

УДК 54-31+546.[05+65+83]

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ЦИРКОНАТОВ И ГАФНАТОВ ЛАНТАНА И НЕОДИМА ДЛЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

В.Г.Севастьянов^{1*}, Е.П.Симоненко^{1,2}, Н.А.Игнатов¹, Р.Г.Павелко¹, Н.Т.Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН (Москва)

²Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова

Цирконаты и гафнаты лантана и неодима являются перспективными материалами для нанесения термобарьерных покрытий. Описано получение высокодисперсных $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Синтез осуществлялся методами гидротермального и высокотемпературного самораспространяющегося синтеза. Состав и степень чистоты синтезированных соединений установлены методом лазерной масс-спектрометрии. Топография порошков определялась с помощью оптической микроскопии высокого разрешения, а микроструктура – методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией. Термическая стабильность соединений исследована методом ТГА/ДСК/ДТА и изотермическим отжигом при температуре 700 °С в течение 1–30 ч с последующим расчётом размера кристаллитов по данным РФА. Вещества были апробированы в качестве компонентов защитных покрытий (с. 50–58; ил. 6).

Ключевые слова: барьерные покрытия, керамика, композиты, электронная микроскопия, плёнки, неорганические материалы, наноструктуры, пирохлор, оксиды, порошок, пиролиз, РФА.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF FINE-DISPERSED REFRACTORY LANTHANUM AND NEODYMIUM ZIRCONATES AND HAFNATES FOR THERMAL BARRIER COATINGS

V.G.Sevastyanov¹, E.P.Simonenko^{1,2}, N.A.Ignatov¹, R.G.Pavelko¹, N.T.Kuznetsov¹

¹N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

Lanthanum and neodymium zirconates and hafnates are promising materials for the production of thermal barrier coatings. In this work we synthesized and investigated fine-dispersed $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Synthesis was carried out by means of hydrothermal and high-temperature self-propagating synthesis methods. The composition and purity of the synthesized compounds were investigated by laser mass-spectrometry method. Powders topography was investigated by means of high resolution optical microscopy; microstructure – by means of SEM, TEM. The thermal stability of the materials was investigated by isothermal annealing under 700°C for 1–30 hours and by TGA/DSC/DTA analysis up to 1500°C. The substances have been tested as components of thermal barrier coatings.

Keywords: barrier coatings, ceramics, composites, electron microscopy, nanostructures, films, inorganic materials, oxides, powder.

Цирконаты и гафнаты лантаноидов с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, имеющие кубическую структуру пирохлора, благодаря особенностям своего строения, химической пассивности, термической стабильности, отсутствию фазовых переходов вплоть до температуры плавления (> 2000 °С), температуростабильной удельной поверхности являются перспективными материалами для получения защитных покрытий и создания тугоплавких оксидных матриц. Их химическая и фазовая устойчивость в широком температурном интервале, способность образовывать твёрдые растворы с окси-

дами актиноидов, инертность к действию радиоактивного излучения дают возможность использовать их для хранения отходов атомной энергетики. Невысокая теплопроводность в комплексе с названными характеристиками делает их подающими надежды компонентами для создания окислительно-стойких термобарьерных покрытий [1–6]. Использование цирконатов и гафнатов лантаноидов для этих целей в высокодисперсном состоянии имеет ряд очевидных преимуществ, в частности, возможность получения равномерных слоёв контролируемой толщины и понижение температур спекания оксидной матрицы композитов.

Целью работы являются синтез нанокристаллических цирконатов и гафнатов лантана и неодима со структурой пирохлора методами гидротермального синтеза и с использованием приёмов высокотемпературного самораспространяющегося синтеза, их идентификация, изучение термической стабильности и апробация в качестве компонентов защитных покрытий.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ «ч.», $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «ч.», $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ «ч.», $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ «ос.ч.», $NaOH$ «ч.», азотная кислота «ос.ч.», 25%-ный водный раствор $NH_3 \cdot H_2O$ «ос.ч.», моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ «ч.», этиленгликоль $C_2H_6O_2$ «ч.».

Гидротермальный синтез

Для гидротермального синтеза цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$ 70 мл раствора, содержащего нитрат цирконила и хлорид лантана (суммарная концентрация по обоим металлам составляет 1 моль/л), при интенсивном перемешивании вводилось в 110 мл 5М раствора гидроксида натрия. После выделения гидратированных оксидов проводилась декантация раствора над осадком и промывка его дистиллированной водой до pH 12–13. Полученная смесь загружалась в автоклав (бомбу) и подвергалась термической обработке при температуре 350 ± 50 °С, давление не определялось. Полученная суспензия микропорошка однократно промывалась разбавленным раствором соляной кислоты и далее дистиллированной водой до стабилизации значения pH 7–8. Во избежание агрегации частиц суспензия $La_2Zr_2O_7$ в воде стабилизировалась HCl.

