

УДК 544.31

## СИНТЕЗ, ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЦИРКОНАТОВ РЗЭ

© 2025 г. П. Г. Гагарин<sup>а,\*</sup>, А. В. Гуськов<sup>а</sup>, В. Н. Гуськов<sup>а</sup>, К. С. Гавричев<sup>а</sup>

<sup>а</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 12.12.2024 г.

После доработки 14.01.2025 г.

Принята к публикации 15.01.2025 г.

Синтезированы многокомпонентные однофазные цирконаты РЗЭ  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$  структурного типа пирохлора. Измерена их изобарная теплоемкость в интервале температур 300–1800 К и температуропроводность, рассчитана теплопроводность беспористых образцов в диапазоне 300–1300 К.

**Ключевые слова:** цирконаты РЗЭ, теплоемкость, теплопроводность, пирохлоры

**DOI:** 10.31857/S0044457X25040086, **EDN:** HPBSXQ

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий преобразования тепловой и солнечной энергии, аккумуляции электрической энергии, захоронения ядерных отходов и пр. требуют разработки новых материалов, способных противостоять таким экстремальным воздействиям, как высокие температуры, агрессивные среды, ионизирующие излучения и внешние поля [1]. Достижения в разработке металлических многокомпонентных сплавов показали возможность улучшения их функциональных свойств по сравнению с чистыми металлами. В первую очередь это касается суперсплавов на основе никеля, используемых для изготовления рабочих деталей газотурбинных установок и авиационных двигателей [2]. Однако, несмотря на явный прогресс в этой области, температурный предел эксплуатации так называемых “высокоэнтروпийных” сплавов не превышает 900–1000°C [3], поэтому рабочим поверхностям ответственных конструкций необходима защита от воздействия высоких температур, достигающих ~1500°C. Технологическим решением этой проблемы являются термобарьерные и коррозионно-стойкие покрытия на основе оксидных керамических материалов [4–6]. Для этих целей обычно используют стабилизированный иттрием оксид циркония (YSZ) – уникальный материал, который, к сожалению, имеет верхний температурный предел эксплуатации

~1200°C [7, 8]. Поиск материалов, способных повысить рабочие температуры, а значит, энергетическую и экологическую эффективность установок и двигателей, неуклонно ведется на основе принципов, представленных в работе [9]. Перспективными веществами для нанесения защитных покрытий признаны, в частности, цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) структурного типа пирохлора  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [6, 8, 10, 11], однако недостаточно высокий коэффициент температурного расширения (КТР) и низкая вязкость разрушения ограничивают их практическое применение [12]. Эта ситуация привлекла внимание материаловедов к многокомпонентным оксидам на основе цирконатов РЗЭ, и было показано, что сочетание разных РЗЭ в катионной подрешетке может значительно улучшить функциональные свойства цирконатов благодаря синергетическому эффекту, а именно – ограничить рост зерен, повысить вязкость разрушения, уменьшить теплопроводность, увеличить КТР и улучшить коррозионную стойкость [1, 13–16]. Сочетание разных атомов РЗЭ в кристаллической решетке пирохлора приводит к появлению дефектов и ее разрыхлению, что не только повышает энтальпию смешения твердого раствора ( $\Delta H_{\text{см}}$ ), но и увеличивает его конфигурационную энтропию ( $\Delta S_{\text{см}}$ ). Стабильность твердого раствора по сравнению с составляющими его компонентами определяется уровнем

свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}$  и зависит от температуры. Таким образом, многокомпонентный оксид остается стабильным выше некоторой критической температуры [17], зависящей от соотношения энтальпии и энтропии смешения. В связи с этим первостепенное значение приобретают вопросы не только синтеза, но и исследования термодинамики многокомпонентных оксидов. Для синтеза многокомпонентных цирконатов РЗЭ применяют в основном твердофазный метод с перетираниями компонентов и (опционально) прессованием исходных оксидов с длительным (до 60 ч) отжигом [18–22], реже используют получение из расплава сульфатов натрия и калия [23], золь-гель метод [24, 25] или соосаждение гидроксидов с последующим прокаливанием [13, 25]. Главным условием успешности синтеза является обеспечение однородного распределения компонентов по объему образца. Примеры более сложных способов синтеза многокомпонентных оксидов приведены в обзоре [26]. Следует отметить, что для окончательного формирования кристаллической структуры пирохлора (независимо от способа синтеза) необходимым этапом является высокотемпературный отжиг при 1550–1600°C. Изучение теплоемкости этих веществ необходимо для определения термического поведения, расчетов термодинамических и теплофизических параметров, что важно для практического применения простых и сложных цирконатов РЗЭ. К настоящему времени высокотемпературная теплоемкость (300–1400 К) измерена для простых ( $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) и двойных ( $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) цирконатов лантаноидов структурного типа пирохлора [27, 28]. Надежных данных по высокотемпературной теплоемкости других сложных цирконатов РЗЭ в литературе не найдено.

