

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 546.05

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-253-263>

EDN JWGODK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез сложных оксидов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ с применением микроволнового излучения и исследование их свойств

Н.В. Гречишников ✉, Е.Е. Никишина

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова),
Москва, 119454 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: nklgrchshnk@yandex.ru

Аннотация

Цели. Синтезировать сложнооксидные фазы состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$ в условиях микроволнового нагрева, исследовать их фазовый состав, распределение частиц по размеру и удельную поверхность, получить на их основе объемные керамические материалы и изучить их поведение при нагревании до 1473 К.

Методы. С помощью рентгенофазового анализа проведено исследование фазового состава образцов, прошедших термическую обработку при разных температурах 1473 и 1773 К, а также рассчитаны параметры ячейки. Анализ размера частиц полученных порошков проводили методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22. Площадь удельной поверхности исследовали методом Брунауэра–Эммета–Теллера на анализаторе TriStar 3000. Объемные керамические материалы получали холодным прессованием с последующим спеканием при 1773 К. Исследование коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) керамических образцов проводили на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 300–1473 К.

Результаты. Установлено, что при температуре 1473 К у всех синтезированных образцов образуется структура флюорита, а при температуре 1773 К образцы с составом $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ имеют упорядоченную структуру пирохлора. При увеличении содержания гадолиния в образцах наблюдается уменьшение как параметра элементарной ячейки, так и КЛТР. Размер частиц практически всех образцов не превышает 100 мкм, а площадь удельной поверхности не превышает 1 м²/г.

Выводы. Впервые с применением микроволновой обработки получены соединения с составом $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$, изучена зависимость фазового состава от температуры термообработки после микроволнового нагрева, изучена зависимость изменения параметров элементарной ячейки от содержания гадолиния в образце, исследовано распределение частиц по размерам, а также методом холодного прессования получены объемные керамические образцы, для которых изучен КЛТР. Полученные данные могут применяться при разработке термобарьерных покрытий и технической керамики, эксплуатируемой при высоких температурах (до 1473 К).

Ключевые слова

цирконаты, гафнаты, тепловое расширение, термобарьерные покрытия, рентгенофазовый анализ

Поступила: 03.10.2024

Доработана: 28.01.2025

Принята в печать: 11.04.2025

Для цитирования

Гречишников Н.В., Никишина Е.Е. Синтез сложных оксидов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ с применением микроволнового излучения и исследование их свойств. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):253–263. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-253-263>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis of complex oxides $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ using microwave radiation and study of their properties

Nikolay V. Grechishnikov , Elena E. Nikishina

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

 Corresponding author, e-mail: nklgrchshnk@yandex.ru

Abstract

Objectives. The authors synthesize complex oxide phases of the composition $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ at $x = 0.5, 1.0, 1.5$ under microwave heating conditions and investigate their phase composition, particle size distribution, and specific surface with the purpose of obtaining bulk ceramic materials on their basis and study their behavior when heated to 1473 K.

Methods. Using X-ray phase analysis, the phase composition of samples subjected to heat treatment at temperatures of 1473 and 1773 K was studied, and the cell parameters were calculated. The particle size of the obtained powders was analyzed by laser diffraction on a Fritsch Analysette 22 device. The specific surface area was studied by the Brunauer–Emmett–Teller method on a TriStar 3000 analyzer. Bulk ceramic materials were obtained by cold pressing with subsequent sintering at 1773 K. The coefficient of thermal expansion (CTE) of ceramic samples was studied on a Netzsch DIL 402C dilatometer in a temperature range of 300–1473 K.

Results. At a temperature of 1473 K, all synthesized samples were observed to form a fluorite structure; at a temperature of 1773 K, samples with the composition $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ had an ordered pyrochlore structure. With an increase in the gadolinium content in the samples, a decrease in both the unit cell parameter and the CTE was observed. The particle size of almost all samples did not exceed 100 μm ; the specific surface area did not exceed 1 m^2/g .

Conclusions. For the first time, compounds with the composition $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ were obtained using microwave processing at $x = 0.5, 1.0, 1.5$. As well as determining the dependence of the phase composition on the heat treatment temperature after microwave exposure, the dependence of the change in the unit cell parameters on the gadolinium content in the sample was studied, the particle size distribution was investigated. The CTEs of bulk ceramic samples obtained by cold pressing were additionally studied. The obtained data can be used in the development of thermal barrier coatings and technical ceramics used at high temperatures (up to 1473 K).

Keywords

zirconates, hafnates, thermal expansion, thermal barrier coatings, X-ray phase analysis

Submitted: 03.10.2024

Revised: 28.01.2025

Accepted: 11.04.2025

For citation

Grechishnikov N.V., Nikishina E.E. Synthesis of complex oxides $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ using microwave radiation and study of their properties. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):253–263. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-253-263>

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов (РЗЭ) ($\text{Ln}_2\text{Zr/Hf}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{La–Lu}$) стали активно рассматривать в разработках материалов деталей агрегатов, работающих в условиях агрессивных сред и высоких температур. Наиболее обширной областью практического применения этих соединений принято считать создание термобарьерных покрытий, антиокислительных покрытий и высокотемпературной керамики [1]. Для этих целей предпочтительны цирконаты и гафнаты РЗЭ с упорядоченной структурой пирохлора, в которой отношение ионных радиусов $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr(Hf}^{4+}))$ лежит в интервале 1.46–1.78 [2]: они обладают большей

термической стабильностью, более низкими коэффициентами теплового расширения, которые близки к таковым для большинства подложек, низкой теплопроводностью [3]. Цирконаты и гафнаты с разупорядоченной структурой флюорита также находят применение в области термобарьерных покрытий и других областях науки и техники, например, для создания твердых электролитов, т.к. в структуре данных соединений присутствуют кислородные дефекты [4].

На данный момент достаточно хорошо изучены индивидуальные цирконаты и гафнаты РЗЭ. Большое число работ посвящено изучению цирконата и гафната лантана, поскольку у них самая низкая температура фазового перехода флюорит→пирохлор (~1473 K) [2, 5], гафната европия [6], цирконата

гадолиния [7]. Особый интерес представляют цирконаты и гафнаты гадолиния ввиду того, что отношение ионного радиуса гадолиния к радиусу циркония равно 1.46, что является пограничным значением для возможного образования упорядоченной структуры пироклора [2].

