

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.814-31+546.057

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГЕКСААЛЮМИНАТА  
ПРАЗЕОДИМА-МАГНИЯ  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$   
СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛЮМБИТА

© 2025 г. М. А. Рюмин<sup>a</sup>, Г. Е. Никифорова<sup>a</sup>, П. Г. Гагарин<sup>a, \*</sup>,  
О. Н. Кондратьева<sup>a</sup>, К. С. Гавричев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: gagarin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 15.10.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 28.11.2024 г.

Гексаалюминаты РЭ-магния со структурой магнетоплюмбита рассматриваются в качестве потенциальных кандидатов на роль термобарьерных покрытий. Однако синтез однофазных образцов сопряжен с определенными трудностями. В настоящей работе сопоставлены особенности получения  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  методами осаждения и цитратного золь-гель синтеза. По результатам термического анализа прекурсоров проведен постадийный отжиг образцов с последующим рентгенофазовым анализом продукта. Показано, что оптимальным условием получения однофазного гексаалюмината  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  является длительный отжиг таблетированных прекурсоров, полученных золь-гель методом, при температуре 1600°C. Термодинамическая оценка возможных реакций образования гексаалюмината празеодима-магния из оксидов подтвердила разложение  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  при температурах >1700°C.

**Ключевые слова:** сложные оксиды, золь-гель процесс, обратное осаждение, термический анализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X25020043, **EDN:** IDCTMB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основным материалом для термобарьерных покрытий (ТБП) является стабилизированный иттрием диоксид циркония. Однако температурный интервал его применения ограничивается 1200°C за счет протекания фазового перехода из моноклинной структуры в тетрагональную модификацию [1–4]. Последние 30 лет ведется активный поиск новых материалов – кандидатов для ТБП – для улучшения производительности и эффективности работы газовых турбин различного назначения [5–8]. В качестве новых материалов для термобарьерных покрытий рассматриваются соединения со структурой магнетоплюмбита состава  $\text{LnMAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} = \text{La–Gd, Ca, Sr; M} = \text{Mg, Zn, Cu, Mn}$ ) [9, 10], которые характеризуются низкой теплопроводностью и высокой термической устойчивостью [11–14].

Допирование гексаалюмината  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ионами  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  позволяет получать люминофорные материалы, цвет излучения которых меняется от голубого до белого в зависимости от длины волны возбуждения, что наряду с хорошей термической стабильностью указывает на возможность использования  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tm}^{3+}$ ,

$\text{Dy}^{3+}$  в белых светодиодах, возбуждаемых ультрафиолетовым светодиодом на основе GaN [15, 16]. В последнее время также ведутся разработки материалов на основе гексаалюминатов с целью их применения в гетерогенном катализе для таких процессов, как каталитическое сжигание  $\text{CH}_4$ , частичное окисление и  $\text{CO}_2$ -риформинг  $\text{CH}_4$  в синтез-газ, а также разложение  $\text{N}_2\text{O}$  [17].

Одним из наиболее распространенных способов получения гексаалюминатов является твердофазный метод синтеза [12, 14–16, 18]. Однако для получения однофазного продукта, как правило, необходимо проведение промежуточных стадий синтеза, направленных на ускорение реакции, таких как механоактивация, плазменное распыление и прессование, в том числе горячее прессование. Добиться лучшей гомогенизации реагентов можно также путем проведения синтеза в две стадии. На первой стадии из растворов солей металлов методом соосаждения [13, 19] или золь-гель методом [9, 11, 20] получают прекурсоры, которые затем подвергают термической обработке.

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ двух растворных методов получения

гексаалюмината празеодима-магния  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  с целью установления оптимальных параметров синтеза однофазных образцов со структурой магнетоплюмбита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза гексаалюмината состава  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  использовали кристаллогидраты нитратов празеодима ( $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и магния ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), которые смешивали в стехиометрическом соотношении ( $\text{Pr} : \text{Mg} : \text{Al} = 1 : 1 : 11$ ) и растворяли в дистиллированной воде.

Для синтеза методом обратного осаждения приготовленный раствор нитратов по каплям добавляли при перемешивании к избытку раствора аммиака. Выпавший осадок отстаивали, промывали дистиллированной водой и отделяли на центрифуге, затем помещали в сушильный шкаф ( $t = 90^\circ\text{C}$ ) на 72 ч. Высушенный прекурсор тщательно растирали и последовательно отжигали при температурах 600, 1000, 1300, 1400, 1500, 1600 и  $1700^\circ\text{C}$ .