Цель настоящей работы – синтез образцов, исследование высокотемпературной теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности многокомпонентных цирконатов  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$  структурного типа пирохлора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза сложных цирконатов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99 мас. %),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.995 мас. %),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.99 мас. %),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.999 мас. %),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99.9 мас. %) производства ООО “LANHIT”, соляную кислоту ( $\text{HCl}$ , 35–38 мас. %, ос. ч.) и раствор

аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25–28 мас. %) производства ООО “Химмед”. Для проведения синтеза применяли метод обратного осаждения гидроксидов в растворе аммиака. Раствор, содержащий стехиометрическое соотношение РЗЭ и циркония, готовили весовым способом, для чего определяли молярную концентрацию исходных растворов индивидуальных компонентов. Методика синтеза подробно описана в работе [29]. Способ удобен тем, что позволяет контролировать синтез на всех этапах – от получения гидроксидного прекурсора заданного состава до промежуточных этапов термической обработки. Термический анализ гидроксидных прекурсоров проводили методом ДСК/ТГ на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH, Germany), рентгенофазовый анализ – на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Germany)  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр, интервал углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ , LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение. Морфологию образцов исследовали с помощью электронного микроскопа Amber (Tescan, Czech Republic) с неиммерсионной колонной BrightBeam с ультравысоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кВ. Для измерения теплоемкости образцов при температурах 300–1800 К использовали установку термического анализа DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch-Gerätebau GmbH, Germany). Для определения теплоемкости применяли метод отношений с изотермическими сегментами (DIN ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 град/мин. Калибровку прибора проводили по металлическим стандартам. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляли до 3 К, до 3% и от 1 до 3.5% соответственно. Для проверки качества работы установки были выполнены измерения теплоемкости корунда. Для измерения температуропроводности порошки синтезированных оксидов прессовали в таблетки диаметром 12.5 мм и толщиной 1–2 мм с добавкой поливинилового спирта. Таблетки сушили, спекали и отжигали при 1500°C, затем их зачерняли графитом и измеряли температуропроводность на приборе LFA 457 MicroFlash (Netzsch, Germany) от комнатной температуры до 1273 К с интервалом 100 К в токе высокочистого аргона. Неопределенность метода лазерной вспышки, по данным изготовителя, составляет ~5%. Плотность образцов определяли гидростатически. Для расчета мольных масс образцов

использовали данные [30], а среднего радиуса катионов — рекомендованные в [31] значения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод обратного осаждения является оптимальным для получения небольших количеств однофазных сложных оксидов для проведения экспериментальных исследований, так как позволяет получать однородную смесь гидроксидов, избегать загрязнений исходных веществ и контролировать процесс синтеза на всех этапах. Для определения температурных режимов обезвоживания и последующего отжига полученных осадков их подвергали дифференциальному термическому анализу с фиксацией потери массы (ДСК/ТГ) в интервале температур 100–1450°C (рис. 1а–1г). Предварительно осадки обезвоживали при 95°C в течение 72 ч. На рисунке отчетливо видны два этапа обезвоживания и удаления гидроксильных групп: при температурах 100–700 и 1200–1450°C. После первого этапа наблюдается слабый экзотермический процесс, соответствующий завершению формирования наноразмерной флюоритоподобной структуры *Fm3m* (рис. 2б) [32, 33]. Малая величина теплового эффекта (или его практическое отсутствие) (рис. 1) означает, что характерное для флюоритоподобной структуры расположение ионов формируется уже на начальных стадиях осаждения и дегидратации осадка, и небольшая коррекция кубической структуры происходит при нагреве до 700–800°C. При этом сохраняется наноразмерность образцов, что подтверждается расчетами по формуле Шеррера из полуширины дифракционных отражений (рис. 2б), а также РЭМ-изображениями поверхности (рис. 3а), не содержащими признаков существования кристаллических частиц с линейными размерами >80–100 нм. Отметим, что аналогичный анализ (РФА и РЭМ) образцов, отожженных при 1000°C, показывает сохранение наноразмерного состояния и флюоритоподобной структуры полученных сложных оксидов. Второй этап удаления гидроксильных групп, как видно из рис. 1, наступает при температурах >1200°C.

