдается излом кривых,

объясняемый наличием в системе различных межчастичных и межагрегатных уровней структурообразования вследствие анизотропии частиц.

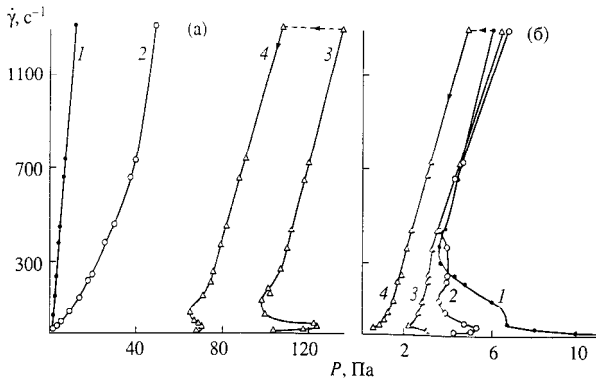


Рис. 4. Кривые течения смеси золей при составе Ti:Al=8:1 (а) и 1:4 (б) сразу после перемешивания (1), через 15 мин. (2) и спустя 1 ч. (3); кривая 4 – после выдерживания в течение 30 мин. при максимальной скорости деформации.

В четвертой главе представлены результаты исследования динамики структурных и фазовых превращений продуктов электрохимического синтеза при термическом воздействии. Особое внимание уделяется формированию бинарных систем, содержащих наноразмерные частицы различной химической природы, и оксидов металлов, образующихся из модифицированных поли-N-винилпирролидоном гидрозолей.

Влияние термообработки на формирование бинарных систем. Общая потеря массы при прокаливании ксерогелей, полученных из смеси золей ГОА и ГДТ, составляет 59%; при совместном электролизе хлоридов алюминия и титана – 65%. Алюмотитановые ксерогели, полученные из смеси золей (эндоэффекты при 150, 230, 310 ^{0}C и экзоэффект при 960 ^{0}C) и совместным электролизом хлоридов металлов (эндоэффекты при 175 и 250 ^{0}C), согласно данным термогравиметрического анализа, представляют собой продукты с разным количеством (и формой) входящей в них воды. По данным РФА, при термообработке алюмотитановых ксерогелей, полученных из смеси золей, до t≤960 ^{0}C образуется лишь анатаз. Кристаллизация корунда и переход анатаза в рутил завершается при 1200 ^{0}C. В отличие от этого, ксерогель, полученный совместным электролизом хлоридов металлов, рентгеноаморфен до t≤450 ^{0}C; анатаз начинает кристаллизаваться только при 700 ^{0}C. При 1200 ^{0}C кристаллизуется α-Al_2O_3, а анатаз полностью переходит в рутил. Термообработка при 1340 ^{0}C приводит к образованию тиалита.

В низкочастотной области ИК-спектров поглощения ксерогелей, полученных совместным электролизом хлоридов алюминия и титана и прокаленных при t<450 ^{0}C, присутствует одна широкая полоса с максимумом 580-600 см$^{-1}$,

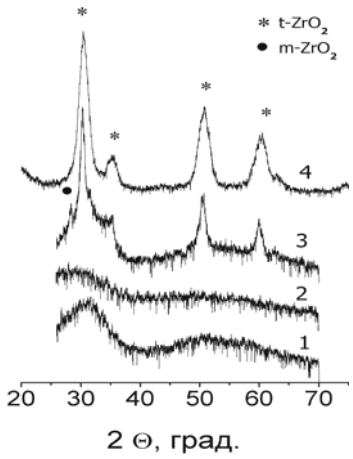
появление которой нами связывается с образованием алюмотитанового соединения. Ксерогели, прокаленные при 900 ^{0}С, частично разлагаются на анатаз (полоса 580 см$^{-1}$) и аморфный оксид алюминия (полоса с максимумом 600-700 см$^{-1}$). В спектрах образцов, прокаленных при 1340 ^{0}С, появляются полосы 460-480 и 560-580 см$^{-1}$, характерные для тиалита. Предполагается, что образующееся при совместном электролизе хлоридов металлов рентгеноаморфное гидратированное алюмотитановое соединение разрушается при t>450 ^{0}С. Кристаллический титанат алюминия (β–Al_2TiO_5) образуется лишь при взаимодействии корунда и рутила при ~1340 ^{0}С. Полученные результаты свидетельствуют, что способ получения ксерогелей заметно влияет на образование промежуточных фаз, их кристаллизацию и фазовые переходы.

