Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

на правах рукописи

the

Сахаров Константин Андреевич

Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, La_{2-x}Gd_xZr₂O₇, La_{2-x}Gd_xHf₂O₇

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: Симоненко Елизавета Петровна доктор химических наук

Москва – 2018

Введение
1. Обзор литературы 11
1.1. Наукометрический анализ тематики 12
1.2. Особенности кристаллохимии флюоритоподобных фаз и соединений
со структурой пирохлора16
1.3. Фазовые диаграммы и превращения цирконатов и гафнатов
лантанидов 19
1.4. Некоторые свойства цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния 24
1.4.1. Свойства La ₂ Zr ₂ O ₇ 26
1.4.2. Свойства La ₂ Hf ₂ O ₇ 29
1.4.3. Свойства Gd ₂ Zr ₂ O ₇ 30
1.4.4. Свойства Gd ₂ Hf ₂ O ₇ 30
1.4.5. Данные о твердых растворах в системах La ₂ (Zr _{2-x} Hf _x)O ₇ и
$(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$
1.5. Методы синтеза высокодисперсных цирконатов и гафнатов
редкоземельных элементов
1.5.1. Твердофазный синтез 33
1.5.2. Синтез жидкофазными методами
1.6. Особенности гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов
металлов, в том числе со структурой пирохлора 41
1.7. Потенциальные области применения высокодисперсных цирконатов и
гафнатов лантана и гадолиния 50
1.7.1. Термобарьерные и антиокислительные покрытия 51
1.7.2. Твёрдые электролиты в твердооксидных топливных элементах
(ТОТЭ)

Оглавление

1.7.3. Материалы для захоронения радиоактивных отходов 53
1.7.4. Катализ 54
1.7.5. Полупроводники и сверхпроводники 55
1.7.6. Люминофоры 55
2. Экспериментальная часть
2.1. Использованные реактивы и методики синтеза
2.2. Использованное оборудование и методики анализа
3. Изучение влияния состава реакционной смеси на свойства и
процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных цирконатов лантана и
гадолиния63
3.1. Исследование влияния на свойства высокодисперсного порошка

4.1. (Система $La_2Zr_2O_7$ - $La_2Hf_2O_7$ 7	19
--------	---	----

4.2.	Система $Gd_2Zr_2O_7$ - $Gd_2Hf_2O_7$	90
4.3.	Система $La_2Zr_2O_7$ -Gd $_2Zr_2O_7$	97
4.4.	Система $La_2Hf_2O_7$ -Gd $_2Hf_2O_7$ 1	06

4.5.	Заключение по разделу		113	3
------	-----------------------	--	-----	---

5. Особенности парообразования гафната лантана La ₂ Hf ₂ O ₇	118
6. Получение методом FAST/SPS и исследование керамических материал	ЮВ
на основе полученных оксидов La _{2-x} Gd _x Zr ₂ O ₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2)	121
Выводы	127
Список опубликованных работ	129
Список литературы	132

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Создание современных технологий в области авиации, космонавтики, ракетостроения, ядерной энергетики, требует разработки эффективных методов получения высокотемпературных композиционных материалов, керамики и покрытий. Цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов со структурой пирохлора с общей формулой $Ln_2B_2O_7$ (где $Ln - La^{3+}$ и Gd^{3+} , а $B - Zr^{4+}$ и Hf^{4+}) привлекают все больший интерес как материалы термобарьерных покрытий, позволяющих значительно расширить температурный интервал применения за счет сочетания таких свойств, как высокие температуры плавления, фазовая стабильность в широком температурном интервале, низкая теплопроводность (меньшая, чем для классических составов ZrO₂-Y₂O₃) и низкая химическая активность, низкое давление пара при повышенных температурах. Изоструктурность гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния, образующих фазы пирохлора состава Ln₂B₂O₇, позволяет рассчитывать на существование для сложных оксидов на их основе непрерывного ряда твердых растворов, что дает возможность направленно модифицировать свойства данных соединений под конкретные подложки или подслои. В современной литературе присутствуют лишь несистематические сведения о синтезе и свойствах (в том числе фазовом составе) некоторых составов $Ln_{2-x}^{1}Ln_{x}^{2}Zr(Hf)_{2}O_{7}$ или $Ln_{2}Zr_{2-x}Hf_{x}O_{7}$, ориентированные преимущественно на практическое применение данных соединений. Существуют единицы работ, описывающие диаграммы состояния для систем La_2O_3 -Gd₂O₃-ZrO₂ (расчетная) и $La_2Zr_2O_7$ -La₂Hf₂O₇. В последнем случае образцы получены методом твердофазного синтеза, что затрудняет возможность синтеза высокодисперсных материалов. Тем не менее, современный уровень развития техники требует получения данных соединений в высокодисперсном состоянии с целью существенно снизить температуру изготовления на их основе функциональной и конструкционной керамики. Поэтому разработка и усовершествование методов синтеза высокодисперсных порошков смешанных оксидов на основе гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния с заданным составом и характеристиками является актуальной и практически востребованной задачей.

<u>Цель работы</u>

Разработка методик гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ и $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ и выявление закономерностей, связывающих химический состав соединений с их кристаллической структурой, изучение процессов укрупнения частиц при термической обработке, а также получение и исследование керамических материалов на их основе.

Объекты исследования

Объектами данного исследования являются сложные оксиды состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ и $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ (где x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2).

Задачи исследования

1. Изучение влияния на свойства продуктов (дисперсность, фазовый состав, морфология, содержание остаточных продуктов пиролиза) соотношений органических компонентов гликоль-цитратного метода (лимонной кислоты и этиленгликоля), а также окислителя и восстановителей.

2. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ и $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ (где x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) и изучение зависимостей параметров фазового превращения «флюорит-пирохлор» и процессов укрупнения частиц от состава и условий термической обработки.

3. Изучение особенностей парообразования синтезированного La₂Hf₂O₇ при температурах 2150-2700°C с применением эффузионного метода Кнудсена с массспектрометрическим анализом состава пара.

4. Получение методом спекания в электрическом поле (Field-Assisted Sintering Technology, FAST/SPS) и исследование керамических материалов на основе полученных оксидов $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2).

Научная новизна

1. Разработаны методики гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ и $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ (где x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2), в частности, выявлены оптимальные соотношения органических компонентов и окислителя с точки зрения получения гликоль-цитратным методом

высокодисперсных сложных оксидов на примере $La_2Zr_2O_7$ и $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ (где x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2).

2. Изучены структурных изменений (упорядочения из метастабильной флюоритной в стабильную пирохлорную структуру) синтезированных гликольцитратным методом высокодисперсных оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ и $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ (где x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) при их термической обработке, выявление областей существования твердых растворов.

3. Получены новых данных о парообразовании синтезированного гафната лантана La₂Hf₂O₇ при температуре >1900°C.

4. Установлены зависимости свойств (фазовый состав, плотность, микроструктура, линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР)) полученных методом FAST/SPS керамических материалов La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) от состава.

Практическая значимость работы

Разработанные и оптимизированные в работе методики гликоль-цитратного синтеза могут успешно применяться для получения сравнительно крупных партий сложных оксидов общего состава $Ln_2B_2O_7$ ($Ln = La^{3+}$, Gd^{3+} ; $B = Zr^{4+}$, Hf^{4+}) в с заланной кристаллической высокодисперсном состоянии структурой (метастабильной флюоритоподобной или устойчивой пирохлорной) с меньшими трудо- и ресурсозатратами, чем при выборе классических подходов к получению подобных соединений. Полученные зависимости динамики укрупнения частиц оксидов по мере увеличения температуры и времени выдержки позволят оптимизировать процесс подготовки порошков для дальнейшего применения (при производстве керамики или для нанесения термобарьерных покрытий).

<u>Теоретическая значимость работы</u>

Определенная температурная зависимость парциальных давлений LaO над образцом состава La₂Hf₂O₇ может быть использована в качестве справочных данных для прогноза высокотемпературного поведения композиционных материалов и термобарьерных покрытий с его применением, в том числе и при

анализе возможной отгонки редкоземельного элемента в процессе газотермического напыления покрытий.

Методология и методы исследования

Для получения высокодисперсных порошков сложных оксидов La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, La_{2-x} $Gd_xZr_2O_7$ и La_{2-x} $Gd_xHf_2O_7$ использован модифицированный гликольцитратный метод. Изучение особенностей парообразования La₂Hf₂O₇ при повышенных эффузионным температурах осуществлялось методом Кнудсена с массспектроскопическим анализом состава пара¹. Изготовление керамических материалов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) выполнялось с применением метода FAST/SPS², ЛКТР определялся дилатометрически. Термическое поведение продуктов изучалось с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА в интервале от 20 до 1200°С в токе воздуха. Фазовый состав образцов изучался с применением рентгенофазового анализа³ и ИК-спектроскопии. Микроструктура продуктов изучалась с применением растровой электронной микроскопии³.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Влияние соотношений реакционных компонентов на процесс гликольцитратного синтеза и свойства высокодисперсных цирконатов лантана и гадолиния.

2. Новые данные по влиянию состава гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния на условия фазового превращения метастабильной флюоритной структуры в пирохлорную.

3. Изучение областей существование твердых растворов на основе фазы типа пирохлор в системах $La_2Zr_2O_7-La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7-Gd_2Hf_2O_7$, $La_2Zr_2O_7-Gd_2Zr_2O_7$ и $La_2Hf_2O_7-Gd_2Hf_2O_7$.

4. Температурная зависимость парциальных давлений LaO над La₂Hf₂O₇ при температуре >1900°C.

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

² Совместно с Всероссийским институтом авиационных материалов.

³ ЦКП ИОНХ РАН

5. Зависимость фазового состава, плотности, микроструктуры, ЛКТР керамических материалов $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) от соотношения редкоземельных элементов.

<u>Личный вклад автора</u>

Автор работы принимал непосредственное участие в сборе и обработке литературных данных, на основании чего совместно с научным руководителем были сформулированы цель и задачи исследования. Автором выполнены эксперименты по синтезу высокодисперсных оксидов состава La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ и La_{2-x}Gd_xHf₂O₇, а также их высокотемпературная обработка в инертной атмосфере при различных температурах и времени В.Л. выдержки. Автором совместно c чл.-корр. PAH Столяровой, д.х.н. С.И. Лопатиным и В.А. Ворожцовым проведен сравнительный анализ полученных данных по парциальному давлению пара LaO над La₂Hf₂O₇ с учетом соответствующих данных по соединениям Nd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇. Автором подготовлена серия оксидов состава $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, на основе которых совместно с коллегами из ФГУП «ВИАМ» методом FAST/SPS были получены и исследованы образцы плотной керамики. Автором самостоятельно проведён химический анализ реагентов, исследования продуктов методами оптической микроскопии, ИКспектроскопии. Автором была проведена интерпретация данных, полученных с его соавторами с использованием растровой электронной совместно микроскопии, рентгенофазового анализа, ТГА/ДСК/ДТА анализа.

Степень достоверности и апробация результатов работы

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

Основные результаты работы были представлены на II-VI Конференциях Молодых Учёных по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН, на IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016), на Научно-технической «Современные конференции электроимпульсные методы И технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы» (при поддержке РФФИ), (Москва, 2016), на Всероссийской молодёжной конференции с "Химическая международным участием технология функциональных наноматериалов". РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, 2015), на VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества" (Иваново, 2014), на Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов И «Золь-гель-2014» (Суздаль, 2014), дисперсных систем на Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям, (Санкт-Петербург, 2012), на Научной сессии НИЯУ МИФИ, (Москва, 2012), на 64-й научно-технической конференции студентов МИТХТ им. М.В. Ломоносова (Москва, 2012).

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

<u>Публикации</u>

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

Объём и структура диссертации

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

1. Обзор литературы

В последние десятилетия, начиная с выхода фундаментального обзора [1], наблюдается повышенный интерес к соединениям вида $Ln_2B_2O_7$ (Ln = La-Lu³⁺, B = Zr⁴⁺, Hf⁴⁺) со структурой пирохлора, в особенности, к цирконату лантана La₂Zr₂O₇ и цирконату гадолиния Gd₂Zr₂O₇ в связи с такими их перспективными применениями, как твёрдые электролиты в ТОТЭ [2], материалы для иммобилизации радиоактивных отходов [3–6], материалы для антиокислительных и термобарьерных покрытий [7–12], носители катализаторов [13], разработка сверхпроводящих материалов [14, 15], получение люминофоров [16]. Возможность высокотемпературного использования указанных составов определяется в том числе и низким давлением насыщенного пара над данными соединениями при температурах >1800-2000°C [17–20].

Цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов вида $Ln_2Zr(Hf)_2O_7$ (Ln = La-Gd) принадлежат к структурному типу пирохлора, который, в свою очередь, относится к гомологическому ряду флюорита. Как известно, структура пирохлора является производной от структуры флюорита, в которой удалена 1/8 часть кислорода, а также частично упорядочены кислородные вакансии [21–23].

основными факторами, Широко известно, что определяющими кристаллическую структуру сложных оксидов, в том числе цирконатов и гафнатов лантанидов, являются отношение радиусов катионов и их концентрации (т.е. химический состав), a также температура синтеза И дополнительной термообработки. Одним из способов повлиять на формальное соотношение r(A³⁺)/r(B⁴⁺) является не только полная замена металла, но частичное замещение катионов лантанидов более тяжёлыми, имеющими меньший ионный радиус. Таким образом удаётся плавно менять как параметр решётки, так и физические свойства получаемого сложного оксида.

Ключевым аспектом разнообразного высокотехнологичного применения соединений со структурой пирохлора является возможность их получения в нанодисперсном состоянии. Развитие методов синтеза класса «снизу-вверх»

привело к необходимости изучения минимально необходимых для завершения фазового превращения «флюорит-пирохлор» температурных воздействий на аморфизированные оксиды, полученные подобным образом. В частности, группой Попова [24] изучены фазовые переходы в наноструктурированных гафнатов лантанидов, полученных соосаждением. Для цирконатов лантанидов столь всестороннего исследования на сегодняшний момент не проведено. Кроме того, не исследованы закономерности спекания частиц нанопорошков этих оксидов, несмотря на фундаментальное значение данных зависимостей для технологии изготовления оксидной керамики для высокотемпературных применений.

Предметами рассмотрения данного раздела являются свойства и методы получения соединений состава $Ln_2B_2O_7$ ($Ln = La^{3+}$, Gd^{3+} , $B = Zr^{4+}$, Hf^{4+}), в том числе и в нанокристаллическом состоянии, особенности гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных цирконитов и гафнатов лантана и гадолиния, а также возможные методы их использования.

1.1. Наукометрический анализ тематики

Наукометрический анализ данных о соединениях со структурой пирохлора состава $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ $Gd_2Hf_2O_7$ выполнялся на базе платформы SciFinder (STN International) в период ноябрь-декабрь 2017 г.

Выполненные на начальном этапе поиск по ключевому слову "*pyrochlore*" показал, что для найденных ~11000 публикаций в настоящее время наблюдается значительное увеличение количества в год. Начало роста публикационной активности по данной тематике приходится на конец 50-х годов XX века. Начиная с 1970 года и до конца 80-х выходило примерно по 70-80 публикаций в год. После выхода в свет крупного обзора, посвященного оксидам со структурой пирохлора [1], на который к началу 2017 году оформлено 1366 ссылок, начинается резкий скачок интереса к соединениям с данной структурой (рис.1.). На конец 90-х в год выходило по 400 статей, имеющих отношение к данной тематике. При этом наибольшее количество публикаций представляет собой статьи, на патенты приходится менее 10% от общего числа публикаций. Это позволяет сделать вывод

о том, что возросший интерес к соединениям со структурой пирохлора носит скорее фундаментальный характер, промышленное же их применение может быть в закрытой для публичной печати области.





В выборку по ключевому слову "Pyrochlore" попали все составы, имеющие данный структурный тип. Поскольку объектами исследования данной работы являются соединения со структурой пирохлора состава A^{3+}/B^{4+} , где (A=La, Gd; B= Zr, Hf), дополнительно был проведён поиск по четырём химическим составам – в поиске SciFinder были заданы ключевые слова "La₂Zr₂O₇", "La₂Hf₂O₇", "Gd₂Zr₂O₇", "Gd₂Hf₂O₇". Суммарно было обнаружено 2266 статей, содержащих данные ключевые слова, что составляет около 20% от общего числа публикаций про соединения со структурой пирохлора. Наибольшее число статей связано с цирконатом лантана (начиная с 1950 г. он встречался в статьях 1147 раз) – рис. 2.



Рис. 2. Число публикация, связанных с соединениями La₂Zr₂O₇, La₂Hf₂O₇, Gd₂Zr₂O₇, Gd₂Hf₂O₇, SciFinder, STN International

Как показал анализ распределения числа публикаций в год, в случае с цирконатом лантана наблюдается неослабевающий интерес к изучению, в то время как рост числа статей по индивидуальному цирконату гадолиния замедлился с 2005 г. и колеблется на уровне 50 статей в год. Для гафната гадолиния наблюдается незначительная тенденция к увеличению количества публикаций в год, а La₂Hf₂O₇ имеет максимум количества публикаций, посвящённых этому соединению (2005 г.). Причиной такого распределения публикаций может являться то, что цирконат лантана рассматривается как наиболее перспективный компонент антиокислительных термобарьерных покрытий в авиации и энергетике [7, 8, 25], является наиболее дешёвым – а потому он наиболее близок к коммерческому производству и поэтому проводится масса экспериментов, связанных с изучением устойчивости содержащих его составов. В настоящее время необходимо отметить, что внимание исследователей переключилось на соединения нестехиометрического состава, таким образом, данное исследование входит в мировой тренд.

Выборка результатов по организациям показывает, что крайние точки изучаемых рядов, а именно $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, $Gd_2Hf_2O_7$, aктивно

изучаются по всему миру. Наиболее активно цирконат лантана к настоящему времени изучает Китайская Академия наук (а также множество китайсикх институтов), гафнат лантана – Академия Наук Украины, цирконат гадолиния – Япония, гафнат гадолиния – изучается в Германии фирмой Siemens. Также можно отметить, что все указанные соединения активно изучались как в СССР на базе отраслевых НИИ, так и в России на базе РАН.

Выборка по наиболее деятельным авторам, изучавшим указанные соединения, выявила, что достаточно много наших соотечественников внесли свой вклад в изучение цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов (Л.М. Лопато – 7 публикаций, Е.Р. Андриевская – 5 публикаций, В.В. Попов – 6 публикаций, А.П. Менушенков – 6 публикаций, А.В. Шляхтина – 4 публикации; и многие другие).

Анализ наиболее употребимых терминов в CAS (Chemical abstracts service) позволяет выделить преимущественные направления изучения оксидов $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, $Gd_2Hf_2O_7$. Так, цирконат лантана и гафнат гадолиния интересны как перспективная теплозащита, исходя того, что при описании материала часто встречаются такие термины, как «термобарьерные покрытия», «материалы для покрытий», «суперсплавы», «лопатки газовых турбин», «турбины», в то время как гафнат лантана и цирконат гадолиния интересны в первую очередь своими электрическими свойствами, согласно частому появлению таких терминов, как «электрический изолятор», «диэлектрическая постоянная», «сверхпроводящие плёнки», «магнитная проницаемость» и т.п.

Распределение количества публикаций по тематике однозначно показывает, что все рассматриваемые составы интересны в первую очередь как сырьё для изготовления керамических материалов, применимых в отраслях промышленности, связанных с высокими температурами и радиационным облучением, а также в областях, связанных со сверхпроводниками.

1.2. Особенности кристаллохимии флюоритоподобных фаз и соединений со структурой пирохлора

Как известно, некоторые цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов с общей формулой $Ln_2M_2O_7$ (Ln=La-Gd M= Zr, Hf) принадлежат к структурному типу пирохлора (минерал с приближённым составом CaNaNb₂O₆F), который, в свою очередь, относится к гомологическому ряду флюорита. Структура пирохлора является производной от структуры флюорита, в которой удалена 1/8 часть кислорода, а также частично упорядочены кислородные вакансии (рис.6) [21, 22].

Пирохлор имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром, изменяющимся в пределах 9,5-11,5 Å, относится к пространственной группе Fd3m [26] (Рис.3). Общая формула соединений со структурой пирохлора: $A_2B_2X_6X'$ (анион X' может отсутствовать, в таком случае говорят об анион-дефицитных пирохлорах). Самую большую группу соединений со структурой пирохлора образуют оксиды $A_2B_2O_7$ [26, 27]

В структуре пирохлора, можно выделить трёхмерный каркас октаэдрических групп BX_6 , каждая из которых обобществляет свои вершины с шестью соседними группами, что даёт состав BX_3 (или B_2X_6). Этот каркас может существовать и без атомов A или без седьмого атома кислорода. В последнем случае каркас представляет собой структуру ABX_3 [1].

В соединениях состава $A_2B_2O_7$, образующих структурный тип пирохлора, место **A** могут занимать трёхзарядные катионы таких элементов, как Sc, Y, In, Tl, Bi и редкоземельных металлов [1]. Место **B** могут занимать как четырехзарядные катионы элементов IVA группы (Si, Ge, Sn, Pb), так и катионы 3d- (Ti, V, Cr, Mn), 4d- (Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) и 5d-элементов (Hf, Os, Ir, Pt) [1]. Многообразие устойчивых стехиометрических соединений состава $A_2B_2O_7(A^{3+}, B^{4+})$, обладающих структурой пирохлора, приведено на рис. 4.

Помимо трёх- и четырёхзарядных катионов структуру пирохлора образуют также двухзарядные (Cd, Hg, Ca, Sr, Mn, Sn, Pb) и пятизарядные катионы (V, Nb, Ru, Rh, Sb, Ta, Re, Os, Ir, Pt, U) [1]. При этом возможно образование как стехиометрических, так и нестехиометрических составов.



Рис. 3. Изображение структуры пирохлора (а) и разупорядоченного флюорита (b) [23]



Рис. 4. Многообразие устойчивых соединений А₂В₂О₇ (А³⁺, В⁴⁺) со структурой пирохлора [1], ○ - синтез при атмосферном давлении, Δ - синтез при повышенном давлении

Структуру пирохлора A₂B₂O₇, имеющую 88 атомов в элементарной ячейке, можно описать, задавая всего два параметра: свободную координату **X** и величину параметра элементарной ячейки **a** [28]. Структура пирохлора может

рассматриваться по-разному. В первом варианте структура пирохлора представляется двумя трёхмерными подрешётками, взаимопроникающими одна в другую: подрешетка октаэдров B_2O_6 и подрешетка тетраэдров A_2X (Рис. 5). Подрешётка A_2X образована правильными тетраэдрами XA_4 , сцепленными по вершинам. В центре тетраэдра располагается анион X. Катионы B также располагаются в вершинах правильных тетраэдров, сцепленных по вершинам, в центре которых находится незанятая анионная позиция. Во втором варианте структура пирохлора является результатом взаимного проникновения двух независимых тетраэдрических подрешёток (Рис. 6).

Соединения общего вида $A_2B_2O_7$ (где A – трёхзарядный катион редкоземельного элемента с KЧ=8, а B – четырёхзарядный катион металла IVБ – группы) кристаллизуются в зависимости от соотношения ионных радиусов r_A и r_B . Структура пирохлора образуется при соотношении $r_A/r_B = 1,46-1,78$. В случае, когда соотношение радиусов катионов лежат на границе этого диапазона, возможно получение как структуры флюорита, так и структуры пирохлора (например, подобный эффект наблюдается у цирконата гадолиния).





Рис. 5. Структура пирохлора как две взаимопроникающие подрешётки [28]

Рис. 6. Структура пирохлора как две взаимопроникающие тетраэдрические подрешётки [28]

1.3. Фазовые диаграммы и превращения цирконатов и гафнатов лантанидов

При взаимодействиях в системах Ln₂O₃-MO₂ (Ln= La-Lu; M= Ti, Zr, Hf) переход от оксидов IVБ группы к оксидам лантанидов осуществляется через промежуточные соединения и фазы [29].

Вид фазовых диаграмм цирконатов достаточно сложен [30], однако они в целом имеют некоторые сходства (рис. 7-11). Как на фазовых диаграммах составов на основе оксида циркония, так и на основе оксида гафния наблюдается закономерность, согласно которой уменьшение радиуса Ln (например, Gd) приводит к образованию в системе структурного фазового перехода порядок – беспорядок типа «пирохлор – флюорит» до достижения температуры плавления (т.е. в твёрдой фазе) (рис.). Например, фаза La₂Hf₂O₇, имеющая структуру пирохлора, существует вплоть до температуры плавления в 2418°C (рис. 9), а пирохлорная фаза Gd₂Hf₂O₇ при 2340°C переходит во флюоритную (рис.11).



Рис. 7. Предсказанные фазовые диаграммы двойных систем ZrO₂ – Ln₂O₃ [30]

Несмотря на то, что переход «порядок-беспорядок» в указанных системах был тщательно изучен экспериментально, физика этого процесса на сегодняшний момент не до конца изучена. Считается, что переход во флюоритный тип

происходит при накоплении катионных и анионных дефектов в решётке. В работе [23] приводится расчёт *ab initio* методом DFT+U энергии образования данных дефектов для ряда соединений, имеющих структуру пирохлора. предсказанные авторами температуры разупорядочивания достаточно хорошо согласовались с экспериментально установленными для ряда цирконатов и гафнатов, из чего был сделан вывод, что одной из движущих сил структурных изменений этих составов при повышенных температурах является низкая энергия накопления дефектов.



Рис. 8. Экспериментальная диаграмма состояния системы ZrO₂-La₂O₃ [31]



Рис. 10. Экспериментальная диаграмма состояния системы ZrO₂-Gd₂O₃ [33]



Рис. 9. Экспериментальная

диаграмма состояния системы HfO2-

 La_2O_3 [32]



Рис. 11. Экспериментальная

диаграмма состояния системы HfO₂-

$Gd_2O_3[34]$

Для редкоземельных элементов от La до Gd характерно появление упорядочения в области высоких (66,7 мол. %) концентраций ZrO₂ (HfO₂) и образование соединений со структурой пирохлора. Основными факторами, определяющими кристаллическую структуру цирконатов и гафнатов лантанидов, являются отношение радиусов катионов и их концентрации (т.е. химический состав) и температура синтеза. Стабильность пирохлорной структуры определяется соотношением [35]:

$$\frac{r(A^{3+})}{r(B^{4+})} = \sim 1,46$$
 (или 1,26 — см. пояснения)÷1.78

В ряду цирконатов и гафнатов лантаноидов данная зависимость выполняется для элементов от лантана до гадолиния. По последним данным [36] зависимость структурного типа соединений вида $A_2B_2O_7$ от соотношения rA^{3+}/rB^{4+} такова: разупорядоченный флюорит $\gamma < 1,21 < \delta$ -фаза $\gamma < 1,42-1,44 <$ пирохлор $\gamma < 1,78-$ 1,83 < моноклинный пирохлор $\gamma < 1,92$. Следует заметить, что указанное минимальное соотношение ионных радиусов (~*1,46*) выполняется для $A=Ln^{3+}$, имеющих $K\Psi = 8$, и $B = Ti^{4+}$, Zr^{4+} , Hf^{4+} , имеющих $K\Psi = 6$. В случае рассмотрения B с $K\Psi = 8$ берётся значение *1,26*.

Для рассматриваемых соединений rA^{3+}/rB^{4+} составляет: La₂Zr₂O₇ (1,611), La₂Hf₂O₇ (1,634), Gd₂Zr₂O₇ (1,463), Gd₂Hf₂O₇ (1,483).

В случаях пограничных значений соотношения катионных радиусов (например, в случае цирконата гадолиния), равновероятно получение как со структурой флюорита, так и со структурой пирохлора (рис.12). Этот факт связан также с тем, что по мере уменьшения радиуса редкоземельного элемента (от La до Gd) в составе Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-x/2} уменьшается устойчивость кристаллической решётки типа пирохлора.