В связи с тем, что цирконаты и гафнаты РЗЭ востребованы в различных отраслях, актуальны разработки методов получения этих соединений, содержащих не только два, но и большее число компонентов с сохранением требуемой структуры (флюорита или пироклора). Известны работы, где часть ионов РЗЭ заменяют катионами другого элемента с целью более мягкого изменения свойства получаемого материала, но с сохранением упорядоченной структуры [8].

Наиболее часто применяемый твердофазный метод синтеза в настоящее время не является предпочтительным ввиду его высокой энергозатратности: высоких температур спекания, значительной продолжительности, поскольку скорость определяется диффузией компонентов на границе зерен, и необходимости предварительных подготовок исходных реагентов [9]. В основном исследования направлены на разработку «мокрых» методов синтеза цирконатов РЗЭ. Среди таких методов можно выделить методы осаждения [10] и золь–гель метод [11]. В данных методах в результате химической реакции образуются промежуточные соединения, которые после термической обработки будут представлять собой цирконат и гафнат РЗЭ.

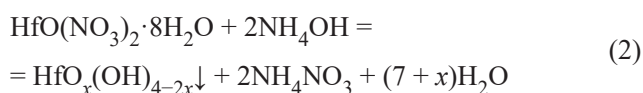
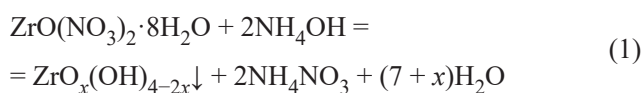
В некоторых работах, помимо высоких температур, применяют внешнее воздействие на реакционную смесь для получения однофазного продукта и повышения выхода целевой фазы. Например, в гидротермальном методе применяют автоклав для проведения синтеза при повышенном давлении [12–14]. Более простой, но не менее эффективной является микроволновая обработка при получении индивидуальных и сложных оксидов [15, 16]. Она обеспечивает быстрый и равномерный нагрев образцов, что позволяет ускорить процессы синтеза и снизить энергозатраты, в некоторых случаях — снизить температуру синтеза по сравнению с традиционными методами [17]. Во многих работах рассматривается микроволновый синтез составов на основе диоксидов циркония и гафния, в том числе в сочетании с золь–гель методом [18–21].

Настоящая работа посвящена получению соединений $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$ в условиях микроволновой обработки, исследованию фазового состава получаемых продуктов, размера и удельной поверхности частиц полученных порошков, а также коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) керамических материалов на их основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения синтеза цирконатов и гафнатов РЗЭ с составом $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$ в качестве исходных реагентов использовали оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия), оксинитрат гафния $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия) и дигидраты ацетата европия $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия) и гадолиния $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия). Микроволновую обработку реакционной смеси проводили в системе пробоподготовки МС-6 (Вольта, Россия). Термическую обработку проводили в муфельной печи СНОЛ 12/16 (Снол, Россия).

Процесс синтеза сложных оксидов включал в себя микроволновую обработку смеси ацетатов европия и гадолиния с гидроксидом циркония или гафния с последующей термообработкой. Для этого предварительно получали гидроксид циркония или гафния по реакциям (1) и (2) соответственно:



Для проведения этих реакций раствор, содержащий трехкратный избыток гидрата аммиака, нагревали до 333 К, а затем при перемешивании к нему добавляли оксихлорид циркония или оксинитрат гафния с последующим перемешиванием в течение 40 мин. Полученные осадки отфильтровывали и диспергировали этанолом. К образовавшимся суспензиям добавляли смесь ацетата европия и гадолиния, содержащую стехиометрическое количество РЗЭ для образования соединения состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$. Затем полученные реакционные смеси подвергали микроволновой обработке мощностью 600 Вт и частотой 2.45 ГГц, продолжительностью 15 мин для линейки соединений $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и 18 мин — для линейки $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$. Влияние микроволновой обработки на фазовый состав рассматривалось в статье [22] на примере цирконата европия. Полученные порошки подвергали термообработке при разных температурах, в результате термообработки спек не образовывался. В табл. 1 представлены условия синтеза образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, США) с CuK_α -излучением (с использованием 0.12 мм Ni-пластины в качестве фильтра CuK_β -излучения, длина волны 1.5418 Å). Сигнал регистрировали на воздухе в диапазоне углов

Таблица 1. Условия синтеза сложноксидных фаз состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$

Table 1. Conditions for the synthesis of complex oxide phases $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$

№	Состав Composition	Время микроволновой обработки, мин Time of microwave processing, min	Температура обжига, К / Продолжи- тельность, ч Temperature, K / Duration, h
1	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	1473 / 6
2	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	15	
3	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	
4	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	
5	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	18	
6	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	1773 / 1
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	15	
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	18	
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	

$2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$, с шагом $2\theta = 0.02^\circ$, временем набора сигнала на один шаг 0.4 с, скоростью вращения образца 20 об/мин. Индексирование рентгенограмм

проводили с использованием базы данных PDF-2 rel. 2011¹. Обработку и анализ рентгенограмм проводили с помощью пакета программного обеспечения HighScore Plus², Origin 8³ и RTP32⁴.

Исследование удельной поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на адсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3000 (Micromeritics, США).

Распределение частиц по размеру исследовали лазерным анализатором частиц Fritsch Analysette 22 (Fritsch, Германия).

Получение объемных керамических образцов проводили методом холодного прессования с последующим спеканием при температуре 1773 К в течение двух часов. Скорость нагрева не превышала 180 К/ч. Открытая пористость всех образцов не превышала 20%, относительная плотность образцов была не менее 92%. Размеры составляли $5 \times 5 \times 26$ мм.

Термическое расширение керамических образцов изучали с помощью dilatометра NETZSCH DIL 402C (NETZSCH, Германия) в интервале температур 273–1473 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов 1–6, на которых присутствуют пики, характерные для структуры флюорита (111); (200); (220); (311).

