

УДК 546.66.546.831.4 : 54.31

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-14-23>

Научная статья

Research article



Гетерофазный синтез цирконатов редкоземельных элементов

Е.Е. Никишина, Н.В. Гречишников, Д.В. Дробот

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

МИРЭА – Российского технологического университета

Россия, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86

✉ Елена Евгеньевна Никишина (nikishina@mirea.ru)

Аннотация: Представлены результаты разработки гетерофазного метода синтеза цирконатов редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$). Предварительно изучены сорбционные свойства маловодного гидроксида циркония (предшественника для получения сложнооксидных фаз) по отношению к ионам редкоземельных элементов (La, Sm, Gd, Dy). Результаты исследований показали, что сорбция маловодным гидроксидом циркония является сложным процессом, включающим вхождение катионов РЗЭ в поры маловодного гидроксида и ионный обмен. Проведен синтез цирконатов РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$; выбор РЗЭ определялся вовлечением в рассмотрение «легких» и «тяжелых» элементов). Он заключался во взаимодействии маловодного гидроксида циркония $Zr(OH)_{3+1}O_{0,5+1,5} \cdot (1,6 \div 2,6)H_2O$ с водным раствором ацетата РЗЭ ($C(La^{3+}) = 0,155$ моль/л, $C(Sm^{3+}) = 0,136$ моль/л, $C(Gd^{3+}) = 0,141$ моль/л, $C(Dy^{3+}) = 0,120$ моль/л) и последующей термической обработке. Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов охарактеризованы синтезированные фазы и продукты их термолитиза. Только при температуре $800^\circ C$ удалось получить однофазные цирконаты РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7$ ($R = La, Sm, Gd$) и твердый раствор $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$. Для каждой фазы рассчитаны параметры решетки. Цирконаты лантана, самария и гадолиния имеют кубическую структуру пирохлора ($Fd\bar{3}m$), а диспрозия – структуру флюорита ($Fm\bar{3}m$). Средний размер частиц у всех цирконатов составляет $1,14 \pm 0,02$ мкм.

Ключевые слова: цирконий, лантан, самарий, гадолиний, диспрозий, цирконат, оксид, маловодный гидроксид, сорбционные свойства, гетерофазный синтез.

Благодарности: Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Авторы выражают благодарность Е.Н. Лебедевой и А.И. Львовскому за оказанную помощь при проведении исследований.

Для цитирования: Никишина Е.Е., Гречишников Н.В., Дробот Д.В. Гетерофазный синтез цирконатов редкоземельных элементов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):14–23. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-14-23>

Heterophase synthesis of rare-earth zirconates

E.E. Nikishina, N.V. Grechishnikov, D.V. Drobot

M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University

86 Vernadskiy Prosp., Moscow 119571, Russia

✉ Elena E. Nikishina (nikishina@mirea.ru)

Abstract: This study focuses on developing a heterophase process for synthesizing rare-earth zirconates, specifically $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$). We investigated the sorption properties of low-hydrated zirconium hydroxide, a precursor for complex-oxide phases, towards rare-earth elements' ions (La, Sm, Gd, Dy). The results indicate that sorption by low-hydrated zirconium hydroxide is a multifaceted process, involving the incorporation of rare-earth cations into the pores of low-hydrated hydroxide and ion exchange. The paper details the synthesis of $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$), considering both “light” and “heavy” elements. The process involves the interaction between $Zr(OH)_{3+1}O_{0,5+1,5} \cdot (1,6 \div 2,6)H_2O$, low-hydrated zirconium hydroxide,

and an aqueous solution of rare-earth acetate ($C(\text{La}^{3+}) = 0.155 \text{ mol/l}$, $C(\text{Sm}^{3+}) = 0.136 \text{ mol/l}$, $C(\text{Gd}^{3+}) = 0.141 \text{ mol/l}$, $C(\text{Dy}^{3+}) = 0.120 \text{ mol/l}$) followed by heat treatment. The resulting phases and their thermolysis products were analyzed using differential thermal analysis and X-ray phase analysis. Single-phase rare-earth zirconates $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La, Sm, Gd}$) and the $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ solid solution were only obtained at 800°C . The lattice parameters are calculated for each phase. Lanthanum, samarium, and gadolinium zirconates exhibited a cubic pyrochlore structure ($Fd\bar{3}m$), while dysprosium displayed a fluorite structure ($Fm\bar{3}m$). The average particle size of all zirconates was $1.14 \pm 0.02 \mu\text{m}$.

Key words: zirconium, lanthanum, samarium, gadolinium, dysprosium, zirconate, oxide, low-hydrated hydroxide, sorption properties, heterophase synthesis.

Acknowledgments: This work was performed using the equipment of the Center for Collective Use RTU MIREA and supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of agreement No. 075-15-2021-689 dated 01.09.2021

The authors express their gratitude to E.N. Lebedeva and A.I. Lvovsky for assistance during research.