Некоторые физические свойства цирконатов и гафнатов лантанидов линейной зависят от химического состава. Такая зависимость наблюдается для температур плавления и параметров элементарной ячейки [38] (рис.13-14). От радиуса катионов также зависит величина теплопроводности (рис. 15), что чрезвычайно важно для их практического применения в качестве материала для термобарьерных покрытий. Для всех цирконатов и гафнатов лантанидов стехиометрического состава Ln₂M₂O₇ она невысока и составляет менее 2 Вт/м-К.



Рис. 12. Структура флюорита (Fm3m) и структура пирохлора (Fd3m) у цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов [37]



Рис. 13. Зависимость параметров элементарной ячейки от радиуса лантанида (Ln) в составах вида Ln₂B₂O₇ (M=Zr, Hf) [38]



Рис. 14. Зависимость температуры плавления от радиуса лантанида (Ln) в составах вида Ln₂B₂O₇ (M=Zr, Hf) [38]



Рис. 15. Смоделированная карта коэффициента теплопроводности соединений A₂B₂O₇ при температуре T = 1473К как функция катионных радиусов A и B [39]

Группой Попова [24] изучены фазовые переходы в наноструктурированных гафнатов лантанидов, полученных соосаждением. На рис. 16. представлена диаграмма, которая связывает структурные типы (аморфный, флюоритный, пирохлорный) гафнатов лантанидов от La до Dy. Данные хорошо соотносятся с предыдущими экспериментами. Для цирконатов лантанидов столь всестороннего исследования на сегодняшний момент не проведено.



Рис. 16. Диаграмма структурных типов соединений состава Ln₂Hf₂O₇, полученных соосаждением и прокалённых при различных температурах [24].

Фазовые переходы пирохлор-флюорит (порядок-беспорядок) могут быть инициированы не только температурой, но также повышенным давлением и ионизирующим излучением. Так, в работе [40] изучалось разупорядочение оксидов состава $Gd_2Zr_{2-x}Ti_xO_7$ под действием излучения ¹³²Xe и ²³⁸U (разогнанных до энергий 20ГэВ и 45 ГэВ соответственно) и давления в 10, 20 и 40 ГПа. Было установлено, что составы, обогащённые по Ті переходили в аморфное состояние, тогда как обогащённые по Zr сохраняли флюоритную структуру. В работе [41] изучалось разложение La₂Hf₂O₇ под действием давления и было установлено, что при приложенном давлении выше 18 ГПа последний разлагается на простые оксиды HfO_2 и La_2O_3 , которые вначале кристаллические, но выше 65 ГПа аморфизируются. Устойчивость кристаллической структуры к приложенному давлению значительно ниже у Gd₂Zr₂O₇ [42]. Уже при 3 ГПа его пирохлорная структура переходит в моноклинную, причём после снятия приложенного давления в 10 ГПа этот переход обратим, но выше 45 ГПа уже необратим. Выше 35 ГПа наблюдается аморфизация решётки цирконата гадолиния. В работе [43] были рассчитаны изменения физических свойств La₂Zr₂O₇ при повышенных давлениях, однако пока они не нашли экспериментального подтверждения.

1.4. Некоторые свойства цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния

В данном разделе приведены найденные в литературе некоторые свойства цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния, а также справочные спектральные данные для указанных веществ.

В табл. 1 суммированы справочные источники по спектрам объектов исследования.

Клее и Веитц [58] сравнили ИК-спектры цирконатов, титанатов и гафнатов лантанидов с данными рентгеноструктурного анализа и пришли к выводу, что ИКспектроскопия применима в качестве метода подтверждения образования соединений со структурой пирохлора (ИК-спектры изученных оксидных систем в значительной степени уникальны для каждого соединения, рис 17-19). При увеличении давления вид ИК-спектра для цирконата лантана меняется, упрощаясь вследствие разупорядочивания структуры выше 10 ГПа [44].

Таблица 1. Экспериментальные спектры цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния

CHANTER	Состав			
Спектр	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Hf ₂ O ₇	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Gd ₂ Hf ₂ O ₇
ИК	[44]	[45-47]	[48]	[46]
Раман	[3]	[24, 41, 46, 49]	[3]	[24, 46]
УФ/Видимый	[50, 51]	[52]	[53]	-
Рентгеновский	[50, 54]	[24, 45]	[55, 56]	[24]
Фотоэлектронный спектр	[57]	[46, 47]	-	[46]

В работе [3] были записаны Раман-спектры цирконата лантана и цирконата гадолиния (Рис. 20). В работе были записаны Раман-спектры гафната лантана и гафната гадолиния после прокаливания при 1400°С [24] (рис. 21).





Рис.17. ИК-спектры цирконатов лантана и гадолиния [58]

Рис.18. ИК-спектры гафнатов лантана и гадолиния [58]



Рис.19. ИК-спектр поглощения цирконата лантана при повышенных давлениях [44]



Рис.20. Раман-спектры цирконата лантана и цирконата гадолиния [3]



Рис.21. Раман-спектры гафната лантана и гафната гадолиния после прокаливания при 1400°С [24]

1.4.1. Свойства La₂Zr₂O₇

В таблицах 2-3 представлены термодинамические и термические свойства цирконата лантана. На рис. 22, 23 показаны зависимости от температуры удельной теплоемкости и теплопроводности этого соединения.

По данным [112] теоретическая плотность составляет 6,02 г/см³, пространственная группа Fd-3m O2 (227), параметры a=b=c=1,0808(5) нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$, V=1,26251 нм³.

Параметр	Значение
Энтальпия образования (из	-4130,4 кДж/моль
элементов)	-4102,2±6,0 кДж/моль
Энтропия образования	-671,2 Дж/(моль•К)
	-576,5±6,0 Дж/(моль•К)
Энергия Гиббса	-3930,4 кДж/моль
	-4101±12 кДж/моль
Стандартная энтропия	238,5 Дж/(моль•К)

Таблица 2. Термодинамические свойства цирконата лантана на базе обзора [59]

Таблица 3. Термические свойства цирконата лантана на базе обзора [60]

Параметр	Значение
Температура	2523-2573 K [8]
плавления	
Удельная	0,48 Дж/г/К (1200 К) [8]
теплоёмкость	0,41 Дж/г/К (400 К) [61]
	0,42 Дж/г/К (400 К) [62]
	0,44 Дж/г/К (1200 К) [63]
Теплопроводность	1,55 Вт/м/К (плотный, при 1273 К) [8]
	2,15 Вт/м/К (плотный при 1273 К)
	0,68 Вт/м/К (пористость 11,54% при 1173 К) [64]
	0,87 Вт/м/К (пористый, при 1273 К) [65]
Коэффициент	9,45×10 ⁻⁶ /K (273-1473 K) [66]
термического	9-10×10 ⁻⁶ /K (400-1600 K) [64]
расширения	9,0-9,7×10 ⁻⁶ /K (400-1600 K) [67]
	7,6-9,1×10 ⁻⁶ /K (400-1600 K) [68]



Рис.22. Удельная теплоёмкость цирконата лантана в интервале 0-1600К [60]



Рис.23. Теплопроводность цирконата лантана в интервале 273-1700К [60]

Механические свойства цирконата лантана как для спрессованного порошка, так и для покрытий, собрана в табл. 4, зависимость коэффициента термического расширения в интервале 273-1600 К приведена на рис. 24.

Параметр	Значение
Модуль Юнга	175±11 ГПа (спрессованный порошок) [8]
	156±10 ГПа (покрытие) [69]
	153 ГПа (покрытие) [70]
	280 ГПа (порошок) [3]
	141 ГПа (пористое покрытие) [63]
Модуль объёмной	216 ГПа [3]
упругости	
Модуль сдвига	109 ГПа [3]
Коэффициент	0,28 [3]
Пуассона	
Твёрдость по	5,51±0,25 ГПа (покрытие) [69]
Виккерсу	8,83 ГПа (покрытие) [70]
Микротвёрдость	9,9±0,4 ГПа (покрытие) [8]
Нанотвёрдость	8,8±2,1 ГПа (спрессованный порошок)
Трещиностойкость	1,1±0,2 МПа•m ^{1/2} (покрытие) [8]
	1,84 МПа•m ^{1/2} (покрытие) [70]
	0,9 МПа•m ^{1/2} (спрессованный SPS порошок) [71]

Таблица 4. Механические свойства цирконата лантана



Рис.24. Коэффициент термического расширения цирконата лантана в интервале 273-1600 К [60]

1.4.2. Свойства La₂Hf₂O₇

Более скудная по сравнению с $La_2Zr_2O_7$ информация о термических свойствах $La_2Hf_2O_7$ приведена в табл. 5, зависимость низкотемпературной теплоемкости [113] приведена на рис. 25.



Рис.25. Теплоёмкости $La_2Hf_2O_7$ (1), $La_2Hf_2O_7$ рассчитанная по правилу Неймана-Коппа(2),

$La_2Zr_2O_7(3)$ [72]

По данным [114] теоретическая плотность составляет 7,93 г/см³, пространственная группа Fd-3m O2 (227), параметры a=b=c=1,0774 нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$, V=1,25064 нм³.

	T	<u> </u>	1	
	Lenminecrite	CDOMCTD9	Γράματα πρυτρυρ	
таолица Ј.		CDUNCIDA	тафпата лаптапа	
'	1		1	

Параметр	Значение
Температура плавления	2280°C [41]
Стандартная энтропия	246,92 Дж/(моль•К) при 298,15К [72]

1.4.3. Свойства Gd₂Zr₂O₇

В табл. 6 приведены термодинамические, термические и некоторые механические характеристики цирконата гадолиния. По данным [114] теоретическая плотность составляет 6,92 г/см³, пространственная группа Fd-3m O2 (227), параметры a=b=c=1,0533 нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$, V=1,16857 нм³.

Таблица 6. Термодинамические, термические и механические свойства цирконата гадолиния на базе обзора [59]

Параметр	Значение
Энтальпия образования (из	-2402,8±7,6 кДж/моль
элементов)	-2421,5 кДж/моль
Стандартная энтропия	263,4±0,5 Дж/(моль•К)
Температура плавления	1530°С фазовый переход (пирохлор-флюорит) [21]
	2500°C [21]
Коэффициент термического	1,165×10 ⁻⁵ /K (293-1473K) [73]
расширения	
Модуль Юнга	186 ГПа (спрессованный порошок) [74]

1.4.4. Свойства Gd₂Hf₂O₇

В соответствии с данными [29] температура фазового превращения «пирохлор-флюорит» составляет 2400°С, температура плавления составляет 2700°С. По данным [119] теоретическая плотность составляет 8,98 г/см³, пространственная группа Fd-3m O2 (227), параметры a=b=c=1,0505 нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$, V=1,15928 нм³.

1.4.5. Данные о твердых растворах в системах $La_2(Zr_{2-x}Hf_x)O_7$ и $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$

Система La₂Zr₂O₇-La₂Hf₂O₇ изучалась в работе [75]. Полученные методом помола индивидуальных оксидов образцы отжигались при 1750°С на воздухе в течение 5 часов, после чего изучались методами РФА, ДТА, ИК-спектроскопии и оптической микроскопии. Было установлено, что цирконат лантана и гафнат лантана изоморфны и кристаллизуются в пирохлорной решётке с пространственной группой Fd3m. По результатам работы была построена фазовая диаграмма (рис. 26), показывающая неограниченную смешиваемость цирконата и гафната лантана с образованием твёрдого раствора.

В работе [76] методом CALPHAD изучалась термодинамика системы $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$. Рассчитано, что при 1200°C и 1500°C в координатах $ZrO_2-La_2O_3$ -Gd₂O₃ существует область составов, отвечающих формуле $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$, имеющих структуру пирохлора с достаточно широкой областью гомогенности (рис. 27).



Рис. 26. Фазовая диаграмма системы $La_2Zr_2O_7$ - $La_2Hf_2O_7$ по данным работы [75]



Рис. 27. Рассчитанные изотермические сечения системы в координатах ZrO₂-La₂O₃- Gd₂O₃ при 1200°С (а) и 1500°С (b) [76]

Изучению прозрачной керамики на основе системы $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, полученной методом вакуумного прессования, посвящена работа [77]. Установлено, что все полученные образцы имеют пирохлорную структуру, а параметр решетки уменьшается с увеличением содержания гадолиния, при увеличении плотности материала (вплоть до 99,4% от теоретической). К похожим выводам пришли исследователи, получавшие таким же методом прозрачную керамику только на основе одного состава LaGdZr₂O₇ [78].

В работе [79] показано, что параметр ячейки в системе $La_2(Zr_{1-x}Hf_x)_2O_7$ незначительно уменьшается по мере замещения циркония на гафний; такой же зависимости подчиняется теплопроводность данных составов. Измеренный модуль Юнга увеличивался со 180±5ГПа до 208±5 ГПа по мере увеличения содержания гафния в образце.

В работе [80] обсуждается получение прозрачной (до 76% пропускания) керамики на основе системы $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ (x = 0-2), также полученной вакуумным прессованием при температуре 1830°С в течение 6 часов. Установлено, что параметр решётки линейно уменьшается по мере увеличения содержания гадолиния в образце. При этом увеличивается как теоретическая, так и измеренная

32

плотность образцов. Во всех образцах керамики проявились рефлексы пирохлорной сверхструктуры.

1.5. Методы синтеза высокодисперсных цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов

На сегодняшний момент существует множество методов получения высокодисперсных цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов co В структурой пирохлора. литературе встречаются упоминания как 0 конденсационных методов синтеза (т.е. формирование требуемой фазы происходит при появлении центров кристаллизации и укрупнении образовавшихся частиц внутри реакционной системы), так и о диспергационных методах получения указанных соединений. Анализ источников позволяет заметить, что выбор методики синтеза того или иного сложного оксида тесно связан с его целевым применением. В случае исследования разнообразных физико-химических свойств вещества как такового, а также образцов, в дальнейшем наносимых в виде покрытия на подложку, исследователи стараются получить крупнодисперсный продукт. Для получения керамических образцов целесообразно использовать высокодисперсный порошок, что приводит к расширению областей применения, снижению энергозатрат и повышению качества изделий. Используя сравнительно «мягкие» подходы к синтезу, становится возможным наблюдать кристаллизацию первоначально аморфного соединения сначала в метастабильную фазу флюорита, а затем, при повышении температуры термообработки, в стабильную фазу пирохлора (при соблюдении необходимого для этого соотношения ионных радиусов). При этом в литературе не обнаружено работ, в которых проводятся систематические изучения данного фазового перехода.

1.5.1. Твердофазный синтез

В случаях, когда текущей задачей является лишь получение чистого соединения состава $Ln_2M_2O_7$ (Ln= La-Lu; M= Zr, Hf), а размер кристаллитов не играет роли, достаточно часто применяется твердофазный синтез из индивидуальных оксидов, сопровождаемый помолом или прессованием шихты.

В классическом исследовании фазовых превращений в системе оксид гафния-оксид гадолиния [81] указанные оксиды смешивались помолом в агатовой ступке, далее прессовались в таблетки и проходили термообработку при 1300°С в печи с кислородным дутьём. Далее таблетки вновь размалывали; часть их них прессовалось заново и нагревалось до 1730°С на воздухе. Некоторые образцы подвергались дальнейшему обжигу при 1900°С в газовой печи.

Шляхтина с коллегами [82] получила серию образцов состава $Ln_{2+x}Zr_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln=Sm–Gd; x=0, 0.096, 0.161, 0.286), $Ln_{2.096}Hf_{1.904}O_{6.952}$ (Ln=Sm, Eu) из оксидов Ln_2O_3 и MO₂ (Ln=Sm–Gd; M=Zr, Hf) путём интенсивного помола в шаровой мельнице, после чего были изучены структурные изменения при спекании полученных соединений и их электропроводность.

В работе [83] гафнаты лантана, европия и гадолиния были получены путём прокаливания стехиометрической смеси оксидов соответствующих металлов при 1700К в течение 168 часов. Были измерены термодинамические характеристики оксидов; при этом не оценивался ни фазовый состав, ни морфология продукта.

В исследовании, посвящённом использованию твёрдых растворов цирконата гадолиния-неодима Gd_{2-x}Nd_xZr₂O₇ (0.0≤x≤2.0) в качестве матрицы для захоронения ядерных отходов и устойчивости полученных соединений к действию морской воды [84], образцы получались следующим путём: оксиды металлов смешивались в стехиометрической пропорции, далее прессовались под давлением 10 МПа, после чего прокаливались при 1500°C в течение 72 часов.

Одной из разновидностей метода получения сложных оксидов спеканием индивидуальных оксидов является реакционное спекание. Так, цирконат гадолиния был получен этим способом в работе [85]. При этом помол смеси простых оксидов прессовалась в таблетки под действием давления в 120 МПа, после чего спекалась при 30 МПа при температуре 1350-1500°С. Полученный порошок имел средний размер частиц от 0,57 до 11,36 мкм.

1.5.2. Синтез жидкофазными методами

В целом можно выделить четыре наиболее распространённых синтетических подхода «снизу-вверх» к получению указанных соединений, а именно: метод соосаждения, метод золь-гель, гидротермальный метод, методы сжигания металлорганического прекурсора. Также были обнаружены весьма необычные методы синтеза, которые будут выделены в отдельный параграф.

Метод соосаждения

Прокаливание соосажденных компонентов (гидроксидов, солей), взятых в стехиометрическом соответствии в пересчете на металлы или оксиды при значительных температурах (от 400 до 1750°С) в течение десятков часов позволяет гарантированно получить однофазный продукт. Например в работе, посвящённой изучению структуры цирконата гадолиния методом нейтронной дифракции, требуемая фаза была получена путём отжига спрессованной стехиометрической смеси оксидов гадолиния и циркония в течение 15 дней при температуре 1450°С [86]. В работе [87] серия образцов состава $Gd_{2-x}Tb_xZr_2O_7$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2) была получена путём выдержки помолотых мокрым помолом в ацетоне стехиометрических смесей оксидов металлов при 1450°С в течение 30 дней с дополнительным помолом каждые 3-5 дней. Используя метод соосаждения, часто удаётся сохранить размер кристаллического продукта в нанометровом диапазоне. Так, группой Попова [88] методом соосаждения были получены нанокристаллические порошки систем Gd_2O_3 -HfO₂ и Gd_2O_3 -ZrO₂, размер которых менялся в зависимости от дальнейшего прокаливания в диапазоне от 1,2 до 50,6 нм. Часто твёрдые растворы переменного состава, полученные методом дальнейшего нанесения соосаждения, используются для (в том числе. газопламенного), на металлические подложки, подобно методике, описанной в [89].

Золь-гель метод

Не так часто встречаются работы, в которых цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов получаются золь-гель методом. Это может быть связано с труднодоступностью металлорганических прекурсоров, содержащих

цирконий и гафний. При этом не приводится никаких значительных преимуществ данного метода по сравнению с другими.

Например, в работе [51], посвящённой изучению фотолюминесценции оксидов $RE_2Zr_2O_7$ (RE= La, Nd, Eu и Y) в качестве источников металлов брался ацетат цирконила.

Авторы статьи [90] для получения цирконата лантана использовали комбинацию золь-гель метода и соосаждения. В качестве источника циркония был взят бис(диэтилцитрато)-дипропоксид циркония (IV) (известный под торговым названием Tyzor ZEC), в качестве источника лантана использовался нитрат лантана. После проведения гидролиза Tyzor ZEC, смешивания компонентов и добавления водного раствора гидрата аммиака выпадал осадок, который отделялся центрифугированием, промывался водой и высушивался на воздухе. Полученный порошок далее спекался на воздухе при 1200-1400°C в течение 50 часов и изучался методами РФА, СЭМ и БЭТ. Установлено, что в подобных условиях термообработки происходит спекание порошка до 90,7% плотности от теоретической.

В последние годы появляются публикации о получении золь-гель методом оксидов сложного состава без использования алкоксидов металлов [91]. В качестве аргументов против использования алкоксидов приводятся их дороговизна и чувствительность к влаге, теплу и свету. Для приготовления загрузочной смеси авторами использовались нитраты лантана и циркония, пропиленоксид и формамид использовались для гелеобразования, а полиэтиленгликоль - для выделения требуемой фазы. Полученный по этому методу аморфный цирконат лантана имел достаточно высокую удельную площадь поверхности 89 м²/г, существенно уменьшавшуюся при спекании при 1200°С до 4 м²/г; а также морфологию сеток, форма которых менялась в зависимости от состава загрузочной смеси.

Гидротермальный метод

В работе [92] цирконат лантана и титанат лантана были получен гидротермальным методом путём обработки в автоклаве соосажденных гидратом
аммиака оксидов лантана и циркония. Для ускорения гидротермальной реакции в систему был добавлен гидроксид калия. Полученный продукт обрабатывался 10%м раствором уксусной кислоты и тщательно промывался дистиллированной водой.

Севастьянов и коллеги [93] синтезировали цирконаты и гафнаты лантана и неодима путём гидротермального синтеза. В раствор нитрата цирконила и хлорида лантана вводился при перемешивании раствор гидроксида натрия. Выделившийся осадок помещался в автоклав. После проведения гидротермальной обработки полученная суспензия промывалась дистиллированной водой.

В работе, посвящённой изучению допированного иттрием цирконата гадолиния состава $Gd_{1.8}Y_{0.2}Zr_2O_7$ как высокотемпературного газового сенсора на водород [94], целевой продукт получен гидротермальным методом исходя из карбоната гадолиния, оксихлорида циркония и нитрата иттрия. К подкисленному соляной кислотой раствору солей металлов добавлялся гидроксид тетраметиламмония, после чего полученный раствор помещался в автоклав при температуре 160-300°C на время от 1 до 10 часов.

Методы сжигания металлорганического прекурсора

Достаточно популярным методом синтеза твёрдых растворов на основе цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов, в том числе замещённых, являются разнообразные методы сжигания металлорганической загрузочной системы.

Например, сообщалось о получении катализатора, состоящего из 2 масс.%замещённого на Rh цирконата лантана [95]. В качестве исходных компонентов использовались нитраты соответствующих солей и мочевина.

В работе, посвящённой изучению катализаторов риформинга метана на основе замещённых никелем цирконатов лантана, празеодима, самария и иттрия [96], загрузочная смесь для сжигания создавалась из растворённых в азотной кислоте карбонатов и оксидов металлов с добавлением глицина в качестве восстановителя.

Для изучения прозрачной керамики на основе линейки оксидов состава $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ (x = 0–2.0) они были получены путём сжигания загрузочной смеси, содержащей нитраты металлов и только глицин [80].

Лимонную кислоту и этиленгликоль использовали авторы [97] в качестве органического компонента при получении люминофорной керамики на основе цирконата лантана, допированного европием. Непосредственно после синтеза образовывался аморфизированный порошок.

Важно отметить, что несмотря на относительную популярность метода, исследователи уделяют недостаточное внимание непосредственно протеканию синтеза (тип горения, развиваемая температура, количество остаточного углерода в зависимости от соотношения компонентов загрузочной смеси и т.п.), хотя во многом эти факторы оказывают влияние на морфологию и фазовый состав получаемого продукта.

Другие методы

В работе [98] для синтеза цирконата лантана в качестве растворителя и диспергирующего вещества использовалась стеариновая кислота. После расплавления в неё вводились нитраты лантана и циркония, после чего производилось сжигание получившейся системы на воздухе. Далее полученный продукт прокаливался на воздухе в температурном интервале от 600°C до 900°C в течение 5 часов. РФА показал, что образование фазы цирконата лантана происходило лишь при температуре выдержки 900°C.

В специальных исследованиях, посвященных теплотам образования цирконатов редкоземельных элементов, синтез производился методом совместного сжигания порошкообразного металлического циркония и оксидов редкоземельных элементов в калориметрической бомбе под давлением кислорода в 25 атм [99].

При изучении системы Y₂O₃—La₂O₃—HfO₂ соединение La₂Hf₂O₇ было получено посредством совместного плавления исходных оксидов в солнечной печи при температуре порядка 3000°C и последующего отжига в интервале 1250-2800°C [100].

Одним из необычных методов получения оксидов сложного состава является метод расплавленных солей (рис. 28). Сообщалось о получении этим методом высокодисперсного цирконата лантана с использованием тройной системы NaCl– KCl–NaF в качестве флюса [101]. В другой работе [102] нанодисперсный цирконат лантана был также получен этим методом, при этом роль флюса выполняла солевая система K₂SO₄-Na₂SO₄. Нитрат лантана и хлорид цирконила растворялись в воде, далее к ним добавлялся 5% раствор гидрата аммиака, после чего полученный раствор добавлялся к раствору сульфатов калия и натрия. После выпаривания полученный осадок подвергался термообработке при 800°C с последующим промыванием деионизированной водой и этанолом для очистки от остаточных растворимых продуктов. Морфология полученного продукта изучалась методом СЭМ, было установлено, что полученные частицы цирконата лантана имеют кубическую форму с размером от 60 до 90 нм



Рис.28. Схема получения высокодисперсного цирконата лантана методом расплавленных солей [101]

В источниках [103, 104] сообщалось о получении гидразиновым методом как чистого, так и допированного оксидом иттрия цирконата лантана. Источниками металлов являлись хлориды циркония и лантана. В водный раствор этих солей по каплям при нагревании добавлялся гидразин до достижения pH около 9, затем полученная суспензия промывалась горячей водой для удаления избытка гидразина и хлорид-ионов, после чего производилась термообработка суспензии при различных температурах в интервале 1100-1300°C для формирования фазы цирконата лантана.

Методом электроспиннинга группой авторов [105] были получены нановолокна цирконата лантана. В качестве исходных веществ были использованы нитраты лантана и цирконила, растворявшиеся в спиртовом растворе поливинилпирролидона.

Методом МО CVD были получены плёнки на основе твёрдых растворов состава La_xHf_{1-x}O_y [106]. Прекурсорами плёнок стали гептандионаты лантана и гафния, испаряемые в атмосфере аргона и осаждаемые на кремниевую подложку. При этом в зависимости от концентрации лантана образовывались твёрдые растворы либо со структурой флюорита, либо со структурой пирохлора, либо в плёнке присутствовали фазы пирохлора и кубического оксида лантана.

Методом электроосаждения были получены промежуточные слои из цирконата гадолиния на поверхности подложки Ni-W [14]. В качестве исходных соединений использовались бромиды гадолиния и циркония.

В рамках одного исследования иногда комбинируются различные методы синтеза. В работе, посвящённой получению катализатора на основе допированного родием цирконата лантана метод Печини был дополнен методом микроволнового восстановления, позволившего нанести на поверхность этого оксида 2 масс.% родия [107]. Для систематического исследования фотолюминесценции гафнатов редкоземельных элементов наночастицы состава $RE_2Hf_2O_7$:5% Eu^{3+} (RE = Y, La, Pr, Gd, Er, and Lu) были получены как методом соосаждения, так и методом расплавленных солей [46].

Одностадийный способ получения микросфер цирконата лантана размером 0,5-5 мкм методом катодного плазменного электролиза описан в статье [50]. Сообщалось, что в этих частицах цирконат лантана представлен и в виде пирохлора и в виде флюорита.