РФА показал, что несмотря на значительную продолжительность термической обработки (6 ч),

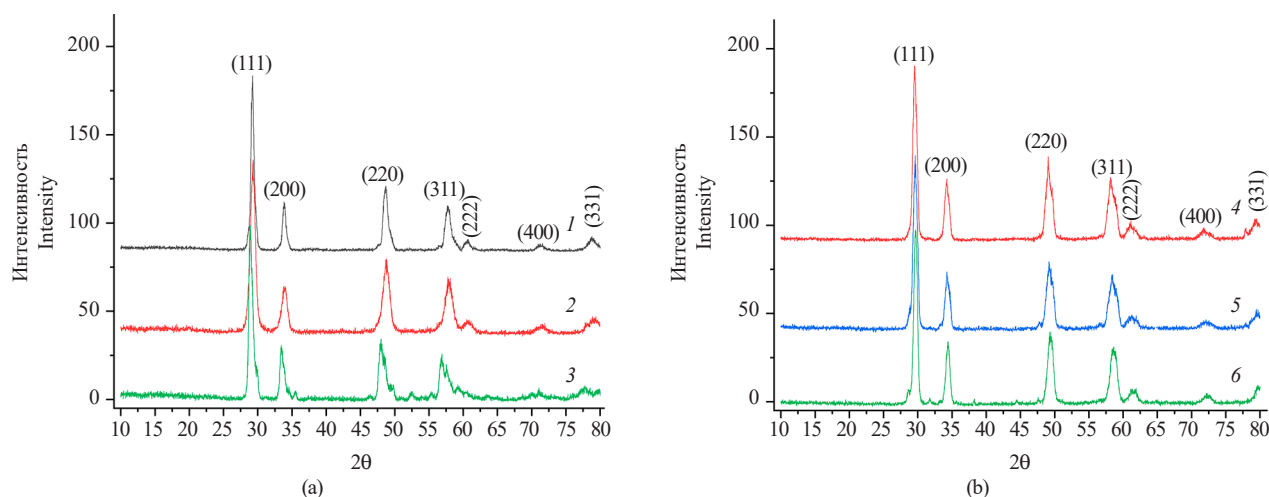


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1–3 (а) и 4–6 (б)

Fig. 1. Diffraction patterns of samples 1–3 (a) and 4–6 (b)

¹ International center for diffraction data (ICDD), США, icdd.com [International center for diffraction data (ICDD), USA, icdd.com]

² Malvern Pananalytical, Великобритания, malvernpanalytical.com [Malvern Pananalytical, United Kingdom, malvernpanalytical.com]

³ OriginLab Corporation, США, originlab.com [OriginLab Corporation, USA, originlab.com]

⁴ Россия, slavic.me [Russia, slavic.me]

температуры 1473 К оказалось достаточно только для образования кубической структуры флюорита ($Fm\bar{3}m$) [23], рассчитанные параметры элементарной ячейки которой представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки синтезированных образцов 1–6 ($T = 1473$ К)

Table 2. Parameters of the unit cell of synthesized samples 1–6 ($T = 1473$ К)

Образец Sample	Состав Composition	Параметр решетки a , Å Cell parameter a , Å	Объем ячейки V , Å ³ Cell volume V , Å ³
1	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.324 ± 0.003	150.909 ± 0.226
2	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	5.292 ± 0.003	148.204 ± 0.222
3	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.278 ± 0.003	147.031 ± 0.221
4	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	5.243 ± 0.003	144.125 ± 0.216
5	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	5.236 ± 0.003	143.549 ± 0.215
6	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	5.234 ± 0.003	143.384 ± 0.215

Значение рассчитанного параметра элементарной ячейки характерно для структуры флюорита. Согласно литературным данным, параметр a в структуре пирохлора лежит в интервале 10.0–11.5 Å [24]. Результаты исследований показали, что с увеличением содержания гадолиния в получаемом соединении уменьшается параметр решетки, что объясняется меньшим, чем у европия, ионным радиусом гадолиния ($r(\text{Eu}^{3+}) = 1.066$ Å (координационное число = 8); $r(\text{Gd}^{3+}) = 1.053$ Å (координационное число = 8)) [25]. На рис. 2 представлены зависимости параметра a элементарной ячейки от отношения ионных радиусов $\text{Ln}^{3+}/\text{Zr(Hf)}^{4+}$ для каждого состава. С учетом погрешности измерения можно считать, что полученная зависимость параметра a от отношения ионных радиусов $\text{Ln}^{3+}/\text{Zr(Hf)}^{4+}$ в соединении имеет линейный характер.

Поскольку установленной температуры 1473 К оказалось достаточно только для кристаллизации образцов со структурой флюорита, образцы 7–12 проходили термическую обработку при 1773 К в течение 1 ч.

На дифрактограммах образцов 7–9 (рис. 3) также, как и у образцов 1–3, присутствуют пики, отвечающие структуре флюорита, несмотря на то, что для индивидуального цирконата европия температуры 1773 К достаточно для упорядочения структуры, т.е. перехода из структуры флюорита в структуру пирохлора [26, 27]. Это может быть связано с тем, что даже небольшого количества ионов гадолиния достаточно для искажения решетки пирохлора и, как следствие, ее дестабилизации и разупорядочения до структуры

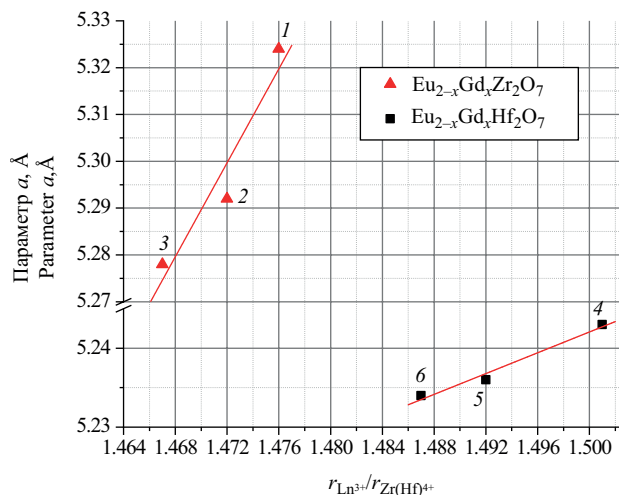


Рис. 2. График изменения параметра ячейки образцов полученных соединений 1–3 (маркеры ▲), 4–6 (маркеры ■)

Fig. 2. Graph of the change in the cell parameter of the obtained samples of compounds 1–3 (markers ▲), 4–6 (markers ■)

флюорита, рассчитанные параметры элементарной ячейки которой представлены в табл. 2.