Данные термогравиметрического анализа для цирконийтитановых ксерогелей, полученных совместным электролизом хлоридов металлов и из смеси золей ГДЦ и ГДТ, практически идентичны (один эндоэффект при 150 ^{0}С). Общая потеря массы прокаленных до 900 ^{0}С образцов составляет ~35%. Согласно данным РФА, образцы, полученные совместным электролизом хлоридов металлов, при термообработке до 320 ^{0}С рентгеноаморфны. После прокаливания при 450 ^{0}С появляется слабый рефлекс с *d*=2,93, свидетельствующий о начале формирования кристаллического титаната циркония. На дифрактограммах ксерогеля, полученного из смеси золей, с самого начала регистрируется рефлекс с *d*=3,52, характерный для анатаза. При повышении температуры до 450 ^{0}С интенсивность соответствующего рефлекса заметно не изменяется, однако далее, при 600 ^{0}С фаза анатаза исчезает. Формирование кристаллической структуры титаната циркония начинается также при ~ 450 ^{0}С.

Из данных КР–спектроскопии следует, что спектр ксерогеля, полученного совместным электролизом хлоридов циркония и титана, не является суммой спектров золей (гелей) ГДЦ и ГДТ, а характеризует золь (гель) рентгеноаморфного гидратированного титаната циркония. При переходе золь–гель–ксерогель спектры не претерпевают качественных изменений. Полосы при 150, 400, 550, 780 см$^{-1}$ сохраняются в спектрах образцов, прокаленных при t≤320 ^{0}С. После термообработки при 450 ^{0}С в спектрах дополнительно появляются полосы в

области 280, 650 см$^{-1}$, интенсивность которых возрастает с дальнейшим повышением температуры. С учетом данных РФА, наблюдаемый спектр образца при 900 ^{0}С соответствует кристаллическому титанату циркония. Предполагается, что в интервале 250–450 ^{0}С происходит обезвоживание рентгеноаморфного гидратированного титаната циркония, а при 450–900 ^{0}С его постепенная кристаллизация. При получении ксерогеля из смеси золей ГДЦ и ГДТ в интервале 450-600 ^{0}С происходит взаимодействие кристаллического TiO_2 (анатаза) и, вероятно, аморфного ZrO_2 с образованием нанокристаллического титаната циркония. Из полученных данных следует, что высокая гомогенность компонентов и тесный контакт частиц различной химической природы, имеющих нанометровые размеры (3-10 нм), облегчает протекание твердофазной химической реакции образования нанокристаллического титаната циркония. Температура образования соединения понижается на 600-700 ^{0}С по сравнению со спеканием оксидов. Кристаллиты формируются при обоих способах получения примерно одинакового размера: 13-17 нм.

<u>Текстурные характеристики ГОА и бинарных систем на его основе, полученных в присутствии поли–N–винилпирролидона.</u> Анализ данных РФА и ИК-спектроскопии исходных и прокаленных при различных температурах ксерогелей ГОА и ГДЦ, полученных в присутствии ПВП, показал, что полимер взаимодействует с их поверхностью. В результате взаимодействия макромолекулы органического соединения модифицируют мицеллярную поверхность коллоидных частиц ГОА и ГДЦ, формируя полимер-гидратные комплексы сложного строения. Модификация мицеллярной поверхности коллоидных частиц ГДЦ происходит продуктами гидролиза ПВП в кислых средах посредством образования сильных водородных связей. Результаты молекулярной сборки и упорядочения частиц в гидрозолях влияют на формирование фазовых составов оксидов при их кристаллизации (рис. 5).



Характер взаимодействия ПВП с ксерогелями ГОА в процессе термообработки изменяется. Дегидратация образцов при 250 ^{0}С сопровождается разрывом пептидных связей в лактамовых кольцах полимера. Разложение продуктов взаимодействия ПВП с ксерогелями ГОА завершается при ~500 ^{0}С. По данным адсорбционного анализа, в спрессованных образцах, полученных из модифицированного ГОА, распределение объема мезопор по диаметрам находится в области 3,5–6,5 нм. Длительное термоциклирование образцов на воздухе при 500 ^{0}С приводит к формированию структуры с более узким распределением пор по размерам, однако основные текстурные характеристики при этом изменяются незначительно (табл. 3). После термообработки при 700 ^{0}С мезопористая структура Al_2O_3 оказывается более устойчивой к температурным воздействиям, чем мезопористая структура того же оксида, полученного из неорганического золя. Данные ПЭМ подтверждают, что в прокаленных при 700 ^{0}С образцах сохраняется высокоразвитая система пор в виде изогнутых, частично соединенных между собой каналов диаметром до 3 нм. Мезопоры равномерно распределены в массе образца, образуя неупорядоченную структуру. Характерной особенностью формирования структуры из смеси модифицированных золей ГОА и ГДЦ является наличие бимодального распределения объема пор по диаметрам, сохраняющегося после термообработки при 700 ^{0}С (рис. 6).

