

**ДИОКСИДЫ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Y, Sc, Er):
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА**

Е.Е. Никишина[@], Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: nikishina@mirea.ru

В статье представлен разработанный метод синтеза диоксидов циркония и гафния, легированных редкоземельными элементами (иттрием, эрбием и скандием), с использованием в качестве предшественников индивидуальных и биметаллических маловодных гидроксидов (МВГ) циркония и/или гафния общего состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1}O_{0.5+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$, $0 \leq x \leq 1$, а также ацетатов редкоземельных элементов. В свою очередь, МВГ циркония и/или гафния получали гетерофазным взаимодействием оксихлоридов металлов с концентрированным раствором аммиака. Изучены физико-химические свойства маловодных гидроксидов. Показано, что при нагревании до температуры 1200 °С в случае термолитического разложения индивидуальных МВГ образуются моноклинные модификации соответствующих диоксидов, а при термолитическом разложении биметаллического МВГ – твердые растворы замещения состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) моноклинной модификации. Установлена последовательность стадий термического разложения ацетатов иттрия, скандия и эрбия с образованием оксидов. Получены диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов, следующих составов: $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$, $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$, $Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$, $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$, $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$, $Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$, $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$, $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$, $Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$, $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$. Для каждой фазы рассчитаны параметры элементарной решетки. Установлено, что при стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия образуются твердые растворы внедрения на основе ZrO_2 тетрагональной модификации (в случае состава $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – кубической модификации), оксидом эрбия – твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония кубической модификации; оксидом скандия – твердые растворы на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. В статье представлены результаты измерения электропроводности.

Ключевые слова: цирконий, гафний, редкоземельные элементы, маловодный гидроксид, сорбция, легирование, термическое разложение.

**ZIRCONIUM AND HAFNIUM DIOXIDES DOPED BY OXIDES
OF YTTRIUM, SCANDIUM AND ERBIUM:
NEW METHODS OF SYNTHESIS AND PROPERTIES**

Е.Е. Nikishina[@], Е.Н. Lebedeva, D.V. Drobot

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author e-mail: nikishina@mirea.ru

The results of elaborating a method for the synthesis of zirconia and hafnia doped by rare earths (yttrium, erbium and scandium) by using low-hydrated hydroxides of zirconium and hafnium as precursors are reported. The low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides were prepared using the heterophase reaction. The physicochemical properties (including sorption properties) of low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$ were studied. The scheme of thermal decomposition of low-hydrated hydroxides in air was determined. The sorption properties of the low-hydrated hafnium hydroxide are less pronounced owing to the lower amount of sorption centers, in this case, hydroxo and aqua groups. The sequence of stages of thermal decomposition of rare earth acetates was elucidated. Single-phase zirconia and hafnia doped by rare earths (yttrium, erbium and scandium) were obtained. The parameters of the elementary lattice were calculated for each phase. It was established that the stabilization of zirconium dioxide with yttria leads to the formation of interstitial solid solutions based on tetragonal zirconia (in the case of the composition $Y_2O_3 \times 4ZrO_2$ – cubic modification), with erbium oxide – interstitial solid solutions based on cubic zirconia; with scandium oxide – solid solutions based on tetragonal zirconia. The article presents the results of measuring electrical conductivity.

Keywords: zirconium, hafnium, rare-earths, low-hydrated hydroxide, sorption, doping, thermal decomposition.

Введение

Легирование диоксидов циркония и гафния оксидами редкоземельных элементов приводит к стабилизации тетрагональной или кубической структур диоксидов при комнатной температуре. Введение оксидов элементов со степенью окисления (+3) создает вакансии в подрешетке кислорода, обуславливает его подвижность и высокую ионную проводимость получаемых оксидных материалов [1, 2]. Учитывая это обстоятельство, а также возможность управления полиморфными переходами путем добавления тех или иных допантов, могут быть получены стабилизированные диоксиды циркония и гафния, которые находят применение в производстве твердых электролитов, термобарьерных покрытий, новых подзатворных диэлектриков, для иммобилизации радиоактивных отходов [3–8].