Синтез  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  золь-гель методом проводили с использованием лимонной кислоты, которую добавляли в раствор нитратов в избытке по сравнению с общим количеством металлов  $v(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) : \sum v\text{M} = 1.2 : 1$ . Полученный раствор упаривали до состояния желтого густого геля при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Полученный гель выдерживали в сушильном шкафу при  $115^\circ\text{C}$  в течение 16 ч. В итоге сформировалась бледно-зеленая твердая

воздушная масса. Отжиг промежуточного продукта проводили при температурах  $1000$  и  $1500^\circ\text{C}$  в течение 24 ч на каждой стадии, затем образцы прессовали в таблетки диаметром 15 мм. Дальнейший отжиг проводили при температурах  $1600$  и  $1700^\circ\text{C}$  в течение 6 и 4 ч соответственно.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ . Результаты исследования обрабатывали с помощью программного обеспечения Bruker EVA с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Морфологию образца и его чистоту исследовали с помощью электронного микроскопа TescanAmber при ускоряющем напряжении 5 кэВ с использованием детектора LE BSE.

Термическое поведение прекурсоров исследовали на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH. Измерения проводили в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью 10 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Изучение прекурсора, полученного методом осаждения*

На термограмме прекурсора, полученного методом осаждения (рис. 1), присутствует

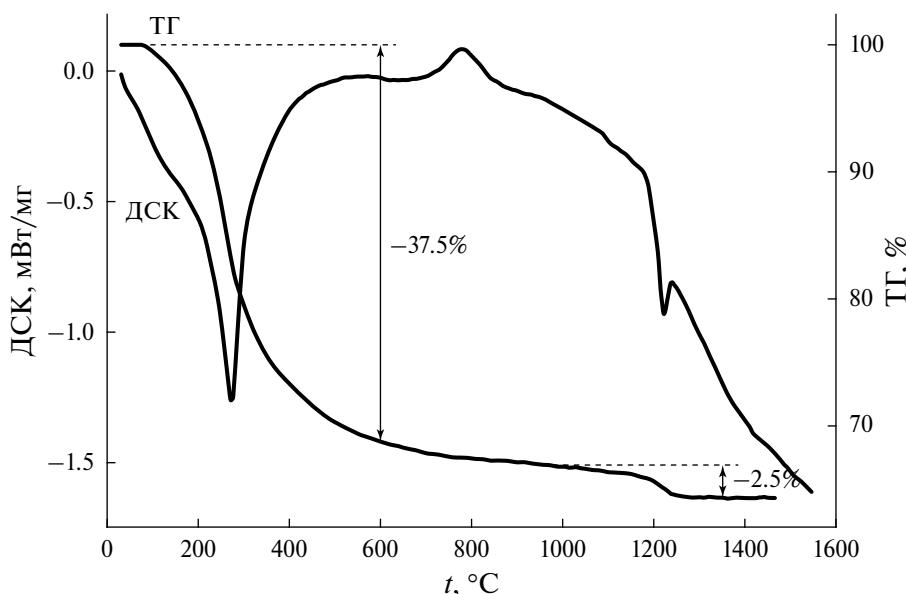


Рис. 1. Температурные зависимости теплового потока и изменения массы прекурсора  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , полученного методом осаждения.

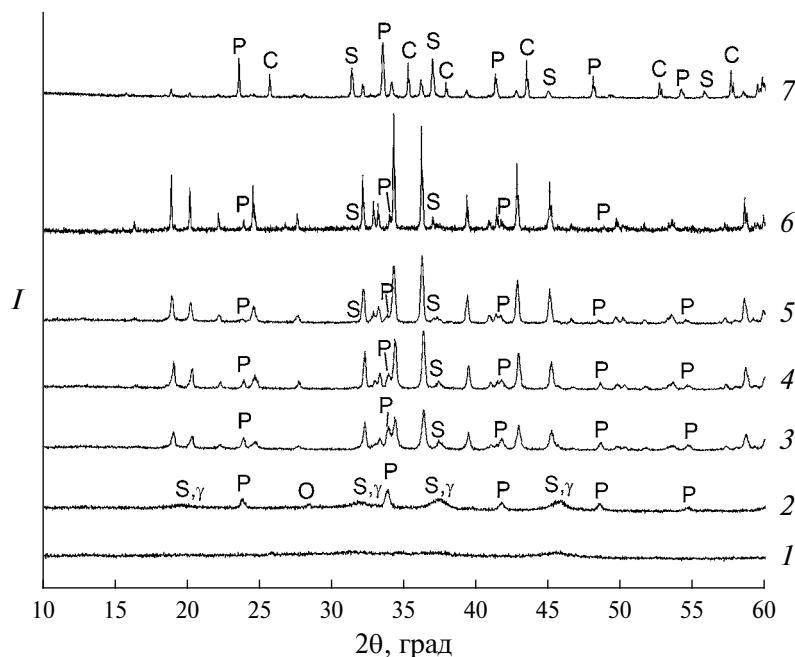
широкий комплексный эндоэффект в интервале температур 92–526°C, который сопровождается значительной потерей массы образца и обусловлен, по-видимому, десорбцией физически связанной воды, разложением гидроксидов и оксогидроксидов. Далее в области 700–900°C наблюдается широкий экзоэффект, связанный, вероятно, с кристаллизацией промежуточных фаз. Несколько неожиданным является эндоэффект с максимумом при 1215°C, сопровождаемый небольшой потерей массы, поскольку известно, что в этом температурном интервале происходит экзотермический фазовый переход метастабильных фаз оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в устойчивую  $\alpha$ -модификацию [21, 22]. Этот эффект отчетливо виден на опубликованной ранее термограмме  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  [23], однако в случае  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  он полностью перекрывается эндоэффектом, отвечающим выделению остаточных гидроксильных групп.