Цирконат неодима $Nd_2Zr_2O_7$ и гафнат лантана $La_2Hf_2O_7$ получали по аналогичной методике.

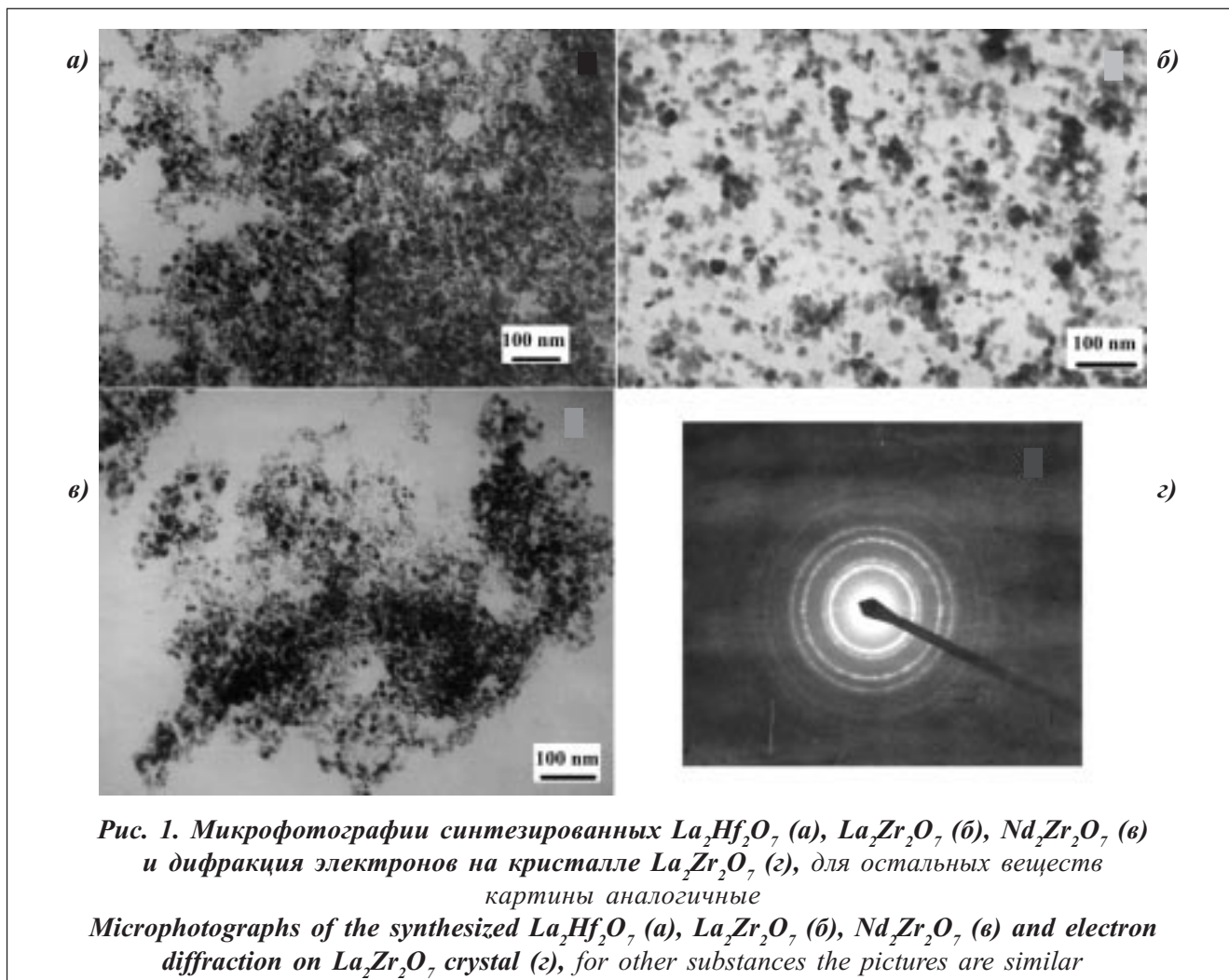
Элементный анализ полученных соединений выполнялся с использованием лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2, результаты показаны в табл. 1. Как видно, отклонение от стехиометрического соотношения Ln:Zr(Hf) не превышает 2,5%, т.е. полученные составы находятся внутри области гомогенности фаз со структурой пирохлора $Ln_2Zr_2O_7$ и $La_2Hf_2O_7$ [7–9]. Основными примесями являлись ионы хлора, так как соляная кислота стабилизирует полученные суспензии, и натрия. Среди примесей катионов металлов существенно количество железа, поступившего из материала оборудования; в образце $Nd_2Zr_2O_7$ определено наличие также 0,13% ат. кремния. Содержание остальных микропримесей менее 0,1% ат.