В настоящей статье представлен разработанный метод синтеза диоксидов циркония и гафния, легированных редкоземельными элементами (иттрием, эрбием и скандием) с использованием маловодных гидроксидов (МВГ) циркония и гафния состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$, $0 \leq x \leq 1$, в качестве предшественников.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и/или гафния состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$, $0 \leq x \leq 1$, и ацетаты редкоземельных элементов (иттрия, эрбия и скандия). Для синтеза моно- и биметаллических маловодных гидроксидов (МВГ) циркония и/или гафния использовали индивидуальные оксихлориды циркония (квалификации «ч», ТУ 6-09-3677-74, АО «Реахим») и гафния (квалификации «ч», ТУ 6-09-03-

352-78, «Рустхим»). Биметаллические оксихлориды синтезировали смешением растворов индивидуальных солей циркония и гафния ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$) в требуемом соотношении компонентов в пересчете на оксиды ($HfO_2 : ZrO_2 = 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, \% \text{ масс.}$). Раствор выпаривали до получения кристаллогидратов биметаллических оксихлоридов циркония и гафния. Маловодные гидроксиды получали гетерофазным взаимодействием индивидуальных или биметаллических оксихлоридов циркония и/или гафния с концентрированным раствором аммиака (квалификации «осч», ГОСТ 24147-80, «Химмед»). Результаты исследования физико-химических свойств синтезированных моно- и биметаллических маловодных гидроксидов циркония и/или гафния и продуктов их термолитиза рассмотрены ранее в работах [9, 10].

Содержание диоксидов циркония и гафния в маловодных гидроксиде определяли гравиметрическим методом при прокаливании гидроксида до диоксида состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) при температуре $\sim 900^\circ C$. С увеличением содержания диоксида гафния в исходных оксихлоридах росло суммарное содержание диоксидов циркония и гафния в биметаллических маловодных гидроксиде (табл. 1). В индивидуальных МВГ содержание ZrO_2 составило 66.7% масс., HfO_2 – 83.0% масс. Содержание хлорид-ионов определяли аргентометрическим титрованием по методу Фольгарда [11]. Во всех образцах маловодных гидроксидов оно составило менее 0.05% масс.

Выбор ацетатов иттрия, эрбия и скандия обусловлен хорошей растворимостью солей в воде и продиктован легкостью удаления из шихты легколетучих продуктов в виде CO и CO_2 [12]. Ацетаты редкоземельных элементов получали растворением соответствующего оксида (квалификация «ч», ТУ 48-4-191-72, ООО «Ланхит») в ледяной уксусной кислоте (квалификации «хч», ГОСТ 61-75, «Химмед») по реакции:



Таблица 1. Результаты гравиметрического анализа биметаллических маловодных гидроксидов циркония и гафния

Содержание Zr и Hf в исходных оксихлоридах в пересчете на оксиды, % масс.		Среднее содержание суммы диоксидов $\Sigma(ZrO_2 + HfO_2)$ в маловодном гидроксиде, % масс.
ZrO ₂	HfO ₂	
70	30	77.6
50	50	78.5
30	70	81.0

Полученный раствор упаривали до насыщения и кристаллизации ацетата. Для очистки соли от избытка кислоты ацетаты дважды перекристаллизовывали из водного раствора. Полученные ацетаты отделяли от маточного раствора фильтрованием и высушивали на воздухе до постоянной массы. Ацетат иттрия выделяли в виде кристаллогидрата состава $Y(CH_3COO)_3 \cdot 3.5H_2O$, а ацетаты эрбия и скандия – в виде кристаллогидратов $M(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$ ($M = Er, Sc$).