1.6. Особенности гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов металлов, в том числе со структурой пирохлора

Среди разнообразных способов получения нанопорошков методы сжигания выделяются простотой аппаратного оформления и быстрым получением продукта [108]. B основе любого ИЗ методов сжигания лежит окислительновосстановительная реакция, протекающая при сжигании предварительно полученного полимерного прекурсора, содержащего равномерно распределенные окислитель и восстановитель. Принципы создания композиции «органический компонент (топливо) – окислитель» имеют много общего с химией ракетного топлива и порохов (пиротехники). Очень часто при расчётах используется метод кислородного баланса, который, являясь формальным способом уравнивания реакций, не отображает химизм протекающих процессов и чрезвычайно условно предсказывает количество выделяющихся газов. Также возникают трудности с точным определением температуры воспламенения и количественной оценки теплового эффекта протекающих реакций. Поскольку горение не может рассматриваться как простой процесс передачи тепла, в методах сжигания существует определённая проблема «чёрного ящика», заключающаяся в том, что для изменения доступно лишь стартовое соотношение реагентов, а зависимость свойств полученного продукта от этого соотношения может быть неоднозначной ввиду того, что сам процесс горения является малодоступным для контроля и анализа. В изучении методов сжигания исследователи часто обращают внимание на косвенные признаки реакции, как, например, вид пламени или цвет образовавшихся продуктов, а также на аппаратное оформление (материал стенок реактора, равномерность нагрева, тип нагрева). Также, критериями хорошо оформленного синтеза сжиганием могут являться не чересчур интенсивное горение с выделением не токсичных газов.

Основные стадии синтеза оксидов методом сжигания приведены на рис. 29.

В конце 60-х годов XX века методами сжигания стали получать не только простые оксиды, но и более сложные тугоплавкие соединения (смешанные оксиды, карбиды, бориды, силициды, нитриды и т.п.).



Рис.29. Основные стадии синтеза оксидов методом сжигания [108]

Одной из первых работ, в которой устанавливались базовые принципы метода сжигания, стал патент Печини [109]. В данном патенте в наиболее общих словах описывались принципы получения титанатов и ниобатов свинца и шелочных металлов. Исходными веществами для синтеза сложного оксида служили нитраты металлов, водные растворы которых смешивали в стехиометрических количествах, и добавляли в полученный раствор органическое вещество, которое должно удовлетворять двум условиям:

1. Образовывать комплексные соединения с металлами;

2. Являться восстановителем.

Этим требованиям хорошо удовлетворяют лимонная и винная кислота, а также глицин и некоторые другие аминокислоты.

Синтез Печини породил множество вариаций, которые можно разделить на два подхода.

В первом случае в растворы нитратов добавляют лимонную кислоту, тщательно перемешивают до её полного растворения и упаривают. Далее происходит воспламенение смеси с образованием продукта, который отжигают при более высоких температурах, в результате чего формируется высокодисперсный сложный оксид.

Во втором случае в раствор нитратов металлов, помимо лимонной кислоты вводят этиленгликоль. Раствор медленно упаривают до вязкого состояния и далее подвергают термической обработке. В ходе синтеза ионы металлов и лимонная кислота образуют хелатные комплексы, которые имеют свободные гидроксильные группы, участвующие в полиэтерификации хелатов с многоатомным спиртом (например, этиленгликолем). Вследствие этого достигается равномерное распределение ИОНОВ различных реакционной металлов В смеси, при термообработке которой образуется однофазный высокодисперсный сложный оксид. Как упоминалось выше, вместо лимонной кислоты можно использовать любое другое органическое вещество, способное образовывать комплексы с металлами.

Подобный подход к получению высокодисперсных смешанных оксидов в дальнейшем стал весьма распространенным, при этом исследователи, стараясь подчеркнуть отличия и детали своего метода, часто называли его по-разному. В литературе встречаются такие названия, как:

- Salt-assisted Combustion Synthesis (SCS, или Метод сжигания с добавлением солей) [110, 111],
- 2. Combustion synthesis (Синтез сжиганием) [112–115],
- 3. Fire synthesis (Огненный синтез) [116],
- 4. Aqueous combustion synthesis (Синтез сжиганием водных растворов)[117],
- 5. Auto-combustion method (Метод самовоспламенения) [118],
- 6. Complexation-combustion (Комплексное сжигание) [119],
- 7. Sol-gel combustion method «Золь-гель-метод сжигания) [120, 121],
- 8. Citrate precursor method (Цитрат-прекурсорный метод) [122],
- 9. Solution combustion synthesis (Синтезы сжиганием раствора) [123, 124],
- 10. Glycine-nitrate method (Глицин-нитратный метод) [125–127]
- 11. Glycol-citrate synthesis (Гликоль-цитратный синтез) [128]

Следует, однако, отличать синтез путем сжигания осушенного загустевшего металлорганического прекурсора и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) [129]. Далеко не всегда в литературе делается терминологическое разделение этих двух совершенно разных подходов к получению тугоплавких соединений, кроме того, к настоящему моменту вопрос терминологии является дискуссионным. В ряде монографий, например в [130], методы сжигания металлорганических прекурсоров стоят в одном ряду с CBC. Подобная путаница связана, вероятно, с тем, что и в классическом CBC, и в методах

сжигания есть стадия воспламенения с образованием фронта горения. Главное различие в этих подходах состоит в том, что в CBC есть чётко выраженный фронт так называемого «твёрдого пламени», распространяющегося в толще твёрдой фазы - предварительно спрессованной (зачастую, в форме готового изделия) шихты из смеси высокодисперсных металлических порошков, в то время как в методах сжигания происходит горение вязкой гелеобразной массы с выделением большого количества газов, разрыхляющих продукт. CBC однозначно требует внешнего воспламенения от инициирующего состава или электрической дуги; в методах сжигания реакционная система самовоспламеняется уже при умеренном нагреве (достаточном даже лабораторной электроплитки). Твёрдые вещества, получаемые методом CBC, обычно крупнодисперсные – из-за развиваемых высоких температур они успевают спечься; методы сжигания позволяют проводить реакцию в менее жёстких условиях и получать наноразмерные порошки (пористые продукты реакции с весьма высокой удельной площадью поверхности).

Проведенный патентный поиск показывает, что после патента Печини были зарегистрированы несколько других патентов, описывающих очень похожую методику получения сложных оксидов. Основным различием в патентах является набор органических веществ, выполняющих различные функции в загрузочной системе. Так, авторами патента [131] утверждается, что в качестве подходящих соединений-комплексообразователей могут выступать вещества, содержащие как минимум одну карбоксильную группу и как минимум одну карбонильную или гидроксильную группу, например кетоглутаровая, молочная, винная, малоновая, глутаровая, щавелевая, пировиноградная, гликолевая кислота или их сочетания.

Несмотря на TO, что собран большой фактический материал по практическому применению метода Печини для синтеза простых и сложных оксидов, про химические реакции, протекающие в реакционной системе при использовании этого метода, известно сравнительно немного. В литературе весьма общие представления о встречаются схемы, дающие химизме происходящих процессов [132]. Следует отметить, что, исходя из обзора литературы, в методах сжигания ИК- спектроскопия зачастую не является

44

достаточным методом установления всех химических превращений внутри стартовой системы. Для выявления превращений органических веществ в загрузочной системе ИК-спектроскопия обычно дополняется результатами ¹³С-ЯМР-спектроскопии [133, 134] и Раман-спектрами.

При всех достоинствах топливного состава «этиленгликоль-лимонная кислота», существуют некоторые трудности, связанные с химическими взаимодействиями в растворе [115]:

1. *Выпадение осадка перед или во время гелеобразования*. Это связано с частичным гидролизом солей некоторых металлов, таких как Ti, Nb, Ta.

2. Восстановление ионов металлов. Этиленгликоль может восстанавливать некоторые электроположительные металлы, особенно при нагревании. К примеру, взаимодействие солей меди с этиленгликолем приводит к образованию Cu₂O и даже к металлической меди. Восстановление ионов металлов этиленгликолем может быть устранено, если не брать этиленгликоль в большом избытке и не повышать температуру.

3. Испарение или разложение одного из компонентов. Например, при синтезе методом сжигания высокотемпературных сверхпроводников на основе ртути пиролиз полимерной загрузочной системы начинается при 400- 450°C, что может привести к испарению ртути.

Параметры горения

Основными параметрами в синтезе сжиганием, которые обычно описываются в литературе, являются *тип пламени*, *температура*, выделяющиеся при горении *газы*, соотношение *«воздух – органический компонент (топливо) – окислитель»* и химический состав *стартовой смеси*.

Типы пламени. Возникновение пламени происходит из-за выделения большого количества тепла в процессе химической реакции между топливом и окислителем. Можно выделить три основных типа пламени, представленных в табл. 7. При этом горение может начинаться как самопроизвольно, так и под действием внешнего источника пламени.

Вид пламени	Температура горения	Скорость горения
Полыхающее	Выше 1000°С	-
Обугливание	Менее 1000°С	см/с
Взрывное	Очень высокая	4000-8000 м/с

Таблица 7. Типы пламени в синтезе сжиганием [116]

Характеристические температуры. В процессе протекания реакции синтеза методом сжигания выделяют четыре основных температуры, которые могут оказывать влияние на протекание реакции и свойства конечного продукта.

*T*₀*– начальная температура*. Это средняя температура загрузочной системы на стадии упаривания перед воспламенением.

T_{ig} – температура воспламенения. Это значение температуры, при котором начинается активное горение системы без дополнительного подогрева извне.

Tad – адиабатическая температура пламени. Это максимальная температура, достигаемая во время горения в адиабатических условиях. Она может быть рассчитана с использованием теплоёмкости продуктов, температуры воспламенения и теплоты сгорания, в допущении, что в системе нет потерь тепла. Измеренные значения температуры пламени почти всегда намного меньше рассчитанных адиабатических значений.

Tm – максимальная температура пламени. Это температура, которой можно достичь в не адиабатических условиях.

Влияние атмосферы. Воздействие атмосферных газов (в первую очередь, кислорода и углекислого газа) на процесс горения и на свойства конечных продуктов в методе сжигания на сегодняшний момент изучено слабо. Тем не менее, не стоит упускать из вида, что взаимодействие органического компонента с атмосферным кислородом может менять соотношение окислитель-восстановитель, что может привести к изменению фазового состава продуктов реакции.

Химических состав загрузочной смеси. Вид и количество используемых при синтезе компонентов является критически важным для формирования требуемого продукта. Растворимость и тип органического компонента, наличие воды – все эти факторы следует учитывать при подборе пары окислительвосстановитель.

Сообщалось, что добавление в загрузочную смесь инертной соли приводило к разрушению трёхмерной пористой микроструктуры конечного порошка, препятствуя, с другой стороны, избыточной агломерации частиц. Следует, однако, помнить, что присутствие любого постороннего катиона металла в загрузочной системе может повлиять на фазовый состав продукта.

Виды органических компонентов, выполняющих роль топлива

Глицин (NH₂CH₂COOH), являясь одной из самых дешёвых аминокислот, известен своей способностью связывать большое число ионов металлов в комплексы. В координации могут принимать участие как карбоксильная группа, так и аминогруппа, ввиду того, что аминокислоты в водных растворах часто присутствуют в форме цвиттер-ионов. Помимо глицина, в методах сжигания были проверены и другие аминокислоты, однако наибольшее распространение среди аминокислот получил именно глицин.

Мочевина (NH₂CONH₂), обладая двумя аминогруппами, также может связывать катионы металлов в комплексы.

Оксикислоты

Лимонная кислота является достаточно сильной многоосновной органической кислотой [132, 135]. Кислотность средней карбоксильной группы усиливается за счёт ОН-группы у третьего атома углерода. Средняя карбоксильная группа в водном растворе легко теряет протон ($pK_1=2,91$), концевые карбоксильные группы менее кислотные ($pK_2=4.36$ и $pK_3=5,74$). При высоких значениях pH гидроксильная группа может также депротонироваться (рК₄=10,96). Также следует отметить, что положение ОН-группы является благоприятным для образования водородных связей между карбоксильной и гидроксильной группами, что стабилизирует карбоксильный анион. Важно отметить, что положение ОН-группы позволяет образовывать стабильные пяти- и шестичленные циклы в цитратных комплексах [132].

Лимонная кислота хорошо растворима в этиленгликоле, что даёт широкий диапазон соотношений лимонная кислота/этиленгликоль в модифицированном методе Печини и даёт возможность подбора условий синтеза для каждой отдельно взятой реакционной системы. Химическое взаимодействие между лимонной кислотой и этиленгликолем (полиэтерификация) происходит при комнатной температуре в кислой среде (Рис. 30). Равновесие данной реакции смещено в сторону реагентов, однако ¹³С-ЯМР спектроскопия показывает образование эфирных связей [136]. Смещение равновесия в сторону полиэфира подразумевает или увеличение концентрации стартовых реагентов, или удаление каких-либо продуктов из реакционной системы. Увеличение концентрации лимонной кислоты в реакционной системе ограничено её растворимостью в этиленгликоле. При температурах выше 170°С лимонная кислота превращается в аконитовую кислоту и, при дальнейшем нагревании, в итаконовую кислоту (Рис. 31). При наличии аммиака в системе итаконовая кислота амидируется, давая моно- и диамиды итаконовой кислоты. Итаконовая кислота способна полимеризоваться по двойной связи С=С, а также сополимеризоваться со своими амидными производными с образованием полиамидов (рис. 32) [135, 137].

В качестве органического компонента, способного выступать в роли восстановителя, могут также выступать углеводы, многоатомные спирты, ацетаты металлов, гидразиды (R_x-CO_y-(N₂H₃)_z).



Рис.30. Схема взаимодействия лимонной кислоты и этиленгликоля [108, 132]



Рис.31. Превращения лимонной кислоты при нагревании [137]



Рис.32. Амидирование итаконовой кислоты и конденсация итаконовой кислоты с её диамидом [135, 137]

Возможные окислители

В методах синтеза сжиганием в качестве источника металлов и окислителя в подавляющем большинстве случаев берутся нитраты металлов. К достоинствам нитратов можно отнести их высокую растворимость в воде, что даёт лучшую гомогенизацию ионов металлов в случае многокомпонентных систем. Кроме этого, нитраты при разложении полностью уходят из реакционной системы, не загрязняя ее посторонними примесями.

Зачастую в систему добавляется нитрат аммония NH₄NO₃ в качестве окислителя, не изменяющего пропорции металлов. Избыток нитрата аммония может приводить к повышенному газообразованию во время горения системы, что может повышать удельную площадь поверхности получаемого порошка и влиять на его микроструктуру оксидов металлов.

При синтезе соединений, содержащих хром, в качестве окислителя может применяться дихромат аммония (NH₄)₂Cr₂O₇, разлагающийся при более низкой,

чем нитрат аммония, температуре (порядка 170°С) с более высоким экзотермическим эффектом [138].

Наименее популярным окислителем в данном случае являются хлораты, например, хлорат калия КСЮ₃. Несмотря на широкое распространение в пиротехнике, в методах синтеза высокодисперсных оксидов металлов сжиганием хлораты не получили столь большого распространения ввиду того, что могут загрязнять продукт хлорид-ионами, способными встраиваться в кристаллическую решётку и изменять, тем самым, фазовый состав конечного вещества, а также ввиду своей взрывоопасности. В этой связи примечательна работа [139], в которой были получены образцы керамики РZT классическим методом CBC, путём прессования высокодисперсных порошков индивидуальных оксидов, хлората калия и активированного угля с последующим поджиганием полученного брикета.

Возможности масштабирования синтеза методом сжигания

При разработке тех или иных методов синтеза ценных химических соединений, особенно применимых в качестве основы для керамики (что требует наработки относительно крупных партий продукта – до сотен граммов и килограммов), закономерно встаёт вопрос о масштабировании производства до промышленного или, на ранних этапах, крупного лабораторного. При этом существуют два принципиально различных пути. Первый – наращивать объёмы аппаратов периодического действий большой единичной мощности, второй – разрабатывать систему аппаратов непрерывного действия.

В литературе приводятся несколько конструкций, пригодных для производства нанопорошков методом сжигания в непрерывном режиме, однако, насколько известно, пока ни одна установка не производится коммерчески.

1.7. Потенциальные области применения высокодисперсных цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния

Анализ статистических литературных данных, проведённый выше, показывает, что цирконаты и гафнаты лантана и гадолиния могут находить

применение в различных областях техники. В данной главе описываются наиболее часто упоминаемые потенциальные применения данных соединений.

1.7.1. Термобарьерные и антиокислительные покрытия

Улучшенная производительность газовых турбин или дизельных двигателей может достигаться при использовании керамических термобарьерных покрытий (ТБП) [60, 140, 141]. Термобарьерные покрытия наносятся на переходные элементы трубопроводов, камеры сгорания, лопатки турбин и на другие компоненты, работающие при высокой температуре. Выбор материала для термобарьерного покрытия обусловлен сочетанием таких свойств, как высокая температура плавления, отсутствие фазовых переходов от комнатной до рабочей температуры, низкая теплопроводность, окислительная стойкость, коэффициент термического расширения, сходный с таковым у металлической детали, хорошая адгезия, низкая степень спекаемости пористой микроструктуры [9]. Среди веществ, которые первоначально использовались в качестве компонентов ТБП, можно выделить оксид алюминия; оксид циркония, стабилизированный оксидом магния и оксидом кальция. Последний широко использовался, однако не обладал должной долговечностью и не оказался пригодным материалом для перспективных ТБП. Материалом связующего слоя для этих покрытий обычно выступал нихром или молибден.

Первые термобарьерные покрытия на основе диоксида циркония содержали от 12 до 20 масс. % оксида иттрия, который добавлялся, чтобы стабилизировать кубическую фазу ZrO₂. Позже было показано, что лучших рабочих характеристик можно достигнуть, понижая содержания оксида иттрия до 6 и 8%. Несмотря на все достоинства иттрий-стабилизированного оксида циркония в качестве материала для термобарьерных покрытий, не прекращаются попытки найти составы, обладающие повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с ним, прежде всего, фазовой стабильностью при работе в циклическом режиме.

По мнению многих исследователей, цирконат лантана обладает оптимальным сочетанием перечисленных свойств, а потому в литературе

встречается множество публикаций по применению цирконата лантана в качестве эффективного термобарьерного и антиокислительного покрытия [7–12, 142–144]

Методы нанесения термобарьерных покрытий.

Основными методами нанесения керамических покрытий на металлические основания являются плазменное напыление (APS) и вакуумное напыление с испарением материала электронным лучом (EB-PVD). Покрытия, полученные тем или иным методом, отличаются микроструктурой с определенными характерными признаками.

Сущность плазменного напыления заключается в том, что в высокотемпературную плазменную струю подаётся распыляемый материал, который нагревается, плавится и в виде двухфазного потока направляется на подложку. При ударе и деформации происходит взаимодействие частиц с поверхностью подложки или напыляемым материалом и формирование покрытия. Плазменное напыление является одним из вариантов газотермического напыления.

Термический процесс напыления связан с плавлением частиц. Без хотя бы частичного плавления частиц крайне сложно получить покрытие, наносимое газотермическим напылением. Некоторая степень плавления необходима для достижения достаточного уровня адгезии и когезии покрытия.

Отдельной технической задачей при нанесении порошков является оптимизация их гранулометрического состава. Согласно общим принципам нанесения порошковых покрытий, средний размер частиц-гранул, попадающих в газовую или плазменную струю, должен быть микронным или субмикронным. Таким образом, зачастую получаемые изначально нанодисперсными, оксидные порошки должны дополнительно укрупняться путём термообработки или гранулирования. В связи с этим изучение кинетики укрупнения порошков при различных температурах является важной научно-практической задачей.

1.7.2. Твёрдые электролиты в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ)

Твёрдые электролиты на основе соединений со структурой пирохлора (и цирконата лантана в том числе) относятся к высокотемпературным электролитам [145]. При комнатной температуре они проявляют диэлектрические свойства. При нагреве подвижность их анионов увеличивается очень быстро. Основная рабочая температура твёрдых электролитов на основе соединений со структурой пирохлора находится в пределах между 700 и 1000°С [2]. В твёрдых растворах соединений со структурой пирохлора прохождение электрического тока обеспечивается анионами кислорода. Данные соединения рассматриваются как твёрдый электролит для перспективных источников электрического тока - твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], которые теоретически могут иметь очень высокий коэффициент преобразования химической энергии в электрическую [146].

1.7.3. Материалы для захоронения радиоактивных отходов

Цирконат лантана, проявляющий сочетание таких свойств, как прочность, нерастворимость в воде, кислотах и щелочах, часто рассматривается в качестве хорошей инертной матрицы для размещения долгоживущих ИЗОТОПОВ трансурановых элементов, накапливающихся при работе ядерных реакторов [3]. Трансурановые элементы, такие как Pu, Np, Am и Cm могут заменять позиции La в решетке цирконата лантана из-за сходства их ионных радиусов [147]. Ряд исследований показывает, что как чистый, так и легированный цирконат лантана обладает высокой устойчивостью по отношению к ионизирующему излучению [3-6]. Сообщалось [47], что цирконат гадолиния является эффективным поглотителем нейтронов и обладает высокой устойчивостью по отношению к ионизирующему излучению. В работе [148] показано, что структура цирконата гадолиния может вместить до 45 масс.% радиоактивных отходов, полученных по методу TRPO, сохраняя устойчивость к воздействию морской воды. Новейшие исследования [149] подтвердили, что в $Gd_2Zr_2O_7$, допированном U_3O_8 , катионы металлов

равномерно распределены по объёму, а потому цирконат гадолиния является перспективным для удерживания радионуклидов с переменной валентностью.

1.7.4. Катализ

Отклонения от стехиометрического состава легированного цирконата лантана вызывают появление большого числа дефектов в его структуре [1, 150]. Эти дефекты играют важную роль в каталитических реакциях. В частности, легирование цирконата лантана катионами железа в соотношении n(La):n(Fe)=9:1 существенно увеличивало его фотокаталитическую активность при разложении метилоранжа [151]. Внедрение в решетку цирконата лантана атомов рутения позволяет использовать его в качестве эффективного катализатора разложения дизельного топлива [152]. Допированный родием (2 масс. %) цирконат лантана, полученный методом Печини, был апробирован в качестве катализатора в реакции синтеза высших спиртов из СО [153]. Тем не менее, следует различать катализаторы на основе цирконата лантана, полученные путём внедрения в его решётку иных атомов, и полученные путём нанесения покрытий на его поверхность. Так, в работе [154] сравнивались каталитические характеристики подобных разновидностей катализатора в реакции синтеза высших спиртов из СО. Было установлено, что цирконат лантана с осаждённым на него Rh позволяет получать разные многоатомные спирты, тогда как цирконат лантана, допированный Rh, способствует выходу метанола. Допированный никелем (1 масс.%) цирконат лантана, также полученный методом Печини, показал весьма высокую эффективность в реакциях риформинга метана. К достоинствам такого катализатора можно отнести низкую спекаемость и высокую стабильность при рабочих температурах 700-950°С [13]. Таким образом, цирконат лантана, обладающий развитой поверхностью, также может эффективно применяться в качестве термостойкого носителя катализаторов. Учитывая возрастающий интерес к производству спиртов из синтез-газа [95], разработка новых типов катализаторов на основе цирконата лантана будет продолжаться.

1.7.5. Полупроводники и сверхпроводники

La₂Hf₂O₇ рассматривается как перспективный изолятор из-за своей высокой диэлектрической проницаемости (~22). По оценкам, он может заменять SiO₂ в компонентах КМОП (комплементарные элементы металл-оксид-полупроводник). В настоящее время выполнены работы по нанесению гафната лантана на различные подложки импульсным лазерным напылением: GaAs [155], SiGe [156], Si [47, 157]. Сообщалось об использовании Gd₂Zr₂O₇ в качестве промежуточного слоя при получении барий-купратного сверхпроводящего материала [14].

1.7.6. Люминофоры

Структура пирохлора способна принимать посторонние катионы со с редкоземельным элементом и цирконием/гафнием СХОДНЫМИ ионными радиусами без изменения фазового состава (изоморфное замещение) [16]. Появление большого числа дефектов в решетке вызывает способность легированного цирконата лантана к люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях излучения [51], что позволяет создавать новые люминофоры на его основе. Потенциальными областями применения люминофоров на основе оксидов РЗЭ, циркония и гафния является детекция ионизирующего излучения и томографии. Для получения люминесценции в подавляющем большинстве в подмешивается небольшое количество решётку оксида атомов европия. Установлено, что допирование церием не приводит к люминесценции. Интересно отметить, что на люминесценцию, вероятно, не оказывает влияние кристаллизация именно в структурном типе пирохлора, а потому во многих работах не проводилось специальной термообработки полученных оксидов. Ряд составов, проявляющих люминесцентные свойства, представлен в Табл.8.

Таким образом, выполненный анализ литературы по тематике исследований показал, что соединения состава $Ln_2B_2O_7$ ($Ln = La^{3+}$, Gd^{3+} , $B = Zr^{4+}$, Hf^{4+}) со структурой пирохлора являются чрезвычайно востребованными для решения актуальных проблем современного неорганического материаловедения – создания перспективных высокотемпературных керамических материалов и покрытий, в

частности, термобарьерных покрытий, твердых электролитов в ТОТЭ, материалов для захоронения радиоактивных отходов, каталитических систем, люминофоров и др.

Таблица 8. Основные изученные составы на основе сложных двойных оксидов, проявляющие люминесцентные свойства.

№	Формула	Симметрия решётки	Метод синтеза	Максимум возбуждения, нм	Максимум эмиссии, нм	Год, ссыл- ка
1	La ₂ Zr ₂ O ₇ :xEu ³⁺ (x = 1– 35 мол. %)	Флюорит Fm3m	Соосаждение + метод расплавленных солей	258	612	2017 [158]
2	La ₂ Hf ₂ O ₇ :xEu ³⁺ (x = 1– 35 мол. %)	Флюорит Fm3m	Соосаждение + метод расплавленных солей	258	612	2017 [159]
3	(La _{1-x} Ho _x) ₂ Zr ₂ O ₇ (x = 2,5; 5; 7,5; 10 мол. %)	Флюорит Fm3m	Соосаждение и прокаливание	544, 554	362, 386, 419, 449, 456, 464, 473, 485	2016 [160]
4	La ₂ O ₃ -ZrO ₂ :Eu ³⁺ (x = 0.5, 1, 3, 5 мол. %)	Аморфные нановолокнистые мембраны	Электроспиннинг	254	616	2015 [161]
5	(La _{1-x} Er _x) ₂ Zr ₂ O ₇ (x = 0; 2,5; 5; 7,5; 10 мол. %)	Флюорит Fm3m	Соосаждение и прокаливание	365, 378	550,562, 663, 682	2015 [162]
6	La _{2-x} Gd _x Zr ₂ O ₇ : 3 мол. % Eu ³⁺ (x = 0–2.0)	Пирохлор Fd3m	Метод Печини. Прозрачная керамика, полученная вакуумным прессованием	524	585, 630	2015 [163]
7	A ₂ Hf ₂ O ₇ :xEu ³⁺ (x = 1-12 мол. %, A=Y, Gd, Lu)	Флюорит Fm3m	Метод сжигания	612	464	2015 [164]
8	RE ₂ Hf ₂ O ₇ (RE = Y, La, Pr, Gd, Er, Lu): 5 мол. % Eu ³⁺	La ₂ Hf ₂ O ₇ :5%Eu ³⁺ и - Pr ₂ Hf ₂ O ₇ :5%Eu ³⁺ пирохлоры, остальные -флюорит	Метод расплавленных солей	255 –LHO 258 - GHO	630, 720	2016 [46]
9	La ₂ Zr ₂ O ₇ :U (0- 10 мол. % U)	«кубическая», при высоких концентрациях U – перовскит (?)	Низкотемпературное сжигание геля			2016 [165]
10	Gd ₂ Zr ₂ O ₇ :Eu ³⁺ (концентрация допанта не указана)	кубическая	Сжигание геля с лимонной кислотой в качестве топлива	613		2016 [166]
11	La ₂ Zr ₂ O ₇ :Gd ³⁺ (5 мол. %)	кубическая	Сжигание раствора	274	312,5	2015 [167]

Указанные области практического применения в значительной мере обусловлены повышенными температурами плавления соединений (что является причиной относительно невысокой спекаемости при температурах 600-1000°С) и их фазовой стабильностью в широком интервале температур.