For citation: Nikishina E.E., Grechishnikov N.V., Drobot D.V. Heterophase synthesis of rare-earth zirconates. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):14–23. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-14-23>

Введение

Цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ нашли широкое применение в различных областях науки и техники — для получения термобарьерных покрытий, катализаторов, сенсоров, твердых электролитов с кислород-ионной проводимостью, а также матриц для иммобилизации радиоактивных отходов и т.д. [1–10]. Это обусловлено особыми физико-химическими свойствами данного класса соединений — высокой температурой плавления, отсутствием фазовых переходов в широком интервале температур, высоким коэффициентом температурного расширения, низкой теплопроводностью. Они проявляют диэлектрические, пьезо- или ферроэлектрические, а также флуоресцентные и фосфоресцентные свойства, обладают химической и радиационной устойчивостью, высокой емкостью по отношению к радионуклидам [1; 4; 10–12].

Основными структурами, характерными для цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, являются кубическая структура пирохлора ($Fd\bar{3}m$) и дефектная структура флюорита ($Fm\bar{3}m$) (рис. 1) [2].

В том случае, если отношение радиусов катионов $r(\text{R}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})$ меньше 1,46, получают вещества со структурой дефектного флюорита, а если больше — вещества со структурой пирохлора [9]. В соответствии с радиусом катионов, цирконаты в ряду La—Gd обладают структурой пирохлора, а в ряду Tb—Lu — дефектного флюорита, координационное число циркония меняется от 4 до 6. Из отношения радиусов катионов также следует, что с его уменьшением увеличивается степень беспорядка в структуре. Таким образом, чтобы получить более

упорядоченную структуру, нужно заменить катион редкоземельного элемента катионом с большим радиусом либо катион циркония — катионом с меньшим радиусом [9; 13–15].

Анализ фазовых диаграмм показал, что в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ существует цирконат лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора (вплоть до температуры плавления), а в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ — цирконат самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора вплоть до температуры 2080°C , выше которой данное соединение приобретает структуру флюорита. В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в структуре пирохлора при температуре ниже 1550°C , затем он переходит в разупорядоченную флюоритовую модификацию ($\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ существует широкая область гомогенности твердого раствора состава $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ со структурой флюорита [15–19].

В литературе описан ряд способов получения цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [1; 4; 12; 14; 15; 20–26]. Известно применение твердофазного способа получения цирконатов РЗЭ, основанного на механическом смешении оксидов циркония и редкоземельного элемента с последующей прокалкой полученной смеси при высоких температурах (свыше 1100°C) и большой продолжительности процесса [4; 20; 21]. Для интенсификации твердофазных реакций предложено использовать механохимический подход в двух основных вариантах: 1) механохимический синтез, в ходе которого соединение образуется непосредственно при механической обработке реагентов в мельнице-активаторе; 2) двухстадийный процесс, включающий в себя

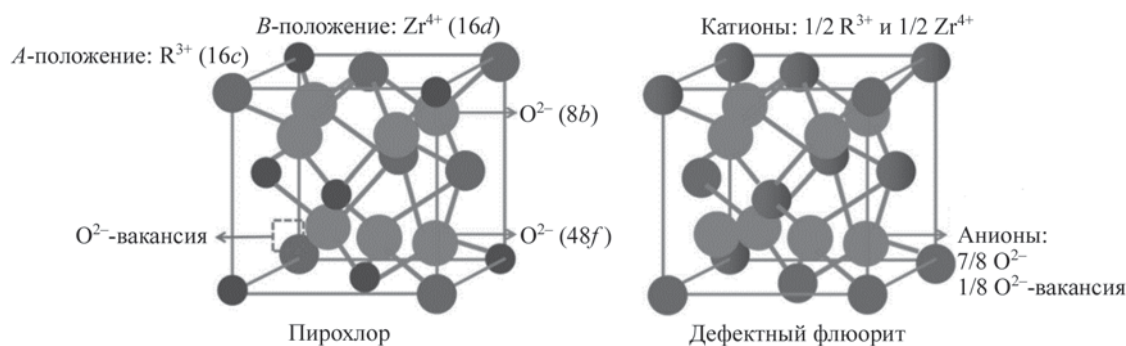


Рис. 1. Структуры цирконатов редкоземельных элементов $R_2Zr_2O_7$ [2]

Fig. 1. Crystal structures of $R_2Zr_2O_7$ rare-earth zirconates [2]

механоактивацию исходной смеси и последующую термообработку [14; 19].

При совместном осаждении гидроксиды одновременно осаждают из растворов предшественников. Образовавшиеся осадки затем прокаливают для получения структуры $R_2Zr_2O_7$ [4; 23; 24]. В частности, описан способ получения цирконатов редкоземельных элементов $R_2Zr_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy$) методом совместного осаждения. Исходными веществами являлись нитрат редкоземельного элемента и оксихлорид циркония. Их смешивали и обрабатывали водным раствором аммиака. Порошки цирконатов получали прокаливанием промытого и высушенного осадка при $t = 1000 \div 1500^\circ C$ в течение 3–6 ч на воздухе [24]. Недостатком является получение гелеобразного продукта в ходе совместного осаждения, что связано с трудностью его отмывки от примесей и большим количеством промывных вод.