Синтез стабилизированных диоксидов циркония и гафния выполняли следующим образом: к маловодному гидроксиду приливали раствор ацетата иттрия, эрбия или скандия определенной концентрации и помещали реакционную смесь в вибрационный аппарат для перемешивания. По истечении 20–25 ч суспензию выпаривали до сухого состояния.

Оценку сорбционных свойств индивидуальных и биметаллических МВГ циркония и/или гафния проводили в статических условиях при комнатной температуре с использованием водного раствора ацетата иттрия по следующей методике. К навескам маловодных гидроксидов массой 0.4 г каждая, помещенным в пробирки с притертыми пробками, добавляли по 8.0 мл водного раствора ацетата иттрия различных (от 0.042 до 0.231 моль/л) концентраций. Заполненные пробирки встряхивали на вибрационном аппарате АБУ-6С от 20 до 160 мин с интервалом 20 мин. После отстаивания растворов отбирали пробы и определяли концентрацию иттрия в маточном растворе методом комплексонометрического титрования с использованием трилона Б с концентрацией 0.05 моль/л до перехода винно-красной окраски в желтую [11].

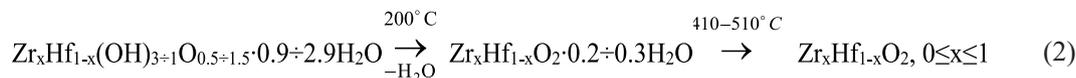
Отжиг образцов проводили в камерной электропечи сопротивления ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н» (производитель ООО «Термокерамика-ЧГ», Россия). Погрешность автоматического регулирования при номинальной температуре ± 1 °С. Дифференциально-термический анализ (ДТА-ДТГ) образцов выполняли на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия). Навески образцов составляли 60–100 мг (погрешность взвешивания ± 0.4 мг).

Температуру измеряли термопарой платина-платинородий с погрешностью ± 5 °С в интервале температур от 20 до 1400 °С, скорость нагрева составляла 10 град./мин. В качестве эталона брали оксид алюминия ($\alpha-Al_2O_3$). Идентификацию конечных и промежуточных продуктов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XDR 600 (излучение CuK_{α} , вращение образца, непрерывный (1 град./мин), пошаговый (шаг сканирования – 0.02°, экспозиция – 10 с) режимы в интервале углов $2\theta = 10^\circ-80^\circ$). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD–JCPDS. Измерение электропроводности проводили с помощью измерителя иммитанса Agilent 4284A 20-1MHz методом импедансной спектроскопии. Порошки прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм, обжигали в печи при 900 °С с последующим нанесением вжигаемых электродов на основе платиновой пасты. Далее таблетки вновь подвергали термообработке при 700 °С для удаления органической составляющей пасты. С помощью измерителя иммитанса определяли зависимость активного сопротивления от реактивного в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ продуктов термической обработки индивидуальных и биметаллических МВГ циркония и/или гафния показал, что в случае термолитиза индивидуальных МВГ наблюдается образование моноклинных модификаций диоксидов циркония (при 410 ± 5 °С) и гафния (при 510 ± 5 °С). В случае термолитиза биметаллического МВГ образуются твердые растворы замещения состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) моноклинной модификации. Вплоть до 1400 °С других модификаций, кроме моноклинной, у моно- и биметаллических диоксидов циркония и/или гафния не обнаружено.

Использование методов ДТА-ДТГ и РФА позволило предложить схему термического разложения индивидуальных и биметаллических маловодных гидроксидов циркония и/или гафния:



На рис. 1 приведена термогравитограмма ацетата иттрия. Наблюдаемые эндотермические эффекты (~85 °С, ~125 °С) отвечают процессу ступенчатой дегидратации с образованием безводного ацетата, который затем разлагается с образованием карбоната $Y_2(CO_3)_3$ (эндо-эффект при ~335 °С) и выделением газообразных продуктов – CH_3COCH_3 , CO и CO_2

(экзо-эффект при 335–410 °С). Дальнейшее увеличение температуры привело к образованию оксида иттрия Y_2O_3 (экзо-эффект при ~605 °С).