Таблица 3. Данные по изменению текстурных характеристик оксида алюминия после длительного термоциклирования на воздухе при 500 ^{0}С.

Наименование	Время выдержки, ч.	$V_п$, см^3/г	$D_п$, нм	S, м^2/г
Al_2O_3 модиф.	2	0,315	5,9	214
	40	0,277	5,4	207
	80	0,273	6,0	183

$V_п$ – объем, D – диаметр и S – удельная поверхность пор.

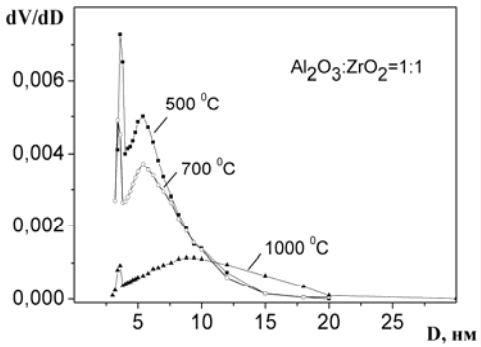


Рис. 6. Порограммы для образцов состава Al_2O_3:ZrO_2=1:1.

<u>Формирование композиционных оксидных материалов с железо- и кобальтсодержащими наноразмерными частицами.</u> При термообработке продуктов синтеза на воздухе кристаллизация α-Fe_2O_3 в рентгеноаморфной Al_2O_3-

матрице начинается при более низких температурах (~350 ^{0}C), чем фазовочистых частиц (400-500 ^{0}C), получаемых при дегидратации продуктов поликонденсации. Мезопористая структура композита характеризуется бимодальным распределением пор по размерам. Пики находятся в области от 3,0 до 20 нм. Удельная поверхность и средний диаметр пор равны 90,8 м^2/г и 8,1 нм, соответственно. При термообработке в вакууме продукты медленного разложения ПВП и его соединений способствуют частичному восстановлению оксида железа и образованию в Al_2O_3-матрице в области 500-700 ^{0}C сначала оксида железа переменной валентности - Fe_3O_4, затем, при более высоких температурах – наночастиц высокодисперсного ферромагнитного α-Fe.

Непрокаленный модифицированный ПВП ксерогель ГОА, содержащий кобальт (II), по данным РФА, рентгеноаморфен. После вакуумирования его при 500 ^{0}C на дифрактограмме появляются рефлексы, соответствующие металлическому кобальту гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ). Распределение мезопор по диаметрам в композите регистрируется очень узкое, мономодальное. Пик находится в области от 3,5 до 4,0 нм. Удельная поверхность и средний диаметр пор равны 86,9 м^2/г и 2,3 нм, соответственно. По данным классического метода анализа с гравиметрическим окончанием образцы содержат 8,0±0,3% углерода.

При совместном присутствии железа (III), кобальта (II) и ПВП в ксерогеле ГОА кристаллизация ферромагнитных компонентов в Al_2O_3–матрице начинается при таких же температурах, что и при индивидуальном вакуумировании. Однако с повышением температуры прокаливания все заметнее наблюдается взаимное влияние формирующихся компонентов, приводящее к восстановлению в рентгеноаморфном оксиде наночастиц ферромагнитного α-Fe при более низких температурах. Кроме этого, α-модификация железа, обычно претерпевающая при прокаливании выше 770 ^{0}C полиморфные превращения в парамагнитные фазы, в Al_2O_3 – матрице сохраняет устойчивость при термообработке до 1000 ^{0}C. Кристаллизация же самой оксидной матрицы в присутствии наноразмерных частиц ферромагнитных веществ существенно замедляется.

<u>В пятой главе</u> представлены результаты исследования морфологических особенностей текстуры, состава и окислительной устойчивости керамических волокон с оксидными покрытиями, сформированными из неорганических и гибридных гидрозолей, после высокотемпературного воздействия; обсуждается возможность практического применения полученных электрохимическим способом гидрозолей в качестве прекурсоров формирования нанометрических многофункциональных покрытий.