Термограмма прекурсора для получения  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ , выполненная до температуры 1600°C и приведенная на рис. 1д, показывает, что окончательное взаимодействие компонентов с образованием соединений типа  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  с относительно узкой областью гомогенности [33] сопровождается, как и полагается, экзотермическим эффектом и упорядочением кристаллической структуры при температурах

> 1350–1400°C. Как показывает практика, окончательное и устойчивое формирование крупнокристаллической структуры происходит при температурах 1500–1600°C в течение 4 ч [27].

Для исследования высокотемпературной теплоемкости, теплопроводности и термического расширения было получено четыре образца сложных оксидов структурного типа пироклора:  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Окончательный отжиг образцов проводили при температуре 1600°C для полной кристаллизации образца и ухода из наноразмерного состояния (>100 нм), что подтверждается анализом дифрактограмм (рис. 2в) и РЭМ поверхности (рис. 3б). В этом случае не нужно вносить поправки на размерность образцов в полученные данные.

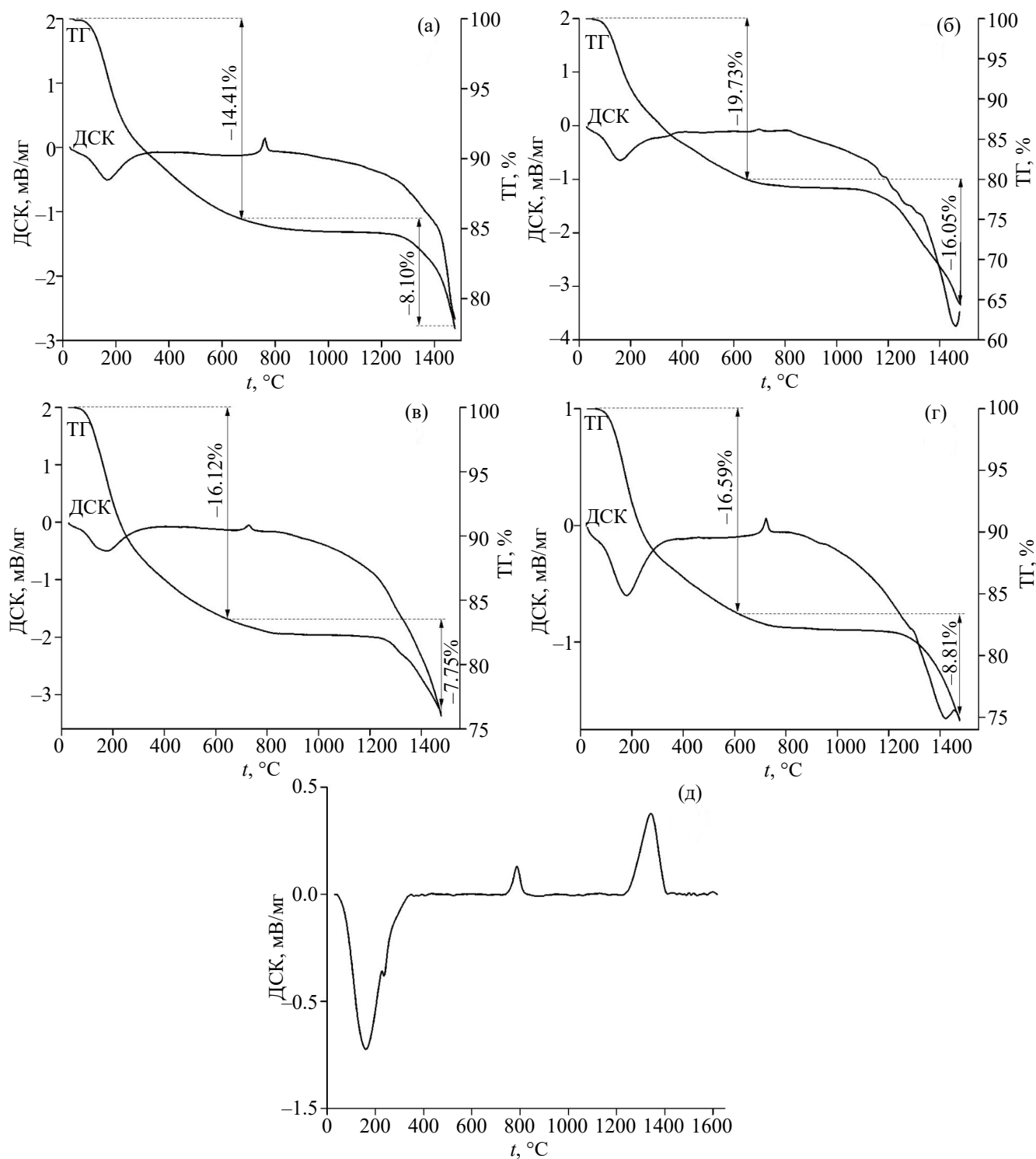
В табл. 1 приведены молекулярные массы, параметры и тип кубических решеток, средний радиус катиона  $\text{RE}^{3+}$  [31], величина  $\bar{r}/r_{\text{Zr}}$  и параметр разупорядочения  $\delta$  [34]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left( 1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^N c_i r_i} \right)^2}, \quad (1)$$