Аналогичным образом ведут себя при нагревании ацетаты эрбия и скандия: отличаются лишь температуры образования оксидов (510 °С – в случае Er_2O_3 , 520 °С – в случае Sc_2O_3).

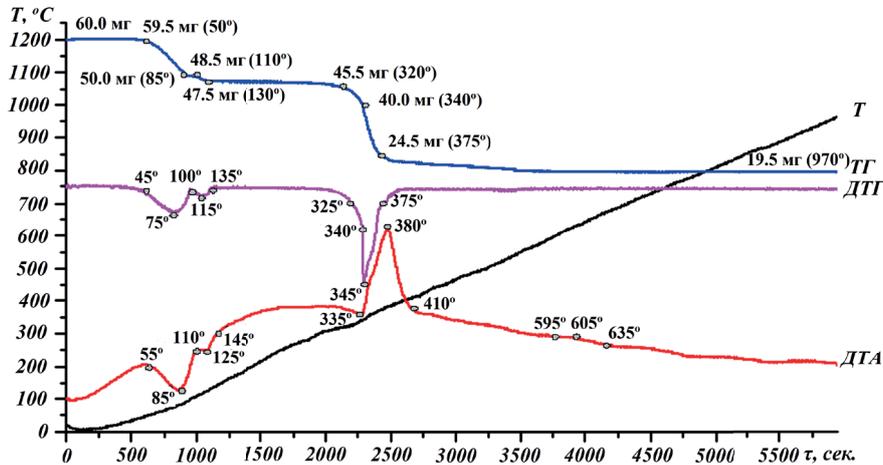
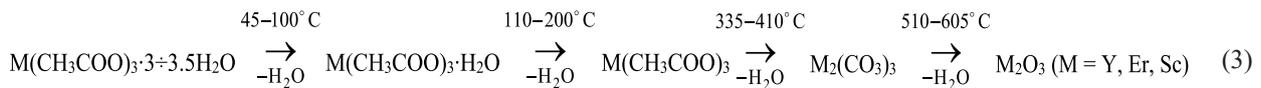


Рис. 1. Термогравитограмма ацетата иттрия.

Использование методов ДТА-ДТТ и РФА позволило предложить общую схему термического разложения ацетатов:



Маловодные гидроксиды циркония и гафния относятся к классу оксигидратов, у которых в качестве сорбционных центров выступают аквагруппы, концевые ОН-группы, мостиковые «оловые» и оксо-связи. Поэтому данный класс соединений пригоден для использования в качестве сорбента при синтезе сложнокислотных фаз [11, 12].

С использованием сорбционных свойств маловодных гидроксидов циркония и/или гафния синтезированы следующие составы – $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$ (Y_2O_3 – 10.3% мол.); $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (Y_2O_3 – 8.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$ (Y_2O_3 – 21% мол.); $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (Y_2O_3 – 15% мол.); $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.); $Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$ (Y_2O_3 – 5% мол.); $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (Er_2O_3 – 10.3% мол.); $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 10.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.).

На рис. 2 представлены результаты дифференциально-термического анализа шихты составов $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (рис. 2-1), $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (рис. 2-2), $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (рис. 2-3) и $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (рис. 2-4).

Размытые эндоэффекты на кривых ДТА (50–200 °С) отвечают процессу дегидратации (рис. 2). Процесс разложения органической части и выделения газообразных продуктов в виде CO и CO_2 характеризуется экзотермическим эффектом при 315–385 °С).

Далее полученную шихту подвергали термической обработке при 700 и 900 °С в течение 24 ч. Полученные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа. РФА показал, что при стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия уже при 700 °С образуются:

- твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония тетрагональной модификации (в случае состава $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – кубической модификации);
- оксидом эрбия ($Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ и $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$) – твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония кубической модификации;
- оксидом скандия ($Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ и $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$) – твердые растворы на основе диоксида циркония тетрагональной модификации.