Для уточнения превращений, происходящих в процессе синтеза, прекурсор  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  отжигали при различных температурах и изучали методом рентгенофазового анализа (рис. 2). Образец  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , отожженный при 600°C, является рентгеноаморфным. На дифрактограмме образца, полученного после отжига при 1000°C (рис. 2, кривая 2), присутствуют хорошо

разрешенные рефлексы фазы  $\text{PrAlO}_3$  со структурой перовскита и размытые рефлексы, которые могут быть отнесены как к алюминату магния со структурой шпинели, так и к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  со структурой дефектной шпинели. В образце также присутствует небольшое количество смешанного оксида празеодима ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ).

На дифрактограмме образца, отожженного при 1300°C (рис. 2, кривая 3), появляются рефлексы основной фазы — тройного оксида со структурой магнетоплюмбита. В образце также присутствуют двойные алюминаты магния и празеодима в качестве примесных фаз. Нагревание образца до 1400°C приводит к росту содержания  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  в образце до 80%. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 1500 и 1600°C приводит к повышению кристалличности всех фаз, при этом наблюдается уменьшение доли фазы перовскита и увеличение количества  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . При повышении температуры прокаливания образцов до 1700°C происходит полное разрушение гексаалюмината на корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{PrAlO}_3$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2, кривая 7).

Анализ литературы показал, что метод осаждения ранее был применен лишь для получения гексаалюмината лантана-магния [13, 19]. Однофазный  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  был получен спеканием таблетированного образца при 1500°C в течение



**Рис. 2.** Дифрактограммы прекурсора  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , полученного методом осаждения и отожженного при 600 (1), 1000 (2), 1300 (3), 1400 (4), 1500 (5), 1600 (6) и 1700°C (7). Р —  $\text{PrAlO}_3$  (перовскит), S —  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (шпинель), C —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд), О —  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\gamma$  —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Необозначенные пики относятся к фазе  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  со структурой магнетоплюмбита.

6 ч, а дальнейший отжиг образцов при температуре 1700°C приводил к частичному разложению  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  и выделению фазы корунда. При попытке замещения лантана на неодим и диспрозий наблюдалась схожая картина. Дифрактограммы некоторых образцов, отожженных при температуре 1700°C, содержали рефлексы примесных фаз ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и др.) [13, 19]. Таким образом, на основании полученных нами результатов и литературных данных можно заключить, что при синтезе гексаалюминатов  $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ ) методом осаждения отжиг прекурсоров следует проводить при температуре не выше 1600°C.

#### *Изучение прекурсора, полученного золь-гель методом*

При нагревании прекурсора, полученного золь-гель методом и высушенного при 115°C, происходит постепенное уменьшение массы образца, которое можно связать с изменениями в органической составляющей смеси и ее частичным разложением. На термограмме образца в этом температурном интервале наблюдается начало эндотермического эффекта (рис. 3), который прерывается высоким узким экзоэффектом. При 190–210°C происходит быстрое сгорание цитратов металлов с выделением значительного количества тепла и образованием большого

объема газообразных продуктов. Удаление оставшихся продуктов горения органической смеси продолжается до 600°C. Суммарная потеря массы прекурсора составляет 75.27 мас. %. На кривой ДСК в интервале температур 210–1430°C никаких выраженных тепловых эффектов не наблюдается. По-видимому, несмотря на быстрое протекание стадии горения, в реакционной смеси развивается достаточно высокая температура, необходимая для синтеза целевого продукта.