Полученные суспензии высушивались и исследовались методом РФА (рентгенофазовый анализ). Рентгенограммы записывались в камере Гинье G670 фирмы Huber (детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор, $CuK\alpha_1$ -излучение). Исследование подтвердило образование целых фаз: $La_2Zr_2O_7$ – cubic F, $a = 10,727(1)$ Å, $V = 1234,5(2)$ Å³; $La_2Hf_2O_7$ – cubic F, $a = 10,726(3)$ Å, $V = 1234,1(6)$ Å³; $Nd_2Zr_2O_7$ – cubic F, $a = 10,533(1)$ Å, $V = 1168,7(2)$ Å³.

Таблица 1

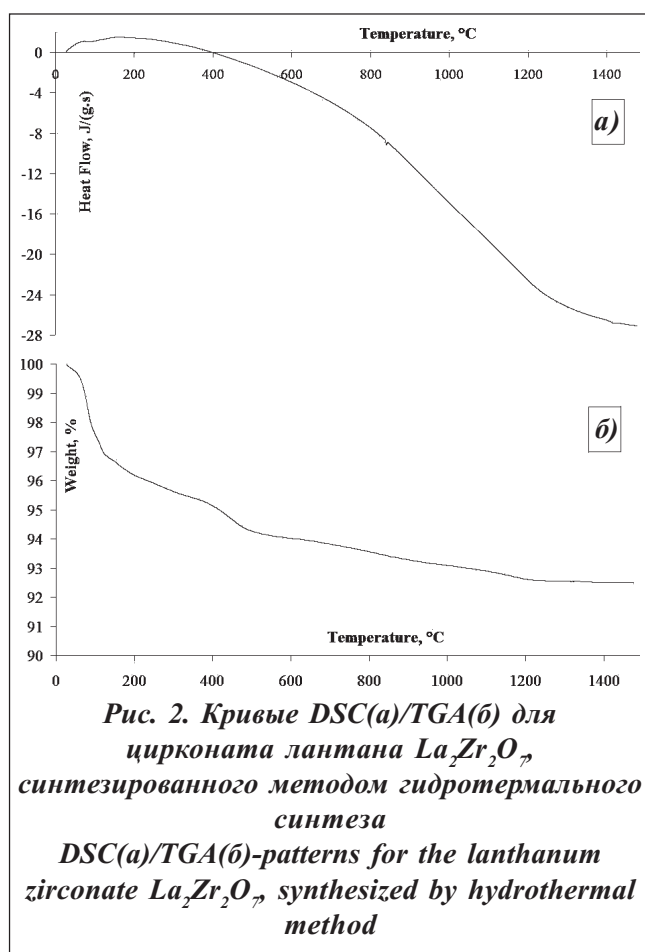
Результаты элементного анализа нанокристаллических оксидов, полученных методом гидротермального синтеза

Соединение	Ln:Zr(Hf)	Основные примеси, % ат.		
		Cl	Na	Fe
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,990	5,4195	0,1060	0,0935
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	1,015	9,7111	0,3680	0,1225
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,024	6,2695	0,1100	0,1418



Дисперсность и морфология образовавшихся частиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией (JEM-100CX). Показано, что получены гомодисперсные порошки, морфология частиц близка к сферической, размер находится в интервале от 4 до 30 нм, средний размер 12–17 нм (рис. 1). Расчётное значение удельной площади поверхности в приближении сферических частиц 60–70 м²/г.

Термическая стабильность материалов определена методом ТГА/ДСК/ДТА (термоанализатор SDT Q600, США) в интервале от 25 до 1500 °С: скорость нагрева 20°/мин, в токе аргона 10 мл/мин.



На рис. 2 в качестве примера показана термограмма и кривая потери массы для высушенного при 70–100 °С цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$. Как видно, в исследованном температурном интервале не наблюдается термических эффектов, связанных с фазовыми превращениями, изменения теплового потока в ходе всего эксперимента составили менее 29 Дж/(г·с), а массы – 7,5%, которые следует отнести к процессам дегидроксилирования вещества, так как при повторном прогреве потеря массы составила менее 1,3%.

Высокотемпературный самораспространяющийся синтез

Разработанная методика получения тугоплавких оксидов сложного состава сочетает в себе элементы получения геля, содержащего равномерно распределённые атомы металлов при введении в реакцию систему веществ, затрудняющих кристаллизацию, например глицерина, этиленгликоля [10] и др., в то время как режим термообработки представляет собой один из вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [11], когда окислителем являются нитратные группы (азотная кислота, нитраты аммония, лантана, цирконила), а восстановителем – фрагменты органических лигандов и дополнительно добавленный органический реагент.