Результаты РФА образцов 10–12 (рис. 4) показали, что все образцы кристаллизовались со структурой пирохлора ($Fd\bar{3}m$) [23], об этом сообщает наличие дополнительных характерных для структуры пирохлора слабоинтенсивных пиков: (111) при $2\theta \sim 14^\circ$, (311) при $2\theta \sim 19^\circ$, (331) при $2\theta \sim 34^\circ$, (511) при $2\theta \sim 47^\circ$. Стоит отметить, что слабая интенсивность этих рефлексов характерна для данной структуры [26]. Рассчитанные параметры элементарной ячейки полученных соединений представлены в табл. 3. Как указано выше, для структуры

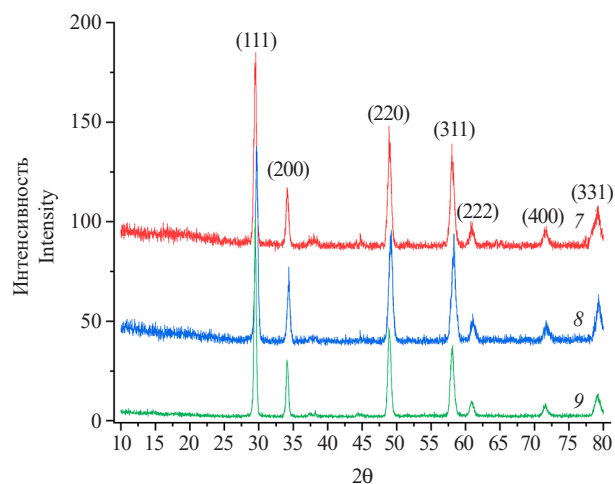


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 7–9

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of samples 7–9

пирохлора параметр a лежит в интервале 10.0–11.5 Å, что дополнительно подтверждает образование структуры пирохлора в соединениях ряда $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ (образцы 10–12).

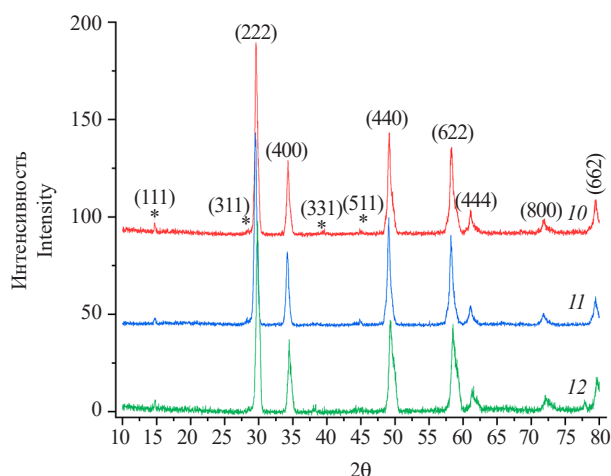


Рис. 4. Дифрактограммы образцов 10–12

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of samples 10–12

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки синтезированных образцов 7–12 ($T = 1773$ K)

Table 3. Parameters of the unit cell of synthesized samples 7–12 ($T = 1773$ K)

Образец Sample	Состав Composition	Параметр решетки a , Å Cell parameter a , Å	Объем ячейки V , Å ³ Cell volume V , Å ³
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.320 ± 0.002	150.569 ± 0.226
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	5.300 ± 0.003	148.877 ± 0.223
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.276 ± 0.003	146.8637 ± 0.220
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.49 ± 0.01	1154.321 ± 1.731
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	10.47 ± 0.01	1147.731 ± 1.721
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.45 ± 0.01	1141.166 ± 1.711

На основе рассчитанных параметров построена зависимость параметра a от отношения ионных радиусов $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr(Hf}^{4+}))$ (рис. 5). Как и в случае с образцами 1–6, в образцах 7–12 наблюдается увеличение параметра a с увеличением отношения радиусов в соединении, т.е. при уменьшении содержания гадолиния в образце.

Оценку площади удельной поверхности образцов 7–12 проводили методом БЭТ (табл. 4).

Наибольшее значение площади удельной поверхности в каждом из рядов образцов наблюдается у образца, соответствующего составу $\text{EuGd(Zr/Hf)}_2\text{O}_7$. В целом, удельная поверхность получаемых порошков

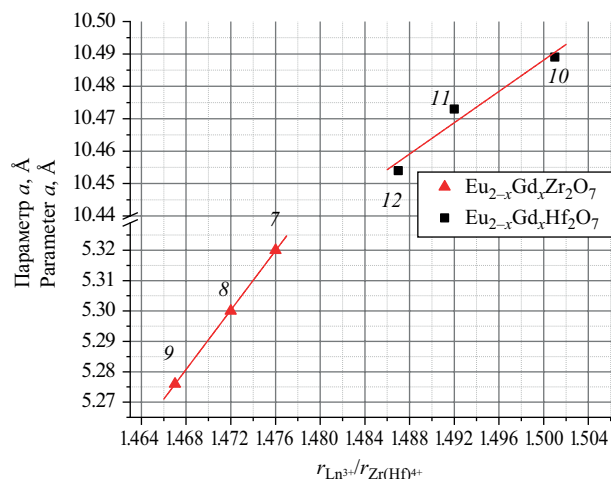


Рис. 5. График изменения параметра ячейки образцов полученных соединений 7–9 (маркеры ▲), 10–12 (маркеры ■)

Fig. 5. Graph of the change in the cell parameter of the obtained samples of compounds 7–9 (markers ▲), 10–12 (markers ■)

Таблица 4. Данные площади удельной поверхности образцов 7–12

Table 4. Specific surface area data for samples 7–12

Образец Sample	Состав Composition	Площадь удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, м ² /г Specific surface area S , м ² /g
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.600 ± 0.024
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	0.744 ± 0.029
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.634 ± 0.025
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	0.684 ± 0.027
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	0.987 ± 0.039
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	0.890 ± 0.035

не превышает 1 м²/г. В работе [10] удельная поверхность порошка цирконата гадолиния, полученного методом совместного осаждения, составила 0.3 м²/г.

Методом лазерной дифракции исследовано распределение частиц по размеру. На кривых распределения частиц по размеру для образцов 8 и 9 (рис. 6) наблюдается наличие двух интенсивных пиков, что говорит о том, что в образцах преимущественно присутствуют частицы размерами 15 ± 10 и 45 ± 15 мкм. Кривая, характеризующая образец 7, показывает, что большую часть объема занимают частицы размерами от 45 ± 10 до 90 ± 15 мкм. Частицы размером >100 мкм занимают не более 20%, а для образцов 8 и 9 частицы такой фракции отсутствуют (рис. 6).