В ходе синтеза с помощью гидротермального метода сложнооксидная фаза осаждается из исходных растворов в автоклаве. Она формируется через стадии зародышеобразования и роста при определенных температуре и давлении. Этот способ удобен, прост, к тому же его легко контролировать. Растворителем в этом методе является вода — дешевый и доступный реагент [4; 12].

В золь-гель методе проводят термообработку гелей, полученных в результате гидролиза и последующей поликонденсации исходных веществ — алколюлятов металлов [4; 12; 22; 25; 26].

Во всех представленных способах исходными реагентами являлись оксиды, соли или комплексные соединения циркония.

Цель данной работы — разработка гетерофазного метода синтеза цирконатов редкоземельных элементов состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$), основанного на использовании ма-

ловодного гидроксида (МВГ) циркония в качестве предшественника, что позволяет снизить температуру синтеза, получив при этом однофазные сложнооксидные фазы.

Методика исследований

В качестве исходных веществ в работе использованы индивидуальный оксохлорид циркония (квалификации «Ч», ТУ 6-09-3677-74, АО «Реахим», г. Москва) и водный раствор аммиака (ОСЧ, ГОСТ 24147-80, компания «Химмед», г. Москва). Ацетаты редкоземельных элементов (лантана, диспрозия, самария, гадолиния) получали растворением соответствующего оксида (La_2O_3 — квалификации «Ч», ТУ 48-4-523-90; Dy_2O_3 (Ч) — ТУ 48-4-524-90; Sm_2O_3 (Ч) — ТУ 48-4-523-89; Gd_2O_3 (Ч) — ТУ 48-4-200-72 — все от производителя ООО «Ланхит», г. Москва) в ледяной уксусной кислоте (квалификации «ХЧ», ГОСТ 61-75, «Химмед») с последующими операциями кристаллизации, фильтрации и высушивания на воздухе синтезированных ацетатов, выделяемых в виде кристаллогидратов состава $La(CH_3COO)_3 \cdot 1,6H_2O$, $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4,2H_2O$, $La(CH_3COO)_3 \cdot 1,8H_2O$, $Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4,1H_2O$. Выбор ацетатных солей обусловлен их хорошей растворимостью в воде и легкостью удаления легколетучих продуктов в виде CO и CO_2 из шихты.

Содержание диоксида циркония в маловодном гидроксиде (МВГ) определяли прокаливанием гидроксида до диоксида ZrO_2 при температуре $800–900^\circ C$.

Содержание хлорид-ионов в МВГ устанавливали argentометрическим методом по Фольгарду.

Оценку сорбционных свойств маловодного гидроксида циркония проводили в статических условиях при комнатной температуре с ис-

пользованием водных растворов ацетатов РЗЭ. Методика эксперимента заключалась в следующем: к навескам МВГ массой 0,4 г приливали по 8,0 мл водного раствора ацетата редкоземельного элемента различной концентрации (от 0,044 до 0,155 моль/л). Заполненные пробирки встряхивали на вибрационном аппарате АВУ-6С от 20 до 160 мин с интервалом 10 мин. После отстаивания растворов отбирали пробы и определяли концентрацию РЗЭ.

Концентрацию РЗЭ в исходных уксусно-кислых растворах и остаточную концентрацию РЗЭ в маточных растворах при исследовании сорбционных свойств маловодного гидроксида циркония определяли прямым титрованием раствором трилона Б (0,05 моль/л) в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого (0,1 %-ный раствор) до перехода винно-красной окраски раствора в желтую.

Степень поглощения (α , %) катионов редкоземельных элементов из раствора твердой фазой маловодного гидроксида циркония рассчитывали по формуле

$$\alpha = \Delta / C_{\text{исх}}, \quad (1)$$

$$\Delta = C_{\text{исх}} - C_{\text{п/сорбции}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{исх}}$ — концентрация раствора РЗЭ до сорбции, моль/л; $C_{\text{п/сорбции}}$ — концентрация раствора РЗЭ после сорбции, моль/л.

Расчет величины сорбции (Γ , ммоль/г) на МВГ циркония проводили по формуле

$$\Gamma = \Delta \cdot V / m, \quad (3)$$

где V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполнен в интервале температур 20–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин (погрешность ± 5 °С) на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия) с использованием платина—платинородиевой (ПП-1) термпары.

Идентификацию конечных и промежуточных продуктов проводили методом рентенофазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре «Rigaku D/max-C» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, Si-монокроматор) в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом сканирования $0,02^\circ$.

Использование лазерного анализатора частиц «DelsaNano» (Beckman Coulter Inc., США) позволило провести гранулометрический анализ порошков синтезированных образцов. Распреде-

ние частиц по размерам в диапазоне от 0,6 нм до 10 мкм определяли методом динамического светорассеяния.