где  $c_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента.

Как известно [35], соотношение ионных радиусов редкоземельного элемента и циркония  $r(\text{RE}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})$  определяет области существования пироклоров  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\bar{r}/r_{\text{Zr}} > 1.46$ ) и твердых растворов структурного типа дефектного флюорита  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  ( $\bar{r}/r_{\text{Zr}} < 1.46$ ). Из табл. 1 видно, что все синтезированные цирконаты сложных оксидов лантаноидов располагаются в области значений параметра  $\bar{r}/r_{\text{Zr}}$  для пироклоров, причем  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  находится практически в пограничной области пироклор–флюорит. Менее известен параметр разупорядочения  $\delta$ , который, как считается [19, 36], является критерием способности многокомпонентных оксидов образовывать однофазные материалы.

В работе [19] экспериментально установлено, что для существования однофазных высоко- и среднеэнтропийных цирконатов значение  $\delta$  должно быть <5.2–5.3%, хотя синтезированный нами  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , как показано в настоящей работе, является однофазным при  $\delta = 5.47\%$  (рис. 2б, фотография 3). Возможно, это связано с различиями в способе приготовления: в [19] применяли керамический синтез с отжигом в течение 2 ч при 1400–1600°C, что, на наш взгляд, является недостаточным. Необходимо отметить, что средние величины параметров кубических

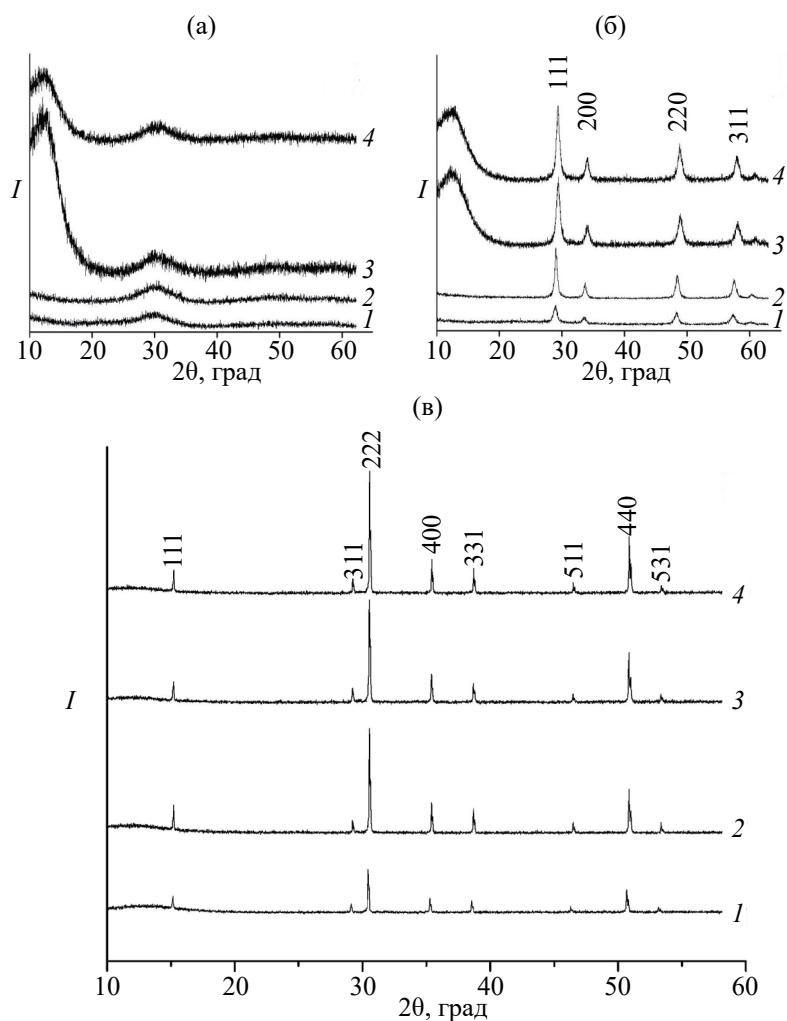


**Рис. 1.** Результаты ДСК/ТГ-анализа прекурсоров для получения  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$  (а),  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (б),  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (в) и  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (г); ДСК прекурсора  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$  (д).