Установлено, что в случае стабилизации диоксида гафния оксидом иттрия, независимо от допанта, образовался твердый раствор внедрения на основе диоксида гафния кубической модификации.

На рис. 3 представлены дифрактограммы некоторых синтезированных составов. Для каждого синтезированного состава рассчитаны параметры решетки (табл. 2). Пик при угле $2\theta = 29.29$ на дифрактограмме образца $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ идентифицировать не удалось. Полученные данные хорошо согласуются с эталонными для образцов диоксида циркония кубической и тетрагональной модификаций.

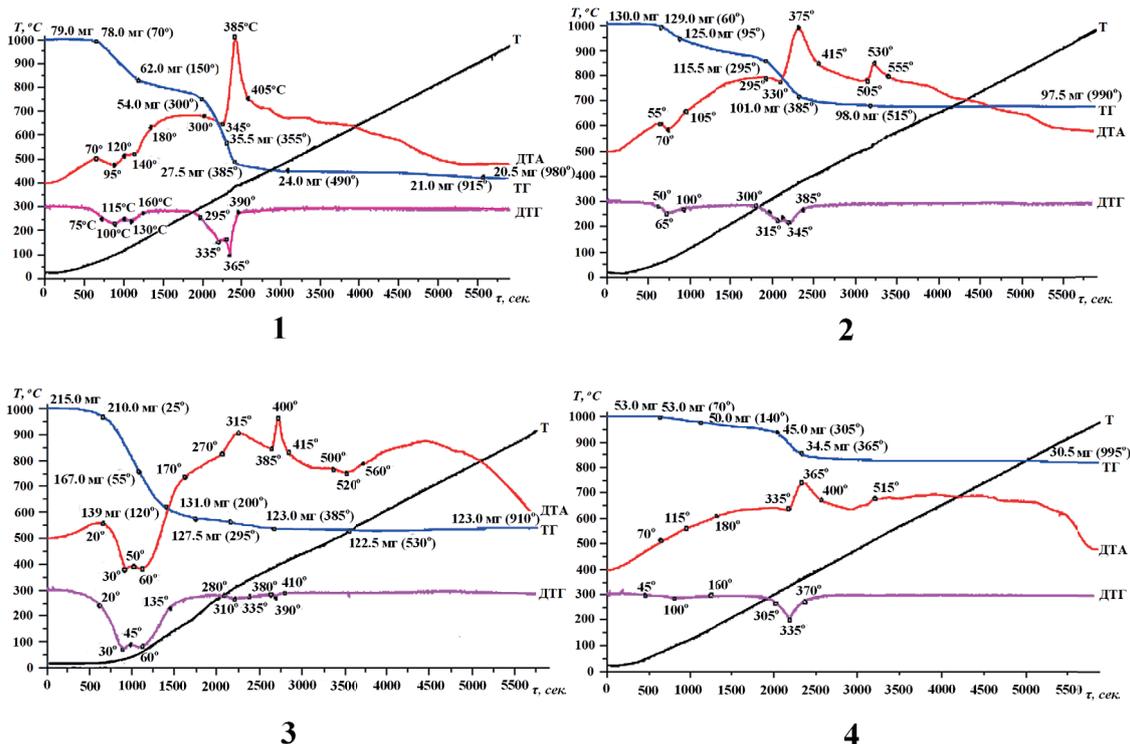


Рис. 2. Термогравитометрии: 1 – $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.); 2 – $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.); 3 – $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.); 4 – $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.).