Для получения цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$ в водный раствор, содержащий нитрат цирконила и хлорид лантана ($n(La):n(Zr) = 1:1$), вводилась концентрированная азотная кислота для окислительно-восстановительного перевода хлорида лантана в нитрат (30%-ный избыток), далее раствор нагревался вплоть до прекращения выделения оксидов азота; после охлаждения в реакцию систему вводилось ещё 40 мл концентрированной азотной кислоты, которая нейтрализовалась 5%-ным раствором гидрата аммиака до pH = 5. Полученный раствор упаривался до получения вязкой жидкости, затем в него при перемешивании добавлялась лимонная кислота в эквимолярном количестве по отношению к суммарному содержанию катионов металлов и этиленгликоль ($n(C_2H_6O_2):n(M) = 1,5$), который одновременно мешает кристаллизации неорганических солей и выполняет функцию восстановителя при дальнейшем синтезе тугоплавких фаз. Далее проводилось упаривание реакционной смеси при температуре не выше 70 °С до образования твёрдой субстанции, при нагревании до 140–200 °С образец чернел и плавился, а затем при температуре ~250 °С активировался процесс синтеза горением. Как видно из рис. 3,а, в результате образовывались дендритоподобные структуры. Для удаления избыточного углерода проводился последующий отжиг образцов на воздухе при температуре 600 °С в течение 1 ч.

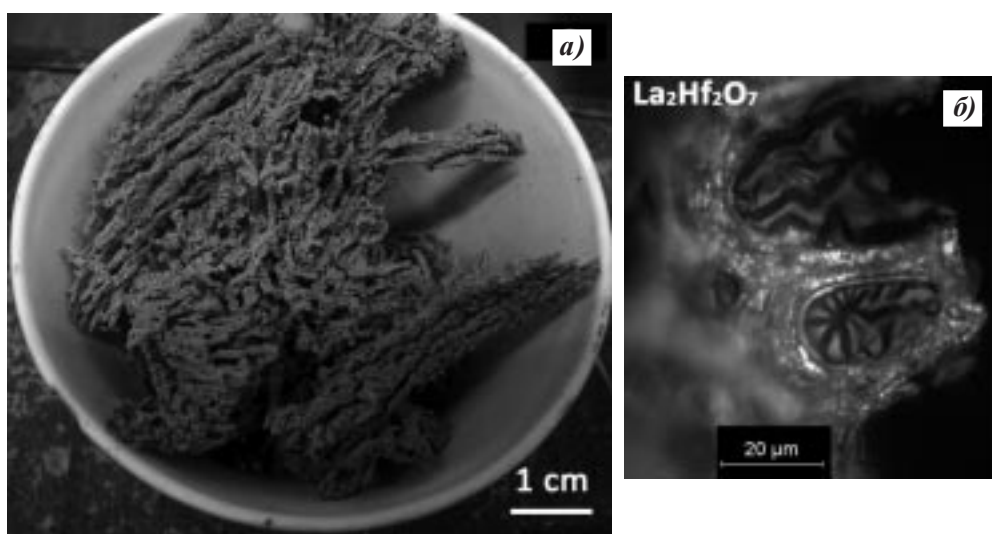


Рис. 3. Внешний вид образцов цирконатов и гафнатов лантана и неодима, синтезированных в результате пиролиза солей органических кислот (а), и топография их поверхности ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$), исследованная с использованием оптической микроскопии (б)

Carl Zeiss Axio Imager A1. An external view of the samples of lanthanum and neodymium zirconates and hafnates, synthesized by organic acids salts pyrolysis (a) and morphology of their surface ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$), investigated by optical microscopy (б), Carl Zeiss Axio Imager A1

Таблица 2

Результаты элементного анализа нанокристаллических цирконатов и гафнатов лантана и неодима, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Соединение	Ln:Zr(Hf)	Основные примеси, % ат.			
		Cl	Na	Si	Fe
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,995	0,160	0,354	0,401	0,021
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	1,015	0,152	0,435	0,040	0,006
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,998	0,178	0,361	0,204	0,013
$\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	0,908	3,297	0,370	0,038	0,005

Цирконат неодима $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и гафнаты лантана $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и неодима $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ получали по аналогичной методике.

Лазерный масс-спектральный анализ (ЭМАЛ-2) позволил определить соотношения Ln:Zr(Hf) и микропримеси в синтезированных веществах (табл. 2).