С учетом полученных данных предварительный отжиг прекурсора проводили при температуре 1000°C. Однако на дифрактограмме образца наблюдаются лишь размытые и плохо идентифицируемые рефлексы (рис. 4, кривая 1), что свидетельствует о низкой степени кристалличности продуктов реакции горения.

Дальнейший отжиг при 1500°C приводит к образованию гексаалюмината празеодима-магния с небольшой примесью алюмината празеодима со структурой перовскита (рис. 4, кривая 2). При повышении температуры отжига до 1600°C рефлексы второй фазы ( $\text{PrAlO}_3$ ) становятся трудноразличимыми (рис. 4, кривая 3). Дальнейшее повышение температуры отжига до 1700°C приводит к изменениям в составе смеси, связанным с частичным разложением  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . На дифрактограмме образца (рис. 4, кривая 4) помимо заметных пиков, относящихся к фазе

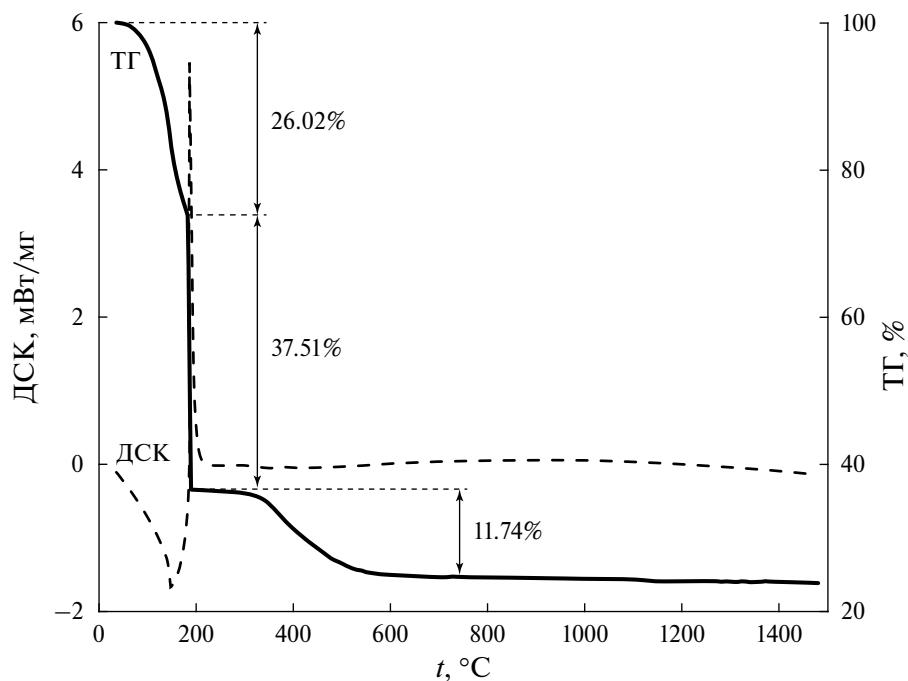
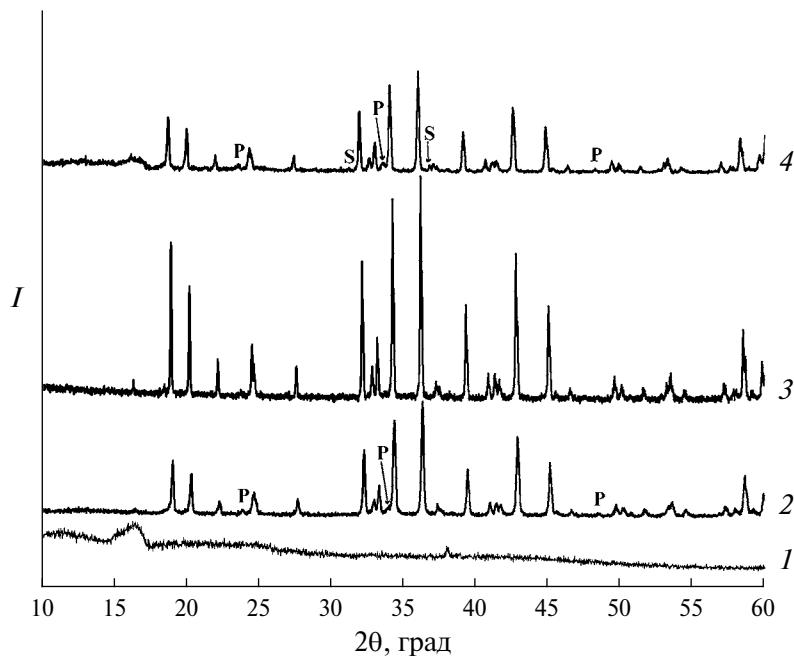


Рис. 3. Результаты термического и термогравиметрического анализа прекурсора  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , полученного золь-гель методом.