Особенно привлекательно с точки зрения повышения энергоэффективности методов получения керамических материалов и покрытий, снижения их

теплопроводности, улучшения механических свойств применение данных соединений в высокодисперсном, оптимально – нанокристаллическом состоянии.

Среди известных методов синтеза цирконатов и гафнатов лантана и гадолиния со структурой пирохлора простотой и эффективностью, возможностью синтеза сложных оксидных систем и относительной легкостью масштабирования выделяется один из разновидностей синтеза сжиганием геля (модифицированный метод Печини) гликоль-цитратный синтез. Тем не менее, из-за многопараметричности указанного метода для получения целевых продуктов с заданными характеристиками необходимо дополнительное исследование влияния, в частности, химического состава применяемых компонентов.

При имеющихся в литературе сведениях о получении индивидуальных соединений состава $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$ практически отсутствуют данные о получении и исследовании их твердых растворов с целью направленного изменения свойств соответствующих материалов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Использованные реактивы и методики синтеза

Для синтеза сложных оксидов металлов использовались 8-водный оксиддихлорид циркония (ТУ 6-09-3677-74), 2-водный нитрат цирконила (Ч, ТУ 6-09-1406-76), 8-водный оксид-дихлорид гафния (Ч, ТУ 6-09-03-352-79), оксид лантана (ГОСТ 48-194-81), 6-водный нитрат лантана (ХЧ, ТУ 6-09-4676-83), 6-водный нитрат гадолиния (ХЧ, ТУ 6-09-4676-83), кислота азотная (ХЧ, ГОСТ 4461-77 изм. 1,2) лимонная кислота (ХЧ, ГОСТ 3652-69 изм. 1,2), этиленгликоль (ЧДА, ГОСТ 10164-75), раствор гидрата аммиака (ОСЧ, ГОСТ 24147-80).

Для получения соединений состава $Ln_2B_2O_7$ ($Ln = La^{3+}$, Gd^{3+} , $B = Zr^{4+}$, Hf^{4+}) готовились водные растворы нитратов соответствующих металлов. В случае применения в качестве исходных солей оксидов-хлоридов циркония или гафния в раствор предварительно вводилась концентрированная азотная кислота, а далее осуществлялась термическая обработка до прекращения выделения хлора. В случае применения оксида лантана он предварительно растворялся в азотной кислоте.

В некоторых экспериментах в раствор добавлялся нитрат аммония, который обеспечивал улучшение процесс возгорания системы.

В полученный раствор добавлялась лимонная кислота (гидрат), мольное соотношение $n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O):n(\Sigma M^{3+,4+})$ варьировалось в интервале 1,1-1,3. Лимонная кислота, как отмечалось выше, выполняет роль полидентатного лиганда, связывающего между собой атомы металлов. После чего в раствор вводился этиленгликоль (соотношения $n(C_2H_6O_2):n(\Sigma M^{3+,4+})$ составляли от 5,5 до 7,5), который в результате протекающих реакций поликонденсации препятствует раздельной кристаллизации компонентов системы. Для нейтрализации избыточной азотной кислоты применялся разбавленный водный раствор гидрата аммиака (мольное соотношение компонентов составляло $n(NH_3 \cdot H_2O) = n(NO_3^-)$). При этом помимо стимулирования реакции комплексообразования с участием цитратных ионов происходит образование нитрата аммония, играющего роль окислителя в последующем экзотермическом окислительно-восстановительном процессе

(восстановителями являются органические компоненты геля). В результате упаривания системы формируется вязкая полимерная субстанция (гель), в которой при нагревании до температуры 523-623 К наблюдается инициирование реакции горения с образованием рыхлого пористого порошка серого цвета.

Удаление примесного углерода осуществляли путем прокаливания на воздухе в условиях, определенных в результате термического анализа.

С целью изучения процесса фазового перехода «флюорит–пирохлор» и влияния условий термообработки на укрупнение частиц полученные порошки сложных оксидов прокаливались трубчатой печи при 1000, 1200 и 1400°С в течение 2 и 4 ч.

На примере La₂Zr₂O₇ изучено влияние концентрации органических компонентов (этиленгликоля и лимонной кислоты) на интенсивность окислительно-восстановительной реакции и свойства продукта при гликольцитратном синтезе высокодисперсного порошка.

Эксперименты по синтезу сложных систем $La_2Zr_xHf_{2-x}O_7$, $Gd_2Zr_xHf_{2-x}O_7$, $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$, $La_xGd_{2-x}Hf_2O_7$ выполнены по следующей схеме:



Рис.34. Матрица изучаемых составов

В качестве крайних точек выбирались составы, соотношение радиусов катионов в которых лежит в диапазоне существования структурного типа пирохлора. Постепенное замещение как лантанида (лантан на гадолиний), так и катиона IVБ (циркония гафний) группы на должно приводить К пропорциональному изменению таких свойств, как температура кинетического фазового перехода «флюорит-пирохлор» или размер частиц. Таким образом, в данной работе изучались четыре ряда оксидов, полученных гликоль-цитратным методом, и их поведение при термической обработке в интервале 1000-1400°С.

С применением высокодисперсных порошков одного из рядов $(La_{2-x}Gd_xZr_2O_7)$ изучен процесс получения высокоплотной керамики методом спекания с активацией электрическим полем (FAST/SPS), исследованы некоторые характеристики материалов.

2.2. Использованное оборудование и методики анализа

Образцы тугоплавкой оксидной керамики получали с помощью установки гибридного искрового плазменного спекания FCT H-HPD 25-SD (Германия) в графитовых пресс-формах в атмосфере аргона.

ИК-спектры пропускания порошков записывали на ИК-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 в виде суспензии в вазелиновом масле на стеклах KBr.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгенометре Bruker D8 ((Cu K α 1) = 1.5418 Å) Ni-фильтр (E = 40 keV, I = 25 mA, t = 2 с/точка, шаг = 0.02°) и рентгеновских дифрактометров D/MAX-2500V/PC (Rigaku Corporation) и ДРОН-3М с графитовым монохроматором.

Термическое поведение продуктов в токе воздуха (100 мл/мин) в интервале температур 20-1200°С (скорость нагрева 20°С/мин) изучали с применением совмещённого ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600.

Микроструктура порошков анализировалась с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610 и трёхлучевой рабочей станции NVision

40 (Carl Zeiss); элементный состав микрообластей определялся с помощью приставки Oxford Instrumets для энергодисперсионного анализа.

Определение удельной площади поверхности оксидов и распределение пор по размерам проводилось с использованием газового адсорбционного анализатора ASAP 2020 (Micrometrix).

Линейный коэффициент термического расширения керамических образцов изучался с помощью дилатометра NETZSCH DIL 402 PC.

Эксперимент по синтезу высокодисперсного порошка $La_2Hf_2O_7$ и изучению давления пара над ним при температурах 2297-2500 К выполнен совместно с Санкт-Петербургского государственного университета. коллегами ИЗ Исследование особенностей парообразования выполнено в научной группой под руководством чл.-корр. РАН В.А. Столяровой и д.х.н. С.И. Лопатина методом высокотемпературной масс-спектрометрии, который сочетает эффузионный метод Кнудсена и масс-спектрометрический анализ состава паровой фазы [168]. Для исследования был использован масс-спектрометр МС-1301, разработанный в Институте аналитического приборостроения АН СССР [169]. Испарение гафната сдвоенной вольфрамовой эффузионной лантана выполнено ИЗ камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 (завод «Прибор», Харьков, Украина) с точностью ±10 К в температурном диапазоне 2100–2750 К. Энергия ионизации молекулярных форм пара, эффундирующих из камеры Кнудсена, составляла 25 эВ.

Парциальные давления молекулярных форм пара были найдены методом сравнения ионных токов согласно уравнению (1).

$$p_i = p_s \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i},\tag{1}$$

где индексы *i* и *s* относятся к образцу и стандарту соответственно; p_i , p_s – давления молекулярных форм пара над образцом и над стандартом; I_i , I_s – ионные токи в масс-спектрах пара над образцом и над стандартом; T_i , T_s – абсолютные температуры образца и стандарта; σ_i , σ_s – сечения ионизации молекул. Сечения

ионизации молекул были получены из значений сечений ионизации атомов.^[31] Связь между сечениями ионизации LaO и составляющих атомов была взята из более ранних работ [170], γ_i , γ_s – коэффициенты чувствительности вторичного электронного умножителя. В настоящем исследовании в качестве внутреннего стандарта давления было использовано парциальное давление Au над индивидуальным золотом Au, как было рекомендовано ИЮПАК [171]. Для проверки идентичности условий испарения и определения парциальных давлений молекулярных форм пара по уравнению (1) золото помещалось в обе ячейки сдвоенной эффузионной камеры.

В связи с трудностями, возникающими при прямом измерении ионного тока кислорода, парциальное давление атомарного кислорода над образцом было получено по уравнению (2).

$$p(O) = \frac{1}{2} p(LaO) \sqrt{\frac{M(O)}{M(LaO)}},$$
(2)

где M(i) – это молекулярная масса формы пара *i*. Поправка в виде квадратного корня из отношения молекулярных масс форм пара возникает из-за особенностей испарения из эффузионной камеры: в камере устанавливается не истинное, а динамическое равновесие вследствие наличия эффузионного отверстия [172].

- 3. Изучение влияния состава реакционной смеси на свойства и процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных цирконатов лантана и гадолиния
- 3.1. Исследование влияния на свойства высокодисперсного порошка La₂Zr₂O₇ концентрации органических компонентов (этиленгликоля и лимонной кислоты)

Введение

Исходя из общих соображений, понятно, что на процесс горения получаемого после упаривания геля, содержащего необходимое соотношение катионов металлов, большое влияние оказывает мольное соотношение окислителя (в данном случае – нитратных групп) и восстановителя (органических компонентов). Применяемые в данной работе в качестве органических компонентов лимонная кислота и этиленгликоль, имеющие существенные различия в химической природе эффективность И. соответственно, различную как восстановители, при нейтрализации азотной кислоты и упаривании системы выполняют свою роль комплексообразователя И компонента, способствующего формированию полимерной системы. Помимо этого, они и продукты их взаимодействия с солями циркония и лантана, а также полимеризации после упаривания в системе выполняют роль восстановителей В экзотермической окислительновосстановительной реакции.

Изучение влияния на интенсивность горения и свойства получаемого оксидного продукта является важной и практически ориентированной задачей.

Таким образом, целью настоящего раздела являлось изучение процесса гликоль-цитратного синтеза высокодисперсного оксида La₂Zr₂O₇ и определение влияния концентрации восстановителей в реакционной системе на свойства продукта.

Определение влияния концентрации восстановителей на процесс синтеза и свойства цирконата лантана

Синтез цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$ проводился в соответствии с вышеописанной методикой с незначительными модификациями: оксид-дихлорид циркония и оксид лантана растворялись в избытке концентрированной азотной кислоты, после чего в целях замещения хлорид-ионов на NO₃⁻-группы раствор подвергался термической обработке при кипении в течение 30 мин. Далее для нейтрализации азотной кислоты и образования нитрата аммония к реакционной системе по каплям добавлялся 5%-й водный раствор гидрата аммиака. При достижении значения pH~4 при перемешивании на магнитной мешалке прибавлялись лимонная кислота и этиленгликоль. Полученный раствор упаривался до вязкого состояния и переносился в фарфоровую выпарную чашку, которая далее нагревалась до температуры около 250÷300°C, в результате чего инициировалась экзотермическая окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся вспениванием и образованием целевого продукта.

С целью определения влияния концентрации органических компонентов, выступающих в роли восстановителя, на процесс синтеза и характеристики получаемого оксида была проведена серия экспериментов с различным отношением их количества к количеству целевого продукта – Табл. 9.

Таблица 9. Использованные отношения количеств лимонной кислоты и этиленгликоля к количеству металлов в системе

№ эксперимента	$n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O):n(La^{3+}+Zr^{4+})$	$n(C_2H_6O_2):n(La^{3+}+Zr^{4+})$
Ι	1,125	6,25
II	1,125	7,5
III	1,25	6,25
IV	1,25	7,5

После проведения синтеза остаточный углерод удалялся при термообработке продуктов в течение 2 ч при 700°С на воздухе с применением муфельной печи.

Установлено, что изменение количественных соотношений $n(C_6H_8O_7\cdot H_2O):n(La^{3+}+Zr^{4+})$ и $n(C_2H_4(OH)_2):n(La^{3+}+Zr^{4+})$ повлияло как на процесс гликоль-цитратного синтеза, так и на свойства полученных порошков цирконата лантана. Так, увеличение концентрации этиленгликоля приводило к уменьшению интенсивности газовыделения из реакционной системы и вспенивания продукта. При этом увеличение количества лимонной кислоты при соотношении $n(C_2H_6O_2):n(La^{3+}+Zr^{4+})=6,25$ привело к интенсификации данных процессов (что выражается в снижении насыпной плотности продукта, эксп. III), а при $n(C_2H_6O_2):n(La^{3+}+Zr^{4+})=7,5$, напротив, наблюдалось их подавление и образование порошка с наибольшей насыпной плотностью (эксп. IV).

По данным рентгенофазового анализа (Рис. 35), полученные в результате гликоль-цитратного синтеза оксидные порошки во всех случаях являются рентгеноаморфными, что свидетельствует о том, что длительность и температура синтеза экзотермического являются недостаточными лля формирования упорядоченной кристаллической структуры продуктов. Однако, их последующая термообработка на воздухе (700°С, 2 ч) с целью удаления остаточного углерода приводит к формированию кубической решётки типа флюорита, а средний размер кристаллитов составляет около 5 нм. Следует отметить, что цирконат лантана, синтезированный в условиях эксперимента IV, содержит две фазы с разной степенью кристалличности, что может быть обусловлено особенностями морфологии.

Совмещённый ТГА/ДСК анализ порошков, содержащих остаточный углерод, также свидетельствует о зависимости их термического поведения от условий синтеза (Рис. 36). Как видно из кривых ТГА, до 350°С с поверхности порошков происходит удаление адсорбированных летучих компонентов, а в температурных интервалах 350÷550, 550÷750 и 800÷850°С наблюдается 3-ступенчатое окисление остаточного углерода. Поэтапное удаление углерода можно объяснить различиями его распределения в структуре оксидных агломератов (на их поверхности и в объёме), а также формированием во время окислительно-восстановительной реакции углеродных структур, отличающихся стойкостью к окислению.



Рис. 35. Рентгенограммы синтезированных оксидов La₂Zr₂O₇ до (1, 3, 5, 7) и после удаления остаточного углерода (2, 4, 6, 8), нумерацию экспериментов см. в табл. 9;



Рис. 36. Кривые ТГА оксидных порошков La₂Zr₂O₇, содержащих

остаточный углерод, нумерацию экспериментов см. в табл. 9

Потеря массы вещества в ходе термического анализа составляет от 16 (эксп. II) до 30% (эксп. III). В результате было определено, что количество остаточного углерода в оксидном порошке уменьшается при увеличении количества этиленгликоля в реакционной системе и растёт при увеличении концентрации лимонной кислоты. Кроме того, для цирконата лантана, синтезированного в

условиях эксперимента III, в отличие от других порошков, имеет место падение массы в интервале температур 20÷350°С, сопровождающееся эндотермическим эффектом, вероятно, связанное с десорбцией поверхностных газов, что косвенно указывает на более развитую поверхность продукта, в том числе за счёт наибольшего содержания остаточного высокодисперсного углерода.



Рис. 37. Микроструктура полученных оксидных порошков, нумерацию экспериментов см. в табл. 9

Морфология полученных порошков $La_2Zr_2O_7$, как показали результаты растровой электронной микроскопии (Рис. 37), также существенно зависит от концентрации восстановителей в реакционной системе. Так, в условиях эксперимента III, когда в процессе синтеза происходило наиболее интенсивное газовыделение и вспенивание продукта, образовался порошок, состоящий из плёнок размером от единиц до десятков микрометров сложной формы толщиной около 100 нм. Продукт, полученный при максимальном содержании обоих органических компонентов (эксп. IV) и наименее интенсивном вспенивании, также имеет структуру плёнок, но гораздо большей толщины (около 2 мкм). При этом внешняя поверхность плёнок является более плотной по сравнению с объёмной структурой. Данный факт подтверждает ранее высказанное предположение о возможном сосуществовании в продукте синтеза IV двух фаз с различной степенью кристалличности, а также о различии объёмного распределения остаточного углерода, проявляющемся в изменении его устойчивости к окислению. Таким образом, показано, что с увеличением интенсивности газовыделения и вспенивания продукта при гликоль-цитратном синтезе происходит формирование цирконата лантана в виде более тонких плёнок сложной формы.

Удельная площадь поверхности по данным низкотемпературной сорбции азота продуктов после удаления остаточного углерода также значительно различалась в зависимости от соотношений органических компонентов: она составила 21 (IV), 33 (II), 47 (I) и 77 м²/г (III). Как видно из распределения пор по размерам (Рис. 38), наименьший радиус пор (0,9 нм) имеет цирконат лантана, синтезированный в условиях эксперимента IV, что значительно меньше, чем для остальных порошков, средний радиус пор которых на 50% больше (около 1,4 нм). Определено также, что удельный объём пор в продуктах растёт (7,46·10⁻³ (IV), 1,16·10⁻² (II), 1,67·10⁻² (I) и 2,75·10⁻² см³/г (III)) с увеличением интенсивности газовыделения и вспенивания продукта и, соответственно, при уменьшении толщины образующихся оксидных плёнок. Исходя из полученных результатов, можно сделать предположение о том, что размер пор образующегося оксида уменьшается при увеличении толщины формирующихся плёночных структур.



Рис. 38. Кривые распределения пор по размерам для полученных порошков, нумерацию экспериментов см. в табл. 9

Наряду с установлением зависимости свойств образующегося цирконата лантана от условий синтеза, в частности от концентрации органических компонентов, с практической точки зрения важным является знание о его термическом поведении при высоких температурах, близких к эксплуатационным. А именно, необходимо установить условия перехода его структуры из типа флюорита в тип пирохлора и определить зависимость размера частиц и кристаллитов от условий термообработки, что особенно важно при прогнозировании характеристик термобарьерных покрытий.

Изучение процесса фазового перехода «флюорит–пирохлор» и укрупнения частиц La₂Zr₂O₇ при повышенных температурах

Порошок La₂Zr₂O₇, синтезированный в условиях эксперимента III, имеющий наибольшую удельную площадь поверхности и наименьшую толщину оксидных плёнок, подвергался термической обработке при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч.

Как видно из рентгенограмм (Рис. 39), термообработка порошка при 1000°С привела к формированию кристаллической структуры типа флюорита со средним размером кристаллитов около 21 (2ч) и 26 нм (4ч). При этом появление малоинтенсивных уширенных дополнительных рефлексов (в частности, при $2\Theta =$ $36,2^{\circ}$) свидетельствует о начале формирования структуры пирохлора. Дальнейшее повышение температуры до 1200°С привело к более отчётливому проявлению рефлексов упорядоченной сверхструктуры типа пирохлора и увеличению среднего размера кристаллитов примерно в 2 раза – 54 (2ч) и 57 нм (4ч). При повышении 1400°C наблюдается более температуры ЛО полное структурирование кристаллической решётки типа пирохлора и незначительное увеличение среднего размера кристаллитов (до 63 нм).

Результаты ИК-спектроскопии прокалённых порошков (Рис. 40) хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа. Как видно из спектров, для цирконата лантана со структурой флюорита имеется две полосы поглощения с максимумами около 496 и 645 см⁻¹, для первой из которых с увеличением

температуры наблюдается уширение и гипсохромный сдвиг, а вторая полоса сохраняет своё положение до 1200°С, исчезая при более высокой температуре. Одновременно при 1200°С появляется новая полоса поглощения с максимумом при 600 см⁻¹, интенсивность которой растёт с увеличением температуры. Таким образом, с применением колебательной спектроскопии показана структурная трансформация «флюорит–пирохлор» нанокристаллического цирконата лантана, которая завершилась при 1400°С, что затруднительно констатировать с использованием рентгенофазового анализа, с помощью которого удобнее зафиксировать начало данного процесса.



Рис. 39. Рентгенограммы порошка La₂Zr₂O₇ (эксперимент III), прокалённого при 1000 (1, 2) 1200 (3, 4) и 1400°С (5, 6) в течение 2 и 4 часов, соответственно

Изменение микроструктуры цирконата лантана при повышенных температурах контролировалось методом растровой электронной микроскопии (Рис. 41). Как видно из микрофотографий, увеличение температуры в диапазоне 1000÷1400°С приводит более существенному росту частиц, чем увеличение времени термообработки с двух до четырёх часов. Так, средний размер частиц оксида после термообработки при 1000°С составил 36 (2ч) и 42 нм (4ч), которые при 1200°С растут до 125 (2ч) и 160 нм (4ч), а при 1400°С – до 350 (2ч) и 520 нм (4ч). Как видно, интенсивный рост частиц цирконата лантана, в отличие от кристаллитов, продолжается и при температуре выше 1200°С.



Рис. 40. ИК-спектры пропускания порошка $La_2Zr_2O_7$ (эксперимент III), прокалённого при 1000 (1, 2) 1200 (3, 4) и 1400°С (5, 6) в течение 2 и 4 часов,

соответственно



Рис. 41. Микроструктура порошка La₂Zr₂O₇ (эксперимент III), прокалённого при 1000 (1, 2) 1200 (3, 4) и 1400°С (5, 6) в течение 2 и 4 часов, соответственно.

Заключение по разделу 3.1

Таким образом, показана зависимость интенсивности окислительновосстановительной реакции при гликоль-цитратном синтезе высокодисперсного цирконата лантана от концентрации органических компонентов (этиленгликоля и лимонной кислоты), выполняющих роль восстановителя. Показано, что интенсивность газовыделения и вспенивания продукта падает при увеличении соотношения n(C₂H₆O₂):n(La³⁺+Zr⁴⁺) с 6,25 до 7,5. Определено, что количество остаточного углерода в оксидном порошке уменьшается при увеличении количества этиленгликоля в реакционной системе и растёт при увеличении концентрации лимонной кислоты. Показано, что с увеличением интенсивности вспенивания продукта при гликоль-цитратном газовыделения И синтезе происходит формирование цирконата лантана в виде более тонких плёнок сложной формы и растёт удельный объём пор. Сделано предположение о том, что размер пор образующегося оксида уменьшается при увеличении толшины формирующихся плёночных структур.

В результате работы с применением рентгенофазового анализа и ИКспектроскопии установлены термические условия фазового перехода «флюорит– пирохлор» нанокристаллического цирконата лантана с наибольшей удельной площадью поверхности и наименьшей толщиной оксидных плёнок. Изучен процесс роста частиц и кристаллитов оксида La₂Zr₂O₇ в интервале температур 1000÷1400°C.
3.2. Изучение влияния соотношения окислителя и восстановителя на процесс гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава La_xGd_{2-x}Zr₂O₇

Как отмечалось в литературном обзоре, в большинстве публикаций, посвящённых методам сжигания, недостаточно внимания уделяется контролю внешних условий синтеза. Вполне вероятно, что на свойства продуктов оказывают влияние такие факторы, как неравномерность теплового поля нагревателя, присутствие атмосферного кислорода.

В рамках настоящего раздела на примере линейки составов La₂Zr₂O₇-Gd₂Zr₂O₇ осуществлены эксперименты в безвоздушной атмосфере и при фиксации формы области нагрева, в данном случае при точечном нагреве.

Целью является изучение в описанных условиях влияния на фазовый и примесный (за счет остаточного углерода) состав целевых оксидных порошков состава La_xGd_{2-x}Zr₂O₇ мольного соотношения окислителя (нитрат-ионов от солей металлов и введенного нитрата аммония) и восстановителей (лимонная кислота и этиленгликоль).





Рис.42. Схема установки для проведения гликоль-цитратного синтеза в условиях точечного нагрева и атмосфере аргона

В качестве реактивов использовались нитраты цирконила, лантана, гадолиния, аммония, лимонная кислота и этиленгликоль. Мольные соотношения нитратов лантана, гадолиния и цирконила определялись составом целевых фаз. лимонной оксидных Содержание кислоты фиксировалось при $n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O) = 1,15n(Zr^{4+} + La^{3+} + Gd^{3+}).$ Соотношение $n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O):n(C_2H_6O_2)$ за единицу. За стехиометрическое соотношение окислителей и принято восстановителей принимали отношение, обеспечивающее полное протекание окисления органических компонентов до CO₂ и H₂O в соответствии со схемами реакций:

 $C_2H_6O_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2CO_2 + 8H_2O + 10NO_2$

 $C_6H_8O_7 + 18HNO_3 \rightarrow 6CO_2 + 13H_2O + 18NO_2$

При этом $n(NO_3^-):n(Zr^{4+}+La^{3+}+Gd^{3+})$ должен составлять 17,4. Содержание необходимого количества NO_3^- -ионов доводилось до требуемого путем введения NH_4NO_3 . Для изучения влияния соотношения окислителей и восстановителям выполнены также эксперименты, в которых содержание нитратных ионов было в два раза меньше и в два раза больше, чем требуемое для полного окисления органических компонентов.

Реакционные системы с различными концентрациями реагентов помещались в кварцевую пробирку и упаривались до вязкого состояния при температуре 100-110°С. Помещённая внутрь кварцевой пробирки реакционная система точечно нагревалась на плитке, при этом продувалась аргоном. После упаривания и нагревания до 300°С происходило инициирование горения и образование продуктов.

Полученные таким способом продукты имеют развитую кораллоподобную форму. Цвет продуктов изменяется от тёмно-серого до светло-серого, что связано с различным содержанием остаточного углерода (рис 43). Насыпная плотность образцов составила 0,008 г/см³.

Термический анализ, проведённый в токе воздуха (рис 44, 45), показывает закономерное уменьшение среднего содержания остаточного углерода (с 31% до



14%) по мере увеличения содержания окислителя в системе.

Рис.43. Внешний вид продуктов после гликоль-цитратного синтеза при различных соотношениях окислителя и восстановителей.



Рис.44. Потеря массы образцами после термического анализа в токе воздуха (250 мл/мин) до 1200°С, скорость нагрева 20°/мин



Рис.45. Кривые ТГА/ДСК для состава LaGdZr₂O₇

ИК-спектроскопия продуктов (рис. 46) по отсутствию характерных полос поглощения в интервале 400-700 см⁻¹ показывает, что ни один из составов не кристаллизовался в структурном типе пирохлора.



Рис.46. ИК-спектры продуктов целевого состава La_xGd_{2-x}Zr₂O₇, полученных при различных соотношениях окислителя и восстановителя.

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов показывает, что кристаллизация в структурном типе флюорита начинается при стехиометрическом соотношении окислитель/восстановитель и происходит более существенно при увеличении содержания окислителя (рис. 47). Средний размер кристаллитов, оцененный по формуле Шерера, составляет порядка 3-5 нм и незначительно увеличивается при увеличении содержания гадолиния в образце. Интересно отметить, что в одном из составов после проведения синтеза обнаружена кристаллическая примесь нитрата аммония, что может говорить о необходимости дополнительной термообработки продуктов после синтеза.



Рис.47. Рентгенограммы продуктов целевого состава La_xGd_{2-x}Zr₂O₇, полученных при различных соотношениях окислителя и восстановителя

Таким образом, установлено, увеличение содержания окислителя приводит к уменьшению содержания остаточного углерода. С учетом существующей

возможности кристаллизации нитратов металлов и аммония, вероятно, оптимальное соотношение компонентов пары окислитель-восстановитель близко к стехиометрическому.

Недостаток окислителя приводит к образованию рентгеноаморфных продуктов, что подтверждает уменьшением в данном случае экзотермического эффекта при инициировании синтеза.

Однако и при стехиометрическом соотношении, и при избытке окислителя в системе экзотермический эффект при воспламенении реакционных систем является недостаточно большим для осуществления фазового перехода «флюорит – пирохлор» непосредственно в ходе гликоль-цитратного синтеза.

4. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных порошков составов La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, La₂Gd_xZr₂O₇ и La_{2-x}Gd_xHf₂O₇

4.1. *Cucmema La*₂*Zr*₂*O*₇*-La*₂*Hf*₂*O*₇

В соответствии с описанной выше методикой синтезирован ряд составов в системе $La_2Zr_2O_7$ - $La_2Hf_2O_7$. Количество лимонной кислоты определялось из соотношения $n(C_6H_8O_7\cdot H_2O)=1.1n(La^{3+}+Zr^{4+}+Hf^{4+})$, мольное отношение $n(C_2H_6O_2):n(La^{3+}+Zr^{4+}+Hf^{4+})$ составляло 10 ± 1 . Нитрат аммония дополнительно не вводился. В результате инициирования процесса горения сформировались серые порошки с дендритоподобной структурой.

По данным термического анализа в токе воздуха, потеря массы для всех полученных образцов происходит в несколько ступеней. В интервале температур <250-300°С небольшая потеря массы (≤5 %) связана, вероятно, с десорбцией воды и летучих органических компонентов. При более высоких температурах происходит существенное уменьшение массы навески, сопровождающееся экзотермическими эффектами, из-за интенсивного окисления углеродсодержащих остатков пиролиза с поверхности оксидных частиц. При этом наибольшую потерю массы (до 45 %) продемонстрировал образец расчетного состава La₂ZiHfO₇. При температурах 800-850°С наблюдается дополнительная потеря массы, которая, видимо, связана с выгоранием примесного углерода, капсулированного в объеме образующихся пленок.

Полученные образцы подвергались прокаливанию на воздухе при температуре 700°С в течение 2 ч с целью удаления примесных компонентов, однако, как видно на рис. 486, при их последующем нагреве в режиме термического анализа до температуры 1200°С также наблюдается потеря массы 4,4-6,0 %, которая происходит преимущественно при температурах >800°С и, вероятно, обусловлена выгоранием выгорание капсулированных в сформировавшихся пленочных структурах органических остатков.

Насыпная плотность полученных порошков находилась в интервале 0,12±0,01 г/см³.



Рис. 48. Потеря массы при нагреве в режиме термического анализа в токе воздуха до 1200°С порошков с целевым составом La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, полученных при гликоль-цитратном синтезе (а) и после их очистки путем прокаливания при 700°С (2 ч) (б)

Рентгенофазовый анализ порошков до и после очистки от остаточного углерода показывает (рис.49), что непосредственно после синтеза все порошки рентгеноаморфны, а после очистки при 700°С в течение 2 ч в них начинается процесс структурирования, что выражается в появлении при 2 Θ ~50° второго диффузного гало помимо гало с наибольшей интенсивностью при 2 Θ ~29-30°. Необходимо отметить, что для образцов с х≥1 на фоне более слабого гало наблюдается зарождение рефлексов кубической фазы флюорита с индексами (220) и (311).

Рентгенофазовый анализ порошков после термического анализа на воздухе (нагрев до 1200°С, рис. 49в) свидетельствует о том, что при данной температуре происходит кристаллизация соединений в кристаллической решётке по типу флюорита; рефлексы, относящиеся к сверхструктуре пирохлора на рентгенограммах найдены не были.



Рис. 49. Рентгенограммы полученных порошков целевого состава La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, полученных при гликоль-цитратном синтезе (а), после их очистки путем прокаливания при 700°С (2 ч) (б) и после нагрева в токе воздуха до 1200°С в ходе ДСК/ДТА/ТГА (в)

При анализе литературы по тематике нами отмечено, что ИК-спектроскопия может быть даже более чувствительным методом, позволяющим зафиксировать образование фазы пирохлора, чем РФА, поскольку соответствующие рефлексы имеют очень низкую интенсивность. Поэтому для всех полученных образцов записаны ИК-спектры пропускания (рис. 50). Как видно, для образцов, полученных непосредственно после гликоль-цитратного синтеза и после очистки от углерода не отмечается присутствие характеристических для пирохлорных фаз полос поглощения, в то время как для образцов всех составов, подвергшихся нагреву в ходе термического анализа до температуры 1200°С, на ИК-спектрах присутствует широкая удвоенная полоса поглощения с максимумами при ~495-500 и 650-660 см⁻⁻¹.



Рис. 50.ИК-спектры полученных порошков целевого состава La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, полученных при гликоль-цитратном синтезе (а), после их очистки путем прокаливания при 700°С (2 ч) (б) и после нагрева в токе воздуха до 1200°С в ходе ДСК/ДТА/ТГА (в)

Причем это свидетельство начала формирования кристаллической решетки пирохлора более выражено для образцов с высоким содержанием циркония, с повышением содержания гафния интенсивность полосы поглощения заметно снижается.

Растровая электронная микроскопия полученных после очистки от углерода (700°С, 2 ч) порошков для исследуемых составов $La_2Zr_2O_7$, $La_2Zr_{1,5}Hf_{0,5}O_7$, La_2ZrHfO_7 , $La_2Zr_{0,5}Hf_{1,5}O_7$ и $La_2Hf_2O_7$ показала (рис. 51), что они имеют схожую микроструктуру в виде тонких пленок, сформировавшихся при вспенивании вязкого полимерного состава, образовавшегося в результате упаривания системы. При этом следует отметить, что толщина пленок не превышает 500 нм, для состава La_2ZrHfO_7 толщина пленок минимальна. Как видно на микрофотографиях сколов оксидных пленок, характерной особенностью структуры которых является наличие скрытых пор, отчётливо видимых на изломах.

Для изучения процесса укрупнения частиц и кинетического фазового превращения «флюорит-пирохлор» высокодисперсные порошки состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ после очистки от углерода подвергались термической обработке на воздухе при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч. В табл. 10 представлены данные, определенные по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas 4.2 (Bruker) [173], о типе кристаллической решетки и параметре *a*, в табл. 11 – оцененные размер кристаллитов полученных порошков $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$.

Как видно, также из рис. 5, на котором в качестве примера представлена рентгенограммы для $La_2Zr_2O_7$, La_2ZrHfO_7 и $La_2Hf_2O_7$, переход в структурный тип пирохлора для всех составов наблюдается при термической обработке при температуре 1200°C уже в течение 2 ч, о чем свидетельствует появление рефлексов (111), (311), (331) и (511).

При этом следует отметить, что для смешанных систем интенсивность этих рефлексов несколько ниже по сравнению с крайними точками La₂Zr₂O₇ и La₂Hf₂O₇. Изменение оцененных размеров кристаллитов для образцов, полученных при

1000°С, говорит о существовании незначительного минимума для составов с x=0,5, 1 и 1,5. В целом, независимо от состава размер кристаллитов для каждой температуры находится в довольно узком интервале: 24-35 (1000°С), 66-110 (1200°С) и 160-286 нм (1400°С) со слабо выраженной тенденцией к уменьшению по мере увеличения степени замещения в составе циркония на гафний.



Рис. 51. Микрофотографии порошков после очистки от остаточного углерода $(La_2Zr_2O_7 - a, 6; La_2Zr_{1,5}Hf_{0,5}O_7 - в, г; La_2ZrHfO_7 - д, e; La_2Zr_{0,5}Hf_{1,5}O_7 - ж, 3; La_2Hf_2O_7 - и, к)$



Рис. 52. Рентгенограммы образцов La₂Zr₂O₇, La₂ZrHfO₇ и La₂Hf₂O₇ после их термической обработке при температуре 1000 (1,2), 1200 (3,4) и 1400°С (5,6) в течение 2 (1,3,5) и 4 ч (2,4,6). Черными маркерами обозначены примесные рефлексы от подложки.

Таблица 10. Параметры решётки и кристаллической структуры (F – структура флюорита, P – структура пирохлора) полученных порошков оксидов состава La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, в зависимости от условий термообработки

	Структурный тип и параметр <i>а</i> , Å								
X		Температура термообработки, °С							
	1000		12	00	140	1400			
	2 ч	4 ч	2 ч	4 <i>y</i>	2 ч	4 ч			
0	5,3796(F)	5,3829(F)	10,803 (P)	10,809 (P)	10,805 (P)	10,805 (P)			
0,5	5,3889(F)	5,3894(F)	10,804 (P)	10,804 (P)	10,796 (P)	10,797 (P)			
1	5,3909(F)	5,3889(F)	10,805 (P)	10,808 (P)	10,790 (P)	10,793 (P)			
1,5	5,3758(F)	5,3776(F)	10,790 (P)	10,790 (P)	10,783 (P)	10,783 (P)			
2	5,3776(F)	5,3818(F)	10,794 (P)	10,793 (P)	10,779 (P)	10,779 (P)			

Таблица 11. Средний размер кристаллитов образцов состава La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, прокалённых при температурах 1000, 1200 и 1400°С в течение 2 и 4 ч

X	Средний размер кристаллитов, нм								
		Температура термообработки, °С							
	1000		1200		1400				
	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч			
0	34	32	110	85	286	221			
0,5	26	24	84	85	272	189			
1	25	26	67	76	198	197			
1,5	32	30	81	79	220	157			
2	30	33	71	66	185	160			

Монотонное изменение параметра *a* при переходе от La₂Zr₂O₇ (a=10,80 Å, 1400°C, 4 ч) к La₂Hf₂O₇ (10,78 Å, 1400°C, 4 ч) свидетельствует об формировании твердого раствора в системе La₂Zr₂O₇–La₂Hf₂O₇. Значения полученных параметров решетки близко к таковым для соединений La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ (x=0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0), указанных в [75].

ИК-спектроскопия (рис. 53) подтверждает формирование при указанных условиях (>1200°C, 2 ч) кристаллической решетки пирохлора, причем для La₂Zr₂O₇ можно отметить начало ее формирования уже при температуре 1000°C (2 ч), что выражается в появлении слабой полосы поглощения с максимумами при 500 и 645-650 см⁻¹. Это может быть связано с тем, что спектральные методы могут быть очень чувствительными для обнаружения упорядоченных нанодоменов пирохлорной фазы в объёме флюоритной [24].



Рис. 53. ИК-спектры образцов La₂Zr₂O₇, La₂ZrHfO₇ и La₂Hf₂O₇ после их термической обработке при температуре 1000 (1,2), 1200 (3,4) и 1400°С (5,6) в течение 2 (1,3,5) и 4 ч (2,4,6)

В табл. 12 представлены данные по изменению размера частиц (по СЭМ) полученных порошков состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ в зависимости режима термической обработки. В целом, можно сделать вывод о том, что при фиксации температуры по мере увеличения времени выдержки не происходит значимого увеличения средних размеров частиц, в то время как повышение температуры с 1000 до 1200°С приводит к увеличению частиц в 2-3 раза, а до 1400°С еще в 2-5 раз (для x=0 и 2, соответственно). Необходимо отметить, что по мере увеличения содержания гафния наблюдается повышение размера частиц при минимальной использованной

температуре 1000°С, а при повышенных температурах с ростом степени замещения атомов циркония на гафний размер частиц снижается. Так, что $La_2Zr_2O_7$ при переходе от температуры термообработки 1000°С к 1400°С (4 ч) наблюдался рост размера частиц с 36 ± 7 до 840 ± 10 нм, а для состава $La_2Hf_2O_7 - c$ 70 ± 20 до 290±100 нм. Второе может быть связано с тем, что температура плавления гафната лантана на ~140° выше, чем цирконата лантана [37, 38].

Таблица 12. Средний размер частиц образцов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, прокалённых при температурах 1000 и 1200°С в течение 2 ч и при 1200°С в течение 4 ч (по данным СЭМ)

	Средний размер частиц, нм										
X		Температура термообработки, °С									
	1000		1200		1400						
	2ч	4 ч	2 ч	4 <i>y</i>	2 ч	4 ч					
0	30 ± 6	36 ± 7	101 ± 30	104 ± 29	524 ± 184	838 ± 249					
0,5	49 ± 10	49 ± 12	83 ± 23	75 ± 18	370 ± 133	481 ± 202					
1	37 ± 8	64 ± 17	100 ± 33	93 ± 25	249 ± 102	406 ± 118					
1,5	50 ± 13	60 ± 17	87 ± 22	92 ± 28	286 ± 107	499 ± 158					
2	58 ± 14	72 ± 17	93 ± 26	97 ± 23	184 ± 59	293 ± 98					

На рис. 54 в качестве примера приведены микрофотографии для образцов $La_2Zr_2O_7$, La_2ZrHfO_7 и $La_2Hf_2O_7$, прокаленных при температурах 1000°С (2 ч) и 1400°С (4 ч). Из особенностей микроструктуры следует отметить то, что при термической обработке увеличение размера частиц происходит в плоскости сформировавшихся при гликоль-цитратном синтезе пленок.



Рис. 54. Микрофотографии образцов La₂Zr₂O₇ (a,б), La₂ZrHfO₇(в,г) и La₂Hf₂O₇ (д, е), прокаленных при температурах 1000°С (2 ч) (а,в,д) и 1400°С (4 ч) (б,г,е)

4.2. Система Gd₂Zr₂O₇-Gd₂Hf₂O₇

В соответствии с описанной выше методикой синтезирован ряд составов в системе $Gd_2Zr_2O_7$ - $Gd_2Hf_2O_7$. Количество лимонной кислоты определялось из соотношения $n(C_6H_8O_7\cdot H_2O)=1.1n(Gd^{3+}+Zr^{4+}+Hf^{4+})$, мольное отношение $n(C_2H_6O_2):n(Gd^{3+}+Zr^{4+}+Hf^{4+})$ составляло 8 ± 1 . Нитрат аммония дополнительно не вводился. В результате инициирования процесса горения сформировались серые с буроватыми включениями рыхлые порошки (рис 55).

До очистки от остаточного углерода



Рисунок 55. Внешний вид продуктов состава Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ до и после очистки от остаточного углерода

Совмещённый ДСК/ДТА/ТГА продуктов до очистки от остаточного углерода в токе воздуха в интервале температур 23-1200°С показал, что в этом случае потеря массы происходит в несколько ступеней (рис. 56а). Начальный этап (температура <300°С) потери массы, очевидно, связан с десорбцией воды и летучих органических компонентов. При более высокой температуре (при 350-600°С) с экзотермическим эффектом происходит основная потеря массы за счет выгорания углеродсодержащих продуктов пиролиза. Суммарные значения ∆m для данной серии существенно различаются – от 6 (x=0,5) до 37 % (x=0).

После очистки путем прокаливания на воздухе при температуре 700°С (2 ч) насыпная плотность порошков составила величины от 0,13 ($Gd_2Zr_{1,5}Hf_{0,5}O_7$) 0,17 г/см³ (Gd_2ZrHfO_7 и $Gd_2Zr_{0,5}Hf_{1,5}O_7$).



Рис. 56. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) порошков целевого состава $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных непосредственно после гликоль-цитратного синтеза

Как видно на рентгенограммах продуктов, приведенных на рис. 57, уже непосредственно формируются после гликоль-цитратного синтеза нанокристаллические продукты, обладающий кристаллической решеткой флюорита (оцененный по формуле Шерера размер ОКР *L* составил 3-5 нм, рис. 58). Очистка от углерода путем прокаливания при температуре 700°С привел к еще большему структурированию (L=4-5 нм), но не к переходу в фазу пирохлора. Нагрев в ходе термического анализа до температуры 1200°С приводит к проявлению помимо наиболее интенсивных рефлексов (111), (200), (220) и (311) также менее интенсивных – (222), (400) и (420). При этом средний размер кристаллитов по мере увеличения х снижается от 23 ($Gd_2Zr_2O_7$) до 16 нм $(Gd_2Hf_2O_7).$

Данные ИК-спектроскопия подтверждает, что для всех составов в указанных условиях не характерно формирование кристаллической решетки типа пирохлора.



Рис. 57. Рентгенограммы полученных порошков целевого состава Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, полученных при гликоль-цитратном синтезе (а), после их очистки путем прокаливания при 700°С (2 ч) (б) и после нагрева в токе воздуха до 1200°С в ходе ДСК/ДТА/ТГА (в)



Рис. 58. Изменение размера кристаллитов в зависимости от составов Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇: после гликоль-цитратного синтеза (чёрная прямая), после очистки от углерода (красная прямая) и после термического анализа (синяя

прямая)

Сканирующая электронная микроскопия образцов оксидных порошков $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, очищенных от остаточного углерода, показала (рис. 59), что независимо от химического состава они имеют морфологию губки, состоящей из закрученных листов и слоёв с тонкими пористыми стенками толщиной не более 2-3 мкм. Очевидно, подобная морфология обусловлена выделяющимися в процессе горения газами, сильно расширяющимися в замкнутом объёме и разрыхляющими постепенно кристаллизующуюся твёрдую фазу.



Рис. 59. Микроструктура образцов Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ (x=0 и 1,5) после очистки от остаточного углерода (СЭМ)

Для изучения температурных границ начала кинетического фазового перехода «флюорит-пирохлор» полученные после очистки от углерода порошки $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) подвергались термообработке в графитовом тигле в атмосфере аргона при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч.

В Табл. 13 представлены данные. определенные методу ПО полнопрофильного анализа Ритвельда использованием программного С обеспечения Topas 4.2 (Bruker) [173], о типе кристаллической решетки и параметре а, в табл. 14 – оцененные размер кристаллитов полученных порошков $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$. Совокупные данные РФА и ИК-спектроскопии (рис. 13) позволили установить, что переход в структурный тип пирохлора для составов с x=0, 0,5 и 1 наблюдается при термической обработке лишь при температуре 1400°С, а для $Gd_2Zr_{1.5}Hf_{0.5}O_7$ и $Gd_2Zr_2O_7$ такого превращения не было зафиксировано и при наиболее жестких режимах. При этом необходимо отметить, что сверхструктурные рефлексы пирохлорных фаз в данном случае имеют очень маленькую интенсивность и плохо различимы на уровне фона, поэтому можно говорить лишь о начале перехода флюоритной структуры в пирохлорную.

Параметр пирохлорной решетки для образцов, полученных в результате нагрева при 1400°С (4 ч), имеет тенденцию к увеличению по мере повышения содержания гафния.

Таблица 13. Параметры решётки и кристаллической структуры (F – структура флюорита, P – структура пирохлора) полученных порошков оксидов состава Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, в зависимости от условий термообработки

	Структурный тип и параметр <i>а</i> , Å							
		Тем	пература те	рмообрабоп	<i>ки,</i> °С			
Х	1000		120	00	140	1400		
	2 ч	4 <i>y</i>	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч		
0	5,256 (F)	5,260 (F)	5,255 (F)	5,260 (F)	5,252 (F)	5,240 (F)		
0,5	5,249 (F)	5,249 (F)	5,243 (F)	5,248 (F)	5,246 (F)	5,244 (F)		
1	5,246 (F)	5,248 (F)	5,238 (F)	5,250 (F)	5,224 (F)	10,497 (P)		
1,5	5,244 (F)	5,250 (F)	5,242 (F)	5,241 (F)	10,473 (P)	10,517 (P)		
2	5,243 (F)	5,242 (F)	5,243 (F)	5,243 (F)	10,504 (P)	10,520 (P)		



Рис. 60. ИК-спектры образцов $Gd_2Zr_2O_7$, Gd_2ZrHfO_7 и $Gd_2Hf_2O_7$ после их термической обработке при температуре 1000 (1,2), 1200 (3,4) и 1400°С (5,6) в течение 2 (1,3,5) и 4 ч (2,4,6)

Таблица	14.	Средний	размер	кристаллитов	образцов	состава	$Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$,
прокалён	ных	при темпер	ратурах 1	1000, 1200 и 140	00°С в тече	ение 2 и 4	Ч

	Средний размер кристаллитов, нм								
X		Температура термообработки, °С							
	1000		1200		1400				
	2 ч	4 <i>y</i>	2 ч	4 <i>y</i>	2ч	4 ч			
0	13	15	39	41	72	50			
0,5	12	13	36	39	56	94			
1	11	12	33	33	45	90			
1,5	10	11	34	36	44	137			
2	10	10	34	32	112	98			

Как это было отмечено и для составов $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, оцененный средний размер ОКР изменялся незначительно при увеличении времени выдержки, однако повышение температуры термообработки с 1000°С до 1200°С приводило к ~3x-

кратному увеличению (с 10-14 до 33-40 нм, соответственно). Осуществление же прокаливания при температуре 1400°С приводит к дополнительному росту кристаллитов до 46-137 нм. При этом, строгой зависимости скорости роста ОКР от состава образцов выявить не удается.

Сканирующая электронная микроскопия (рис. 61) показала, что размер частиц, образующих планарные структуры, в зависимости от состава полученных порошков изменяется незначительно – от 27 ± 6 нм (Gd₂Zr₂O₇, 1000°C, 4 ч) до 165±45 нм (Gd₂Hf₂O₇, 1400°C, 4 ч).



Рисунок 61. Микрофотографии частиц порошков состава Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ (x=0, 0.5,

1, 1.5, 2), прокалённых при температуре 1400°С в течение 4 ч

4.3. Система La₂Zr₂O₇-Gd₂Zr₂O₇

В соответствии с описанной выше методикой синтезирован ряд составов в системе La₂Zr₂O₇-Gd₂Zr₂O₇. Количество лимонной кислоты определялось из $n(C_6H_8O_7 \cdot H_2O) = 1.1n(La^{3+}+Gd^{3+}+Zr^{4+}),$ соотношения мольное отношение $n(C_2H_6O_2):n(La^{3+}+Gd^{3+}+Zr^{4+})$ составляло 6±1. Нитрат аммония дополнительно не вводился. В результате упаривания раствора формировалась вязкая полимерная субстанция, которая при повышении температуры до 250-350°С воспламенялась с образованием кораллоподобного порошка чёрно-серого цвета. Очистка порошков от углеродсодержащих остатков пиролиза происходила путём их выжигания на воздухе при 700°С в течение 2 ч (набор требуемой температуры за 30 мин). Насыпная плотность порошков до очистки от углерода меняется от 0,009 до 0,205 г/см³ (для образцов с х≥1 наблюдалось малоинтенсивное вспенивание во время горения). После очистки от углерода насыпная плотность порошков находится в интервале 0,040-0,262 г/см³ (в большинстве случаев увеличивается относительно исходной).

Совмещённый ДСК/ДТА/ТГА продуктов до очистки от остаточного углерода в токе воздуха в интервале температур 23-1200°С показал, что в этом случае потеря массы происходит в несколько ступеней (рис.62а). В целом, образцы теряют от 15% до 31% первоначальной массы; характер протекающих процессов, исходя из схожести кривых ТГА, близок. На начальном этапе при температуре до 300°С потеря массы небольшая (~5%), что, вероятно, связано с десорбцией воды и летучих органических компонентов. При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивная потеря массы со значительным экзотермическим эффектом с максимумом в интервале 370-545°С (рис. 62б), что можно отнести к процессам выгорания углеродсодержащих остатков пиролиза с поверхности оксидных частиц. При 750°С происходит, вероятно, открывание пор и выгорание капсулированных в них органических остатков, что сопровождается как незначительной потерей массы, так и небольшим экзотермическим эффектом. Следует отметить, что для составов $La_2Zr_2O_7$ и $La_{1.5}Gd_{0.5}Zr_2O_7$ последний процесс проявляется незначительно.



Рис. 62. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) порошков La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных после инициирования реакции горения

ТГА/ДСК анализ порошков $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) после их очистки от углерода в результате термообработки при температуре 700°С в течение 2 ч не зафиксировал ни потери массы, ни каких бы то ни было тепловых эффектов, что свидетельствует о том, что такого воздействия достаточно для очистки образцов от углеродных и органических примесей.

Сканирующая электронная микроскопия образцов оксидных порошков, очищенных от остаточного углерода, показала (рис. 63), что независимо от химического состава они имеют морфологию губки, состоящей из закрученных листов и слоёв с тонкими пористыми стенками толщиной от 20 до 250 нм. Размер пор и каналов составляет 5-200 нм. Очевидно, подобная морфология обусловлена выделяющимися в процессе горения газами, сильно расширяющимися в замкнутом объёме и разрыхляющими постепенно кристаллизующуюся твёрдую фазу.

Рентгенофазовый анализ показывает, что полученные оксидные порошки до очистки от остаточного углерода рентгеноаморфны, что свидетельствует о том, что

98

параметры самопроизвольной экзотермической реакции синтеза недостаточны для формирования упорядоченной кристаллической структуры продуктов. Последующая термообработка порошков с целью удаления примесных продуктов пиролиза приводит к формированию кубической флюоритоподобной решетки (рис. 64a).



Рис. 63. Микроструктура образца LaGdZr₂O₇ после очистки от остаточного углерода (СЭМ)



Рис. 64. Рентгенограммы порошков состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) после очистки от остаточного углерода прокаливанием на воздухе при 800°С (а) и после термического анализа до 1200°С в токе воздуха (б)

При этом видно, что для более тугоплавких соединений степень кристалличности ниже. Эта зависимость прослеживается и на рентгенограммах

образцов, прошедших нагрев в токе воздуха до температуры 1200° C в режиме термического анализа. Рассчитанные по формуле Шерера средние значения размеров кристаллитов практически линейно изменяются от 39 ± 2 нм до 16 ± 1 нм по мере замещения лантана на гадолиний. При этом на рентгенограммах наблюдается незначительное смещение положения наиболее интенсивных рефлексов (111), (200), (220) и (311) в область более высоких значений 2 Θ без появления дополнительных интенсивных рефлексов, что позволяет говорить об изоморфном замещении лантана на гадолиний в данной системе.

Из литературных данных известно [42, 58], что инфракрасная спектроскопия может быть очень чувствительным методом для обнаружения упорядоченных нанодоменов пирохлорной фазы в объёме флюоритной. Записанные ИК-спектры для порошков как до, так и после термообработки при температуре 700°C, а также после термического анализа в интервале 20-1200°C согласуются с данными РФА – отсутствуют характеристичные для пирохлорной решётки полосы поглощения в интервале 400-650 см⁻¹.

Для изучения температурных границ начала кинетического фазового перехода «флюорит-пирохлор» полученные после очистки от углерода порошки $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) подвергались термообработке в графитовом тигле в атмосфере аргона при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч.

Поскольку согласно [58] в ИК-спектрах пирохлорной фазы цирконата лантана присутствуют характеристичные полосы поглощения с максимумами при 505 см⁻¹ и ~600 см⁻¹, а цирконата гадолиния – при 510 см⁻¹, данным методом изучены полученные порошки оксидов – рис. 65. ИК-спектроскопия показывает, что после определённого режима термической обработки (различающегося для разных составов – табл. 15) в спектрах порошков начинают появляться характерные полосы поглощения, указывающие на произошедший структурный переход «флюорит-пирохлор». Например, в составе La_{1.5}Gd_{0.5}Zr₂O₇ фазовое превращение наблюдалось после выдержки уже при температуре 1000°C в течение 2 ч, а в составе LaGdZr₂O₇ – после выдержки при 1200°C в течение 2 ч. На ИК-

спектрах составов, содержащих ионы лантана, прослеживается их резкое изменение, соответствующее переходу из разупорядоченного в упорядоченное состояние, в то время, как вид спектров цирконата гадолиния практически не изменился ни при каких режимах термообработки.