<u>Характеристика оксидных покрытий.</u> Результаты проведенных экспериментов показали, что при формировании оксидных покрытий на углеродных и SiC волокнах конструкционного назначения наиболее эффективны первые три цикла, каждый из которых состоит из погружения материала в золь, сушки и прокаливания в вакууме при 1000 ^{0}C (рис. 7).

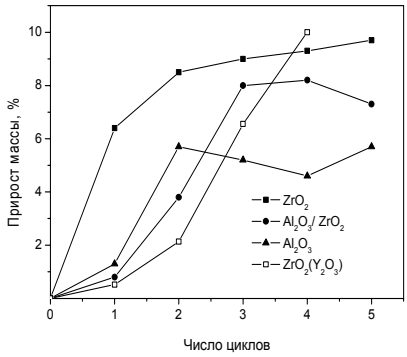
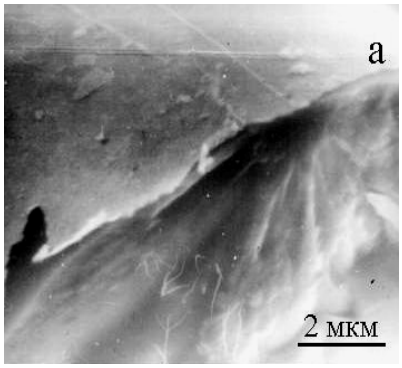
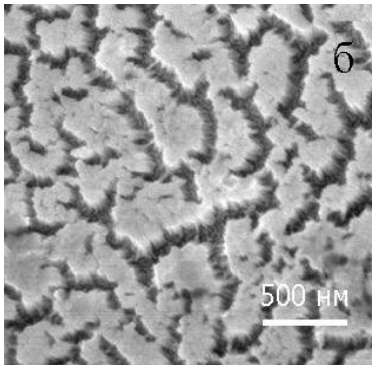


Рис. 7. Зависимость изменения массы волокна Nicalon™ от числа циклов «погружение–сушка – прокаливание».

Покрытия на волокне марки Nicalon™, полученные из золя ГОА (рис. 8 а), однородные по длине и диаметру волокон, имеют хорошую адгезию. Сращивания волокон между собой не наблюдается. Толщина оксидного слоя после первого цикла составляет 80–100 нм. При формировании покрытий из модифицированных золей ГОА поверхность оксидного слоя текстурирована (рис. 8 б). Покрытие образуется в виде усеченных





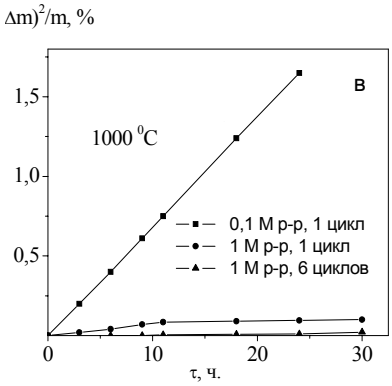


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки поверхности волокна Nicalon™ с Al_2O_3 – покрытием, полученным из неорганического (а) и гибридного (б) золей ГОА;

(в) – зависимости изменения массы волокна с Al_2O_3 –покрытием, сформированным из неорганического золя ГОА, от времени термоциклирования материала на воздухе.

конусов, соединенных между собой у основания. По данным РФА, после 6-и циклов Al_2O_3–покрытие остается рентгеноаморфным. При термоциклировании волокна с покрытием на воздухе при 1000 ^{0}С скорость окисления материала значительно снижается с увеличением числа проведенных циклов «погружение – сушка – прокаливание» (рис. 8 в) и повышением концентрации раствора, используемого для приготовления гидрозоля.

По данным СЭМ анализа, покрытия на волокне марки Nicalon™, полученные из золя ГДЦ, плотные, однородные и более толстые, чем из золя ГОА. При формировании их из золей, стабилизированных Y_2O_3, толщина и морфология поверхности изменяется в зависимости от концентрации введенного стабилизатора, что нами связывается с реологическими особенностями поведения гидратированных прекурсоров в процессе их концентрирования.