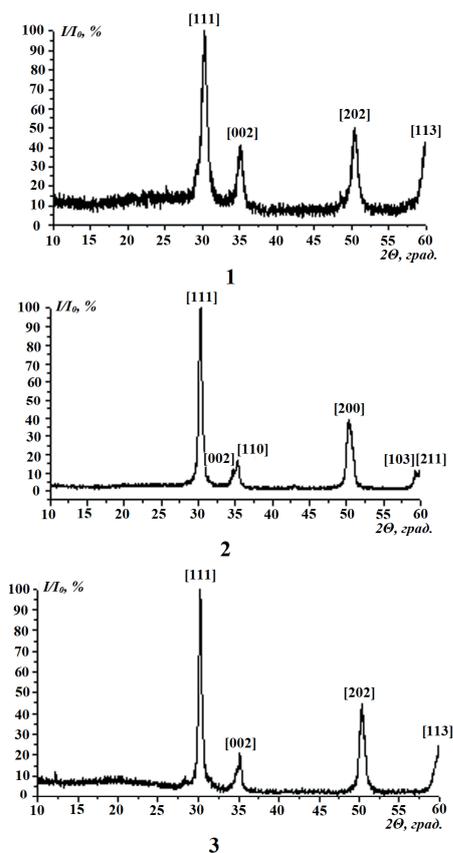


Рис. 3. Дифрактограммы некоторых составов после термической обработки при 700 °C в течение 24 ч:
 1 – $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (кубическая модификация);
 2 – $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (тетрагональная модификация);
 3 – $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (кубическая модификация).

Выполнено исследование дисперсии импеданса при частоте 1 МГц для состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, предварительно отожженного при 1220 °C (рис. 4), и по тангенсам угла наклона зависимостей рассчитана энергия активации. Она составила: энергия активации объема зерен – 1.0 эВ, энергия активации границ зерен – 1.17 эВ. Такие значения энергии активации говорят о том, что полученный материал является типичным твердым кислородпроводящим электро-

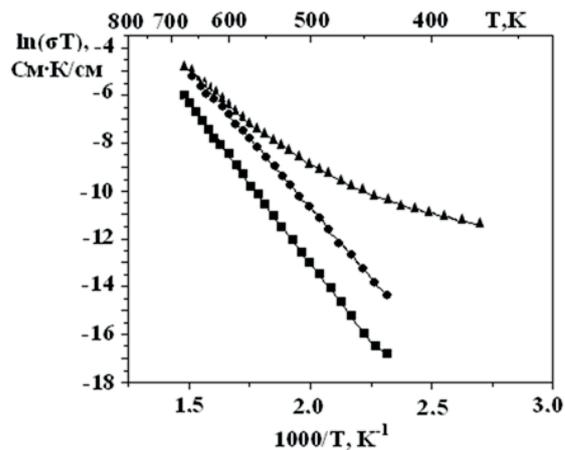


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости при частоте 1 МГц образца состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, отожженного при 1200 °C:
 ▲ - общая проводимость,
 ● - проводимость объема зерен,
 ■ - проводимость границ зерен.

Таблица 2. Значения параметров решетки синтезированных образцов

Фаза	Модификация	Параметры решетки, нм	Эталонные значения
$Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.)	кубическая	$a = 0.514 \pm 0.001$	Данные ICDD-JCPDS, № 89-9069, для кубического ZrO_2 : $a = 0.513$ нм
$Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$ (Y_2O_3 – 21% мол.)		$a = 0.512 \pm 0.002$	
$Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (Y_2O_3 – 15% мол.)		$a = 0.513 \pm 0.002$	
$Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.)		$a = 0.512 \pm 0.001$	
$Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$ (Y_2O_3 – 5% мол.)		$a = 0.511 \pm 0.001$	
$Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.)		$a = 0.512 \pm 0.001$	
$Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (Er_2O_3 – 10.3% мол.)		$a = 0.518 \pm 0.002$	
$Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$ (Y_2O_3 – 10.3% мол.)	тетрагональная	$a = 0.364 \pm 0.001$; $c = 0.513 \pm 0.002$	Данные ICDD-JCPDS, № 88-1007, для тетрагонального ZrO_2 : $a = 0.360$ нм, $c = 0.515$ нм
$Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (Y_2O_3 – 8.4% мол.)		$a = 0.363 \pm 0.001$; $c = 0.515 \pm 0.002$	
$Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.)		$a = 0.360 \pm 0.001$; $c = 0.515 \pm 0.002$	
$Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 10.1% мол.)		$a = 0.356 \pm 0.002$; $c = 0.517 \pm 0.002$	