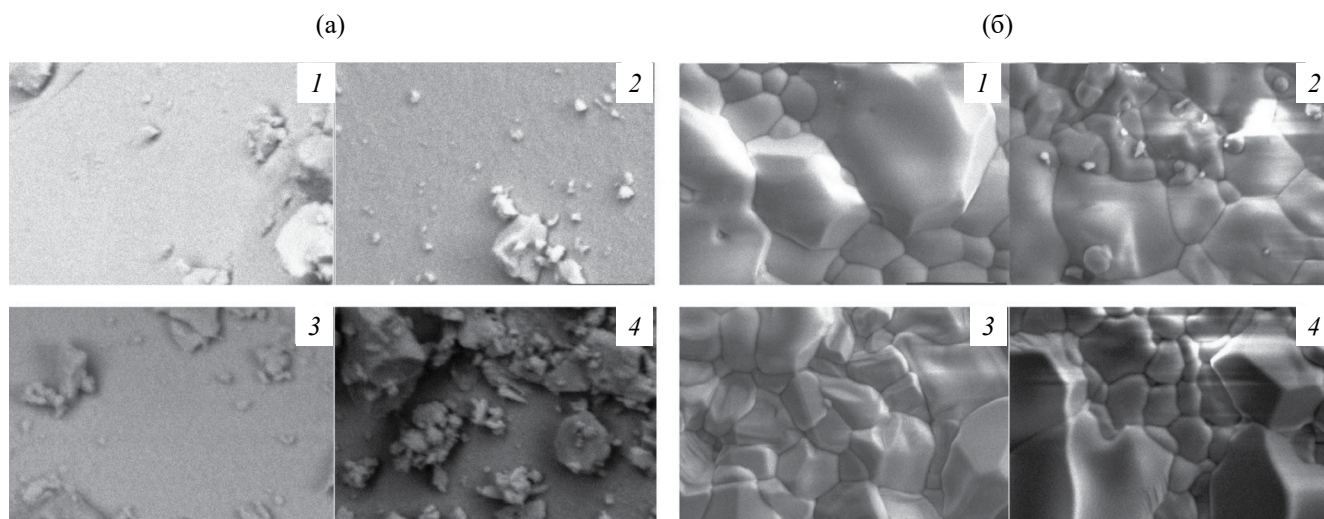
решеток, рассчитанные как среднее арифметическое данных [27], несколько меньше экспериментальных значений.

В табл. 1 приведены молекулярные массы, экспериментальные и расчетные параметры и

тип кубических решеток, средний радиус катиона  $\text{RE}^{3+}$  [31], величина  $\bar{r}/r_{\text{Zr}}$  и параметр разупорядочения  $\delta$ . Плотность  $\rho$  образцов измеряли гидростатически, а теоретическую плотность  $\rho_{\text{т}}$  рассчитывали из дифракционных данных.



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$  (1),  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (2),  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (3) и  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (4), отожженных при 800 (а), 1000 (б) и 1600°C (в).



**Рис. 3.** Морфология поверхности образцов  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$  (1),  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (2),  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (3) и  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (4), отожженных при 800 (а) и 1600°C (б); увеличение  $\times 60000$ .

**Таблица 1.** Молекулярная масса (М.м.), параметр кристаллической решетки (*a*), средний радиус катиона RE (*r̄*), отношение *r̄/r<sub>Zr</sub>*, параметр разупорядочения (*δ*), плотность (*ρ*) и рентгеновская плотность (*ρ<sub>γ</sub>*) синтезированных цирконатов

Оксид	М.м., г/моль	Параметр <i>a</i> , Å		<i>r̄</i> , Å	<i>r̄/r<sub>Zr</sub></i>	<i>δ</i> , %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
		эксп.	расч. [27]				<i>ρ</i>	<i>ρ<sub>γ</sub></i>
LaGdZr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	590.701	10.687	10.660	1.106	1.537	4.83	4.73	6.35
(LaSmGd) <sub>2/3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	592.1877	10.659	10.632	1.097	1.524	4.54	4.81	6.49
(LaSmGdY) <sub>1/2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	562.204	10.606	10.568	1.053	1.462	5.47	4.75	6.26
(LaNdSmGdY) <sub>2/3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	566.347	10.612	10.587	1.084	1.506	3.54	4.81	6.29