При получении покрытий из смеси золей ГОА и ГДЦ (Al_2O_3:ZrO_2=1:1) на поверхности некоторых филаментов образуются макродефекты в виде округлых выпуклых образований и кратеров (рис. 9). В отличие от этого, покрытия, сформированные из смеси модифицированных ПВП золей (Al_2O_3:ZrO_2=8:1), очень плотные и не имеет дефектов (рис. 9 в). Результаты окисления волокна Nicalon™ с покрытиями, сформированными из смеси однокомпонентных золей ГДЦ и ГОА (Al_2O_3:ZrO_2=1:1) (тип I), и золя, полученного совместным электролизом хлоридов алюминия и циркония идентичного состава (тип II), существенно зависят от способа приготовления используемых гидрозолей (рис. 10).

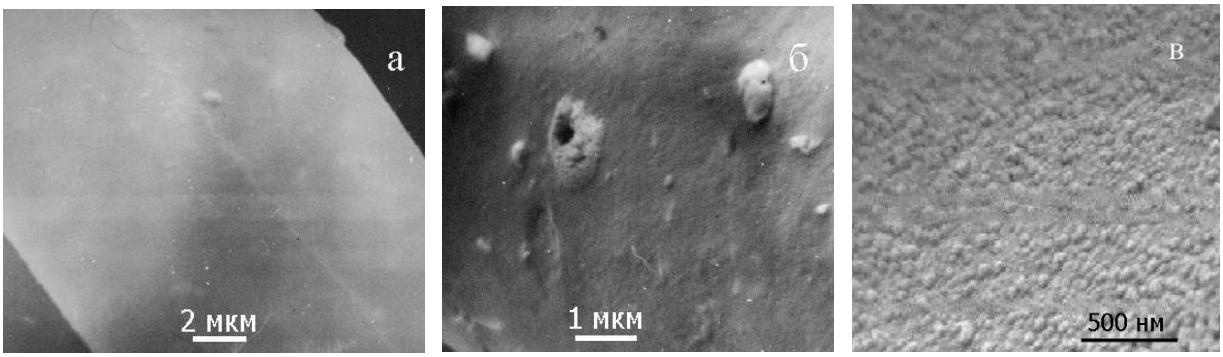


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки поверхности волокна Nicalon™ с бинарным покрытием, полученным из смеси неорганических (а, б) и гибридных органо-неорганических золей ГОА и ГДЦ (в); 1 цикл, 1000 ^{0}С.

По данным РФА, покрытие из ZrO_2, сформированное из нестабилизированного гидрозоля, представляют две фазы: (t-) тетрагональная и (m-) моноклинная. При формировании покрытия из золя с 5 мас.% Y_2O_3 и выше присутствует только t-ZrO_2. Фаза m-ZrO_2 появляется после термоциклирования материала на воздухе при 1000 ^{0}C в течение 30 ч. В алюмоциркониевом покрытии присутствует только фаза t-ZrO_2. После термоциклирования материала на воздухе при 1000 ^{0}C в течение 30 ч. в слое, полученном из смеси золей, начинает формироваться фаза, не исключающая образование $ZrSiO_4$; в слое, сформированном из золя, полученного совместным электролизом хлоридов металлов, – фаза γ-Al_2O_3.

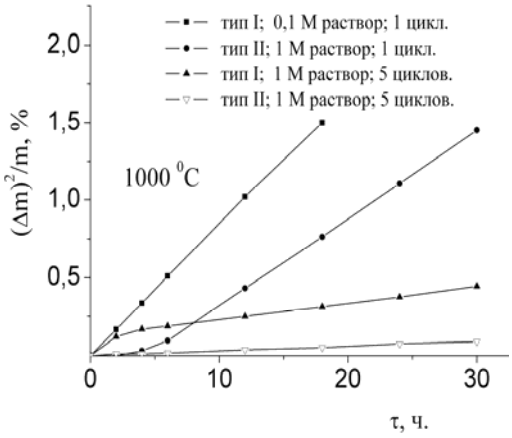


Рис.10. Зависимости изменения массы волокна Nicalon™ с покрытием Al_2O_3-ZrO_2 от времени термоциклирования на воздухе.

При формировании композиционных покрытий на волокне УКН-5000П из гибридных органо-неорганических гидрозолей с железо- и кобальтсодержащими компонентами обнаружено, что фазовые составы веществ, сформированных на углеродном волокне и порошке, полученном из идентичного гидрозоля, различаются между собой. Предполагается, что подобные различия обусловлены влиянием подложки – углеродного волокна, которое выступает как активный реагент на всех стадиях формирования и разложения гибридного органо-неорганического полимерного остова.