Как можно видеть из таблицы, даже для гафната неодима, который имеет максимальное отклонение соотношения Nd/Hf от единицы, полученный состав находится внутри области гомогенности фазы $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ [8, 9]. Очевидно, что в образце гафната неодима в результате отклонения от лабораторной методики превращение хлоридных ионов в нитратные было проведено недостаточно полно. В данном случае хлор является важной мешающей примесью, так как образует в основном массиве вещества устойчивую и способную к парообразованию при высоких температурах фазу NdOCl . Кроме того, в образцах имеется ~0,075–0,28% ат. углерода, который легко удаляется более длительным прокаливанием на воздухе. Остальные микропримеси, в том числе и железо, содержатся в невысоких количествах <0,1% ат.

Рентгенофазовый анализ образцов цирконатов и гафнатов лантана и циркония подтвердил образование фаз со структурой пирохлора, размер кристаллитов L определялся по методу Шерера: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – cubic F, $a = 10,799(2) \text{ \AA}$, $V = 1259,4(4) \text{ \AA}^3$, $L = 10,19(30) \text{ нм}$; $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – cubic F, $10,730(2) \text{ \AA}$, $V = 1235,5(4) \text{ \AA}^3$, $L = 7,97(1,00) \text{ нм}$; $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – cubic F, $a = 10,567(6) \text{ \AA}$, $V = 1179,8(11) \text{ \AA}^3$, $L = 3,67(18) \text{ нм}$; $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – cubic F, $a = 10,536(5) \text{ \AA}$, $V = 1169,7(10) \text{ \AA}^3$, $L = 3,69(9) \text{ нм}$. В рентгенограмме образца $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ наблюдалась незначительная примесь фазы тетрагонального ZrO_2 , в образце $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – NdOCl .

С помощью оптической микроскопии высокого разрешения, микроскоп Carl Zeiss Axio Imager A1, установлено, что образцы имеют структуру пены (рис. 3,б), чем и обусловлено крайне низкое значение насыпной плотности порошков ($< 0,5 \text{ г/см}^3$). Более глубокое изучение морфологии с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 (рис. 4) подтвердило тот