**Таблица 2.** Молярная теплоемкость простых и сложных цирконатов РЗЭ. *C<sub>p</sub>* (Дж/(моль К)) = *A* + *B* × *T* – *C*/*T*<sup>2</sup>

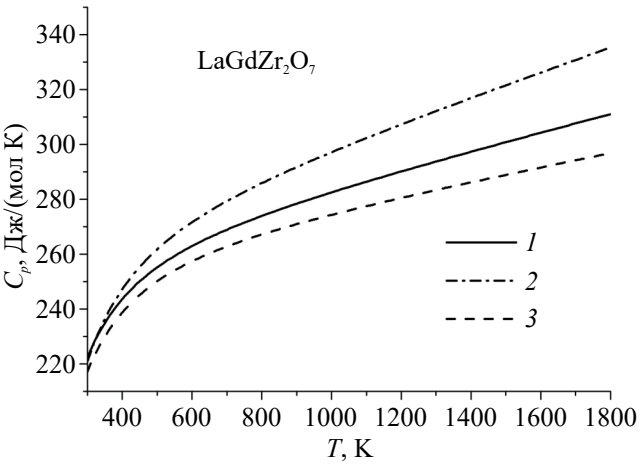
Оксид	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	Температура, К	Литература
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	254.0	0.039840	3893980	300–1400	[27]
Nd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	280.5	0.003072	4880963	300–1400	[27]
Sm <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	311.0	0.002660	7765115	300–1400	[27]
Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	261.9	0.047638	5113179	300–1400	[27]
LaGdZr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	274.6	0.023592	4311357	330–1400	[28]
LaGdZr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	265.1	0.032441	3694211	300–1800	Наст. раб.
(LaSmGd) <sub>2/3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	256.5	0.035286	3709212	300–1800	Наст. раб.
(LaSmGdY) <sub>1/2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	253.4	0.035447	3738716	300–1800	Наст. раб.
(LaNdSmGdY) <sub>2/3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	266.8	0.038018	3654596	300–1800	Наст. раб.

Высокотемпературная теплоемкость измерена методом ДСК в интервале температур 300–1800 К. Полученные результаты приведены в табл. 2 в виде коэффициентов уравнения Майера–Келли [37]:

$$C_p = A + B \cdot T - C/T^2 \tag{2}$$

наряду с данными для индивидуальных и двойных цирконатов лантаноидов из работ [27, 28].

В большинстве случаев высокотемпературную теплоемкость рассчитывают из простых оксидов, используя правило Неймана–Коппа, например [13, 18, 20, 22], хотя ограниченность этого метода описана в работе [38]. Сравнение молярной теплоемкости LaGdZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (рис. 4, кривая 1), измеренной экспериментально и рассчитанной из теплоемкостей двойных цирконатов Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и простых оксидов из работ [39, 40] (табл. 2, рис. 4, кривые 2, 3 соответственно), показало существенные отклонения расчетных величин от экспериментальных данных, которые особенно велики при высоких температурах (до 4–8%). Таким образом, для получения более точных значений теплоемкости требуются прямые измерения.



**Рис. 4.** Молярная теплоемкость LaGdZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 1 — эксперимент; 2, 3 — расчеты по Нейману–Коппу: 2 — из теплоемкостей двойных цирконатов (табл. 2), 3 — из теплоемкостей простых оксидов [39, 40].

Температуропроводность синтезированных оксидов определяли методом лазерной вспышки (рис. 5а), а теплопроводность беспористых образцов рассчитывали в соответствии с