<u>РФЭС оксидных слоев.</u> Согласно данным РФЭС, на поверхности волокна Nicalon™ с оксидными покрытиями, сформированными из золей ГОА, ГДЦ и их смеси, в качестве основных компонентов регистрируются углерод, кремний, кислород, цирконий и алюминий. Наличие асимметричности и небольшого смещения фотоэлектронных линий O1s для волокна с оксидными покрытиями по сравнению с исходным волокном свидетельствует о присутствии нескольких оксидных фаз в слое (рис. 11). Указанная отличительная особенность наиболее характерна для покрытий из ZrO_2. Наличие плеча на фотоэлектронной

линии O1s (530,5 эВ) спектра для ZrO_2–покрытий свидетельствует о совместном присутствии ZrO_2 и SiO_2 в приповерхностном слое SiC волокна.

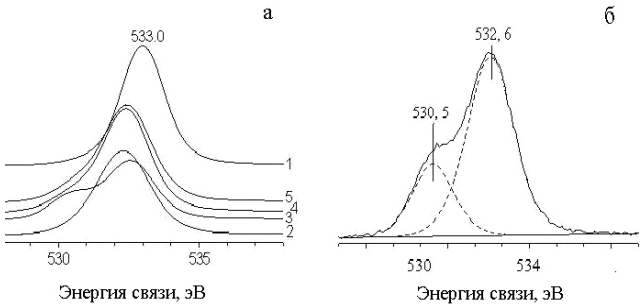


Рис.11. РФЭС для волокна марки Nicalon™ : а – O1s фотоэлектронный пик исходного волокна без аппрета (1), с покрытиями Al_2O_3 (2), ZrO_2 (3), Al_2O_3–ZrO_2 (4, 5), полученного различными способами; б – O1s разложенный фотоэлектронный пик для ZrO_2 – покрытия.

Исследование прочности волокна с оксидными покрытиями. Разрывная прочность волокна Nicalon™ начинает уменьшаться после удаления аппрета. После термообработки материала без аппрета в инертной атмосфере при 1000 ^{0}C происходит дальнейшее её понижение. С увеличением числа циклов «погружение-сушка-прокаливание» независимо от типа покрытия филаменты также теряют прочность. Как показали результаты исследования, тестируемая величина существенно зависит от концентрации гидратированных прекурсоров, используемых при формировании покрытий. Наиболее высокую прочность сохраняют волокна с Al_2O_3 и Al_2O_3-TiO_2 – покрытием, сформированным из смеси золей ГОА и ГДТ, полученных электролизом 0,1М водных растворов хлоридов соответствующих металлов.

Основные результаты и выводы

1. Определены оптимальные условия образования устойчивых золей ГОА, ГДТ, ГДЦ и их бинарных систем из водных растворов хлоридов соответствующих металлов электрохимическим способом. Разработан новый способ электросинтеза устойчивых высококонцентрированных гидрозолей в присутствии ПВП, в том числе с железо- и кобальтсодержащими компонентами.
2. Установлены основные закономерности образования частиц золей ГОА, ГДТ и ГДЦ при электрохимическом получении. Показано, что формирование первичных частиц происходит на начальных стадиях поликонденсации через ряд стабильных полиядерных гидроксокомплексов. В процессе золь-гель-ксерогель – перехода состав и строение сформированных в электролите частиц существенно не меняются. Ксерогели гидратированных прекурсоров состоят из глобул 30–70 нм и отдельных единичных агрегатов до 800 нм.