**Рис. 4.** Дифрактограммы прекурсора  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , полученного золь-гель методом и отожженного при 1000 (1), 1500 (2), 1600 (3) и 1700 $^{\circ}\text{C}$  (4). Р –  $\text{PrAlO}_3$  (перовскит), С –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (шпинель). Необозначенные пики относятся к фазе  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  со структурой магнетоплюмбита.

перовскита, регистрируются также рефлексы алюмомагниевой шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Можно предположить, что длительное выдерживание образца при этой температуре приводит к разложению гексаалюмината празеодима-магния на два двойных оксида и оксид алюминия, как и в случае отжига образца, полученного методом осаждения.

Таким образом, оптимальным режимом получения гексаалюмината празеодима-магния можно считать золь-гель синтез с последующим высокотемпературным прокаливанием таблетированного образца при 1600 $^{\circ}\text{C}$ .

#### Исследование структуры и микроструктуры синтезированного $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

На рис. 5 представлена дифрактограмма одиночного гексаалюмината празеодима-магния. Анализ положения рефлексов на дифрактограмме позволяет судить о принадлежности структуры полученного гексаалюмината к структурному типу магнетоплюмбита (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). Для индицирования дифрактограмм были использованы кристаллографические данные для изоструктурных гексаалюминатов лантана-магния [24]. Рассчитанные кристаллографические параметры  $a = 5.5874$ ,  $c = 21.8911$  Å (табл. 1) удовлетворительно согласуются с литературными данными [11, 25, 26].

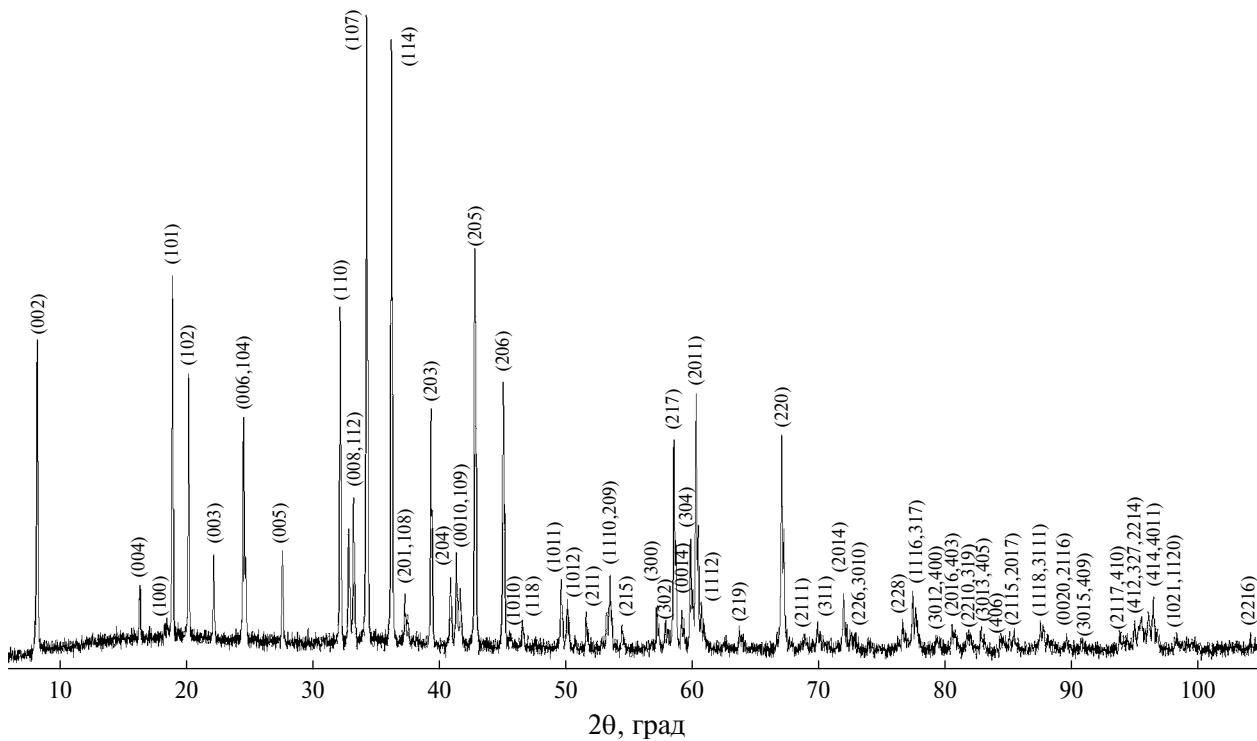
На микрофотографии  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (рис. 6) видно, что образец состоит из многочисленных гексагональных пластинчатых частиц диаметром от 2 до 5 мкм и толщиной 0.2–0.8 мкм, хаотично связанных между собой. Такая форма частиц характерна для всех гесаалюминатов РЗЭ-магния, полученных золь-гель методом. Возможна лишь разница в размерах кристаллитов, на которые оказывает влияние температура конечного отжига. При температуре 1500 $^{\circ}\text{C}$  диаметр гексагональных частиц не превышает 1 мкм при толщине 50–100 нм [11]. После прокаливания при 1600 $^{\circ}\text{C}$  размер частиц существенно не меняется (до 5 мкм), однако появляется склонность к образованию крупных агломератов размером 10–20 мкм [27].