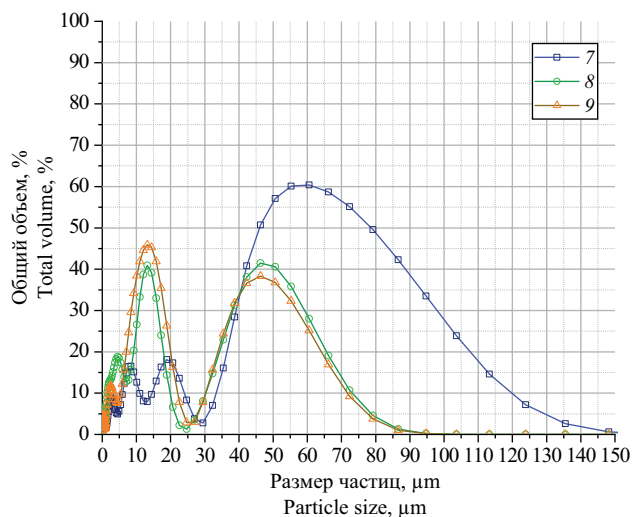


Рис. 6. Распределение размеров частиц образцов 7 (маркер $\bullet$), 8 (маркер $\blacksquare$), 9 (маркер $\blacktriangle$)

Fig. 6. Particle size distribution of samples 7 (marker $\bullet$), 8 (marker $\blacksquare$), 9 (marker $\blacktriangle$)

Распределение частиц по размеру для образцов 10–12 (рис. 7) имеет отличный от представленного выше характер. В системе $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ присутствуют преимущественно частицы с размерами 45 ± 15 мкм для образца 12 и 60 ± 20 мкм для образца 10. Образец 11 имеет один широкий пик с максимумом около 70 мкм, покрывающий практически весь диапазон измерений. Для образца 12 размер частиц не превышает 100 мкм, однако у образца 12 частицы данного размера составляют около 20%, а у образца 11 — чуть больше 40%.

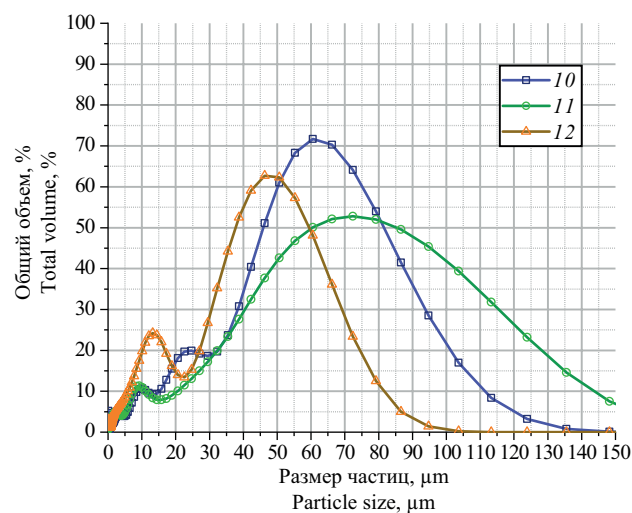


Рис. 7. Распределение размеров частиц образцов 10 (маркер $\bullet$), 11 (маркер $\blacksquare$), 12 (маркер $\blacktriangle$)

Fig. 7. Particle size distribution of samples 10 (marker $\bullet$), 11 (marker $\blacksquare$), 12 (marker $\blacktriangle$)

В целом, сравнивая две линейки образцов, можно заключить, что образцы 7–9 имеют близкое к бимодальному распределению частиц, в то время как образцы 10–12 склонны скорее иметь один не сильно интенсивный, но широкий пик (мономодальное распределение).

Для исследования КЛТР были подготовлены объемные керамические образцы. Измерения изменения размеров образцов проводили в интервале температур 300–1473 К. На основе полученных данных построена зависимость отношения разницы линейных размеров к начальному размеру образца от температуры нагрева (рис. 8).

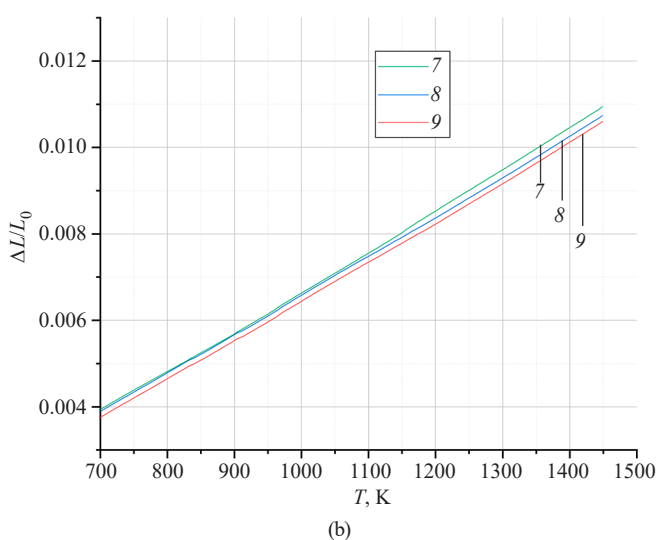
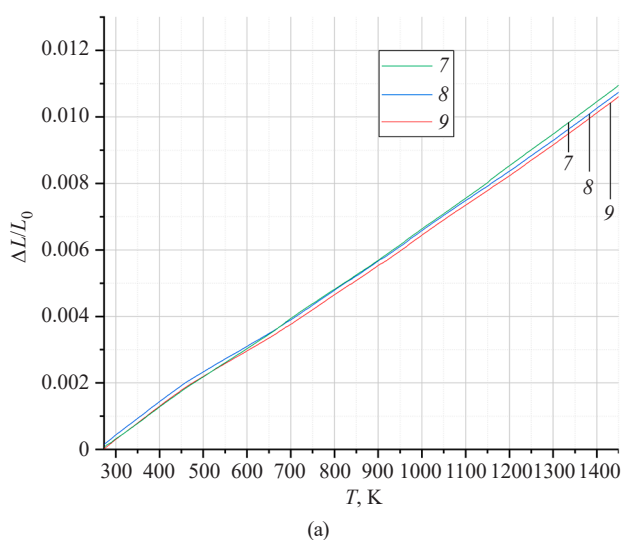


Рис. 8. Зависимость отношения разницы линейных размеров L к начальному размеру образца L_0 от температуры нагрева T для образцов 7–9 в интервале температур 300–1473 К (а) и 700–1473 К (б)