3. Проведено исследование генезиса структурно – механических свойств ГОА, ГДТ, ГДЦ и их бинарных систем в процессе старения и золь-гель – перехода. Выявлено, что изменению реологических характеристик при старении золей ГДТ способствует образование кристаллической фазы анатаза. Показано, что структурообразование в бинарных гидрозолях существенно зависит от состава смеси, предыстории получения и времени контакта компонентов.
4. Показано, что в гидрозолях ZrO_2–TiO_2, полученных в результате совместного электролиза хлоридов соответствующих металлов, образуются структуры с высокой степенью упорядочения частиц. После термообработки продуктов электросинтеза при t<1200 °С минимальный размер кристаллитов имеет тот же порядок величин, что и размер первичных частиц гидрозолей. Температура образования нанокристаллического титаната циркония из ксерогелей ZrO_2–TiO_2 понижается на 600-700 ^{0}С по сравнению со спеканием оксидов. При термообработке в вакууме гибридных ксерогелей с железо- и кобальт-содержащими компонентами в мезопористых оксидных матрицах формируются наноразмерные частицы ферромагнитных веществ.
5. Установлено, что поли–N–винилпирролидон, введенный в процессе электросинтеза, оказывает влияние на процессы формирования фазового состава оксидов и их кристаллизацию при термообработке. Показано, что мезопористая структура оксидов, полученных из гибридных гидрозолей, характеризуется моно- и бимодальным распределением пор в узком нанометровом диапазоне, а также более высокой удельной поверхностью и термической стабильностью по сравнению со структурой идентично полученных оксидов, сформированных из неорганических прекурсоров.
6. Определены оптимальные условия нанесения и формирования одно- и многокомпонентных оксидных покрытий на карбидокремниевом и углеродных волокнах конструкционного назначения. Показано, что покрытия, сформированные из гидрозолей, полученных электрохимическим способом, обладают хорошей адгезией, равномерно распределены по длине и диаметру волокон; толщина оксидного слоя от 80 до 800 нм легко регулируется изменением реологических свойств гидратированных прекурсоров и количеством прове-

денных циклов «погружение–сушка–прокаливание». Установлено, что свойства покрытий, их текстура и состав указывают на высокую эффективность защиты ими волокон при высокотемпературном воздействии в окислительной среде и зависят от особенностей строения и свойств волокон, используемых в качестве подложки.

Основные результаты диссертации опубликованы в статьях:

1. Каракчиев, Л.Г. Синтез и физико-химические свойства золей гидратированных оксидов. 1. Золь диоксида циркония / Л.Г. Каракчиев, Т.М. Беленок, П.Л. Митякин // Изв. СО РАН. Сиб. хим. журн. -1992. -Вып. 4. -С. 100-105.
2. Каракчиев, Л.Г. Синтез и физико-химические свойства золей гидратированных оксидов. 2. Золь оксида алюминия / Л.Г. Каракчиев, Т.М. Беленок, П.Л. Митякин // Изв. СО РАН. Сиб. хим. журн. -1992. -Вып. 5. -С. 35-39.
3. Беленок, Т.М. Синтез и физико-химические свойства золей гидратированных оксидов системы Al_2O_3-ZrO_2 / Т.М. Беленок, Л.Г. Каракчиев, П.Л. Митякин // Неорган. материалы. -1993. -Т. 29. -С. 1497-1500.
4. Зима, Т.М. Синтез и физико-химические свойства золя гидратированного диоксида титана / Т.М. Зима, Л.Г. Каракчиев, Н.З. Ляхов // Коллоид. журн. -1998. - Т. 60, № 4.- С. 471-475.
5. Зима, Т.М. Золь-гель переход в гидратированном диоксиде титана / Т.М. Зима, Л.Г. Каракчиев, Н.З. Ляхов // Коллоид. журн. -1998. -Т. 60, № 4. -С. 476-479.
6. Зима, Т.М. Старение золя гидратированного диоксида титана / Т.М. Зима, Л.Г. Каракчиев, Н.З. Ляхов // Коллоид. журн. -2000. -Т. 62, № 3. -С. 357-361.
7. Каракчиев, Л.Г. Термообработка алюмотитановых гелей / Л.Г. Каракчиев, Т.М. Зима, Н.З. Ляхов // Неорган. материалы. -2000. -Т. 36, № 7. -С. 852-857.
8. Каракчиев, Л.Г. Реологические свойства гидратированной системы Al_2O_3-TiO_2 / Л.Г. Каракчиев, Т.М. Зима, Н.З. Ляхов // Коллоид. журн. -2001. -Т. 63, № 2. -С. 208-213.