литом, проявляющим ионную проводимость. Различия в энергии активации объема зерен и энергии активации по границам зерен показывают, что образец является поликристаллическим. Нелинейная зависимость энергии активации при частоте 1 МГц свидетельствует о наличии релаксационных процессов, которые проходят на границе зерен и связаны с поляризацией.

Максимальная удельная электропроводность при частоте 1 МГц и температуре 400 °С составляет $0.24 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является характерным значением для данного класса ионных проводников.

Выводы

Гетерофазным методом синтезированы индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и/или гафния состава $Zr_xHf_{1-x}(OH)_{3+1}O_{0.5+1.5} \cdot 0.9 \div 2.9H_2O$. Предложена схема их разложения на воздухе при нагревании до температуры 1200 °С и показано, что в случае термолиза индивидуальных МВГ циркония и гафния образуются моноклинные модификации соответствующих диоксидов, а при термолизе биметаллического МВГ – твердые растворы замещения состава $Zr_xHf_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) моноклинной модификации. Установлена последовательность стадий термического разложения ацетатов иттрия, скандия и эрбия с образованием оксидов.

Получены однофазные образцы стабилизированных диоксидов циркония и гафния составов:

Список литературы:

1. Simoncic P., Navrotsky A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia // *J. Amer. Cer. Soc.* 2007. V. 90. № 7. P. 2143–2150.

$Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ (Y_2O_3 – 31.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$ (Y_2O_3 – 10.3% мол.); $Y_2O_3 \cdot 20ZrO_2$ (Y_2O_3 – 8.4% мол.); $Y_2O_3 \cdot 4HfO_2$ (Y_2O_3 – 21% мол.); $Y_2O_3 \cdot 6HfO_2$ (Y_2O_3 – 15% мол.); $Y_2O_3 \cdot 9HfO_2$ (Y_2O_3 – 10.6% мол.); $Y_2O_3 \cdot 18HfO_2$ (Y_2O_3 – 5% мол.); $Er_2O_3 \cdot 27ZrO_2$ (Er_2O_3 – 10.3% мол.); $Er_2O_3 \cdot 35ZrO_2$ (Er_2O_3 – 8.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 10ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 10.1% мол.); $Sc_2O_3 \cdot 13ZrO_2$ (Sc_2O_3 – 7.9% мол.). При стабилизации диоксида циркония оксидом иттрия образуются твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония тетрагональной модификации (для состава $Y_2O_3 \cdot 4ZrO_2$ – кубической модификации); оксидом эрбия – твердые растворы внедрения на основе диоксида циркония кубической модификации; оксидом скандия – твердые растворы на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. Рассчитаны параметры элементарной ячейки для каждой выделенной фазы.

На основании результатов исследования дисперсии импеданса при частоте 1 МГц, выполненных для образца состава $Y_2O_3 \cdot 16ZrO_2$, отожженного при 1200 °С, можно полагать, что предложенный метод синтеза сложноксидных фаз позволяет получить функциональный материал, обладающий кислородной ионной проводимостью, не уступающий по своим характеристикам известным составам.

Работа выполнена при поддержке Российскойского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00671).

References:

1. Simoncic P., Navrotsky A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia. *J. Amer. Cer. Soc.* 2007; 90(7): 2143-2150.