Fig. 8. Dependence of the ratio of the difference in sizes L to the initial size L_0 of the sample on the heating temperature T for samples 7–9 in the temperature range of 300–1473 К (a) and 700–1473 К (b)

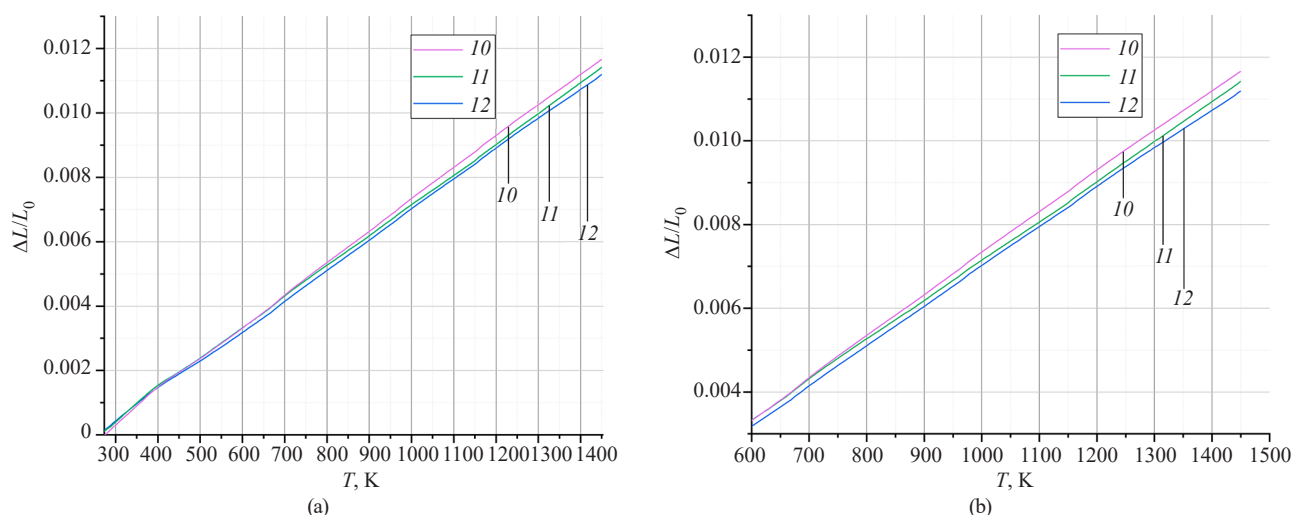


Рис. 9. Зависимость отношения разницы размеров L к начальному размеру образца L_0 от температуры нагрева T для образцов 10–12 в интервале температур 300–1473 К (а) и 600–1473 К (б)

Fig. 9. Dependence of the ratio of the difference in sizes L to the initial size L_0 of the sample on the heating temperature T for samples 10–12 in the temperature range of 300–1473 K (a) and 600–1473 K (b)

Как видно из представленных зависимостей, более явно разницу в поведении образцов 7–9 можно наблюдать при температуре свыше 700 К (рис. 8), а образцов 10–12 — при температуре более 600 К (рис. 9).

Кривые, характеризующие изменение размеров образцов 10–12 при нагревании (рис. 9), имеют линейный характер, что при практическом применении полезно для прогнозирования поведения материалов во время эксплуатации. Помимо этого, отсутствие скачкообразных изменений размеров говорит об отсутствии фазовых превращений, т.е. о фазовой стабильности образцов при основных температурах эксплуатации материалов на их основе.

С использованием полученных данных рассчитаны КЛТР образцов 7–12 (табл. 5).

Таблица 5. Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, образцов 7–12

Table 5. Coefficient of thermal expansion (CTE), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, of samples 7–12

Образец Sample	Состав Composition	КЛТР, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ CTE, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	9.17
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	9.02
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	8.94
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	9.83
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	9.81
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	9.72

На рис. 10 представлена зависимость КЛТР α от отношения ионного радиуса $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr(Hf)}^{4+})$.

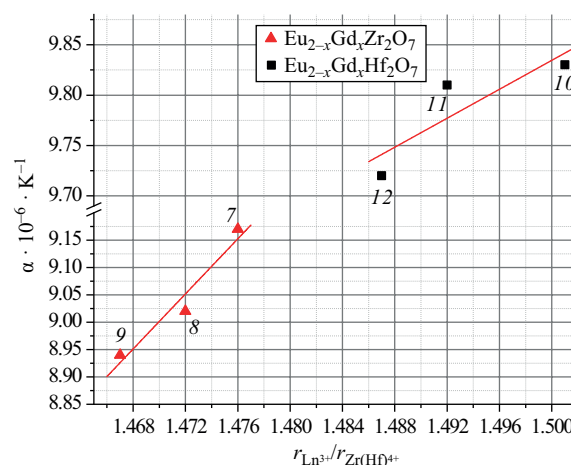


Рис. 10. КЛТР образцов 7–9 (маркеры ▲) и 10–12 (маркеры ■)

Fig. 10. CTE of samples 7–9 (markers ▲) and 10–12 (markers ■)

Представленные графики показывают увеличение КЛТР при увеличении отношения ионных радиусов в образцах, т.е. при уменьшении содержания гадолиния (рис. 10). Это связано с тем, что в образцах с большим содержанием гадолиния уменьшается параметра a элементарной ячейки (и, соответственно, уменьшается ее объем) и, как следствие, уменьшается амплитуда ее колебания при нагревании [28]. С этим же связана и разница коэффициентов для

разных линеек образцов: для образцов 7–9 среднее значение параметра a элементарной ячейки равен $\sim 5.3 \text{ \AA}$ (образована структура флюорита), а для образцов 10–12 среднее значение параметра a элементарной ячейки равно $\sim 10.5 \text{ \AA}$ (значение, характерное для структуры пирохлора) и, как следствие, разный объем элементарной ячейки.