Таблица 15. Параметры решётки и кристаллической структуры (F – структура флюорита, P – структура пирохлора) полученных порошков оксидов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ в зависимости от условий термообработки

	Структурный тип и параметр <i>а</i> , Å								
X		Температура термообработки, °С							
	1000		1200		1400				
	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч			
0	F (5,399)	F (5,401)	P (10,803)	P (10,804)	P (10,804)	P (10,799)			
0,5	F (5,376)	F (5,376)	P (10,755)	P (10,751)	P (10,755)	P (10,746)			
1	F (5,310)	F (5,322)	P (10,663)	P (10,673)	P (10,666)	P (10,661)			
1,5	F (5,273)	F (5,279)	F (5,273)	P (10,561)	P (10,596)	P (10,571)			
2	F (5,256)	F (5,260)	F (5,255)	F (5,260)	F (5,252)	F (5,240)			



Рис. 65. ИК-спектры пропускания порошков La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 1, 2) до очистки от остаточного углерода (1), после очистки от остаточного углерода при температуре 800°С (2), после ДТА до 1200°С (3), прокалённого при температурах 1000 (4,5), 1200 (6,7) и 1400°С (8,9) в течение 2 (4,6,8) и 4 ч (5,7,9)

Рентгенофазовый анализ также позволяет установить температурные границы фазового превращения «флюорит-пирохлор», причём более точно установить его начало (рис. 66). Например, в образце $La_{1,5}Gd_{0,5}Zr_2O_7$ сверхструктурные рефлексы (111) и (311) появляются уже после термообработки при 1000°С (рис. 67), что совпадает с данными ИК-спектроскопии. На рентгенограммах же $Gd_2Zr_2O_7$ не обнаружено рефлексов сверхструктуры, что подтверждает сохранение флюоритной структуры при спекании.



Рис. 66. Рентгенограммы образцов порошков состава La_{1.5}Gd_{0.5}Zr₂O₇, прокалённых при температурах 1000 (1,2), 1200 (3,4) и 1400°C (5,6) в течение 2 (1,3,5) и 4 ч (2,4,6). (▼–примесная фаза от подложки)

Параметры решётки и размер кристаллитов полученных порошков La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ оценивалась по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas 4.2 (Bruker) [173], табл. 16, 17. Установлено, что увеличение среднего размера кристаллитов по мере повышения параметров термообработки находится примерно в линейной зависимости от температуры и длительности процесса для каждого состава по отдельности, однако

по мере замещения лантана на гадолиний эта зависимость становится более пологой. Например, цирконат лантана при режиме термообработки при температуре 1000°C (2 ч) имеет размер кристаллитов порядка 50 нм, а при 1400°C (4 ч) – уже 615 нм, в то время как цирконат гадолиния увеличивает средний размер кристаллитов при аналогичных режимах с 16 до 81 нм. Размер элементарной ячейки практически линейно уменьшается по мере замещения катионов лантана на гадолиний, скачкообразно меняясь при полном замещении лантана на гадолиний ($Gd_2Zr_2O_7$ остаётся в структурном типе флюорита). С нашей точки зрения, такое поведение порошка цирконата гадолиния может быть связано, прежде всего, с недостаточной длительностью термической обработки [174] или с особенностями метода синтеза.



Рис. 67. Участки рентгенограмм образцов порошков состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇, прокалённых при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 ч, масштабированные для наблюдения появления наиболее интенсивных рефлексов сверхструктуры пирохлорной фазы

Сканирующая электронная микроскопия позволяет проследить за укрупнением частиц полученных оксидов при повышенных температурах (рис. 68). Наблюдается нелинейная зависимость уменьшения среднего значения размера частиц при увеличении содержания гадолиния в образце (табл. 17). Это становится более выраженным при увеличении, в первую очередь, температуры термообработки, что особенно хорошо заметно на примере образцов, прокалённых при температуре 1200°C в течение 4 ч.

Таблица 16. Средний размер кристаллитов образцов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇, прокалённых при температурах 1000, 1200 и 1400°С в течение 2 и 4 ч

	Средний размер кристаллитов, нм							
v	Температура термообработки, °С							
X	1000		1200		1400			
	2 ч	4 <i>y</i>	2 ч	<i>4 ч</i>	2 ч	4 ч		
0	52	45	226	333	357	615		
0,5	28	26	128	170	288	489		
1	21	20	35	48	146	193		
1,5	20	19	69	58	65	99		
2	16	17	33	42	64	83		

Таблица 17. Средний размер частиц образцов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇, прокалённых при температурах 1000 и 1200°С в течение 2 ч и при 1200°С в течение 4 ч (по данным СЭМ)

	Средний размер частиц, нм					
v	Температура термообработки, °С					
X	1000	1200				
	2 ч	2 ч	4 <i>y</i>			
0	50±11	276±87	465±137			
0,5	30±5	165±36	209±58			
1	29±5	98±22	103±30			
1,5	28±5	59±22	66±20			
2	—	26±8	36±8			

При температуре 1000°С размер частиц лежит в диапазоне 28-50 нм, при температуре 1200°С – уже в диапазоне 26-276 нм, при той же температуре, но с удвоенным временем выдержки – 36-465 нм. Как известно, температура плавления La₂Zr₂O₇ составляет 2250°С [8], в то время как $Gd_2Zr_2O_7$ имеет температуру

плавления 2500°С [21]. Таким образом, более легкоплавкие составы (обогащённые катионами лантана), более чувствительны и к температуре, и к длительности термообработки; более же тугоплавкие составы чувствительны (притом существенно в меньшей степени) преимущественно к повышению температуры.



Рис. 68. Микрофотографии частиц порошков La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), прокалённых при температуре 1200°С в течение 4 ч

4.4. Система La₂Hf₂O₇-Gd₂Hf₂O₇

В соответствии с описанной выше методикой синтезирован ряд составов в системе La₂Hf₂O₇-Gd₂Hf₂O₇. Количество лимонной кислоты определялось из соотношения $n(C_6H_8O_7\cdot H_2O)=1.1n(La^{3+}+Gd^{3+}+Hf^{4+})$, мольное отношение $n(C_2H_6O_2):n(La^{3+}+Gd^{3+}+Hf^{4+})$ составляло 6±1. Нитрат аммония дополнительно не вводился. В результате инициирования процесса горения сформировались серые с буроватыми включениями рыхлые порошки (рис. 69).



Рис. 69. Внешний вид продуктов составов La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ непосредственно после гликоль-цитратного синтеза и после очистки от углерода

Совмещённый ДСК/ДТА/ТГА продуктов до очистки от остаточного углерода в токе воздуха в интервале температур 23-1200°С показал, что и в этом случае потеря массы происходит в несколько ступеней (рис. 70). Начальный этап (температура <400°С) потери массы, очевидно, связан с десорбцией воды и летучих органических компонентов. При более высокой температуре (при 350-600°С) с экзотермическим эффектом происходит основная потеря массы за счет выгорания углеродсодержащих продуктов пиролиза. Для составов La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ с x=0, 0,5 и 1,0 дополнительно наблюдаются экзотермические эффекты с меньшей интенсивностью при температурах максимумов 750-790 и ~900-910°C, которые, вероятно, связаны с выгоранием углерода из закрытых пор в объеме пленок. Суммарные значения Δm для данной серии несколько различаются – от 13 (x=2) до 24 % (x=0,5, 1,5).

После очистки путем прокаливания на воздухе при температуре 700°С (2 ч) насыпная плотность порошков составила величины от 0,02 (Gd₂Hf₂O₇) до 0,17 г/см³ (LaGdHf₂O₇).



Рис. 70. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) порошков La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных после гликоль-цитратного синтеза

По данным РФА (рис. 71) непосредственно в результате гликоль-цитратного синтеза все образцы являются ренгеноаморфными, кроме состава Gd2Hf2O7, для которого, как это и отмечалось выше, уже в этих условиях проявляются сильно уширенные рефлексы кубической фазы со структурой флюорита (111), (200), (220) и (311). Термическая обработка порошков при температуре 700°С (2 ч), необходимая для их очистки от остаточного углерода, приводит к дальнейшему структурированию, и рефлексы флюоритной фазы наблюдаются также для составов La_{0,5}Gd_{1,5}Hf₂O₇ и LaGdHf₂O₇. Для состава La_{1,5}Gd_{0,5}Hf₂O₇ также можно

говорить о том, что начинают появляться отражения (220) и (311). Нагрев же без выдержки до 1200°С приводит к образованию хорошо закристаллизованных образцов со структурой флюорита. При этом смещение положения наиболее интенсивных рефлексов в область больших 2Θ без появления дополнительных рефлексов может дает возможность говорить об изоморфном замещении лантана на гадолиний в данной системе. Средний размер кристаллитов при этом по мере увеличения содержания гадолиния уменьшается с 31 до 14 нм.



Рис. 71. Рентгенограммы порошков La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных после гликоль-цитратного синтеза (а), очистки от углерода (б) и нагрева до 1200°С в режиме термического анализа (в)
Растровая электронная микроскопия полученных после очистки от углерода (700°С, 2 ч) порошков для исследуемых составов La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) показала (рис. 72), что они имеют схожую микроструктуру в виде тонких пленок, сформировавшихся при вспенивании вязкого полимерного состава, образовавшегося в результате упаривания системы. Отдельно необходимо отметить наличие высокой пористости пленок, образовавшихся при гликольцитратном синтезе, что хорошо заметно на изломе.



Рис. 72. Микроструктура порошков состава La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ после очистки от остаточного углерода (La₂Hf₂O₇ – a,б; La_{0,5}Gd_{1,5}Hf₂O₇ – в,г; LaGdHf₂O₇ – д,е; La_{0,5}Gd_{1,5}Hf₂O₇ - ж,з; Gd₂Hf₂O₇ – и,к)

Для изучения температурных границ начала кинетического фазового перехода «флюорит-пирохлор» полученные после очистки от углерода порошки $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) подвергались термообработке в графитовом тигле в атмосфере аргона при температурах 1000, 1200 и 1400°C в течение 2 и 4 ч.

Таблица 18. Параметры решётки и кристаллической структуры (F – структура флюорита, P – структура пирохлора) полученных порошков оксидов состава La_{2-x}Gd_xHf₂O₇, в зависимости от условий термообработки

X	Структурный тип и параметр <i>а</i> , Å						
	Температура термообработки, °С						
	1000		1200		1400		
	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч	
0	5,381 (F)	5,384 (F)	10,786 (P)	10,785 (P)	10,778 (P)	10,778 (P)	
0,5	5,349 (F)	5,353 (F)	10,717 (P)	10,719 (P)	10,719 (P)	10,719 (P)	
1	5,313 (F)	5,318 (F)	10,667 (P)	10,668 (P)	10,665 (P)	10,664 (P)	
1,5	5,267 (F)	5,282 (F)	5,291 (F)	10,588 (P)	10,593 (P)	10,593 (P)	
2	5,243 (F)	5,242 (F)	5,243 (F)	5,243 (F)	10,504 (P)	10,520 (P)	

Как видно из данных табл. 18 и рис. 73, РФА свидетельствует, что в рассмотренной системе $La_2Hf_2O_7$ -Gd $_2Hf_2O_7$ условия, при которых осуществляется кинетическое фазовое превращение «флюорит-пирохлор» существенно зависит от состава. При повышении содержания гадолиния кристаллическая решетка пирохлора формируется при более жестких условиях. Тем не менее, при температуре термообработке 1400°C для всех образцов сформировалась фаза пирохлора. При этом наблюдающееся систематическое изменение параметра *a* в зависимости от содержания РЗЭ свидетельствует о том, что в данной системе присутствует непрерывный ряд твердых растворов.

Для рассчитанных с применением полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas 4.2 величин размера ОКР (табл. 9) для образцов, подвергшихся термической обработке при минимальной температуре 1000 и 1200°С, наблюдется явная тенденция к уменьшению по мере

замещения атомов лантана на гадолиний, однако для образцов, прокаленных при температуре 1400°С, зависимость от состава выделить трудно – размер кристаллитов для всех составов лежим в интервале от 235 до 485 нм.



Рис. 73. Рентгенограммы образцов La₂Hf₂O₇, LaGdHf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇ после их термической обработке при температуре 1000 (1,2), 1200 (3,4) и 1400°С (5,6) в течение 2 (1,3,5) и 4 ч (2,4,6).

X	Средний размер кристаллитов, нм							
	Температура термообработки, °С							
	1000		1200		1400			
	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч		
0	32	34	245	183	352	320		
0,5	22	22	197	199	369	328		
1	15	16	82	84	250	235		
1,5	13	13	52	64	329	318		
2	14	15	46	52	286	483		

Таблица 19. Средний размер кристаллитов образцов состава La_{2-x}Gd_xHf₂O₇, прокалённых при температурах 1000, 1200 и 1400°С в течение 2 и 4 ч

Анализ характеристической для пирохлорной фазы La₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇ области волновых чисел на ИК-спектрах подтвердил данные PФА: выраженные полосы поглощения с максимумами при 515-530 и 645-655 см⁻¹, свойственные пирохлорной фазе соединений для La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ (где x = 0-1,5) появляются уже в результате термической обработке при температуре 1200°C, а для гафната гадолиния (как это было отмечено при описании системы Gd₂Zr₂O₇-Gd₂Hf₂O₇) – лишь при температуре 1400°C. При этом необходимо отметить, что для образцов составов La₂Hf₂O₇ и La_{1,5}Gd_{0,5}Hf₂O₇ уже после термообработке при температуре 1000°C на ИК-спектрах появляются слабые полосы поглощения, свойственные пирохлорной фазе, что может говорить об образовании ее нанодоменов в объеме флюоритной фазы.

Сканирующая электронная микроскопия образцов, полученных в результате прокаливания при температуре 1000°С (4 ч), позволила сделать вывод, что в этом случае наблюдается систематическое уменьшение размера частиц с 50±20 до 20±5 нм при увеличении содержания гадолиния в составе порошка.

4.5. Заключение по разделу

Обобщая полученные данные по синтезу и кристаллизации при термической обработке соединений в системах La₂Zr₂O₇-La₂Hf₂O₇, Gd₂Zr₂O₇-Gd₂Hf₂O₇, La₂Zr₂O₇-Gd₂Zr₂O₇ и La₂Hf₂O₇-Gd₂Hf₂O₇ обд₂Zr₂O₇ и La₂Hf₂O₇-Gd₂Hf₂O₇ можно сказать, что при наиболее мягких из использованных условиях (1000°C, 2 ч) для всех составов формируется кристаллическая фаза флюорита, как это и ожидалось, исходя из данных литературы [24] и предыдущих исследований нашей научной группы [175–177]. Для всех составов, кроме La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, формирование твердых растворов (рис. 74) подтверждается соблюдением закона Вегарда, хоть для системы Gd₂Zr₂O₇-Gd₂Hf₂O₇ можно говорить об отрицательном отклонении от него. Отсутствие явной зависимости параметра *a* от состава для La₂Zr₂O₇-La₂Hf₂O₇ можно объяснить начинающимся уже при этих условиях фазовому превращению с образованием кристаллической решетки пирохлора – формирование нанодоменов пирохлорной фазы в объеме флюоритной подтверждается появлением на ИК-спектрах характерной полосы поглощения (с максимумами при 500 и 645-650 см⁻¹) при отсутствии сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах.

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

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

Так, для системы $Gd_2Zr_2O_7$ - $Gd_2Hf_2O_7$ это наблюдается лишь для трех составов Gd_2ZrHfO_7 , $Gd_2Zr_{0,5}Hf_{1,5}O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$ и при наибольшей из использованных температурах термообработки – 1400°C.

Для систем La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ и La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ фазовый переход «флюоритпирохлор» происходит уже в результате термообработки при температуре ≥1200°C в течение 2 ч при х≤1,5 и в течение 4 ч – при х≤1.



Рис. 74. Изменение параметра *а* кубической решетки типа флюорит в зависимости от состава образцов в системах La₂Zr₂O₇-La₂Hf₂O₇, Gd₂Zr₂O₇-Gd₂Hf₂O₇, Gd₂Zr₂O₇-Gd₂Hf₂O₇, La₂Zr₂O₇-Gd₂Zr₂O₇ и La₂Hf₂O₇-Gd₂Hf₂O₇, полученных в результате термической обработки при температуре 1000°C в течение 2 ч

Для системы La₂Zr₂O₇-La₂Hf₂O₇, в которой отсутствует гадолиний, пирохлорная кристаллическая решетка образуется для всех составов в результате термической обработки при температуре 1200°С и выше уже в течение 2 ч.

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

114

Температура термообработки 1400°С была выбрана в качестве максимальной с целью максимально приблизить состояние термодинамического равновесия, но не выйти за пределы существования фазы пирохлора (>1550°С) в соответствии с фазовой диаграммой системы ZrO_2 -Gd₂O₃ [33]. Существующие расчетные фазовые диаграммы в системе La_2O_3 -Gd₂O₃-ZrO₂ прогнозируют наличие непрерывного ряда твердых растворов в системе $La_2Zr_2O_7$ -Gd₂Zr₂O₇ при температуре \leq 1500°С. Поэтому нами ожидалось после длительной термообработки при температуре 1400°С получение для всех исследованных систем, включая гадолинийсодержащие, именно твердых растворов со структурой пирохлора.

Однако совокупные данные РФА и ИК-спектроскопии показали, что для соединений состава $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.5}Hf_{0.5}O_7$ отсутствует фазовый переход с образованием фазы пирохлора (рис. 75).

Как видно, для систем La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ и La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ благодаря соответствию закону Вегарда зависимости параметра *a* от состава можно констатировать существование твердых растворов со структурой пирохлора, однако в системах $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ и La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ из линейных зависимостей от состава выпадают крайние точки, соответствующие $Gd_2Zr_2O_7$, и $Gd_2Zr_{1.5}Hf_{0.5}O_7$, оставшиеся в структурном типе флюорита.

Известно, что существование фазы пирохлора для соединений состава $Ln_2Zr(Hf)_2O_7$ возможно для соединений, для которых выполняется критерий $r(Ln^{3+}):r(M^{4+}) = 1,46 \div 1,78.$

Для объяснения наблюдающейся ситуации нами с использованием аддитивных подходов для каждого изученного состава рассчитаны соотношения $r(La^{3+},Gd^{3+})$: $r(Zr^{4+},Hf^{4+})$ – рис. 76. Можно видеть, что составы, для которых в результате прокаливания при максимальной из использованных температуре 1400°С, не произошло формирование фазы пирохлора (выделено красными кружками), имеют соотношения, близкие к пограничному: 1,463 (Gd₂Zr₂O₇) и 1,468 (Gd₂Zr_{1.5}Hf_{0.5}O₇).



Рис. 75. Изменение параметра *а* кубической решетки фазы пирохлора и флюорита в зависимости от состава образцов в системах $La_2Zr_2O_7$ - $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ - $Gd_2Hf_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$ - $Gd_2Zr_2O_7$ и $La_2Hf_2O_7$ - $Gd_2Hf_2O_7$, полученных в результате термической обработки при температуре 1400°C в течение 4 ч



Рис. 76. Рассчитанные соотношения $r(La^{3+},Gd^{3+}):r(Zr^{4+},Hf^{4+})$ для изученных составов в системах $La_2Zr_2O_7-La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7-Gd_2Hf_2O_7$, $La_2Zr_2O_7-Gd_2Zr_2O_7$ и $La_2Hf_2O_7-Gd_2Hf_2O_7$

В этом случае большое значение для возможного образования соединений со структурой пирохлора приобретают особенности метода синтеза, в частности, микроструктура образующихся веществ. С меньшей вероятностью, причиной обсуждаемой ситуации может быть недостаточно большая длительность термической обработки образцов.

5. Особенности парообразования гафната лантана La₂Hf₂O₇

В решаемой совместно с Санкт-Петербургским рамках задачи, государственным университетом, научной группой чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой эффузионным С.И. Лопатиным, методом Кнудсена И Д.Х.Н. c массспектрометрическим анализом состава пара экспериментально изучены гафната особенности процесса парообразования $La_2Hf_2O_7$ лантана при температурах 2150-2700°С.

Осуществленные предварительные эксперименты при температурах 2000-2200°С позволили установить, что в данных условиях наблюдается избирательное испарение LaO, причем при 2200°С происходит полная отгонка редкоземельного элемента. Следует отметить, что в масс-спектре отсутствуют ионы Hf⁺ и HfO⁺, в то время как для изученного в [17] в масс-спектральном эксперименте в парах над La₂Zr₂O₇ уже при температуре 2230°С были обнаружены кроме La⁺ и LaO⁺ также ионы Zr⁺, ZrO⁺ и ZrO₂⁺.

Выполненный при более высокой температуре 2170°С эксперимент показал, что в масс-спектре пара над изученным образцом идентифицированы ионы La⁺ и LaO⁺ с соотношением интенсивностей 12:100 соответственно. При изотермической выдержке при температуре 2170°С ионный ток LaO⁺ постепенно понижался, как показано до фонового уровня, что указывало на практически полное испарение La₂O₃. В результате последующего увеличения температуры до 2700°С в массспектре пара зарегистрированы ионы HfO⁺ и Hf⁺ с соотношением интенсивностей 100:11 соответственно. Таким образом, можно сделать вывод что при температуре ~2200°С в масс-спектре пара над La₂Hf₂O₇ основными молекулярными формами пара являлись LaO и атомарный кислород О. После полного испарения La₂O₃ и повышения температуры до 2700°С в пар переходит второй компонент системы HfO₂ в виде HfO и атомарного кислорода О.

Определение парциальных давлений LaO над образцом состава $La_2Hf_2O_7$ (p(LaO)) в температурном диапазоне 1920-2170°С позволило получить температурную зависимость p(LaO) над $La_2Hf_2O_7$, представленную уравнением (3).

$$\ln p(LaO, Pa) = -\frac{78000 \pm 5000}{T} + (32 \pm 2).$$
(3)

В уравнении (4) представлена также температурная зависимость парциальных давлений LaO над индивидуальным La₂O₃ (*p^o*(*LaO*)) в температурном диапазоне 1953-2333 К.

$$\ln p^{\circ}(LaO, Pa) = -\frac{70400 \pm 1700}{T} + (31.1 \pm 0.8).$$
(4)

Таким образом, выявлено, что парциальное давление пара LaO над La₂Hf₂O₇ существенно ниже по сравнению с парциальным давлением пара над индивидуальным La₂O₃.



Рис. 77. Температурные зависимости (в логарифмической шкале) парциального давления LaO над La₂O₃ (коричневая штриховая линия) и La₂Hf₂O₇ (красная линия), NdO над Nd₂O₃ (синяя штриховая линия) и Nd₂Hf₂O₇ (синяя линия) и парциального давления GdO над Gd₂O₃ (зеленая штриховая линия) и Gd₂Hf₂O₇ (салатовая линия) в температурном интервале 2000-2300К [175]

Сравнение полученных величин с имеющимися данными по парообразованию гафнатов лантанидов со структурой пирохлора (рис. 77, [17, 175, 176] – $Nd_2Hf_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$), а также над индивидуальными оксидами лантана, неодима и гадолиния позволяет утверждать, что при относительно невысоких температурах 1920°С парциальные давления пара LaO и GdO над соединениями со структурой пирохлора приблизительно равны (~0.02-0.03 Па), а при повышении температуры до ~2060°С давление пара LaO почти в два раза превышает таковое для GdO (0,23 и 0,13 Па, соответственно). Наибольшее давление пара для рассмотренных соединений отмечено для NdO над Nd₂Hf₂O₇.

Таким образом, показано, что при температурах >1900-2000°С парциальное давление пара LnO над синтезированным $La_2Hf_2O_7$ имеет промежуточные значения между таковыми над Gd₂Hf₂O₇, имеющим минимальное давление пара, и Nd₂Hf₂O₇, определенными в [175, 176].

6. Получение методом FAST/SPS и исследование керамических материалов на основе полученных оксидов La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2)

В последнее изготовления новых время ДЛЯ высокотемпературных керамических материалов всё более активно применяется метод искрового плазменного спекания (SPS), обладающий рядом преимуществ по сравнению с традиционным методом горячего прессования [178]. В модификации метода SPS, называемом спеканием с активацией электрическим полем (FAST/SPS), применяется комбинированный метод нагрева, включающий помимо теплового действия электрических разрядов ещё и индукционный нагрев, что позволяет добиться уменьшения градиента температур объеме заметного В крупногабаритных образцов [179]. До настоящего времени исследования по получению данным способом образцов керамики на основе сложных оксидов лантана-циркония-гадолиния, которые позволили бы уточнить особенности их физико-химического поведения в условиях повышенных температур и давлений и оценить применимость метода FAST/SPS для получения высокоплотной оксидной керамики, не проводились.

Целью данной части работы являлось получение на основе синтезированных гликоль-цитратным методом высокодисперсных порошков состава $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) методом FAST/SPS керамических материалов и изучение некоторых их свойств.

Образцы тугоплавкой оксидной керамики получали с помощью установки гибридного искрового плазменного спекания FCT H-HPD 25-SD в графитовых пресс-формах в атмосфере аргона. Скорость нагрева от 20°C до 1200°C составляла 100°C/мин, от 1200°C до 1600°C – 50°C/мин; условия прессования - 1600°C, давление 30 МПа, выдержка 5 мин. Полученные керамические таблетки очищались от углерода пресс-формы путём прокаливания на воздухе при 1000°C в течение 5 ч, после чего раскалывались для исследования микроструктуры и фазового состава.

Синтезированные гликоль-цитратным методом составы La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ после синтеза и очистки от углерода при температуре 700°С подвергались

предварительному помолу в среде этанола с последующими сушкой и прокаливанием при температуре 500°С.

Значения плотностей полученных методом FAST/SPS таблеток суммированы в табл. 20. Как видно, полученные значения плотности несколько меньше расчетных (по методу аддитивности) и значений, найденных в литературе для крайних точек, однако весьма приближены к таковым и составляют 92-98 %. Соответственно, расчетные значения пористости образцов уменьшаются по мере замещения лантана на гадолиний с 8,5 до 1,7%, что связано повышением тугоплавкости составов.

Таблица 20. Значение плотности, размера зёрен D (по данным СЭМ) и ЛКТР для полученных керамических образцов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ в зависимости от содержания в них гадолиния

X	р, г/см ³ теоретическая*	р, г/см ³ (%) после прессования	р, г/см ³ /% после прокаливания	D, мкм	α (400-1200°C), 10 ⁻⁶ /°C*
0	6.10 (6.05[68])	5.59 (91.64)	5.57 (91.41)	3.9±1.1	9.2 (9.0 [68]; 9.5 [180])
0,5	6.21	5.94 (95.64)	5.94 (95.64)	1.3±0.5	9.6
1	6.32	5.96 (94.29)	5.94 (94.07)	0.8±0.3	10.8
1,5	6.43	6.31 (98.14)	6.31 (98.15)	0.6±0.2	11.5
2	6.55 (6.99 [68])	6.43 (98.27)	6.43 (98.21)	1.3±0.4	10.2 (9.0-10.3 [68])

* в скобках – литературные данные.

Термический анализ керамических таблеток в токе воздуха показал, что полученные образцы отличаются стабильностью при температурах вплоть до 1500°С. Изменение массы для всех образцов не превышает 0,4 масс. %, что можно объяснить приборной погрешностью.

ИК-спектры полученных образцов (рис. 78) имеют некоторые отличия от спектров спечённых в обычной муфельной печи порошков. Так, во всех спектрах присутствует интенсивная узкая полоса при 557 см⁻¹, в остальном фазовый переход «флюорит-пирохлор» отслеживался по появлению уширенной полосы поглощения в области 480-650 см⁻¹, свойственной пирохлорной фазе La₂Zr₂O₇. При этом,

наблюдается гипсохромный сдвиг данной полосы поглощения и последовательное уменьшение ее интенсивности по мере увеличения содержания гадолиния в образце, до ее полного исчезновения у чистого Gd₂Zr₂O₇, что указывает на отсутствие фазы пирохлора в нём и хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 79).