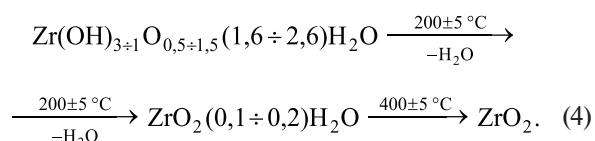
Результаты и их обсуждение

Маловодный гидроксид циркония состава $\text{Zr}(\text{OH})_{3+1}\text{O}_{0,5+1,5} \cdot (1,6 \div 2,6)\text{H}_2\text{O}$ получали гетерофазным взаимодействием оксохлорида циркония с водным раствором гидрата аммиака (6,0 моль/л). Суть метода, а также результаты исследования физико-химических свойств МВГ циркония и продуктов его термолитиза рассмотрены в работах [27; 28].

После фильтрации и высушивания на воздухе получают хорошо фильтрующийся рассыпчатый порошок белого цвета с низким содержанием примесей хлорид-иона (менее 0,05 %). Содержание диоксида циркония в маловодном гидроксиде составляет $68,8 \pm 0,1$ мас.%, средний размер частиц МВГ циркония — 2,2 мкм.

Исследование процессов термолитиза маловодного гидроксида циркония методами ДТА и РФА показало, что МВГ является рентгеноаморфной фазой. При $t = 400 \pm 5$ °С завершается процесс дегидратации с образованием диоксида циркония моноклинной модификации ($a = 0,514 \pm 0,001$ нм, $b = 0,521 \pm 0,002$ нм, $c = 0,531 \pm 0,001$ нм, $\beta = 99,10 \pm 0,01^\circ$). Основной фракцией являлись частицы размером 2,0–4,0 мкм (средний размер частиц — 2,8 мкм).

По результатам проведенных исследований предложена схема термического разложения маловодного гидроксида циркония:



Маловодный гидроксид циркония относится к классу оксигидратов. В нем помимо оксогрупп присутствуют гидроксо- и аквагруппы, которые могут выступать в качестве сорбционных центров. Также в образцах МВГ циркония установлено наличие макро-, нано- и ультрананопор. Это делает данный класс соединений пригодным для использования в качестве сорбента при синтезе сложнооксидных фаз [27; 28]. В связи с этим для интенсификации процесса получения цирконатов редкоземельных элементов решено использовать сорбционные свойства маловодного гидроксида циркония, чтобы еще на стадии сорбции можно было получить промежуточное вещество требуе-

мого состава, что в конечном счете позволит снизить температуру синтеза и создать однофазный продукт. Для этого предварительно провели исследования сорбции катионов РЗЭ маловодным гидроксидом циркония в статических условиях при комнатной температуре. При отношении объема водного раствора ацетата редкоземельного элемента к навеске МВГ циркония $T : Ж = 1 : 20$ последний энергично сорбирует катионы R^{3+} ($R = La, Sm, Gd, Dy$) из ацетатных растворов и через 30–40 мин наступает насыщение. Поэтому продолжительность контактирования фаз 40 мин при синтезе цирконатов РЗЭ посчитали достаточной для установления равновесия в конкретной системе при выбранных значениях $T : Ж$. Данные по сорбции РЗЭ маловодным гидроксидом циркония представлены в таблице.

В водном растворе катионы редкоземельных элементов присутствуют в виде гидратов состава $[R(H_2O)_n]^{3+}$ ($n = 9,0$ для La^{3+} , $8,94$ — для Sm^{3+} , $8,27$ — для Gd^{3+} , $8,01$ — для Dy^{3+}) [29; 30]. В ходе исследований какой-либо корреляции между размером катиона РЗЭ и степенью поглощения выявить не удалось. Взаимодействие гидрата редкоземельно-

го элемента с маловодным гидроксидом циркония происходит, по-видимому, по катионообменному механизму. Идет связывание катионов РЗЭ за счет взаимодействия с гидроксо- и аквагруппами, входящих в состав МВГ, а также осуществляется переход ионов гидроксония H_3O^+ в раствор (это подтверждается подкислением исходного раствора — изменением pH раствора на 5 вместо 6). Таким образом, сорбция оксигидратами является сложным процессом, в котором помимо вхождения катионов в поры имеет место ионный обмен.

Далее проводили гетерофазный синтез цирконатов РЗЭ. Для этого в качестве исходных реагентов использовали аморфный маловодный гидроксид циркония с содержанием диоксида циркония ZrO_2 $68,8 \pm 0,1$ мас.% и водные растворы ацетатов лантана, самария, гадолиния и диспрозия ($C(La^{3+}) = 0,155$ моль/л, $C(Sm^{3+}) = 0,136$ моль/л, $C(Gd^{3+}) = 0,141$ моль/л, $C(Dy^{3+}) = 0,120$ моль/л). Отношение $T : Ж$ составило $1 : (36 \div 46)$, необходимое количество ацетатных растворов брали исходя из требуемого мольного отношения $R_2O_3 : ZrO_2$. Методика синтеза цирконатов редкоземельных элементов заключалась в следующем: к МВГ циркония при-

Сорбция R^{3+} ($R = La, Sm, Gd, Dy$) маловодным гидроксидом циркония при содержании ZrO_2 $68,8 \pm 0,1$ мас.% и продолжительности контактирования фаз 40 мин