Полученные данные по КЛТР можно сравнить с литературными данными только для индивидуальных цирконатов и гафнатов европия и гадолиния, поскольку сложные цирконаты и гафнаты до настоящего времени не исследованы. Так, в работах [29] приводят значения КЛТР для цирконата европия ($\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 500 K, который увеличивается до значений $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 1500 K, а также для цирконата гадолиния ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), который имеет те же значения. В работе [30] авторы приводят кривую КЛТР для керамических образцов на основе цирконата гадолиния, имеющую параболический характер, где при 673 K КЛТР составляет $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, при температуре 1473 K — $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для гафната европия ($\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) среднее значение КЛТР в диапазоне температур 400–1200 K составляет $9.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [31]. Для гафната гадолиния ($\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) КЛТР равен $\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 673 K и снижается до $11.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 1473 K [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях микроволнового нагрева путем контактирования гидроксидов циркония и гафния с ацетатами европия и гадолиния получены однофазные цирконаты и гафнаты РЗЭ состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$. Рентгенофазовый анализ показал наличие структуры флюорита во всех образцах после термической обработки при 1473 K. Термообработка при 1773 K приводит к образованию сложных гафнатов европия–гадолиния $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. Для всех фаз рассчитан параметр и объем элементарной ячейки. Исследования показали, что увеличение содержания гадолиния в синтезированных фазах приводит к линейному уменьшению параметра a элементарной ячейки и, как следствие, уменьшению ее объема. При этом удельная поверхность получаемых порошков не превышает $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Результаты измерения КЛТР показали линейный характер зависимости отношения разницы размеров к начальному размеру образца от температуры нагрева, а также линейное снижение КЛТР при увеличении содержания гадолиния в образцах.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории № 30 (ведущему научному сотруднику к.х.н. Л.И. Подзоровой, старшему научному сотруднику А.А. Ильичевой, научным сотрудникам О.И. Пеньковой и Н.А. Михайлиной) за помощь в получении керамических материалов; старшему научному сотруднику лаборатории № 33 к.т.н. А.С. Лысенкову за помощь в исследовании КЛТР; старшему научному сотруднику лаборатории № 4 Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук к.т.н. А.А. Коновалову за помощь в проведении исследования методом БЭТ.

Acknowledgments

The study was conducted using the equipment of the Center for Collective Use at the RTU MIREA with support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

The authors thank the staff of Laboratory No. 30 (Leading Researcher, Cand. Sci. (Chem.) L.I. Podzorova, Senior Researcher A.A. Ilyicheva, researchers O.I. Penkova and N.A. Mikhailina) for assistance in obtaining ceramic materials; Senior Researcher of the Laboratory No. 33, Cand. Sci. (Eng.) A.S. Lysenkov for assistance in studying the coefficient of thermal expansion; Senior Researcher of the Laboratory No. 4 at the A.A. Baikov Institute of Metallurgy of the Russian Academy of Sciences Cand. Sci. (Eng.) A.A. Konovalov for assistance in Brunauer–Emmett–Teller measurement.

Вклад авторов

Н.В. Гречишников — проведение экспериментальных исследований, подготовка текста рукописи, подготовка материалов к публикации.

Е.Е. Никишина — редактирование текста рукописи, подготовка материалов к публикации, общее руководство работой.

Authors' contributions

N.V. Grechishnikov — conducting experimental studies, preparing the manuscript text, preparing materials for publication.

E.E. Nikishina — editing the manuscript text, preparing materials for publication, general supervision of the work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems. *Eur. Ceram. Soc.* 2020;40(8):2731–45. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016>
- Stanek C.R., Jiang C., Ueberua B.P., Sickafus K.E., Cleave A.R., Grimes R.W. Predicted structure and stability of $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$ δ -phase compositions. *Phys. Rev. B.* 2019;80(17):174101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.174101>
- Sankar J., Kumar 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. *Curr. Appl. Sci. Technol.* 2021;21(3):601–617. <https://doi.org/10.14456/cast.2021.47>
- Salazar-Zertuche M., Diaz-Guillén J.A., Acosta-García J.O., Díaz-Guillén J.C., Montemayor S.M., Burciaga-Díaz O., Bazaldua-Medellín M.E., Fuentes A.F. Ionic conductivity of $\text{Ln}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ solid electrolytes synthesized by mechanochemistry. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019;44(24):12500–12507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.141>
- Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavl'tsev A.A., Zubavichus Y.V., Gaynanov B.R., Yastreb'tsev A.A., Leshchev D.S., Chernikovet R.V. Fluorite-pyrochlore phase transition in nanostructured $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$). *J. Alloys Compd.* 2016;689:669–679. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
- Попов В.В., Менушенков А.П., Зубавичус Я.В., Ярославцев А.А., Великжанин А.А., Колышкин Н.А., Кулик Э.С. Изучение процессов кристаллизации и катионного упорядочения в $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. *Журн. неорган. химии.* 2015;60(5):672–680. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050165>
[Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y.V., et al. Studying processes of crystallization and cation ordering in $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015;60(5):602–609. <https://doi.org/10.1134/S0036023615050162>]
[Original Russian Text: Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y.V., Yaroslavl'tsev A.A., Veligzhanin A.A., Kolyshkin N.A., Kulik E.S. Studying processes of crystallization and cation ordering in $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2015;60(5):672–680 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050165>]
- Попов В.В., Зубавичус Я.В., Менушенков А.П., Ярославцев А.А., Кулик Э.С., Петрунин В.Ф., Коровин С.А., Тимофеева Н.Н. Баланс ближнего и дальнего порядка в нанокристаллических порошках $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с флюоритно-пирохлорной структурой. *Журн. неорган. химии.* 2014;59(4):431–438.
[Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P., et al. Short- and long-range order balance in nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders with a fluorite-pyrochlore structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014;59(4):279–285. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040147>]
[Original Russian Text: Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P., Yaroslavl'tsev A.A., Kulik E.S., Petrunin V.F., Timofeeva N.N. Short- and long-range order balance in nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders with a fluorite-pyrochlore structure. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2014;59(4):431–438 (in Russ.).]
- Sadykov V., Shlyakhtina A., Lyskov N., Sadovskaya E., Cherepanova S., Ereemeev N., Skazka V., Goncharov V., Kharitonova E. Oxygen diffusion in Mg-doped Sm and Gd zirconates with pyrochlore structure. *Ionic (Kiel).* 2020;26(9):4621–4633. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03614-5>
- Chernov I.O., Kushtym A.V., Malykhin S.V. Synthesis of Materials Based on Compounds of Rare Earth Elements With Titanium, Hafnium and Zirconium As Promising Neutron Absorbers for Nuclear Reactors. *Probl. Atomic Sci. Technol.* 2024;2024(4):64–78. <http://doi.org/10.46813/2024-152-064>
- Torres-Rodriguez J., Gutierrez-Cano V., Menelaou M., Kaštyl J., Cihlár J., Tkachenko S., Gonzalez J., Kalmar J., Fabian I., Lazar I., Celko L., Kaiser J. Rare-Earth Zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd, and Dy}$) Powders, Xerogels, and Aerogels: Preparation, Structure, and Properties. *Inorg. Chem.* 2019;58(21):14467–14477. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01965>
- Zhang A., Lü M., Yang Z., Zhou G., Zhou Y. Systematic research on $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La, Nd, Eu and Y}$) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization. *Solid State Sci.* 2008;10(1):74–81. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.037>
- Matovic B., Maletaskic J., Zagorac J., Pavkov V., Maki R., Yoshida K., Yano T. Synthesis and characterization of pyrochlore lanthanide (Pr, Sm) zirconate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020;40(7):2652–2657. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.012>
- Zeng J., Wang H., Zhang Y.C., Zhu M.K., Yan H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocubes. *J. Phys. Chem. C.* 2007;111(32):11879–11887. <https://doi.org/10.1021/jp0684628>
- Wang Q., Cheng X., Li J., Jin H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2016;321:48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.011>
- Perera S.S., Munasinghe H.N., Yatooma E.N., Rabuffetti F.A. Microwave-assisted solid-state synthesis of $\text{NaRE}(\text{MO}_4)_2$ phosphors ($\text{RE} = \text{La, Pr, Eu, Dy}$; $\text{M} = \text{Mo, W}$). *Dalton Trans.* 2020;49(23):7914–7919. <https://doi.org/10.1039/D0DT00999G>
- Fetter G., Bosch P., Lopez T. ZrO_2 and Cu/ZrO_2 Sol–Gel Synthesis in Presence of Microwave Irradiation. *J. Sol- Gel Sci. Technol.* 2002;23:199–203. <https://doi.org/10.1023/A:1013983211564>
- Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успехи химии.* 2007;76(5):435–453. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003650>
[Vanetsev A.S., Tretyakov Y.D. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides. *Russ. Chem. Rev.* 2007;76(5):397–413. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003650>]
[Original Russian Text: Vanetsev A.S., Tretyakov Y.D. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides. *Uspekhi khimii.* 2007;76(5):435–453 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003650>]
- Długosz O., Szostak K., Banach M. Photocatalytic properties of zirconium oxide–zinc oxide nanoparticles synthesised using microwave irradiation. *Appl. Nanosci.* 2020;10(3):941–954. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01158-3>
- Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S., Charmas B. Mechanochemical and microwave treatment of precipitated zirconium dioxide and study of its physical–chemical, thermal and photocatalytic properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022;147:253–262. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10285-x>
- Batool T., Bukhari B.S., Riaz S., Batoo K.M., Raslan E.H., Hadi M. Microwave assisted sol–gel synthesis of bioactive zirconia nanoparticles–correlation of strength and structure. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2020;112:104012. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104012>