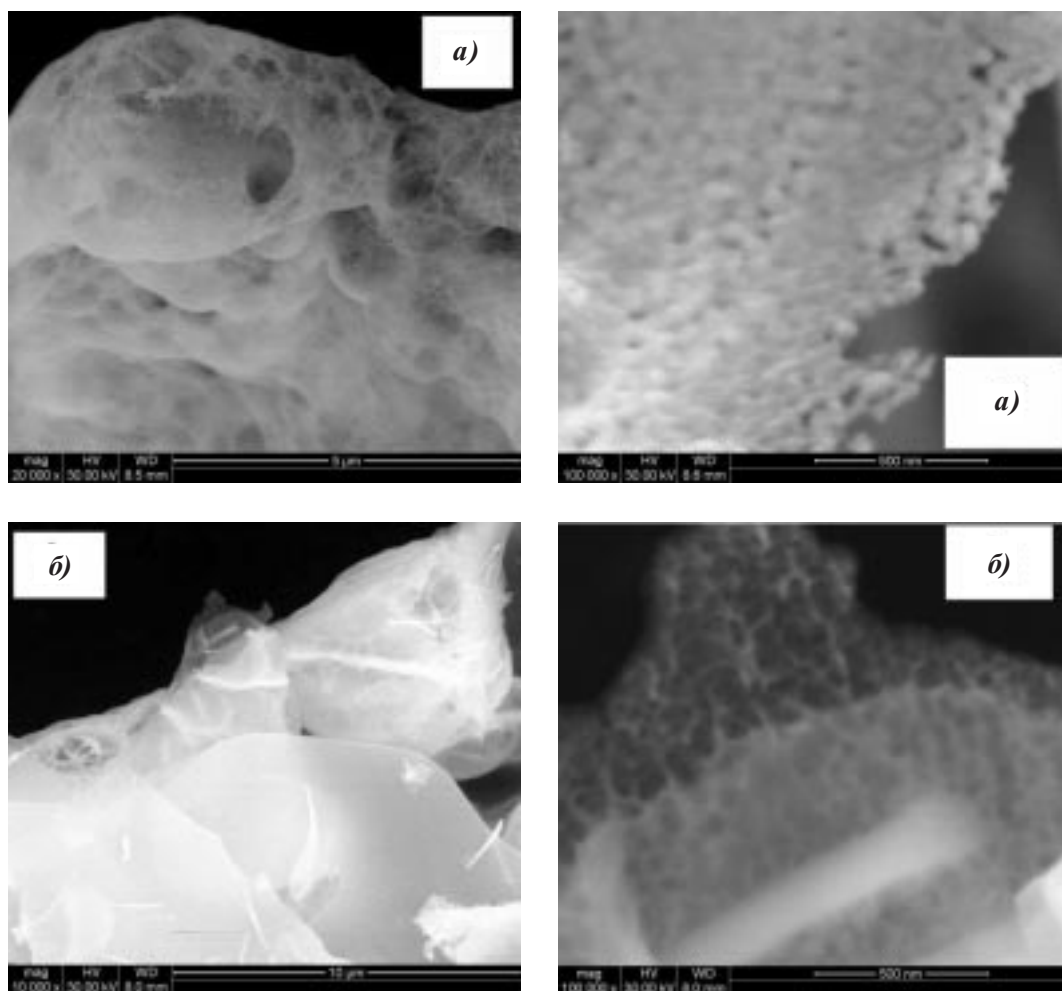
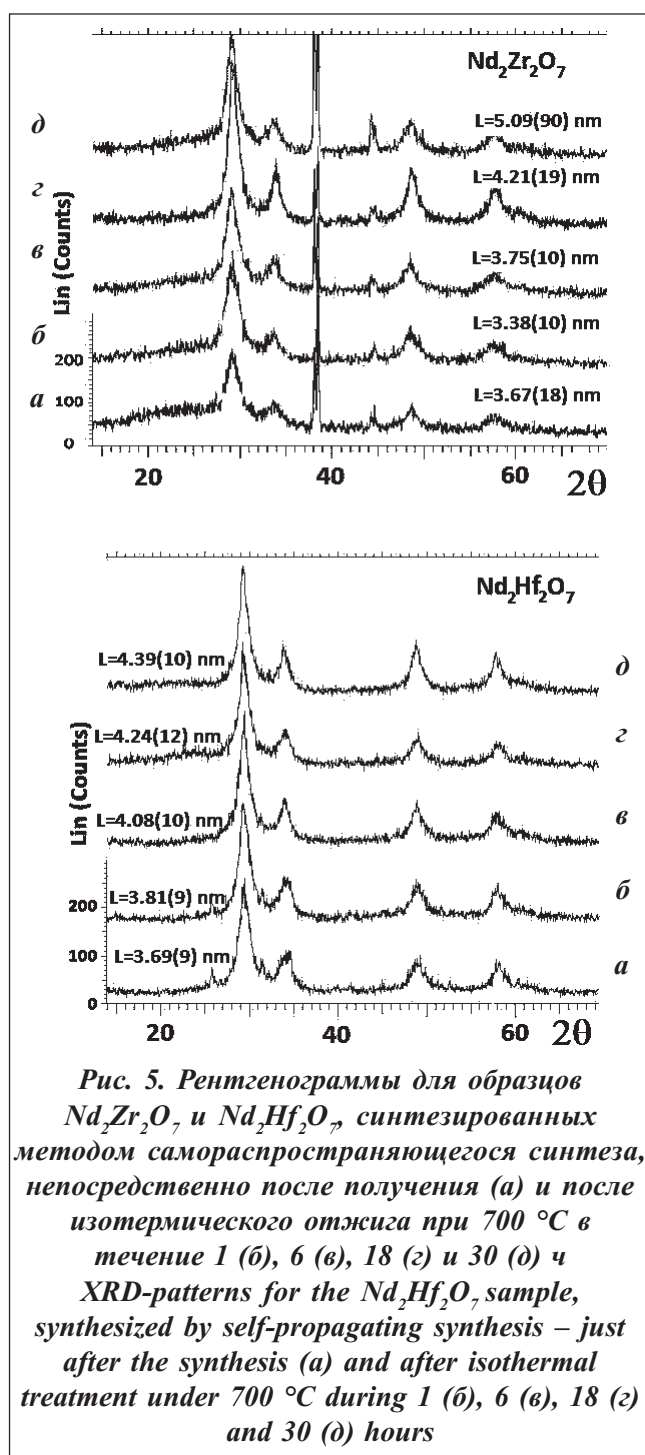


Рис. 4. СЭМ фотографии $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (б), полученных в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Морфология $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ аналогична
SEM pictures of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (а) and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (б), synthesized by self-propagating synthesis.
 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ have similar morphology