9. Каракчиев, Л.Г. Золь гидратированной системы ZrO_2-TiO_2 / Л.Г. Каракчиев, Т.М. Зима, Ю.А. Гапонов, Н.З. Ляхов // Коллоид. журн. -2001. -Т. 63, № 4. -С. 470-475.
10. Каракчиев, Л.Г. Низкотемпературный синтез титаната циркония / Л.Г. Каракчиев, Т.М. Зима, Н.З. Ляхов // Неорган. материалы. -2001. -Т.37, № 4. -С. 469-473.
11. Zima, T.M. Formation of complicated oxide coatings on carbon and silicon carbide fibers by the sol-gel process / T.M. Zima, N.I. Baklanova, L.G. Karakchiev, N.Z. Lyakhov // Second International Conference «Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologicelly Safe Technologies for Their Production and Utilization»: -Crimea, Ukraine, -2002. - P. 457-459.
12. Zima, T.M. Sol-gel derived oxide coatings on Nicalon™ fiber / T.M. Zima, N.I. Baklanova, E.I. Belyaeva, A.I. Boronin, S.V. Kosheev // Ceram. Eng. Sci. Proc. -2003. -V. 24. -P. 463-468.
13. Baklanova, N.I. The formation of sol-gel derived refractory oxide coatings on Nicalon fiber / N.I. Baklanova, T.M. Zima T.M., Naimushina, S.V. Kosheev // J. Eur. Ceram. Soc. -2004. -V. 24, № 10-11. -P. 3139-3148.
14. Baklanova, N.I. The oxidation resistance of the oxide-coated Nicalon fibers / N.I. Baklanova, T.M. Zima, A.T. Titov // Key Engineering Materials, Advanced Si-Based Ceramics and Composites. -2005. –V. 287. -P. 477-482.
15. Zima, T.M. The behavior of the oxide coated Nicalon™ fibers exposed to air at high temperatures / T.M. Zima, N.I. Baklanova, A.T. Titov // J. Eur. Ceram. Soc. -2005. -V. 25, № 11. -P. 1943-1952.
16. Бакланова, Н.И. Барьерные покрытия на углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей / Бакланова Н.И., Зима Т.М. // Химия в интересах устойчивого развития. -2006. -Т. 14, № 3. -С. 243-246.
17. Зима, Т.М. Особенности формирования ZrO_2 и Y_2O_3–ZrO_2 покрытий на карбидокремниевом волокне Никалон™ / Т.М. Зима, Н.И. Бакланова, Е.И. Беляева, Н.З. Ляхов // Неорган. материалы. -2006. -Т. 42, № 6. -С. 716-723.

18. Бакланова, Н.И. Защитные покрытия для углеродных волокон / Бакланова Н.И., Зима Т.М. и др. // Неорган. материалы. -2006.-Т. 42, № 7. -С. 823-829.
19. Зима, Т.М. Золь-гель синтез наноразмерных оксидов металлов–перспективных биоматериалов / Т.М. Зима, Н.И. Бакланова // Сб. трудов научно-практической конференции с международным участием «Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины»: -Новосибирск, -2007. -С. 70-76.
20. Baklanova, N.I. Raman study of yttria stabilized zirconium oxide interfacial coatings / N.I. Baklanova, B. Kolesov, T.M. Zima // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -V. 27, № 1. -P. 165-171.
21. Зима, Т.М. Мезопористая структура Al_2O_3, полученного из модифицированных поли-N-винилпирролидоном золей гидратированных оксидов металлов / Т.М. Зима, Н. И. Бакланова, Н.З. Ляхов // Неорган. материалы. -2008. -Т. 44, № 2. -С. 189-198.
22. Baklanova, N.I. Microstructural features of the ZrO_2 interfacial coatings on SiC fibers before and after exposition to air at high temperatures / N.I. Baklanova, O. Kiselyova, A.T. Titov, T.M. Zima // J. Eur. Ceram. Soc. -2008. -V. 28, № 8. -P. 1687-1696.
23. Baklanova, N.I. Interfacial coatings on inorganic fibers for high temperature ceramic matrix composites / N.I. Baklanova, T.M. Zima, A.T. Titov, B.N. Zaitsev // Key Engineering Materials. -2008. -V. 368-372, Part 2. -P. 1392-1396.
24. Зима, Т.М. Взаимодействие поли-N-винилпирролидона с гидратированными оксидами металлов / Т.М. Зима, И.А. Ворсина, Н.З. Ляхов // Неорган. материалы. -2009. -Т. 45, № 5. -С. 578-587.
25. Зима, Т.М. Ферромагнитные композиционные материалы на основе мезопористых оксидов металлов / Т.М. Зима, Н.И. Бакланова // Сб. трудов VI Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение»: -Барнаул, -2009. - С. 62-65.
26. Зима, Т.М. Композиты на основе мезоструктурированного оксида алюминия с железо- и кобальтсодержащими наноразмерными частицами / Т.М. Зима, Н.И. Бакланова, Н.З. Ляхов // Неорган. материалы. -2010. -Т. 46, № 8. -С. 949-954.