21. Mahendran N., Johnson Jeyakumar S., Jothibas M., Ponnar M., Muthuvel A. Synthesis, characterization of undoped and copper-doped hafnium oxide nanoparticles by sol–gel method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022;33(13):10439–10449. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08031-0>
22. Гречишников Н.В., Никишина Е.Е., Ильичева А.А., Подзорова Л.И. Влияние СВЧ-обработки на фазовый состав цирконата европия при растворном методе синтеза. *Цветные металлы.* 2023;10:51–55. <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.10.06>
[Grechishnikov N.V., Nikishina E.E., Il'icheva A.A., Podzorova L.I. Effect of microwave treatment on the phase composition of europium zirconate during dilution synthesis. *Tsvetnye Metally.* 2023;10:51–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.10.06>]
23. Fuentes A.F., O'Quinn E.C., Montemayor S.M., Zhou H., Lang M., Ewing R.C.. Pyrochlore-type lanthanide titanates and zirconates: Synthesis, structural peculiarities, and properties. *Appl. Phys. Rev.* 2024;11(2):021337. <https://doi.org/10.1063/5.0192415>
24. Talanov M.V., Talanov V.M. Formation of breathing pyrochlore lattices: Structural, thermodynamic and crystal chemical aspects. *CrystEngComm.* 2020;22(7):1176–1187. <https://doi.org/10.1039/C9CE01635J>
25. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. Sect. A.* 1976;32(5):751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. Saradhi M.P., Ushakov S.V., Navrotsky A. Fluorite-pyrochlore transformation in $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – Direct calorimetric measurement of phase transition, formation and surface enthalpies. *RSC Adv.* 2012;2(8):3328–3334. <https://doi.org/10.1039/c2ra00727d>
27. Pavlyuchkov D., Seidel J., Dzuban A., Savinykh G., Schreiber G. Heat capacity for the $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system: Experimental studies and calculations. *Thermochim. Acta.* 2013;558:74–82. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.009>
28. Liu X., Wang H., Wang W., Fu Z.. A prediction model of thermal expansion coefficient for cubic inorganic crystals by the bond valence model. *J. Solid. State. Chem.* 2021;299:122111. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122111>
29. Kutty K.V., Rajagopalan S., Mathews C.K., Varadaraju U.V. Thermal expansion behaviour of some rare earth oxide pyrochlores. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(7):759–66. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
30. Liu Z., Shen Z., Liu G., He L., Mu R., Xu Z. Sm-doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings: Thermal expansion coefficient, structure and failure. *Vacuum.* 2021;190:110314. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110314>
31. Hagiwara T., Nomura K., Kageyama H. Crystal structure analysis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ and La) with a pyrochlore composition by high-Temperature powder X-ray diffraction. *J. Ceram. Soc. Japan.* 2017;125(2):65–70. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16248>
32. Yang P., An Y., Yang D., Li Y., Chen J. Structure, thermal properties and hot corrosion behaviors of $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ as a potential thermal barrier coating material. *Ceram. Int.* 2020;46(13):21367–21377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.234>

Об авторах

Гречишников Николай Владимирович, аспирант, кафедра химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: nklgrchshnk@yandex.ru. Scopus Author ID 58683791100, <https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

Никишина Елена Евгеньевна, к.х.н., доцент, кафедра химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, SPIN-код РИНЦ 9403-2325, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

About the Authors

Nikolay V. Grechishnikov, Postgraduate Student, K.A. Bol'shakov Department of Chemistry and Technology Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: nklgrchshnk@yandex.ru. Scopus Author ID 58683791100, <https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

Elena E. Nikishina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, K.A. Bol'shakov Department of Chemistry and Technology Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, RSCI SPIN-code 9403-2325, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>