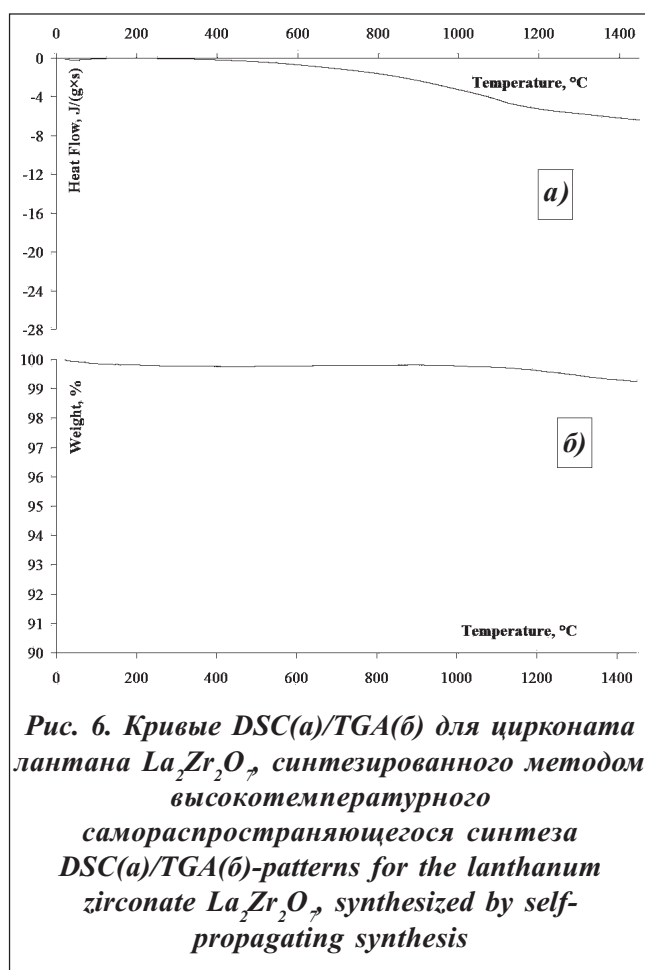
В целом по результатам исследований установлено, что тугоплавкие цирконаты и гафнаты лантана и неодима, синтезированные как путём гидротермального синтеза, так и с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, являются высокодисперсными и нанокристаллическими. Их высокая термическая устойчивость позволяет использовать данные вещества для модификации защитных покрытий. Однако во втором случае при строгом соблюдении методики синтеза образуются более химически чистые соединения; кроме того, сам способ получения сложных веществ в процессе горения (температура в пламени ~ 1600 °С) предполагает фор-

факт, что образцы представляют собой пористый каркас со стенками толщиной 10–20 нм, которые, в свою очередь, состоят из сросшихся практически сферических частиц.

Для образцов цирконата и гафната неодима, для которых из рентгеновских данных установлены наименьшие значения размеров кристаллитов L – $Nd_2Zr_2O_7$ и $Nd_2Hf_2O_7$, изучалась их термическая стабильность с использованием изотермического отжига при температуре 700 °С в течение 1–30 ч с РФА образцов на дифрактометре высокого разрешения Siemens D5000 (рис. 5). Обработка результатов и расчёт размера кристаллитов проводились по методу Шерера, средняя ошибка вычислений 5%. Как видно, после 30-часовой термической обработки $Nd_2Hf_2O_7$ размер кристаллитов для этого соединения увеличился менее чем на 1 нм с 3,69(9) до 4,39(10) нм. Для $Nd_2Zr_2O_7$ при термической обработке в вышеназванных условиях происходит рост кристаллитов от значения 3,67(18) до 5,09(90) нм. Такое поведение даёт возможность сделать вывод о достаточной стабильности синтезированных высокодисперсных фаз при повышенных температурах.

Дополнительно проводились эксперименты по изучению фазовой стабильности данных соединений в более широком температурном интервале методом ТГА/ДСК/ДТА (термоанализатор SDT Q600, США) до 1500 °С, нагрев 20°/мин в токе Ar 10 мл/мин. Подробное исследование поведения цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$, как и в случае данного соединения, гидротермальным методом не показало наличия фазовых переходов. Во всём интервале температур 25–1500 °С изменения теплового потока составили 6,5 Дж/(г·с), потеря массы – менее 1% (рис. 6).

Опробывание синтезированных веществ в качестве компонентов защитных покрытий



мирование частиц, свободных от влаги, в отличие от синтезированных гидротермальным методом, что существенно для использования их в технологии композиционных материалов и высокотемпературных покрытий. Поэтому для модификации стекловидного защитного покрытия на поверхности C/SiC-композита, увеличения его рабочей температуры использовались вещества, полученные в процессе горения [12]. Для этого к порошку тугоплавкого стекла добавлялось 20% масс. $Ln_2Zr(Hf)_2O_7$, порошок тщательно перетирался в этаноле и наносился на поверхность композита с использованием органического связующего. Взаимодействие компонентов происходило уже при ступенчатой обработке образца в дозвуковой струе высокоэнтальпийной воздушной плазмы высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4 (Институт проблем механики РАН). Измеряемая яркостная температура поверхности образцов является интегральным показателем, суммирующим излучательные свойства и каталитичность слоёв. Анализ полученных зависимостей яркостной температуры поверхности образцов от мощности анодного питания плазмотрона показал несущественное увеличение изме-

ряемой средней температуры модифицированных покрытий, несмотря на то, что индивидуально высокодисперсные гафнаты и цирконаты лантана и неодима высоко каталитически активны.