Sorption of R^{3+} ($R = La, Sm, Gd, Dy$) by low-hydrated zirconium hydroxide, 68.8 ± 0.1 wt.% ZrO_2 content, 40 min phase contact period

Концентрация раствора R(CH ₃ COO) ₂ , моль/л		Изменение концентрации раствора после сорбции Δ, моль/л	Степень поглощения МВГ Zr, %	Величина сорбции Γ, ммоль/г
Исходного C _{исх}	После сорбции C _{п/сорбции}			
R = La ³⁺				
0,053	0,045	0,008	15,1	0,16
0,102	0,072	0,030	29,4	0,60
0,155	0,110	0,045	29,0	0,90
R = Sm ³⁺				
0,044	0,038	0,006	13,6	0,12
0,100	0,073	0,027	27,0	0,54
0,136	0,100	0,036	26,5	0,72
R = Gd ³⁺				
0,060	0,049	0,011	18,3	0,22
0,103	0,071	0,032	31,1	0,64
0,141	0,096	0,045	31,9	0,90
R = Dy ³⁺				
0,055	0,045	0,010	18,2	0,20
0,105	0,075	0,030	28,6	0,60
0,120	0,086	0,034	28,3	0,68

ливали ацетатный раствор соответствующего РЗЭ определенной концентрации и осуществляли перемешивание в вибрационном аппарате при комнатной температуре в течение 1–2 ч. Затем суспензию выпаривали до сухого состояния 24 ч при $t = 120^\circ\text{C}$.

Далее проводили ступенчатую термическую обработку в интервале температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ с шагом 100°C и продолжительностью каждой ступени 2 ч. Выбор температуры 600°C обусловлен данными дифференциально-термического анализа: при этой температуре (и выше) не наблюдалось никаких эффектов, кроме того — масса образцов оставалась постоянной. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты термического анализа промежуточного продукта, полученного при взаимодействии маловодного гидроксида циркония с водным раствором ацетата диспрозия и последующем выпаривании полученной смеси.

На кривой ДТА присутствуют два эндотермических эффекта и два экзотермических эффекта. Размытый эндоэффект ($80\text{--}260^\circ\text{C}$) отвечает процессу дегидратации, термические эффекты в интервале температур $310\text{--}405^\circ\text{C}$ связаны с разложением органической составляющей и выделением CO и CO_2 , экзоэффект ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) можно связать с образованием соединения заданного состава, что косвенным образом подтверждается отсутствием на кривой ДТА экзотермического эффекта при $t = 400 \pm 5^\circ\text{C}$, отвечающего кристаллизации индивидуального диоксида циркония.

В результате ступенчатой термообработки получали мелкодисперсные порошки, которые были охарактеризованы методом РФА. Исследования показали, что образование цирконатов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 / \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) наблюдается уже при $t = 600^\circ\text{C}$, однако образцы не являлись однофазными — помимо цирконата присутствовали непрореагировавшие оксиды циркония и редкоземельного элемента. На рис. 3 представлена дифрактограмма цирконата лантана, полученного при температуре 600°C и продолжительности 2 ч. Помимо пиков цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на дифрактограмме присутствуют пики, относящиеся к диоксиду циркония и гидроксиду лантана.

Образование однофазных продуктов наблюдается при температуре 800°C . В итоге были синтезированы цирконаты редкоземельных элементов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и твердый раствор состава $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Цирконаты лантана, самария и гадолиния имеют кубическую структуру пирохлора ($Fd\bar{3}m$):

$$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: a = 10,85 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: a = 10,59 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: a = 10,50 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

а цирконат диспрозия — структуру флюорита ($Fm\bar{3}m$), $a = 5,212 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

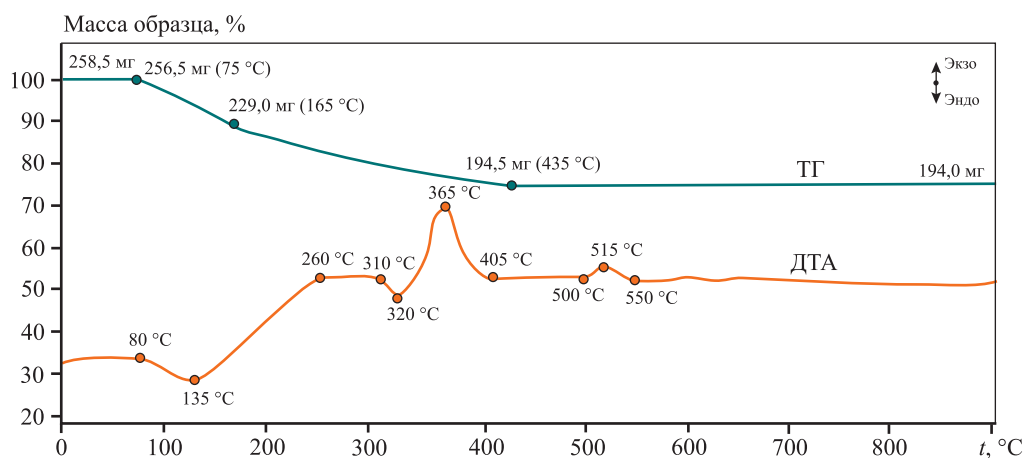


Рис. 2. Кривые термического анализа образца, полученного при взаимодействии маловодного гидроксида циркония ($68,8 \pm 0,1$ мас.% ZrO_2) с водным раствором ацетата диспрозия ($C(\text{Dy}^{3+}) = 0,120$ моль/л) и последующем выпаривании полученной смеси при $t = 120^\circ\text{C}$