2. Милявский В.В., Савиных А.С., Акопов Ф.А., Боровкова Л.Б., Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Зиборов В.С., Лукин Е.С., Попова Н.А. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония: синтез, структура и свойства при динамическом нагружении // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 5. С. 707–712.
3. Конаков В.Г., Овидько И.А., Курапова О.Ю., Новик Н.Н., Арчаков И.Ю. Применение нанокерамики на основе диоксида циркония для изготовления мишеней магнетронного напыления // Materials Physics and Mechanics. 2014. Т. 21. № 3. С. 305–310.
4. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osico V.V., Tabachkova N.Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content // J. Alloys and Comp. 2013. V. 586. № 1. P. 231–235.
5. Steele B. C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies // Nature. 2001. V. 414. № 6861. P. 345–352.
6. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines // MRS Bull. 2012. V. 37. № 10. P. 891–898.
7. Jeon S., Im K., Yang H., Lee H., Sim H., Choi S., Jang T., Hwang H. Excellent electrical characteristics of lanthanide (Pr, Nd, Sm, Gd, and Dy) oxide and lanthanide-doped oxide for MOS gate dielectric applications // IEEE Electron Devices Meeting. 2001. P. 20.6.1–20.6.4.
8. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear waste disposal–pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and «minor» actinides // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
9. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Individual and bimetallic low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides: synthesis and properties // Rus. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 8. P. 921–929.
10. 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 // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 12. P. 1190–1198.
11. Encyclopedia of Physical Science and Technology / Ed. by R.A. Meyers. 3rd edition. Analytical Chemistry. N.-Y.: Academic Press, 2001. P. 543–938.
12. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: CRC Press, 2005. 504 p.
2. Milyavskii V.V., Akopov F.A., Borovkova L.B., Borodina T.I., Val'yano G.E., Ziborov V.S., Savinykh A.S., Lukin E.S., Popova N.E. A ceramic based on partially stabilized zirconia: Synthesis, structure, and properties under dynamic load. *High Temperature*. 2011; 49(5): 685–689.
3. Konakov V.G., Ovid'ko I.A., Kurapova O.Yu., Novik N.N., Archakov I.Yu. Usage of nanoceramic based on ZrO_2 in fabrication of sources for magnetron sputtering. *Materials Physics and Mechanics*. 2014; 21(3): 305–310. (in Russ.)
4. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osico V.V., Tabachkova N.Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *J. Alloys and Comp.* 2013; 586(1): 231–235.
5. Steele B.C.H., Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001; 414(6861): 345–352.
6. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bull.* 2012; 37(10): 891–898.
7. Jeon S., Im K., Yang H., Lee H., Sim H., Choi S., Jang T., Hwang H. Excellent electrical characteristics of lanthanide (Pr, Nd, Sm, Gd, and Dy) oxide and lanthanide-doped oxide for MOS gate dielectric applications. *IEEE Electron Devices Meeting*. 2001; 20.6.1–20.6.4.
8. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear waste disposal–pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and «minor» actinides. *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 11. P. 5949–5971.
9. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Individual and bimetallic low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides: synthesis and properties. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2015; 60(8): 921–929.
10. 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. *Inorg. Mater.* 2015; 51(12): 1190–1198.
11. Encyclopedia of Physical Science and Technology, Ed. by R.A. Meyers. 3rd edition. Analytical Chemistry. N.-Y.: Academic Press, 2001. P. 543–938.
12. Krishnamurthy N., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: CRC Press, 2005. 504 p.

Об авторах:

Никишина Елена Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>; Researcher ID O-7115-2014.

Лебедева Елена Николаевна, кандидат химических наук, инженер кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Elena E. Nikishina, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>, ResearcherID O-7115-2014.

Elena N. Lebedeva, Ph.D. (Chemistry), Engineer, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Dmitry V. Drobot, D.Sc. (Chemistry), Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов (Y, Sc, Er): новые методы синтеза и свойства // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 30–37. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-30-37

For citation: Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Zirconium and hafnium dioxides doped by oxides of yttrium, scandium and erbium: New methods of synthesis and properties. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 30-37. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-30-37