Таким образом, синтезированы тугоплавкие цирконаты и гафнаты лантана и неодима с использованием методов гидротермального (водные суспензии, стабилизированные HCl) и высокотемпературного самораспространяющегося синтезов (малоплотные порошки). Для всех полученных веществ установлено соотношение элементов Ln:Zr(Hf), которое находилось внутри области гомогенности фаз со структурой пирохлора $Ln_2Zr_2O_7$ и $Ln_2Hf_2O_7$, а также содержание микропримесей с использованием лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2. Фазовый состав веществ охарактеризован РФА, морфология и микроструктура – методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией. Термическая стабильность соединений исследована методом ТГА/ДСК/ДТА и изотермическим отжигом в течение 1–30 ч с последующим расчётом размера кристаллитов по данным РФА.

По сумме характеристик для модифицирования свойств стекловидных защитных покрытий на поверхности композита C/SiC применялись цирконаты и гафнаты лантана и неодима, полученные с использованием приёмов высокотемпературного самораспространяющегося синтеза. Апробация этих веществ в составе огнестойкого покрытия показала их перспективность с точки зрения интегральной характеристики, объединяющей каталитичность и излучательную способность поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН.

Библиографические ссылки

1. Cao X.Q., Vasser R., Stoeber D. *Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. **24**. № 1. P. 1–10.
2. Vasser R., Cao X.Q., Basu D., Stuyver D. *Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. № 8. P. 2023–2028.
3. Wu J., Wei X., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., Miranzo P., Osendi M.I. *Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. **85**. № 12. P. 3031–3035.
4. Cao X.Q., Vasser R., Jungen W., Schwartz S., Tietz F., Stuyver D. *Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. **84**. № 9. P. 2086–2090.
5. Padture N.P. et al. *Towards durable Thermal Barrier Coatings with Novel Microstructures Deposited by Solution-Precursor Plasma Spray* // *Acta Mater.* 2001. **49**. № 12. P. 2251–2257.
6. Кузнецов Н.Т., Саркисов П.Д., Рыбин В.В., Севастьянов В.Г., Орлова Л.А., Симоненко Е.П. *Способ поверхностной и объёмной защиты керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC. Патент РФ № 2322425.*
7. Rouanet A. *Etude de la refractairite et de la structure des phases de haute temperature presentees par le systeme zircone-oxyde de lanthane* // *C.R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* 1968. **267**. P. 395–397.
8. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. *Phase Diagrams and Thermodynamic of Rare-Earth-Doped Zirconia Ceramic* // *Pure Appl. Chem.* 2007. **79**. № 10. P. 1731–1753.
9. Шевченко А.В., Лонато Л.М., Зайцева З.А. // *Изв. АН СССР: Неорг. матер.* 1984. 20(9). С. 1530.
10. Koteswara Rao K., Banu Taqveen, Vithal M., Swamy G.Y.S.K., Ravi Kumar K. *Preparation and Characterizaation of Bulk and Nano Particles of La₂Zr₂O₇ and Nd₂Zr₂O₇ by sol-gel method* // *Materials Letters.* 2002. **54**. № 2-3. P. 205–210.
11. Сычёв А.Е., Мержанов А.Г. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов* // *Успехи химии.* 2004. **73**. № 2. С. 157–170.
12. Кузнецов Н.Т., Саркисов П.Д., Рыбин В.В., Севастьянов В.Г., Орлова Л.А., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н. *Антиокислительные защитные покрытия для керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC* // *Мат. XX Всерос. совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Санкт-Петербург, 2007.* С. 49, 50.

Сведения об авторах

В.Г. Севастьянов: д-р хим. наук, профессор, зав. сектором Учреждения РАН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. v_sevastyanov@mail.ru

Е.П. Симоненко: канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры неорганической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова. ep_simonenko@mail.ru

Н.А. Игнатов: аспирант Учреждения РАН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. na.ignatov@gmail.com

Р.Г. Павелко: канд. хим. наук, научный сотр. Учреждения РАН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. r Pavelko@yandex.ru

Н.Т. Кузнецов: академик, зав. лабораторией энергоёмких веществ и материалов Учреждения РАН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. nt_kuz@igic.ras.ru