ТГ — кривая изменения массы; ДТА — дифференциальная кривая нагревания

Fig. 2. Thermal analysis curves for the sample obtained by interacting low-hydrated zirconium hydroxide (68.8 ± 0.1 wt.% ZrO_2) with an aqueous solution of dysprosium acetate ($C(\text{Dy}^{3+}) = 0.120$ mol/l) followed by evaporation at $t = 120^\circ\text{C}$

TGA — weight change curve; DTA — differential thermal analysis curve

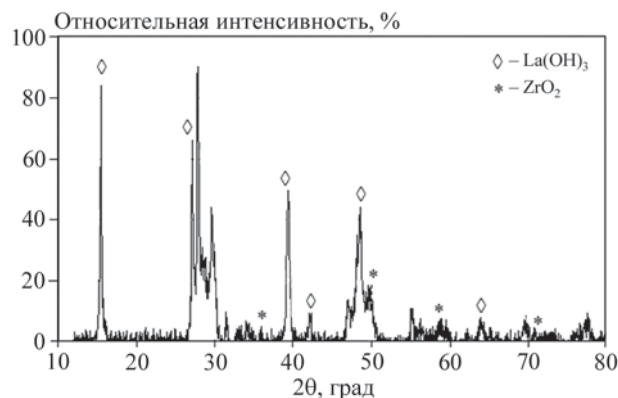


Рис. 3. Дифрактограмма цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного при $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч

Fig. 3. XRD pattern of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtained at $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h

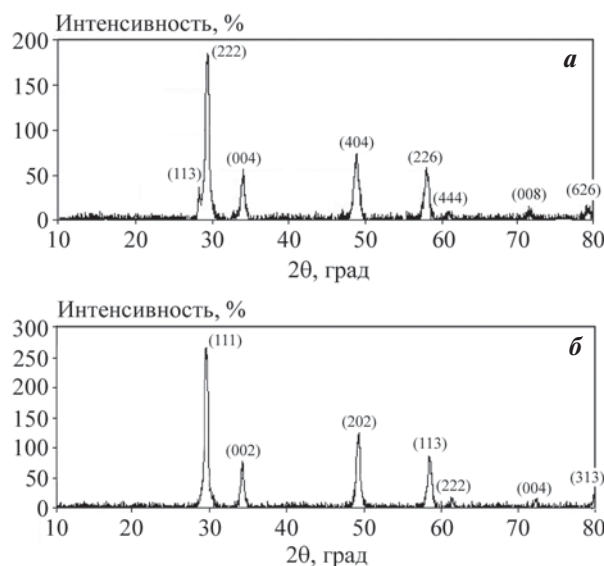


Рис. 4. Дифрактограммы цирконатов $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (б), полученных при $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч

Fig. 4. XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (b) obtained at $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ h

На рис. 4 в качестве примера представлены дифрактограммы цирконата самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и твердого раствора состава $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

На рис. 5 представлено распределение частиц синтезированных цирконатов по размеру. Для всех образцов на графиках наблюдается ярко выраженный максимум, отвечающий максимальному присутствию частиц порошка размером 0,8–1,8 мкм. Средний размер частиц у всех цирконатов примерно одинаковый (отличается в сотых долях мкм), мкм: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — 1,12, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — 1,10, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — 1,18, $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ — 1,12.

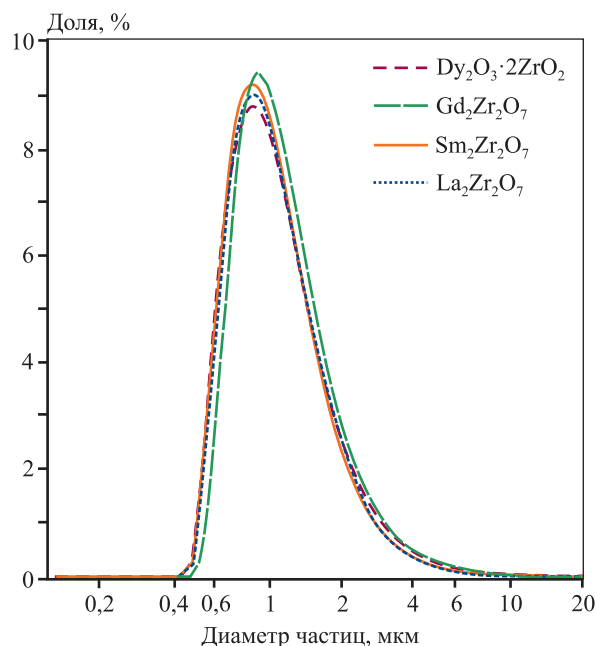


Рис. 5. Распределение частиц синтезированных цирконатов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ по размеру

Fig. 5. Particle size distribution in $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) and $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$

Разница между размерами частиц синтезированных цирконатов и маловодного гидроксида циркония связана, по-видимому, с тем, что частицы МВГ циркония представляют собой агломераты.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан гетерофазный метод синтеза сложнооксидных фаз состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Использование маловодного гидроксида циркония в качестве предшественника позволило снизить температуру синтеза и получить однофазные продукты.