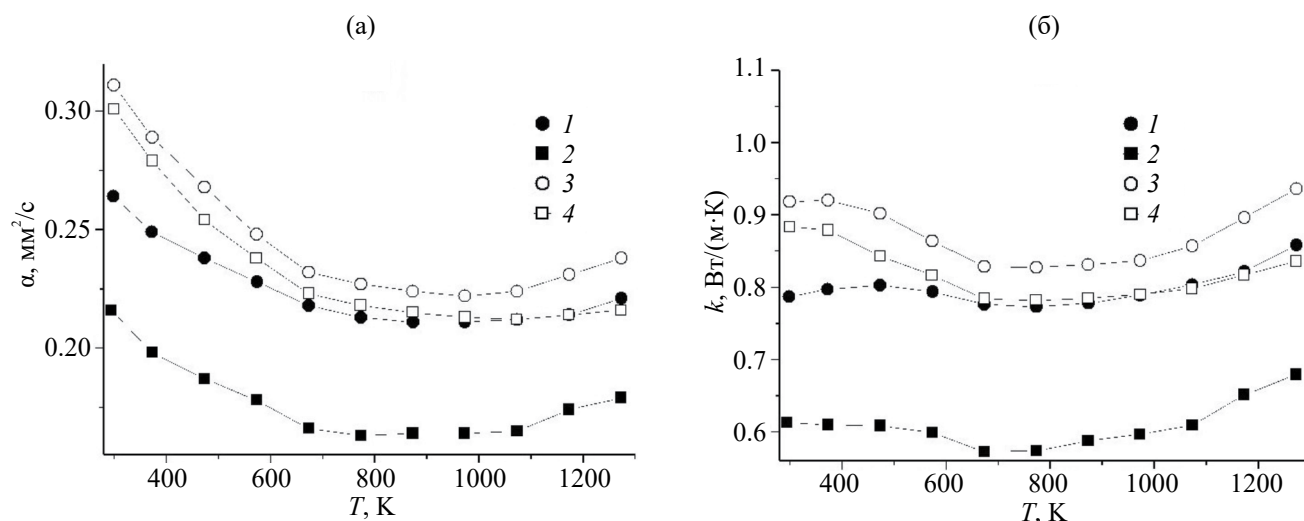


Рис. 5. Температуропроводность (а) и теплопроводность (б) образцов  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$  (1),  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (2),  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (3) и  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (4).

рекомендациями [41] по следующим соотношениям:

$$k' = c_p \rho \alpha, \quad (3)$$

где  $k'$  — теплопроводность пористого образца плотностью  $\rho$ ,  $c_p$  — удельная теплоемкость,  $\alpha$  — измеренная температуропроводность. Пересчет к теплопроводности беспористых образцов ( $k$ ) осуществляли с помощью следующих соотношений:

$$k = k' / (1 - 4/3\phi), \quad (4)$$

$$\phi = 1 - \rho / \rho_y, \quad (5)$$

где  $k$  — теплопроводность беспористого образца,  $\phi$  — пористость,  $\rho_y$  — теоретическая (рентгеновская) плотность образца (табл. 1).

Результаты расчета теплопроводности беспористых оксидов представлены на рис. 5б.

Как видно из рис. 5, наименьшей температуро- и теплопроводностью обладает образец  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (кривые 2). Добавление оксида иттрия (кривые 3) резко увеличивает температуро- и теплопроводность сложных оксидов, а последующее добавление оксида неодима (кривые 4) приводит к некоторому понижению этих величин. Сравнение с литературными данными по теплопроводности диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2 \sim 2.17 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  [41]), стабилизированных иттрием диоксидов циркония (3YSZ  $\sim 2.3$ – $3.2$ , 8YSZ  $\sim 1.8$ – $2.0$  [41], 30YSZ  $\sim 3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  при 300 К [42]), а также двойных цирконатов лантаноидов ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \sim 1.56$  [4],  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \sim 1.2$ – $1.9$  [43],  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (пористый)  $\sim 0.8$ – $1.2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  [44])