#### Термодинамическая оценка вероятности образования $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

Сопоставляя результаты термического анализа и РФА, можно отметить, что образование  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  происходит без какого-либо выигрыша в энергии. Более того, при отжиге прекурсора, полученного методом осаждения, образование фазы гексаалюмината совпадает по температуре с эндоэффектом на кривой ДСК. Для объяснения фазовых превращений, наблюдаемых при получении гексаалюмината празеодима-магния, была проведена оценка энергии

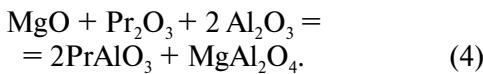
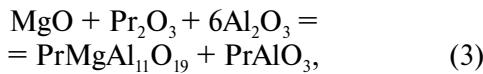
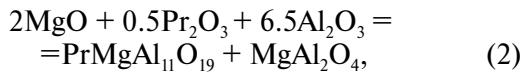
**Таблица 1.** Кристаллографические параметры полученного нами  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  в сравнении с литературными данными

Кристаллографические параметры			Условия синтеза	Литература
$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$		
5.5874(6)	21.891(3)	591.8(1)	Золь-гель метод, 1600°C	Наст. работа
5.585	22.06	595.9	Золь-гель метод, 1500°C	[11]
5.5846	21.873	590.8	Твердофазный метод, 1550°C	[25]
5.5870(1)	21.8732(6)	591.29(2)	Твердофазный метод, 1600°C	[26]

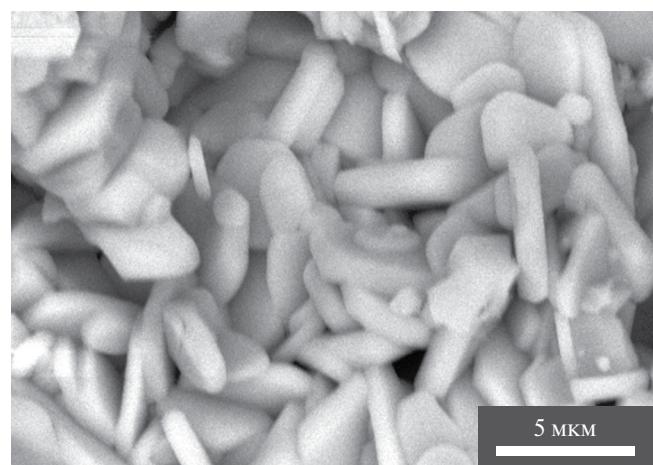


**Рис. 5.** Дифрактограмма  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ .

Гиббса реакций образования  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  из оксидов:



Для расчета использовали энталпии образования и температурные зависимости термодинамических функций из работ [28, 29]. Для алюмината празеодима  $\text{PrAlO}_3$  значение энталпии



**Рис. 6.** Микрофотография гексаалюмината празеодима-магния, полученного золь-гель методом синтеза и отожженного при температуре 1600°C.

образования было заимствовано из работы [30]. Энтропия  $S^\circ$  (298.15 K) была рассчитана по данным низкотемпературной теплоемкости [31] с учетом двух структурных переходов при 151 и 212 K и составила 112.71 Дж/(моль K). Температурные зависимости термодинамических функций в области 298–2000 K были рассчитаны по правилу аддитивности. Для оценки стандартной энталпии образования  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  из простых веществ использовали метод атомных сумм, успешно примененный автором [32] для оценки термодинамических функций цеолитов. Рассчитанное значение  $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) составило –10638.9 кДж/моль. Термодинамические функции  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  в широком интервале температур были взяты из работы [33].