Выводы

1. Гетерофазным методом получен маловодный гидроксид циркония состава $\text{Zr}(\text{OH})_{3+1}\text{O}_{0,5+1,5} \cdot (1,6 \div 2,6)\text{H}_2\text{O}$ с содержанием диоксида $68,8 \pm 0,1$ мас. %.

2. Исследованы сорбционные свойства МВГ циркония по отношению к катионам редкоземельных элементов ($\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$). Результаты исследований показали, что сорбция маловодным гидроксидом циркония является сложным процессом, включающим вхождение катионов РЗЭ в поры маловодного гидроксида и ионный обмен.

3. Проведены опыты по получению цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} =$

= La, Sm, Gd) и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ методом гетерофазного синтеза с использованием маловодного гидроксида циркония и водных растворов ацетатов редкоземельных элементов в качестве предшественников.

4. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при температуре 800 °C образуются однофазные цирконаты РЗЭ состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (R = La, Sm, Gd) и твердый раствор состава $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, для которых рассчитаны параметры решетки.

Список литературы/References

- Jing Zhang, Xingye Guo, Yeon-Gil Jung, Li Li, James Knapp. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2017;323:18–29. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.019>
- Debao Liu, Baolu Shi, Liyan Geng, Yiguang Wang, Baosheng Xu, Yanfei Chen. High-entropy rare-earth zirconate ceramics with low thermal conductivity for advanced thermal-barrier coatings. *Journal of Advanced Ceramics*. 2022;11(6):961–973. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0589-z>
- He-juan Song, Li-qun Zhou, Ying Huang, Ling Li, Ting Wang, Lan Yang. Synthesis, characterization and luminescent properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} nanorods. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2013;26:83–87. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/26/01/83-87>
- Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhani A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare earth zirconate nanostructures: Recent development on preparation and photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;767:1164–1185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.198>
- Solomon S., George A., Thomas J.K., John A. Preparation, characterization, and ionic transport properties of nanoscale $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Yb) energy materials. *Journal of Electronic Materials*. 2015;44:28–37. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3473-y>
- Koho Yang, Jung-Hsiung Shen, Kai-Yun Yang, I.-Ming Hung, Kuan-Zong Fung, Moo-Chin Wang. Formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ or SrZrO_3 on cathode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;159:63–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.049>
- Chunjie Wang, Yue Wang, Xizhi Fan, Wenzhi Huang, Binglin Zou, Xueqiang Cao. Preparation and thermophysical properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ ceramic via sol-gel process. *Surface and Coatings Technology*. 2012;212:88–93. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.026>
- Стефановский С.В., Юдинцев С.В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты как матрицы для иммобилизации актинидов. *Успехи химии*. 2016;85(9):962–994. Stefanovsky S.V., Yuditseva S.V. Titanates, zirconates, aluminates and ferrites as waste forms for actinide immobilization. *Russian Chemical Reviews*. 2016;85(9): 962–994. (In Russ). <https://doi.org/10.1070/rcr4606>
- Rejith R.S., Thomas J.K., Solomon S. Structural, optical and impedance spectroscopic characterizations of $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE = La, Y) ceramics. *Solid State Ionics*. 2018;323:112–122. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.025>
- Rejith R.S., Thomas J.K., Solomon S. Order-disorder transformation and its effect on the properties of (Lanthanide) $_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$ functional nanoceramics. *Materials Research Bulletin*. 2019;115:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.010>
- Fergus J.W. Zirconia and pyrochlore oxides for thermal barrier coatings in gas turbine engines. *Metallurgical and Materials Transactions E*. 2014;1:118–131. <https://doi.org/10.1007/s40553-014-0012-y>
- Sankar J., Kumar S.S. Synthesis of rare earth based pyrochlore structured ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) materials for thermal barrier coatings (TBCs) — A review. *Current Applied Science and Technology*. 2021;21(3):601–617. <https://doi.org/10.14456/cast.2021.47>
- Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K. Relationship between oxide-ion conductivity and dielectric relaxation in the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system having pyrochlore-type compositions (Ln = Yb, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, La). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008;69:1711–1717. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.12.015>
- Fuentes A.F., Montemayor S.M., Maczka M., Lang M., Ewing R.C., Amador U. A critical review of existing criteria for the prediction of pyrochlore formation and stability. *Inorganic Chemistry*. 2018;57:12093–12105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01665>
- Norby T. Fast oxygen ion conductors — from doped to ordered systems. *Journal of Materials Chemistry*. 2001;11: 11–18. <https://doi.org/10.1039/B003463K>
- Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia — oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion. *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*. 1971;8(2):161–180.
- Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28:2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
- Shugurov S.M., Kurapova O.Y., Lopatin S.I., Konakov V.G., Vasil'eva E.A. Thermodynamic properties of