показывает преимущество сложных оксидов с точки зрения достижения наиболее низких значений теплопроводности. К сожалению, экспериментальных данных по теплопроводности твердого раствора  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$  (33.3YSZ) при температурах  $>300 \text{ К}$  в литературе не найдено. Понятно, однако, что добавка оксида иттрия в состав многокомпонентных цирконатов не способствует дальнейшему понижению теплопроводности. Наиболее вероятной причиной являются практически одинаковые атомные массы иттрия и циркония.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом обратного осаждения гидроксидов получены образцы многокомпонентных цирконатов РЗЭ:  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Показано, что полное взаимодействие компонентов и кристаллизация в структурном типе пироклора происходят в области температур  $1500$ – $1600^\circ\text{C}$ . Идентификация образцов проведена методами РФА и РЭМ, определены параметры кубических решеток и морфология поверхности. Получены зависимости высокотемпературной теплоемкости в области  $300$ – $1800 \text{ К}$  и температуропроводности в интервале  $300$ – $1300 \text{ К}$ . Выполнены расчеты теплопроводности беспористых образцов и показано, что увеличение числа лантаноидов в сложном оксиде приводит к понижению теплопроводности, а добавление иттрия — к ее возрастанию, что следует учитывать при выборе материалов для термобарьерных покрытий или твердооксидных топливных элементов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-10011) на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, <https://rscf.ru/project/24-73-10011/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward T.Z., Wilkerson R.P., Musico B.L. et al. // J. Phys. Mater. 2024. V. 7. P. 021001. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ad2ec5>
2. Dewangan S.K., Mangish A., Kumar S. et al. // Eng. Sci. Technol. Int. J. 2022. V. 35. P. 101211. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2022.101211>
3. Clarke D.R., Phillpot S.R. // Mater. Today. 2005. V. 8. P. 22. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)
4. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
5. Padture N.P. // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
6. Clarke D.R., Oechner M., Padture N.P. // MRS Bull. 2012. V. 37. P. 891. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
7. Perepezko J.H. // Science. 2009. V. 326. P. 1068. <https://doi.org/10.1126/science.1179327>
8. Fergus J.W. // Metall. Mater. Trans. E. 2014. V. 1. P. 118. <https://doi.org/10.1007/s40553-014-0012-y>
9. Mehboob G., Liu M.-J., Xu T. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 8497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.200>
10. Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al. // MRS Bull. 2012. V. 37. P. 917. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
11. Lehmann H., Pitzer D., Pracht G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 1338. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
12. Zhang J., Guo X., Jung Y.G. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 323. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.019>
13. Luo X., Luo L., Zhao X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 2391. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.080>
14. Ma W., Luo Y., Ma Z. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 29729. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.215>
15. An Y., Wan K., Song M. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 4699. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.214>
16. Tian Y., Zhao X., Sun Z. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 19182. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.018>
17. McCormak S.J., Navrotsky A. // Acta Mater. 2020. V. 202. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.043>
18. Ryu M., Song D., Kim C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. P. 7623. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.030>
19. Yang H., Lin G., Bu H. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 6956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.252>
20. Zhang Y., Xie M., Wang Z. et al. // Scripta Mater. 2023. V. 228. P. 115328. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115328>
21. Teng Z., Tan Y., Zeng S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 3614. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.013>
22. Fu S., Jia Z., Wan D. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 5510. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.306>
23. Liu T., Ma B., Zan W. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 36156. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.429>
24. Li W., Luo Y., Li C. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 42862. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.427>
25. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtsev A.A. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 5319. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.283>
26. Albedwawi S.H., Aljaberi A., Haidemenopoulos G.N. et al. // Mater. Design. 2021. V. 202. P. 109534. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109534>
27. Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. С. 1072. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040>
28. Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 163. <https://doi.org/10.31857/S004445370020120>
29. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X>
30. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94. P. 573. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
31. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys. Diff. Theor. Gen. Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S056773947600155110-767>
32. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. С. 1617. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13120167>
33. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
34. Hutterer P., Lepple M. // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 106. P. 1547. <https://doi.org/10.1111/jace.18832>
35. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
36. Liu J., Shao G., Liu D. et al. // Mater. Today Adv. 2020. V. 8. 100114. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100114>



37. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.  
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
38. Leitner J., Vonka P., Sedmidubsky D. et al. // Thermo- chim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
39. Konings R.J. M., Beneš O., Kovács A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101.  
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
40. Degueldre C., Tissot P., Lartigue H. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. P. 276.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00060-1)
41. Schlichting K. W., Padture N. P., Klemens P. G. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3003.  
<https://doi.org/10.1023/a:1017970924312>
42. Agarkov D.A., Borik M.A., Katrich D.S. et al. // J. Solid State Electrochem. 2024. V. 28. P. 1997.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-022-05308-6>
43. Wang H., Du X., Shi Y. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 16444.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.283>
44. Yu J., Zhao H., Tao S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 799.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.010>

## SYNTHESIS, HIGH-TEMPERATURE HEAT CAPACITY AND THERMAL CONDUCTIVITY OF MULTI-COMPONENT RARE-EARTH ZIRCONATES

P. G. Gagarin<sup>a,\*</sup>, A. V. Guskov<sup>a</sup>, V. N. Guskov<sup>a</sup>, K. S. Gavrichev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 31, Moscow, 119991 Russia

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

The synthesis of multicomponent single-phase rare earth zirconates  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGd})_{2/3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaSmGdY})_{1/2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{LaNdSmGdY})_{2/5}\text{Zr}_2\text{O}_7$  of the pyrochlore structure was performed. The isobaric heat capacity at 300–1800 K, thermal diffusivity were measured and the thermal conductivity of non-porous samples in the range of 300–1300 K was calculated.

**Keywords:** rare earth zirconates, heat capacity, thermal conductivity, pyrochlores