Расчеты показали, что наиболее предпочтительной в данной системе являются реакции образования первовскита  $\text{PrAlO}_3$  и шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Образование гексаалюмината празеодима-магния из оксидов термодинамически возможно лишь при температурах ниже 1000 K (727°C), где ограничения накладывает кинетический фактор. При этом совместное образование  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  и какой-либо примесной фазы (шпинели или первовскита) значительно увеличивает температурный интервал возможного протекания реакций. Энергия Гиббса всех реакций образования  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  увеличивается с ростом температуры и при >2000 K становится положительной (рис. 7), из чего следует, что

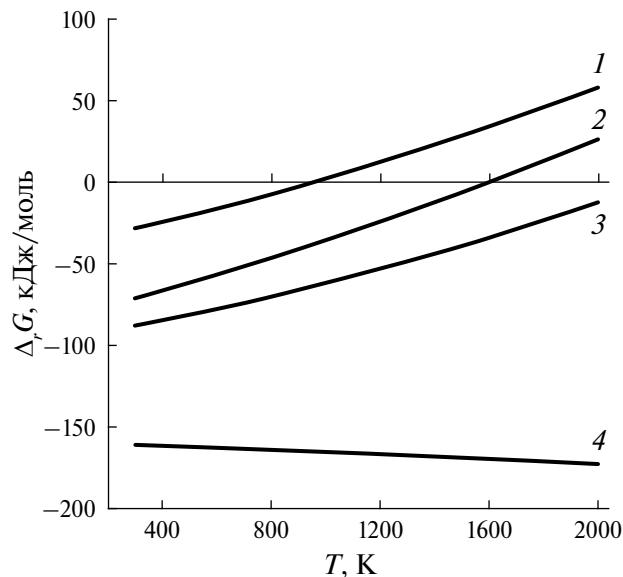


Рис. 7. Температурные зависимости энергии Гиббса реакций образования  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . 1–4 – номера реакций (см. в тексте).

выше этой температуры с большей вероятностью будут протекать реакции разложения.

Термодинамическая оценка энергии Гиббса реакций образования  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  подтверждает экспериментальные данные, полученные в ходе исследования. По результатам термического анализа, процесс образования гексаалюмината РЗЭ-магния протекает без выделения тепла (рис. 1) [23] и возможен только при подводе дополнительной энергии извне, будь то энергия, выделяемая в результате экзотермического фазового перехода метастабильных фаз оксида алюминия в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , либо энергия, выделяемая при разложении цитратных комплексов. Предпочтительным оказывается получение  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  путем разложения прекурсора, полученного золь-гель методом синтеза, поскольку в результате цитратного горения, которое происходит при более низких температурах, выделяется большее количество энергии по сравнению с энталпией фазового перехода в оксиде алюминия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статья посвящена сравнению двух растворных методов получения гексаалюмината празеодима-магния  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  с целью установления оптимальных параметров синтеза однофазных образцов со структурой магнетоплюмбита.

Термический анализ прекурсоров показал, что синтез  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  методом осаждения идет через образование промежуточных фаз – магниевой шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) и алюмината празеодима ( $\text{PrAlO}_3$ ) со структурой первовскита. Образование целевого продукта происходит через их взаимодействие при температурах выше 1200°C, в то время как золь-гель метод синтеза позволяет получить аморфный  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  с минимальным содержанием примесей в процессе цитратного горения.

Термодинамические расчеты подтвердили разложение  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  выше 1700°C и показали, что, с одной стороны, следует стремиться к максимальному снижению температуры синтеза, а с другой – для инициализации взаимодействия необходимо обеспечить подвод дополнительной энергии извне. Наиболее перспективными в этом плане будут методы синтеза, предполагающие реакцию горения на первой стадии.

В настоящей работе гексаалюминат празеодима-магния  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  был получен методом цитратного золь-гель синтеза с последующим отжигом при температуре 1600°C. Полученный образец имеет структуру магнетоплюмбита

(пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) с параметрами кристаллической ячейки  $a = 5.5874$ ,  $c = 21.8911$  Å.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00051).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. // Science. 2002. V. 296. № 5566. P. 280.  
<https://doi.org/10.1126/science.1068609>
2. Xueqiang C.A.O. // J. Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. № 1. P. 15.  
<https://www.jmst.org/EN/Y2007/V23/I01/15>
3. Clarke D.R., Phillpot S.R. // Mater. Today. 2005. V. 8. № 6. P. 22.  
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)
4. Gleeson B. // J. Propulsion Power. 2006 V. 22. № 23. P. 75.  
<https://doi.org/10.2514/1.20734>
5. Seraffon M., Simms N.J., Sumner J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. № 7. P. 1529.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.023>
6. Vassen R., Cao X., Tietz F. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 8. P. 2023.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
7. Drexler J.M., Gledhill A.D., Shinoda K. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 21. P. 2419.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201004783>
8. Ma W., Mack D.E., Vařen R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 8. P. 2630.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02472.x>
9. Bansal N.P., Zhu D.M. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 12. P. 2698.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.048>
10. Choi S.R., Bansal N.P., Zhu D.M. // Ceram. Eng. Sci. Proc. 2005. V. 26. P. 11.  
<https://doi.org/10.1002/9780470291238.ch2>
11. Haoran L., Chang-An W., Chenguang Zh. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 4. P. 1297.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.030>
12. Li X., Deng Z., Zhao H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 440. P. 128490.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128490>
13. Wang Y.H., Ouyang J.H., Liu Z.G. // J. Alloys Compd. 2009. V. 485. P. 734.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.068>
14. Chen X., Sun Y., Hu J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1424.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.039>
15. Min X., Fang M., Huang Z. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 125. P. 140.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.171>
16. Min X., Fang M., Huang Z. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. № 3. P. 788.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13346>
17. Tian M., Wang X.D., Zhang T. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 7. P. 1984.  
<https://doi.org/10.1039/C5CY02077H>
18. Sun J., Wang J., Hui Y. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 4. P. 4174.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.135>
19. Wang Y.H., Ouyang J.H., Liu Z.G. // Mater. Design. 2010. V. 31. № 7. P. 3353.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.01.058>
20. Wang C.A., Lu H., Huang Z. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 3. P. 1095.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15285>
21. Bhattacharya I.N., Das S.C., Mukherjee P.S. et al. // Scand. J. Metall. 2004. V. 33. № 4. P. 211.  
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2004.00686.x>
22. Sokovnin S.Y., Il'ves V.G. // Nanotechnologies Russ. 2013. V. 8. № 3. P. 220.  
<https://doi.org/10.1134/S1995078013020171>
23. Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 11. P. 1599.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601062>  
[Гагарин П.Г., Гусков А.В., Гусков В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1607.]
24. Kahn A., Lejus A.M., Madsac M. et al. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 11. P. 6864.  
<https://doi.org/10.1063/1.328680>
25. Ma Z., Zheng S., Chen Y. et al. // Phys. Rev. B. 2024. V. 109. № 16. P. 165143.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.109.165143>
26. Cao Y., Bu H., Fu Z. et al. // Mater. Futures. 2024. V. 3. № 3. P. 035201.  
<https://doi.org/10.1088/2752-5724/ad4a93>
27. Zhu R.X., Liu Z.G., Ouyang J.H. et al. // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 8. P. 8841.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.073>
28. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. // US Geol. Surv. Bull. 1978. № 1452. P. 364.  
<https://doi.org/10.1021/cm201964r>
29. Gruber J.B., Justice B.H., Westrum Jr E.F. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. № 4. P. 457.  
<https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0860>
30. Zhang Y., Navrotsky A. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 341. P. 141.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.04.027>
31. Tachibana M., Fritsch K., Gaulin B.D. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2014. V. 89. № 17. P. 174106.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174106>
32. Glasser L. // Chem. Thermodyn. Therm. Anal. 2022. V. 7. P. 100069.  
<https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100069>

33. Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. T. 69. № 10. P. 1532.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023624602186>

[Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2024. Т. 69. № 10. С. 1424.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X24100081>]

## FEATURES OF THE SYNTHESIS OF MAGNESIUM PRASEODYMIUM HEXAALUMINATE $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ WITH A MAGNETOPLUMBITE STRUCTURE

**M. A. Ryumin<sup>a</sup>, G. E. Nikiforova<sup>a</sup>, P. G. Gagarin<sup>a,\*</sup> O. N. Kondrat'eva<sup>a</sup>, K. S. Gavrcihew<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: gagarin@igic.ras.ru

RE magnesium hexaaluminates with magnetoplumbite structure are considered as potential candidates for thermal barrier coatings. However, the synthesis of single-phase samples is associated with certain difficulties. In this work, the features of  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  preparation by reverse precipitation and citrate sol-gel synthesis are compared. Based on the results of thermal analysis of precursors, stepwise annealing of the samples was carried out, followed by X-ray phase analysis of the product. It is shown that the optimal condition for producing single-phase hexaaluminate  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  is long-term annealing of tableted precursors obtained by the sol-gel method at a temperature of 1600°C. Thermodynamic assessment of possible reactions of praseodymium magnesium hexaaluminate formation from oxides confirmed the decomposition of  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  at temperatures above 1700°C.

*Keywords:* complex oxides, sol-gel, reverse precipitation, thermal analysisнет