- the $\text{La}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ system by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017;31(23):2021–2029. <https://doi.org/10.1002/rcm.7997>
19. Калинин А.М., Виноградов В.Ю., Калинин Е.В. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации. *Неорганические материалы*. 2021;57(2):189–196.
Kalinkin A.M., Vinogradov V.Y., Kalinkina E.V. Solid-state synthesis of nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanical activation. *Inorganic Materials*. 2021;57(2):178–185.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521020072>
20. Hagiwara T., Nomura K., Kageyama H. Crystal structure analysis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Eu and La) with a pyrochlore composition by high-temperature powder X-ray diffraction. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2017;125:65–70. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16248>
21. Duarte W., Meguekam A., Colas M., Vardelle M., Rossignol S. Effects of the counter-cation nature and preparation method on the structure of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Journal of Materials Science*. 2015;50:463–475.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8606-4>
22. Симоненко Н.П., Сахаров К.А., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсного цирконата лантана. *Журнал неорганической химии*. 2015;60(12):1588–1595.
Simonenko N.P., Sakharov K.A., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Glycol–citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(12):1452–1548.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120232>
23. Torres-Rodriguez J., Gutierrez-Cano V., Menelaou M., Kastyl J., Cihlar J., Tkachenko S., Gonzalez J.A., Kallmar J., Fabian I., Lazar I., Celko L., Kaiser J. Rare-earth zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) powders, xerogels, and aerogels: Preparation, structure, and properties. *Inorganic Chemistry*. 2019;58(21):14467–14477.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01965>
24. Popov V.V., Menushenkov A.P., Ivanov A.A., Gaynanov B.R., Yastrebtsev A.A., d'Acapito F., Puri A., Castro G.R., Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Zubavichus Ya.V., Ponkratov K.V. Comparative analysis of long- and short-range structures features in titanates $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and zirconates $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Gd, Tb, Dy) upon the crystallization process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019;130:144–153.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.02.019>
25. Kong L., Karatchevtseva I., Aughterson R.D., Davis J., Zhang Y., Lumpkin G.R., Triani G. New pathway for the preparation of pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles. *Ceramics International*. 2015;41(6):7618–7625.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.087>
26. Joulia A., Vardelle M., Rossignol S. Synthesis and thermal stability of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Re = La, Gd) and $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ compounds under reducing and oxidant atmospheres for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013;33(13–14):2633–2644.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.030>
27. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и гафния: синтез и свойства. *Журнал неорганической химии*. 2015;60(8):1018–1027.
Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Individual and bimetallic low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides: Synthesis and properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(8):921–929.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615080148>
28. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Прокудина Н.А., Дробот Д.В. Физико-химические свойства маловодных гидроксидов циркония и гафния и продуктов их термолитиза. *Неорганические материалы*. 2015;51(12):1284–1292.
Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Prokudina N.A., Drobot D.V. Physicochemical properties of low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides and their thermolysis products. *Inorganic Materials*. 2015;51(12):1190–1198.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515110072>
29. David F., Vokhminz V., Ionova G. Water characteristics depend on the ionic environment. Thermodynamics and modelisation of the aquo ions. *Journal of Molecular Liquids*. 2001;90:45–62.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00106-4)
30. Rudolph W.W., Irmer G. On the hydration of the rare earth ions in aqueous solution. *Journal of Solution Chemistry*. 2020;49:316–331.
<https://doi.org/10.1007/s10953-020-00960-w>

Информация об авторах

Елена Евгеньевна Никишина — к.х.н., доцент кафедры химии и технологии редких элементов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

<http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

E-mail: nikishina@mirea.ru

Николай Владимирович Гречишников — аспирант кафедры химии и технологии редких элементов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

<https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

E-mail: nklgrchshnkvyandex.ru

Дмитрий Васильевич Дробот — д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких элементов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

<https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

E-mail: dvdrobot@mail.ru

Information about the authors

Elena E. Nikishina — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor of the Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University.

<http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

E-mail: nikishina@mirea.ru

Nikolai V. Grechishnikov — Postgraduate Student of the Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University.

<https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

E-mail: nklgrchshnkvyandex.ru

Dmitry V. Drobot — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University.

<https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

E-mail: dvdrobot@mail.ru

Вклад авторов

Е.Е. Никишина — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Н.В. Гречишников — подготовка образцов, проведение исследований образцов, участие в обсуждении результатов.

Д.В. Дробот — определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

E.E. Nikishina — conducting experiments, discussions, and paper authoring.

N.V. Grechishnikov — preparing and examining the samples, and discussions.

D.V. Drobot — problem statement, discussions.

Статья поступила в редакцию 09.10.2023, доработана 21.12.2023, подписана в печать 09.01.2024

The article was submitted 09.10.2023, revised 21.12.2023, accepted for publication 09.01.2024