Рис. 78. Инфракрасные спектры керамических образцов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных методом FAST/SPS

Рис. 79. Положение сверхструктурного рефлекса (331) на рентгенограммах керамических образцов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных методом БА ST/SPS

FAST/SPS

Рентгенофазовый анализ размолотых образцов спечённых таблеток показывает, что составы, содержащие лантан, кристаллизовались в структурном типе пирохлора, что следует из появления сверхструктурного рефлекса (331) при 36,3 градусах по 2 Θ у образца керамики состава La₂Zr₂O₇ и его наличию, с незначительным смещением, у остальных образцов (рис. 79). Примечательно, что образец Gd₂Zr₂O₇ даже после FAST/SPS-спекания при температуре 1600°C не переходит в пирохлорную модификацию. Имея пограничное соотношение ионных

радиусов ($r(Gd^{3+}_{KY=8})/r(Zr^{4+}_{KY=6})=1,463$), цирконат гадолиния может кристаллизоваться как в типе пирохлора, так и в типе флюорита; в данном случае наблюдается второе, что может свидетельствовать и о недостаточной длительности температурного воздействия на образец. Тот факт, что для керамики состава $Gd_2Zr_2O_7$ не происходит фазовое превращение «флюорит-пирохлор» мы можем объяснить тем, что при температурах выше 1550°C термодинамически устойчивой является именно разупорядоченная решетка флюорита [21, 181]. В связи с высокой скоростью охлаждения после осуществления FAST/SPS в нашем случае наблюдается закалка образца в этой модификации.

Сканирующая электронная микроскопия показывает (рис. 80), что полученные керамические образцы составлены из спечённых зёрен, размещённых плотно и практически без пустот. По мере увеличения содержания гадолиния (и, вследствие этого, увеличения температуры плавления состава) они становятся более мелкими. Однако, зёрна таблетки из чистого цирконата гадолиния, вследствие несколько иной кристаллической решётки, вновь увеличивают размер. Средний размер зёрен для каждого состава приведён в табл. 20.

Измерение линейного коэффициента теплового расширения полученных образцов методом дилатометрии показало, что в интервале 400-1200°С все образцы имеют приблизительно одинаковый ЛКТР на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ K⁻¹. При нагревании от комнатной до 400°С значение очень быстро растёт (рис. 81), затем наблюдается практическое постоянство его значения вплоть до 1100-1200°С, далее во всех случаях происходит его резкий рост. В целом, подобное термическое поведение составов совпадает с литературными данными: для крайних точек La₂Zr₂O₇ и Gd₂Zr₂O₇ ранее в работе [68] были измерены ЛКТР в диапазоне 200-1200°С для образцов, отпрессованных при 50 МПа и прокаленных на воздухе при температуре 1500°С в течение 8 ч.

Интересно отметить, что значения ЛКТР в интервале температур 400-1200°C увеличиваются монотонно по мере роста содержания гадолиния в образце с 9.2 (La₂Zr₂O₇) до 11.5 K⁻¹ (La_{0.5}Gd_{1.5}Zr₂O₇), однако цирконат гадолиния Gd₂Zr₂O₇ имеет

124

пониженное его значение – 10.2 К⁻¹. Подобное отклонение, вполне вероятно, связано с тем, что образец цирконата гадолиния так и не перешёл в структурный тип пирохлора, в отличие от остальных образцов.



Рис. 80. Микрофотографии СЭМ сколов керамических образцов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных методом FAST/SPS



Рис. 81. Линейные коэффициенты термического расширения α в зависимости от температуры для керамических образцов состава La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2), полученных методом FAST/SPS

Причину аномального поведения $Gd_2Zr_2O_7$ можно объяснить особенностями фазовой диаграммы ZrO_2 - Gd_2O_3 : уже при 1530°C структура цирконата гадолиния разупорядочивается [21, 181] (в отличие от цирконата лантана, устойчивого вплоть до температуры плавления). Помимо этого, как было сказано выше, $Gd_2Zr_2O_7$ подвержен разупорядочиванию и при приложении значительного давления. Таким образом, во время процесса FAST/SPS изначально флюоритоподобный цирконат гадолиния находился в условиях, *а priori* исключающих его кристаллизацию в структурном типе пирохлора; а эксперимент удовлетворительно подтвердил этот факт.

Выводы

1. Разработаны методики гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных оксидов состава La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ и La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ и впервые систематически изучено влияние на свойства получаемых соединений (включая дисперсность, фазовый состав и условия фазового превращения «флюорит-пирохлор») их состава, условий синтеза и последующей термической обработки.

2. Показано, что уменьшение концентрации этиленгликоля приводит к интенсификации процессов газовыделения и формированию La₂Zr₂O₇ в виде более тонких плёнок сложной формы, а также росту удельного объёма и размера пор.

3. Установлено, что в случае осуществления синтеза La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ в инертной атмосфере увеличение соотношения окислителя к восстановителю приводит к уменьшению содержания остаточного углерода и повышению степени кристалличности оксидов, однако не позволяет осуществить фазовое превращение «флюорит-пирохлор».

4. Показано, что для всех изученных составов при наиболее мягких условиях термической обработки (1000°С, 2 ч) формируется фаза флюорита; для всех составов, кроме La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇, формирование твердых растворов подтверждается соблюдением закона Вегарда. Установлено, что ИК-спектроскопия является более чувствительным методом определения фазового состава изученных соединений по сравнению с рентгенофазовым анализом, что позволило выявить для La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ начало формирования при 1000°С нанодоменов пирохлорной фазы в объеме флюоритной.

5. Установлено, что увеличение содержания гадолиния в составе высокодисперсных оксидов $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ и $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$ приводит к увеличению температуры фазового перехода «флюорит-пирохлор», а для составов $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ наблюдается аналогичная тенденция при увеличении содержания циркония. Показано, что вопреки имеющимся литературным данным для составов $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_{1.5}Hf_{0.5}O_7$ не происходит формирование кристаллической решетки пирохлора и при термической обработке при температуре 1400°C в течение 4 ч, что можно объяснить пограничными значениями r(Ln^{3+}):r(M^{4+}), в случае чего большое значение

приобретают особенности метода синтеза и микроструктура образующегося продукта. Для остальных составов изученных систем характерно образование непрерывного ряда твердых растворов фазы пирохлора.

6. Исследованы особенности парообразования синтезированного гафната лантана при температурах 1940-2700°С и получена температурная зависимость парциальных давлений LaO.

7. Определены зависимости свойств (фазовый состав, плотность, микроструктура, ЛКТР) полученных методом FAST/SPS керамических материалов La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2) от состава. Показано, что в интервале температур 400-1200°C значения ЛКТР монотонно увеличиваются по мере роста содержания гадолиния в образце с 9.2 (La₂Zr₂O₇) до 11.5 K⁻¹ (La_{0.5}Gd_{1.5}Zr₂O₇), однако Gd₂Zr₂O₇ имеет пониженное его значение – 10.2 K⁻¹, что может быть связано с сохранением для него структуры флюорита.

Список опубликованных работ

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

1. Sakharov K.A. Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process / K. A. Sakharov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, M. L. Vaganova, Y. E. Lebedeva, A. S. Chaynikova, I. V. Osin, O. Y. Sorokin, D. V. Grashchenkov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, E. N. Kablov // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44 – pp. 7647–7655

Vorozhtcov V.A. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate /
 V. A. Vorozhtcov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, K. A. Sakharov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 735 – pp. 2348–2355

Simonenko N.P. Glycol–citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate / N. P.
 Simonenko, K. A. Sakharov, E. P. Simonenko, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // Russ.
 J. Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 60 – № 12 – pp. 1452–1458

4. Sevast'yanov V.G. Synthesis of Finely Dispersed La₂Zr₂O₇, La₂Hf₂O₇, Gd₂Zr₂O₇ and Gd₂Hf₂O₇ Oxides / V. G. Sevast'yanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, K. A. Sakharov, N. T. Kuznetsov // Mendeleev Commun. – 2013. – Vol. 23 – № 1 – pp.17–18 *Тезисы докладов:*

1. Сахаров К.А. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава A₂B₂O₇ (A = La, Gd; B = Zr, Hf) и получение керамических материалов на их основе / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VII Конференции Молодых Учёных по общей и неорганической химии, 11-14.04.2017, Москва – 2017. – С.178-179.

2. Сахаров К.А. Влияние концентрации восстановителя и окислителя на процесс гликоль-цитратного синтеза оксидов состава La_xGd_{2-x}Zr₂O₇ / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов VI Конференции Молодых Учёных по общей и неорганической химии, 12-15.04.2016, Москва – 2016. – С.198.

3. Сахаров К.А. Влияние концентрации восстановителя и окислителя на процесс кристаллизации оксидов состава La_xGd_{2-x}Zr₂O₇ / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов IX Международной

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

4. Симоненко Н.П. Создание высокотемпературных керамических материалов $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$ путём гибридного искрового плазменного спекания нанокристаллических порошков / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов, М.Л. Ваганова, Ю.Е. Лебедева, И.В. Осин, О.Ю. Сорокин, Д.В. Гращенков // Сборник трудов Научно-технической конференции «Современные электроимпульсные методы И технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы» (при поддержке РФФИ), Москва, 12.10.2016, 11 с.

5. Сахаров К.А. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава La_xGd_{2-x}Hf₂O₇ и их свойства / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник тезисов V Конференции Молодых Учёных по общей и неорганической химии, 14-17.04.2015, Москва – 2015. – С.179-180.

6. Сахаров К.А. Гликоль-цитратный синтез нанокристаллических оксидов состава La_xGd_{2-x}Zr₂O₇ и получение керамических материалов на их основе / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов всероссийской молодёжной конференции с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27.11.2015, Москва – 2015. – С.178-179.

7. Сахаров К.А. Изучение процесса кристаллизации оксидов состава Gd₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ при синтезе гликоль-цитратным методом. / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов IV Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии, 15-18.04.2014, Москва – 2014. – С.114.

8. Сахаров К.А. Изучение процесса кристаллизации оксидов La₂Zr_{2-x}Hf_xO₇ при синтезе гликоль-цитратным методом. / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Труды VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", 24 – 27.06.2014, Иваново – 2014. – С.136.

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

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

Сахаров К.А. Синтез высокодисперсного La₂Zr₂O₇ по методу Печини / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов// Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 24-26.04.2012, Санкт-Петербург – 2012. – С.49-50.

11. Сахаров К.А. Цитратный синтез нанокристаллического La₂Zr₂O₇ / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Научная сессия НИЯУ МИФИ, 1-4.02.2012, Москва – 2012. – С.182.

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

13. Сахаров К.А. Цитратный синтез нанокристаллического La₂Zr₂O₇ / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов// 64-я научнотехническая конференция студентов МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2.06.2012, Москва – 2012. – С.34.

14. Сахаров К.А. Влияние соотношения этиленгликоля и лимонной кислоты на свойства продукта при цитратном синтезе La₂Zr₂O₇ / К.А. Сахаров, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов// II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН, 17-19.04.2012, Москва – 2012. – С.28.

Список литературы

1. Subramanian M.A. Oxide pyrochlores — A review / Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Progress in Solid State Chemistry – 1983. – Vol. 15 – $N_{2} 2$ – pp.55–143.

Shlyakhtina A. V. New solid electrolytes of the pyrochlore family / Shlyakhtina A.
 V., Shcherbakova L.G. // Russian Journal of Electrochemistry – 2012. – Vol. 48 – № 1 – pp.1–25.

3. Shimamura K. Thermophysical Properties of Rare-Earth-Stabilized Zirconia and Zirconate Pyrochlores as Surrogates for Actinide-Doped Zirconia / Shimamura K., Arima T., Idemitsu K., Inagaki Y. // International Journal of Thermophysics – 2007. – Vol. 28 – № 3 – pp.1074–1084.

4. Crocombette J.-P. Molecular dynamics studies of radiation induced phase transitions in La2Zr2O7 pyrochlore / Crocombette J.-P., Chartier A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2007. – Vol. 255 – $N_{\rm D}$ 1 – pp.158–165.

5. Chartier a. Atomistic simulations of the radiation resistance of oxides / Chartier a., Brutzel L. Van, Crocombette J.P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2012. – Vol. 286 – pp.154–158.

6. Wang X.J. A DFT+U study of cerium solubility in $La_2Zr_2O_7$ / Wang X.J., Xiao H.Y., Zu X.T., Weber W.J. // Journal of Nuclear Materials – 2012. – Vol. 424 – No 1–3 – pp.69–74.

7. Cao X.Q. Ceramic materials for thermal barrier coatings / Cao X.Q., Vassen R., Stoever D. // Journal of the European Ceramic Society -2004. - Vol. $24 - N \ge 1 - pp.1 - 10$.

8. Vassen R. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings / Vassen R.,
Cao X., Tietz F., Basu D., Stöver D. // Journal of the American Ceramic Society – 2004.
– Vol. 83 – № 8 – pp.2023–2028.

9. Bansal N.P. Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings / Bansal N.P., Zhu D. // Materials Science and

Engineering: A – 2007. – Vol. 459 – № 1–2 – pp.192–195.

10. Xu Z. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of La₂Zr₂O₇/YSZ deposited by electron beam-physical vapor deposition / Xu Z., He L., Mu R., Zhong X., Zhang Y., Zhang J., Cao X. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Vol. 473 – N_{2} 1–2 – pp.509–515.

11. Yugeswaran S. In-flight behavior of lanthanum zirconate (La₂Zr₂O₇) particles in gas tunnel type plasma jet and its coating properties / Yugeswaran S., Kobayashi A., Selvan B., Ananthapadmanabhan P. V. // Vacuum – 2013. – Vol. 88 – N_{2} 1 – pp.139–143.

12. Mauer G. Atmospheric Plasma Spraying of Single Phase Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coatings with Optimized Porosity / Mauer G., Du L., Vaßen R. // Coatings – 2016. – Vol. 6 – N_{2} 4 – pp.49.

13. Kumar N. Bi-reforming of methane on Ni-based pyrochlore catalyst / Kumar N., Roy A., Wang Z., L'Abbate E.M., Haynes D., Shekhawat D., Spivey J.J. // Applied Catalysis A: General – 2016. – Vol. 517 – pp.211–216.

14. Bhattacharya R.N. Electrodeposited $Gd_2Zr_2O_7$ and Gd_2O_3 Buffer Layers for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductors / Bhattacharya R.N., Phok S. // Journal of Electronic Materials – 2007. – Vol. 36 – Nº 10 – pp.1275–1278.

15. Muguerra H. A $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ layer deposited by chemical solution: a promising seed layer for the fabrication of high J c and low cost coated conductors / Muguerra H., Pescheux A.-C., Meledin A., Tendeloo G. Van, Soubeyroux J.-L. // J. Mater. Chem. C – 2015. – Vol. 3 – Nº 44 – pp.11766–11772.

16. Wang C. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics / Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. // Pure and Applied Chemistry -2007. - Vol. $79 - N_{2} 10 - pp.1731 - 1753$.

17. Shugurov S.M. Thermodynamic properties of the La₂O₃-ZrO₂ system by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature / Shugurov S.M., Kurapova O.Y., Lopatin S.I., Konakov V.G., Vasil'eva E.A. // Rapid Communications in Mass Spectrometry – 2017. – Vol. 31 – N_{2} 23 – pp.2021–2029.

18. Kablov E.N. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics / Kablov E.N., Folomeikin Y.I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. // Doklady Physical

Chemistry – 2015. – Vol. 463 – № 1 – pp.150–153.

19. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials / Stolyarova V.L. // Russian Chemical Reviews – 2016. – Vol. 85 – № 1 – pp.60–80.

20. Kablov E.N. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the Gd_2O_3 - Y_2O_3 -HfO₂ system / Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I. // Rapid Communications in Mass Spectrometry – 2017. – Vol. 31 – N_2 13 – pp.1137–1146.

21. Shlyakhtina A. V. Morphotropy, isomorphism, and polymorphism of $Ln_2M_2O_7$ based (Ln = La-Lu, Y, Sc; M = Ti, Zr, Hf, Sn) oxides / Shlyakhtina A. V. // Crystallography Reports – 2013. – Vol. 58 – Nº 4 – pp.548–562.

22. Попов В.В.Материалы и процессы получения теплозащитных покрытий: Монография. / В. В. Попов, А. А. Писарев – М.: НИЯУ МИФИ, 2016. – 168с.

23. Li Y. Defect formation energies in A₂B₂O₇ pyrochlores / Li Y., Kowalski P.M.,
Beridze G., Birnie A.R., Finkeldei S., Bosbach D. // Scripta Materialia – 2015. – Vol. 107
– pp.18–21.

24. Popov V.V. Fluorite-pyrochlore phase transition in nanostructured Ln₂Hf₂O₇ (Ln = La-Lu) / Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A., Zubavichus Y.V., Gaynanov B.R., Yastrebtsev A.A., Leshchev D.S., Chernikov R.V. // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 689 – pp.669–679.

25. Vassen R. Recent developments in the field of thermal barrier coatings / Vassen R., Stuke A., Stöver D. // Journal of Thermal Spray Technology – 2009. – Vol. $18 - N_{2} - pp.181-186$.

26. Урусов В. Теоретическая кристаллохимия / В. Урусов – Москва: Издательство МГУ, 1987.–272с.

27. Бандуркин Г. Химия редких элементов. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г. Бандуркин, Б. Ф. Джуринский – Москва, 1984.– 239с.

28. Lau G.C. Stuffed rare earth pyrochlore solid solutions / Lau G.C., Muegge B.D., McQueen T.M., Duncan E.L., Cava R.J. // Journal of Solid State Chemistry – 2006. – Vol. 179 – № 10 – pp.3126–3135.

29. Портной К.И. Синтез и исследование свойств сложных окислов редкоземельных элементов и циркония / Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. // Неорганические материалы – 1972. – Т. 7 – № 2 – С.406–408.

30. Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems / Levi C.G. // Current Opinion in Solid State and Materials Science – 2004. – Vol. 8 – № 1 – pp.77–91.

31. La-O-Zr Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from "PAULINGFILEMultinariesEdition–2012"inSpringerMaterials(http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0208161).

32. Hf-La-O Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0205223).

33. Gd-O-Zr Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0201004).

34. Gd-Hf-O Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from "PAULINGFILEMultinariesEdition–2012"inSpringerMaterials(http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0205205).

35. Whittle K.R. Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems $La_{2-x}Y_xZr_2O_7$ and $La_{2-x}Y_xHf_2O_7$ / Whittle K.R., Cranswick L.M.D., Redfern S.A.T., Swainson I.P., Lumpkin G.R. // Journal of Solid State Chemistry – 2009. – Vol. $182 - N_2 3 - pp.442-450$.

36. Stanek C.R. Predicted structure and stability of $A_4B_3O_{12}$ d-phase compositions / Stanek C.R., Jiang C., Uberuaga B.P., Sickafus K.E., Cleave A.R., Grimes R.W. // Physical Review B – 2009. – Vol. 80 – Nº 17 – pp.174101.

37. Ushakov S. V. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates / Ushakov S. V., Navrotsky A., Tangeman J. a., Helean K.B. // Journal of the American Ceramic Society – 2007. – Vol. 90 – N_{2} 4 – pp.1171–1176.

38. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / Andrievskaya E.R. // Journal of the European Ceramic Society – 2008. – Vol. $28 - N_{2} 12 - pp.2363 - 2388$.

39. Clarke D.R. Thermal barrier coating materials / Clarke D.R., Phillpot S.R. // Materials Today – 2005. – Vol. 8 – № 6 – pp.22–29.

40. Lang M. Review of $A_2B_2O_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure / Lang M., Zhang F., Zhang J., Wang J., Lian J., Weber W.J., Schuster B., Trautmann C., Neumann R., Ewing R.C. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2010. – Vol. 268 – Nº 19 – pp.2951–2959.

41. Garg N. Decomposition of lanthanum hafnate at high pressures / Garg N., Pandey K.K., Murli C., Shanavas K. V., Mandal B.P., Tyagi A.K., Sharma S.M. // Physical Review B – 2008. – Vol. 77 – N_{2} 21 – pp.214105.

42. Sanjay Kumar N.R. Pressure induced structural transformation of pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ / Sanjay Kumar N.R., Chandra Shekar N.V., Sahu P.C. // Solid State Communications – 2008. – Vol. 147 – No 9–10 – pp.357–359.

43. Yang J. The pressure dependence of physical properties of La₂Zr₂O₇: Firstprinciples calculations and Quasi-harmonic Debye approximation / Yang J., Shahid M., Zhao M., Ren X., Feng J., Pan W. // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 654 – pp.435–440.

44. Zhang F.X. Pressure-Induced Disordering and Anomalous Lattice Expansion in $La_2Zr_2O_7$ Pyrochlore / Zhang F.X., Lang M., Liu Z., Ewing R.C. // Physical Review Letters – 2010. – Vol. 105 – No 1 – pp.15503.

45. Qi Z. Structure and dielectric properties of $La_xHf_{(1-x)}O_y$ thin films: The dependence of components / Qi Z., Cheng X., Zhang G., Li T., Wang Y., Shao T., Li C., He B. // Materials Research Bulletin – 2013. – Vol. 48 – No 7 – pp.2720–2723.

46. Pokhrel M. Systematic Studies on $RE_2Hf_2O_7$:5% Eu^{3+} (RE = Y, La, Pr, Gd, Er, and Lu) Nanoparticles: Effects of the A-Site RE³⁺ Cation and Calcination on Structure and Photoluminescence / Pokhrel M., Wahid K., Mao Y. // The Journal of Physical Chemistry C - 2016. – Vol. 120 – No 27 – pp.14828–14839.

47. Cheng X. The interface reaction of high-k $La_2Hf_2O_7/Si$ thin film grown by pulsed laser deposition / Cheng X., Qi Z., Zhang G., Chen Y., Li T., Pan G., Yin M. // Applied Surface Science – 2009. – Vol. 256 – N_2 3 – pp.838–841.

48. Wang L. Thermal radiation properties of plasma-sprayed $Gd_2Zr_2O_7$ thermal barrier coatings / Wang L., Eldridge J.I., Guo S.M. // Scripta Materialia – 2013. – Vol. 69 – N_{2} 9 – pp.674–677.

49. Mandal B.P. Preparation, XRD and Raman spectroscopic studies on new compounds $RE_2Hf_2O_7$ (RE=Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y): Pyrochlores or defect-fluorite? / Mandal B.P., Garg N., Sharma S.M., Tyagi a. K. // Journal of Solid State Chemistry – 2006. – Vol. 179 – No 7 – pp.1990–1994.

50. Liu C. Direct preparation of $La_2Zr_2O_7$ microspheres by cathode plasma electrolysis / Liu C., Zhang J., Deng S., Wang P., He Y. // Journal of Colloid and Interface Science – 2016. – Vol. 474 – pp.146–150.

51. Zhang A. Systematic research on RE₂Zr₂O₇ (RE=La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization / Zhang A., Lü M., Yang Z., Zhou G., Zhou Y. // Solid State Sciences – 2008. – Vol. 10 – № 1 – pp.74–81.

52. Borisevich A. Luminescence of Ce doped oxygen crystalline compounds based on Hf and Ba / Borisevich A., Korzhik M., Lecoq P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment – 2003. – Vol. 497 – N_{2} 1 – pp.206–209.

53. Hu K.-J. Synthesis and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped Gd₂Zr₂O₇ / Hu K.-J., Liu Z.-G., Wang J.-Y., Wang T., Ouyang J.-H. // Materials Letters – 2012. – Vol. 89 – pp.276–278.

54. Blanchard P.E.R. Does local disorder occur in the pyrochlore zirconates? / Blanchard P.E.R., Clements R., Kennedy B.J., Ling C.D., Reynolds E., Avdeev M., Stampfl A.P.J., Zhang Z., Jang L.Y. // Inorganic Chemistry – 2012. – Vol. 51 – № 24 – pp.13237–13244.

55. Lee Y. XANES Spectroscopic Studies of the Phase Transition in $Gd_2Zr_2O_7$ / Lee Y., Lee J. // Journal of the Chinese Chemical Society – 2009. – Vol. 56 – pp.543–548.

56. Hess N.J. Spectroscopic Investigations of the Structural Phase Transition in

 $Gd_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ Pyrochlores / Hess N.J., Begg B.D., Conradson S.D., McCready D.E., Gassman P.L., Weber W.J. // The Journal of Physical Chemistry B – 2002. – Vol. 106 – N_2 18 – pp.4663–4677.

57. Oswald S. XPS depth profiling investigations on $La_2Zr_2O_7$ layers prepared by chemical solution deposition / Oswald S., Knoth K., Holzapfel B. // Mikrochimica Acta – 2006. – Vol. 156 – No 1 – pp.121–124.

58. Klee W.E. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series $RE_2Ti_2O_7$, $RE_2Zr_2O_7$ and $RE_2Hf_2O_7$ / Klee W.E., Weitz G. // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry – 1969. – Vol. 31 – No 8 – pp.2367–2372.

59. Navrotsky A. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides / Navrotsky A., Lee W., Mielewczyk-Gryn A., Ushakov S. V., Anderko A., Wu H., Riman R.E. // Journal of Chemical Thermodynamics – 2015. – Vol. 88 – pp.126–141.

60. Zhang J. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review / Zhang J., Guo X., Jung Y.-G., Li L., Knapp J. // Surface and Coatings Technology – 2016. – pp.1–12.

61. Bolech M. The heat capacity and derived thermodynamic functions of $La_2Zr_2O_7$ and $Ce_2Zr_2O_7$ from 4 to 1000K / Bolech M., Cordfunke E.H., Genderen A.C.. Van, Laan R.. Van Der, Janssen F.J.J., Miltenburg J.. Van // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1997. – Vol. 58 – No 3 – pp.433–439.

62. Sedmidubský D. High temperature heat capacity of $Nd_2Zr_2O_7$ and $La_2Zr_2O_7$ pyrochlores / Sedmidubský D., Beneš O., Konings R.J.M. // Journal of Chemical Thermodynamics – 2005. – Vol. 37 – N_2 10 – pp.1098–1103.

63. Girolamo G. Di Evolution of microstructural and mechanical properties of lanthanum zirconate thermal barrier coatings at high temperature / Girolamo G. Di, Marra F., Schioppa M., Blasi C., Pulci G., Valente T. // Surface and Coatings Technology – 2015. – Vol. 268 – pp.298–302.

64. Guo X. Thermal Properties, Thermal Shock, and Thermal Cycling Behavior of Lanthanum Zirconate-Based Thermal Barrier Coatings / Guo X., Lu Z., Jung Y.-G., Li L., Knapp J., Zhang J. // Metallurgical and Materials Transactions E - 2016. – Vol. 3 – $N_{2} - pp.64$ –70.

65. Bobzin K. Influence of temperature on phase stability and thermal conductivity of single- and double-ceramic-layer EB–PVD TBC top coats consisting of 7YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$ and $La_2Zr_2O_7$ / Bobzin K., Bagcivan N., Brögelmann T., Yildirim B. // Surface and Coatings Technology – 2013. – Vol. 237 – pp.56–64.

66. Chen H. Thermophysical properties of lanthanum zirconate coating prepared by plasma spraying and the influence of post-annealing / Chen H., Gao Y., Tao S., Liu Y., Luo H. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Vol. $486 - N_{2} 1 - 2 - pp.391 - 399$.

67. Zhang J. Thermal expansion and solubility limits of cerium-doped lanthanum zirconates / Zhang J., Yu J., Cheng X., Hou S.E. // Journal of Alloys and Compounds – 2012. – Vol. 525 – pp.78–81.

68. Lehmann H. Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System / Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Sto D., Stöver D. // Journal of the American Ceramic Society – 2003. – Vol. $86 - N_{\odot} 8 - pp.1338 - 1344$.

69. Zhang J. Microstructural Non-uniformity and Mechanical Property of Air Plasmasprayed Dense Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coating / Zhang J., Guo X., Jung Y.-G., Li L., Knapp J. // Materials Today: Proceedings – 2014. – Vol. 1 – № 1 – pp.11– 16.

70. Xu Z. Preparation and characterization of $La_2Zr_2O_7$ coating with the addition of Y_2O_3 by EB-PVD / Xu Z., He L., Mu R., He S., Cao X. // Journal of Alloys and Compounds – 2010. – Vol. 492 – No 1–2 – pp.701–705.

71. Jiang K. Microstructure and mechanical properties of $La_2Zr_2O_7$ – $(Zr_{0.92}Y_{0.08})O_{1.96}$ composite ceramics prepared by spark plasma sintering / Jiang K., Liu S., Ma G., Zhao L. // Ceramics International – 2014. – Vol. 40 – No 9 – pp.13979–13985.

72. Kopan' A.R. Calorimetric Study of the La₂Hf₂O₇ Heat Capacity in the Range 57– 302 K / Kopan' A.R., Gorbachuk M.P., Lakiza S.M., Tishchenko Y.S. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2016. – Vol. 54 – N_{2} 11–12 – pp.696–703.

73. Patwe S.J. Synthesis, characterization and lattice thermal expansion of some compounds in the system $Gd_2Ce_xZr_{2-x}O_7$ / Patwe S.J., Ambekar B.R., Tyagi a. K. // Journal of Alloys and Compounds – 2005. – Vol. 389 – No 1–2 – pp.243–246.

74. Zhang F.X. High-pressure structural changes in the $Gd_2Zr_2O_7$ pyrochlore / Zhang F.X., Lian J., Becker U., Ewing R.C., Hu J., Saxena S.K. // Physical Review B – 2007. – Vol. 76 – No 21 – pp.214104.

75. Сухаревский Б.Я. Система La₂Zr₂O₇-La₂Hf₂O₇ / Сухаревский Б.Я., Зоз Е.И., Гавриш А.М., Гулько Н.В. // Доклады академии наук СССР – 1977. – Т. 237 – № 3 – С.589–591.

76. Shin D. Thermodynamic investigation of the $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ pyrochlore phase / Shin D., Shin H.-G., Lee H. // Calphad – 2014. – Vol. 45 – pp.27–32.

77. Wang Z. Transparent $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ ceramics obtained by combustion method and vacuum sintering / Wang Z., Zhou G., Qin X., Yang Y., Zhang G., Menke Y., Wang S. // Journal of Alloys and Compounds – 2014. – Vol. 585 – pp.497–502.

78. Wang Z. Fabrication of LaGdZr₂O₇ transparent ceramic / Wang Z., Zhou G., Qin X., Yang Y., Zhang G., Menke Y., Wang S. // Journal of the European Ceramic Society -2013. - Vol. 33 - N = 4 - pp.643 - 646.

79. Wang Y. Role and determining factor of substitutional defects on thermal conductivity: A study of La₂($Zr_{1-x}B_x$)₂O₇ (B=Hf, Ce, 0 $\leq x \leq 0.5$) pyrochlore solid solutions / Wang Y., Yang F., Xiao P. // Acta Materialia – 2014. – Vol. 68 – pp.106–115.

80. Wang Z. Fabrication and properties of La_{2-x}Gd_xHf₂O₇ transparent ceramics / Wang Z., Zhou G., Zhang F., Qin X., Ai J., Wang S. // Journal of Luminescence – 2016.
– Vol. 169 – pp.612–615.

81. Durán P. Phase relationships in the Hafnia-Gadolinia system / Durán P. // Ceramurgia International – 1977. – Vol. 3 – № 4 – pp.137–140.

82. Shlyakhtina A. V. Effect of non-stoichiometry and synthesis temperature on the structure and conductivity of $Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln = Sm-Gd; M = Zr, Hf; x = 0-0.286) / Shlyakhtina A. V., Knotko A. V., Boguslavskii M. V., Stefanovich S.Y., Kolbanev I. V., Larina L.L., Shcherbakova L.G. // Solid State Ionics – 2007. – Vol. 178 – No 1–2 – pp.59–66.

83. Stanek C.R. Prediction of Rare-Earth A₂Hf₂O₇ Pyrochlore Phases / Stanek C.R., Grimes R.W. // Journal of the American Ceramic Society – 2002. – Vol. 85 – № 8 – pp.2139–2141. 84. Lu X. Leaching stability of simulated waste forms for immobilizing An³⁺ by $Gd_2Zr_2O_7$ with Nd³⁺ / Lu X., Chen M., Dong F., Wang X., Wu Y., Xiao Z. // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2014. – Vol. 29 – No 5 – pp.885–890.

85. Brykała U. A new material in the nuclear technology: Gadolinium zirconate pyrochlore prepared by reactive sintering / Brykała U., Tomaszewski H., Diduszko R., Węglarz H., Sidorowicz A., Wajler A., Jach K., Jagielski J. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2014. – Vol. 299 – $N_{\rm P}$ 1 – pp.637–641.

86. Kennedy B.J. Neutron diffraction studies of $Gd_2Zr_2O_7$ pyrochlore / Kennedy B.J., Zhou Q., Avdeev M. // Journal of Solid State Chemistry – 2011. – Vol. 184 – No 7 – pp.1695–1698.

87. Reynolds E. Anion disorder in lanthanoid zirconates Gd_{2-x}Tb_xZr₂O₇ / Reynolds E., Blanchard P.E.R., Kennedy B.J., Ling C.D., Liu S., Avdeev M., Zhang Z., Cuello G.J., Tadich A., Jang L.Y. // Inorganic Chemistry – 2013. – Vol. 52 – № 15 – pp.8409–8415.

88. Menushenkov A.P. Local structure of Gd₂O₃-HfO₂ and Gd₂O₃-ZrO₂ nanocrystalline powders / Menushenkov A.P., Petrunin V.F., Popov V. V, Chernikov R. V, Kashurnikova A.V.F.O. V – pp.1041–1042.

89. Wu Q. Phase Stability of Ce-Modified $La_2Zr_2O_7$ Coatings and Chemical Compatibility with YSZ / Wu Q., Ji X., Peng H., Ren X., Yu Y. // Journal of Thermal Spray Technology – 2016. – Vol. 25 – No 4 – pp.757–762.

90. Kong L. A Novel Chemical Route to Prepare $La_2Zr_2O_7$ Pyrochlore / Kong L., Karatchevtseva I., Gregg D.J., Blackford M.G., Holmes R., Triani G. // Journal of the American Ceramic Society – 2013. – Vol. 96 – No 3 – pp.935–941.

91. Wang S. Synthesis of well-defined hierarchical porous $La_2Zr_2O_7$ monoliths via non-alkoxide sol-gel process accompanied by phase separation / Wang S., Li W., Wang S., Jiang J., Chen Z. // Microporous and Mesoporous Materials – 2016. – Vol. 221 – pp.32–39.

92. Chen D. Hydrothermal Synthesis and Characterization of $La_2M_2O_7$ (M = Ti, Zr) Powders / Chen D. – 1998. – Vol. 33 – No 3 – pp.409–417.

93. Sevastyanov V.G. Synthesis and investigation of thermal stability of finely dispersed refractory lanthanum and neodymium zirconates and hafnates for thermal

barrier coatings / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A., Pavelko R.G., Kuznetsov N.T. // Kompozity i Nanostruktury – 2009. – № 1 – pp.50–58.

94. Wildfire C. Investigation of doped-gadolinium zirconate nanomaterials for high-temperature hydrogen sensor applications / Wildfire C., Çiftyürek E., Sabolsky K., Sabolsky E.M. // Journal of Materials Science – 2014. – Vol. $49 - N_{2} 14 - pp.4735-4750$.

95. Luk H.T. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas / Luk
H.T., Mondelli C., Ferr D.C., Stewart J.A., P?rez-Ram?rez J. // Chem. Soc. Rev. – 2017.
– Vol. 46 – № 5 – pp.1358–1426.

96. Zhang X. Ni/Ln₂Zr₂O₇ (Ln=La, Pr, Sm and Y) catalysts for methane steam reforming: on the effects of A site replacement / Zhang X., Fang X., Feng X., Li X., Liu W., Xu X., Zhang N., Gao Z., Wang X., Zhou W. // Catal. Sci. Technol. – 2017.

97. Mohapatra M. Photoluminescence properties of "red" emitting $La_2Zr_2O_7$:Eu pyrochlore ceramics for potential phosphor application / Mohapatra M., Rajeswari B., Hon N.S., Kadam R.M., Natarajan V. // Journal of Luminescence – 2015. – Vol. 166 – pp.1–7.

98. Tong Y. Preparation and characterization of pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ nanocrystals by stearic acid method / Tong Y., Wang Y., Yu Z., Wang X., Yang X., Lu L. // Materials Letters – 2008. – Vol. 62 – No 5 – pp.889–891.

99. Корнеев В.Р. Теплоты образования цирконатов редкоземельных элементов
/ Корнеев В.Р., Глушкова В.Б., Келер Э.К. // Неорганические материалы – 1971. –
Т. 7 – № 5 – С.886–887.

100. Andrievskaya E.R.. Phase equilibria in the hafnia-yttria-lanthana system / Andrievskaya E.R., Lopato L.M. // Journal of the American Ceramic Society -2001. - Vol. $84 - N_{2} 10 - pp.2415 - 2420.$

101. Huang Z. Molten salt synthesis of $La_2Zr_2O_7$ ultrafine powders / Huang Z., Li F., Jiao C., Liu J., Huang J., Lu L., Zhang H., Zhang S. // Ceramics International – 2016. – Vol. $42 - N_2 5 - pp.6221-6227$.

102. Wang X. Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by Molten Salts method / Wang X., Zhu Y., Zhang W. // Journal of Non-Crystalline Solids – 2010. – Vol. 356 – № 20–22 – pp.1049–1051.

103. Matsumura Y. Formation and sintering of $La_2Zr_2O_7$ by the hydrazine method / Matsumura Y., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O. – 1997. – N_2 6 – pp.341–345.

104. Ota A. Formation and sintering of 8 mol% Y_2O_3 -substituted $La_2Zr_2O_7$ by the hydrazine method / Ota A., Matsumura Y., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O. – 1998. – Vol. 15 – pp.2213–2215.

105. Ou G. High conductivity of $La_2Zr_2O_7$ nanofibers by phase control / Ou G., Liu W., Yao L., Wu H., Pan W. // Journal of Materials Chemistry A – 2014. – Vol. 2 – Nº 6 – pp.1855.

106. Smirnova T.P. Phase formation in double oxide films of Hf–La–O system / Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O. // Journal of Crystal Growth – 2013. – Vol. 377 – pp.212–216.

107. Abdelsayed V. Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlores for higher alcohol synthesis / Abdelsayed V., Shekhawat D., Poston J.A., Spivey J.J. // Catalysis Today – 2013. – Vol. 207 – pp.65–73.

108. Кецко В.А.Нанопорошки окисей и реакции окисления-восстановления в гелях / В. А. Кецко, Э. Н. Береснев, В. И. Чмырёв – М.: Издательство "Спутник+," 2011.–93с.

109. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor // United states Pat. Off. – 1967. – 01-07c.

110. Chen W. Salt-assisted combustion synthesis of high surface area ceria nanopowders via ethylene glycol-cerium nitrate combustion process / Chen W., Li F., Yu J., Li Y. // Zhongguo Xitu Xuebao – 2006. – Vol. $24 - N \ge 2 - pp.408 - 413$.

111. Zhang X. Salt-assisted combustion synthesis of highly dispersed superparamagnetic CoFe₂O₄ nanoparticles / Zhang X., Jiang W., Song D., Sun H., Sun Z., Li F. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Vol. 475 – N_{2} 1–2 – pp.L34–L37.

112. Aruna S.T. Combustion synthesis and nanomaterials / Aruna S.T., Mukasyan
A.S. // Current Opinion in Solid State and Materials Science – 2008. – Vol. 12 – № 3–4
– pp.44–50.

113. Patil K. Combustion synthesis / Patil K. // Current Opinion in Solid State and

Materials Science – 1997. – Vol. 2 – № 2 – pp.158–165.

114. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review / Morsi K. // Journal of Materials Science – 2012. – Vol. 47 – N_{2} 1 – pp.68–92.

115. Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials / / под ред. М. Lackner.
– Bentham Science Publishers, 2012.

116. Mimani T. Fire synthesis / Mimani T. // Resonance – 2000. – Vol. 5 – № 2 – pp.50–57.

117. Ianoş R. Nanocrystalline BaAl₂O₄ powders prepared by aqueous combustion synthesis / Ianoş R., Lazău R., Băbuță R., Borcănescu S., Renato Boruntea C. // Ceramics International – 2013. – Vol. 39 – N_{2} 3 – pp.2645–2650.

118. Mandizadeh S. Sol-gel auto combustion synthesis of BaFe₁₈O₂₇ nanostructures for adsorptive desulfurization of liquid fuels / Mandizadeh S., Sadri M., Salavati-Niasari M. // International Journal of Hydrogen Energy – 2017. – Vol. 42 – N_{2} 17 – pp.12320– 12326.

119. Hiremath V. Mesoporous magnesium oxide nanoparticles derived via complexation-combustion for enhanced performance in carbon dioxide capture / Hiremath V., Shavi R., Gil Seo J. // Journal of Colloid and Interface Science – 2017. – Vol. 498 – pp.55–63.

120. Khorrami G.H. Structural and optical properties of KNN nanoparticles synthesized by a sol–gel combustion method / Khorrami G.H., Mousavi M., Dowran M. // Modern Physics Letters B - 2017. – Vol. $31 - N_{\odot} 15 - pp.1750175$.

121. Kumar N.S. Synthesis and Structural Properties of Bismuth Doped Cobalt Nanoferrites Prepared by Sol-Gel Combustion Method / Kumar N.S., Kumar K.V. // World Journal of Nano Science and Engineering – 2015. – Vol. 5 – N_{2} 4 – pp.140–151.

122. Ahmad T. Multifunctional properties and applications of yttrium ferrite nanoparticles prepared by citrate precursor route / Ahmad T., Lone I.H., Ansari S.G., Ahmed J., Ahamad T., Alshehri S.M. // Materials & Design – 2017. – Vol. 126 – pp.331–338.

123. Varma A. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K. V. // Chemical Reviews – 2016. – Vol.
116 – № 23 – pp.14493–14586.

124. Wang X. Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles / Wang X., Qin M., Fang F., Jia B., Wu H., Qu X., Volinsky A.A. // Journal of Alloys and Compounds – 2017. – Vol. 719 – pp.288–295.

125. Smirnova M.N. Gel formation specifics in the synthesis of Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄ by the glycine–nitrate method / Smirnova M.N., Goeva L. V., Simonenko N.P., Beresnev E.N., Kop'eva M.A., Ketsko V.A. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2016. – Vol. $61 - N \ge 10 - pp.1301 - 1306$.

126. Ding Z. Preparation and Electrochemical Properties of Sr-doped K₂NiF₄ -type Cathode Material $Pr_{1.7}Sr_{0.3}CuO_4$ for IT-SOFCs / Ding Z., Guo R., Guo W., Liu Z., Cai G., Jiang H. // Fuel Cells – 2016. – Vol. 16 – No 2 – pp.252–257.

127. Smirnova M.N. Features of Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄ synthesis by glycine-nitrate method / Smirnova M.N., Geras'kin A.A., Nikiforova G.E., Kop'eva M.A., Beresnev E.N., Kondrat'eva O.N., Ketsko V.A. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2015. – Vol. $60 - N_{2} 8 - pp.930-933$.

128. Simonenko N.P. Glycol-citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate / Simonenko N.P., Sakharov K.A., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2015. – Vol. 60 – № 12 – pp.1452–1458.

129. Crider J.F. Self-Propagating High Temperature Synthesis—A Soviet Method for Producing Ceramic Materials – 519–528c.

130. Kopp Alves A.Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials / A. Kopp Alves, C. P. Bergmann, F. A. Berutti – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

131. Hagemeyer A. High surface area metal and metal oxide materials and methods of making same / Hagemeyer A., Schlichter M. – 2009.

132. Handbook of Sol-Gel Science and Technology / / под ред. S. Sakka. – – Springer US, 2005.– 1968с.

133. Worayingyong A. The effect of preparation: Pechini and Schiff base methods, on adsorbed oxygen of LaCoO₃ perovskite oxidation catalysts / Worayingyong A., Kangvansura P., Ausadasuk S., Praserthdam P. // Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects – 2008. – Vol. 315 – № 1–3 – pp.217–225.

134. Petrova N.L. Synthesis and characterization of Mn- , La-Mn- and La-Ca-Mncitrates as precursors for LaMnO₃ and / Petrova N.L., Todorovsky D.S., Vasileva V.G. // Synthesis – 2005. – Vol. 3 – N_{2} 2 – pp.263–278.

135. Apelblat A.Citric Acid / A. Apelblat – Cham: Springer International Publishing, 2014.– 13-23c.

136. Kakihana M. Spectroscopic Characterization of Precursors Used in the Pechini-Type Polymerizable Complex Processing of Barium Titanate / Kakihana M., Arima M., Nakamura Y., Yashima M., Yoshimura M. // Chemistry of Materials – 1999. – Vol. 11 – $N_{2} - pp.438-450$.

137. Foye W.O. Comprehensive organic chemistry / Foye W.O. // Journal of Pharmaceutical Sciences – 1980. – Vol. $69 - N_{2} 6 - pp.753 - 754$.

138. Ray J.C. Stabilized nanoparticles of metastable ZrO_2 with Cr^{3+}/Cr^{4+} cations: preparation from a polymer precursor and the study of the thermal and structural properties / Ray J.C., Saha C.R., Pramanik P. // Journal of the European Ceramic Society -2002. - Vol. 22 - N = 6 - pp.851 - 862.

139. Nersisyan H.H. Combustion synthesis and characterization of spherical PZT powder / Nersisyan H.H., Yang B.S., Kim B.B., Lee J.H., Won C.W. // Materials Letters – 2005. – Vol. 59 – № 8–9 – pp.1066–1070.

140. Clarke D.R. Materials Design for the Next Generation THermal Barrier Coatings / Clarke D.R., Levi C.G. // Annual Review of Materials Research – 2003. – Vol. $33 - N_{\odot}$ 1 – pp.383–417.

141. Goswami B. Thermal Barrier Coating System for Gas Turbine Application- A Review // High Temp. Mater. Process. – 2003. – Vol. 23. – 73–92c.

142. Mazilin I. V. Composition and structure of coatings based on rare-earth zirconates / Mazilin I. V., Baldaev L.K., Drobot D. V., Marchukov E.Y., Akhmetgareeva A.M. // Inorganic Materials – 2016. – Vol. $52 - N \circ 9 - pp.939-944$.

143. Mazilin I. Lanthanum and gadolinium zirconate thermal barrier coatings structure and properties evolution, 2017.

144. Mazilin I. V. Phase composition and thermal conductivity of zirconia-based

thermal barrier coatings / Mazilin I. V., Baldaev L.K., Drobot D. V., Marchukov E.Y., Zaitsev N.G. // Inorganic Materials – 2016. – Vol. 52 – № 8 – pp.802–810.

145. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications / / под ред. S.C. Singhal, K. Kendall. – Elsevier Science, 2003.–406с.

146. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells / / под ред. Т. Ishihara. – – Boston, MA: Springer US, 2009.

147. Chartier a. Radiation effects in lanthanum pyrozirconate / Chartier a., Crocombette J.-P., Meis C., Weber W.J., Corrales L.R. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2006. – Vol. $250 - N_{\odot} 1 - 2 - pp.17 - 23$.

148. Lu X. High capacity immobilization of TRPO waste by Gd₂Zr₂O₇ pyrochlore / Lu X., Ding Y., Dan H., Wen M., Mao X., Wu Y., Wang X. // Materials Letters – 2014. – Vol. 136 – pp.1–3.

149. Lu X. High capacity immobilization of U_3O_8 in $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics via appropriate occupation designs / Lu X., Hou C., Xie Y., Shu X., Ding Y., Ma D., Ren W., Bian L. // Ceramics International – 2017. – Vol. 43 – No 3 – pp.3015–3024.

150. Wuensch B.J. Order-disorder phenomena in $A_2B_2O_7$ pyrochlore oxides / Wuensch B.J., Eberman K.W. // JOM – 2000. – Vol. 52 – No 7 – pp.19–21.

151. Bai Y. Synthesis and Characterization of Lanthanum Zirconate Nanocrystals Doped with Iron Ions by a Salt-Assistant Combustion Method / Bai Y., Lu L., Bao J. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials – 2011. – Vol. 21 – N_{2} 3 – pp.590–594.

152. Haynes D.J. Catalytic partial oxidation of a diesel surrogate fuel using an Rusubstituted pyrochlore / Haynes D.J., Campos A., Berry D. a., Shekhawat D., Roy A., Spivey J.J. // Catalysis Today – 2010. – Vol. 155 – N_{2} 1–2 – pp.84–91.

153. Abdelsayed V. Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlores for higher alcohol synthesis / Abdelsayed V., Shekhawat D., Poston J. a., Spivey J.J. // Catalysis Today – 2013. – Vol. 207 – pp.65–73.

154. Pratt D.A. Proceedings Published 2012 by the American Chemical Society / Pratt D.A. -2012. -Vol. 57 $-N_{2}$ 1 - pp.2012.

155. Wei F. Interfacial study and band alignment of ultrathin La₂Hf₂O₇ films on GaAs substrates / Wei F., Xiong Y.H., Zhang X.Q., Du J., Tu H.L. // Applied Surface Science – 2013. – Vol. 280 – pp.394–397.

156. Gao L. Modulation of the band offsets between $La_2Hf_2O_7$ and fully depleted SiGe on insulator by NH3 treatment / Gao L., Xia Y., Guo H., Xu B., Liu Z., Yin J. // Journal of Applied Physics – 2009. – Vol. 106 – Nº 4 – pp.46104.

157. CHENG X. Band offsets between amorphous $La_2Hf_2O_7$ and silicon / CHENG X., WANG Y., QI Z., ZHANG G., WANG Y., SHAO T., ZHANG W. // Journal of Rare Earths – 2012. – Vol. 30 – No 8 – pp.847–850.

158. Pokhrel M. Optical and X-ray induced luminescence from Eu^{3+} doped $La_2Zr_2O_7$ nanoparticles / Pokhrel M., Alcoutlabi M., Mao Y. // Journal of Alloys and Compounds -2017. - Vol. 693 - pp.719-729.

159. Wahid K. Structural, photoluminescence and radioluminescence properties of Eu^{3+} doped $La_2Hf_2O_7$ nanoparticles / Wahid K., Pokhrel M., Mao Y. // Journal of Solid State Chemistry – 2017. – Vol. 245 – No September 2016 – pp.89–97.

160. Liu Z.-G. Synthesis, structure and luminescence properties of Ho^{3+} -doped $La_2Zr_2O_7$ nanoparticles / Liu Z.-G., Hu K.-J., Ouyang J.-H., Jin Y.-J. // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 683 – pp.470–473.

161. Han W. Facile synthesis of luminescent and amorphous La_2O_3 – $ZrO_2:Eu^{3+}$ nanofibrous membranes with robust softness / Han W., Ding B., Park M., Cui F., Ghouri Z.K., Saud P.S., Kim H.-Y. // Nanoscale – 2015. – Vol. 7 – No 34 – pp.14248–14253.

162. Liu Z.-G. Preparation and photoluminescence properties of Er^{3+} -doped $La_2Zr_2O_7$ nanocrystals / Liu Z.-G., Hu K.-J., Jin Y.-J., Ouyang J.-H., Zhou Y. // Journal of Alloys and Compounds – 2015. – Vol. 653 – pp.122–125.

163. Wang Z. Effect of Gd Content on Luminescence Properties of Eu 3+ -Doped $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ Transparent Ceramics / Wang Z., Zhou G., Zhang J., Qin X., Zhang F., Ai J., Wang S. // Journal of the American Ceramic Society – 2015. – Vol. 98 – No 8 – pp.2476–2479.

164. Papan J. Europium(III)-doped $A_2Hf_2O_7$ (A = Y, Gd, Lu) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent

properties / Papan J., Jovanović D.J., Vuković K., Smits K., Đorđević V., Dramićanin M. // Optical Materials – 2016. – Vol. 61 – № May 2016 – pp.68–76.

165. Mohapatra M. Uranium luminescence in $La_2Zr_2O_7$: effect of concentration and annealing temperature / Mohapatra M., Rajeswari B., Hon N.S., Kadam R.M. // Luminescence – 2016. – Vol. 31 – Nº 8 – pp.1519–1523.

166. Gupta S.K. Experimental and theoretical approach to account for green luminescence from $Gd_2Zr_2O_7$ pyrochlore: exploring the site occupancy and origin of host-dopant energy transfer in $Gd_2Zr_2O_7$:Eu^{3+/} Gupta S.K., Ghosh P.S., Reghukumar C., Pathak N., Kadam R.M. // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6 – No 50 – pp.44908–44920.

167. Singh V. Luminescence and EPR studies of ultraviolet light emitting $La_2Zr_2O_7$:Gd³⁺ phosphor powder / Singh V., Sivaramaiah G., Rao J.L., Senthil Kumaran R., Singh P.K., Kim T.-S., Kim L.K. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics – 2015. – Vol. 26 – No 7 – pp.5195–5201.

168. Stolyarova V.A.Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems/ V. A. Stolyarova, G. A. Semenov – Wiley and Sons, 1994.

169. Семёнов Г.А.Применение масс-спектрометрии в неорганической химии / Г. А. Семёнов, Е. Н. Николаев, К. Е. Францева – Л.: Химия, 1976.– 152с.

170. Drowart J. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report) / Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure and Applied Chemistry – 2005. – Vol. 77 – $N_{\rm P}$ 4.

171. Paule R.C. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of gold / Paule R.C., Mandel J. // Pure and Applied Chemistry – 1972. – Vol. $31 - N_2 3$.

172. Zeifert P.L. Measurement of vapor pressure of refractories / под ред. I.E. Kempbell. New York: John Wiley, 1956. – 485–496с.

173. Bruker TOPAS V4.2, Gerneral profile and structure analysis software for powder diffraction data, Users's Manual // - 2009.

174. Huang Z. Synthesis and densification of Gd₂Zr₂O₇ nanograin ceramics prepared by field assisted sintering technique / Huang Z., Cao Z., Shi K., Qi J., Zhou M., Tang Z., Han W., Diao X., Tang J., Lu T. // Journal of Nuclear Materials – 2017. – Vol. 495 – pp.164–171.

175. Sevastyanov V.G. Synthesis, Vaporization and Thermodynamic Properties of Superfine Nd₂Hf₂O₇ and Gd₂Hf₂O₇ / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // European Journal of Inorganic Chemistry – 2013. – Vol. 2013 – N_{2} 26 – pp.4636–4644.

176. Sevastyanov V.G. Synthesis, vaporization, and thermodynamics of ultrafine $Nd_2Hf_2O_7$ powders / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Sevastyanov D. V., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry – 2013. – Vol. 58 – N_2 1 – pp.1–8.

177. Sevastyanov V.G. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 – ZrO_2 – HfO_2 system / Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. // Materials Chemistry and Physics – 2015. – Vol. 153 – pp.78–87.

178. Kessel H.U." FAST " field assisted sintering technology- a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials / H. U. Kessel, J. Hennicke, J. Schmidt, T. Weißgärber, B. F. Kieback, M. Herrmann, J. Räthel – , 2008.– 1-37c.

179. Сорокин О.Ю. Перспективы применения высокотемпературных керамических и стеклокерамических материалов и антиокислительных покрытий в авиационной технике / Сорокин О.Ю., Чайникова А.С. // Вестник концерна ПВО Алмаз-Антей – 2016. – Т. 4 – С.64–71.

180. Zhang J. Thermal expansion and solubility limits of cerium-doped lanthanum zirconates / Zhang J., Yu J., Cheng X., Hou S. // Journal of Alloys and Compounds – 2012. – Vol. 525 – pp.78–81.

181. Fabrichnaya O. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the ZrO_2 -GdO_{1.5}-YO_{1.5} System / Fabrichnaya O., Wang C., Zinkevich M., Levi C.G., Aldinger F. // Journal of Phase Equilibria & Diffusion – 2005. – Vol. 26 – No 6 – pp.591–604.