

УДК 546.831.4:546.650:546.264-31:53.091

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИРКОНАТА ГАДОЛИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2021 г. А. М. Калинин¹, *, В. Ю. Виноградов¹, Е. В. Калинкина¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: a.kalinkin@ksc.ru

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Твердофазным способом с применением механоактивации стехиометрической смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 синтезирован нанокристаллический цирконат гадолия $Gd_2Zr_2O_7$. Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин. С помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа исследованы процессы, протекающие при нагревании механоактивированной смеси оксидов гадолия и циркония. Определенные по формуле Шеррера средние размеры кристаллитов цирконата гадолия, полученного прокаливанием механоактивированной смеси оксидов при 1100 и 1200°C в течение 3 ч, составили 29 и 68 нм соответственно.

Ключевые слова: цирконат гадолия, твердофазный синтез, механоактивация, нанокристаллическое состояние

DOI: 10.31857/S0002337X2102007X

ВВЕДЕНИЕ

Цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой $Ln_2Zr_2O_7$ благодаря особенностям структуры и уникальным физико-химическим характеристикам привлекают повышенное внимание как перспективные материалы для получения термобарьерных покрытий, катализаторов, сенсоров, ионных проводников, а также как матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [1–6]. Наибольший интерес из указанного ряда соединений в последние годы вызывает цирконат гадолия $Gd_2Zr_2O_7$, характеризующийся большой термической, радиационной и химической устойчивостью, высокой температурой плавления (2570°C [7]), значительной кислород-ионной проводимостью при повышенных температурах ($>1 \times 10^{-3}$ См/см при 800°C) [8], низкой теплопроводностью (1.5–2.0 Вт/(м К)) [9, 10] и большим коэффициентом термического расширения (11.09×10^{-6} К⁻¹) [11].

По своим структурно-химическим характеристикам $Gd_2Zr_2O_7$ занимает особое положение в ряду цирконатов РЗЭ. Соответствующее ему отношение радиусов катионов РЗЭ и циркония ($R_{Gd}/R_{Zr} = 1.462$) фактически разграничивает две области стабильности: при $R_{Ln}/R_{Zr} \geq 1.46$ устойчи-

ва структура пироклора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), а при $R_{Ln}/R_{Zr} < 1.46$ – структура разупорядоченного флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [12]. При комнатной температуре для цирконата гадолия стабильной является пироклоровая фаза ($P-Gd_2Zr_2O_7$), которая при $\sim 1550^\circ\text{C}$ переходит в разупорядоченную флюоритовую модификацию ($F-Gd_2Zr_2O_7$). Вместе с тем, вследствие небольшой энергетической разницы между этими фазами флюоритоподобный цирконат гадолия может существовать при обычных условиях, чему способствуют определенные условия его синтеза [10].

Усилия многих исследователей в последнее время направлены на совершенствование способов получения наноразмерной керамики на основе цирконатов РЗЭ, которая обладает повышенной устойчивостью к радиации, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью по сравнению с микрокристаллической керамикой [13–16]. Для получения нанокристаллических порошков цирконатов РЗЭ, в том числе цирконата Gd, обычно применяют различные методы “мокрой химии”: гидротермальный, золь–гель-метод, сольвотермический, метод осаждения гидроксидов и др. [1, 4, 15–22].

Твердофазный синтез $Gd_2Zr_2O_7$, в отличие от указанных способов, значительно проще в осуществлении, не требует дорогих реагентов и практически безотходен. Однако в традиционном варианте из-за низкой скорости реакции вследствие диффузионных ограничений его необходимо проводить при высоких температурах (1400–1650°C) в течение длительного времени (от 10 ч до 15 сут) с промежуточными операциями размола спека, прессования и прокаливания [23–29]. Такие условия синтеза приводят к росту зерен цирконата и не позволяют получить нанокристаллические образцы.

Эффективным инструментом, позволяющим интенсифицировать твердофазные реакции, рекомендовал себя механохимический подход [30–34]. Он применяется в двух основных вариантах: 1) механохимический синтез, в ходе которого соединение количественно образуется непосредственно при механической обработке реагентов в мельнице-активаторе; 2) двухстадийный процесс, включающий в себя механоактивацию (МА) исходной смеси при относительно небольших энергетических затратах и последующую термообработку. Авторами [35, 36] показано, что однофазные нанокристаллические цирконаты РЗЭ, включая $Gd_2Zr_2O_7$, могут быть получены методом механохимического синтеза в результате обработки смеси Ln_2O_3 и ZrO_2 в центробежно-планетарной мельнице в воздушной среде в течение 18–30 ч (скорость вращения валика – 350 об./мин). К недостаткам механохимического синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ относится большая продолжительность процесса механической обработки. Кроме того, поскольку при механических воздействиях оксиды РЗЭ активно взаимодействуют с влагой и углекислым газом воздуха [37], в результате их гидратации и карбонизации в продукте синтеза возможно присутствие примесей.

Более рациональным, по-видимому, является второй механохимический подход. В работе [38] он был применен для синтеза цирконата гадолиния с целью получения на его основе высокоплотной нанокристаллической керамики методом горячего прессования. В качестве исходных веществ использовались порошки оксидов Gd и Zr различной крупности: нанодисперсные и микрокристаллические. Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ включал несколько этапов: 1) предварительное холодное прессование смеси оксидов (сначала одноосное при 20 МПа, затем изостатическое при 120 МПа) с последующим прокаливанием таблетки при 1300°C в течение 12 ч; 2) МА прокаленного продукта в планетарной мельнице продолжительностью 2 ч (скорость вращения валика – 350 об./мин); 3) термообработка механоактивированной смеси при 1300°C в течение 12 ч. Циклы МА и прокаливания (второй и третий этапы) проводились от 1 до 3 раз. Показано, что для проведения полного син-

теза $Gd_2Zr_2O_7$, даже с использованием нанопорошков исходных оксидов, необходим по крайней мере 1 цикл МА и прокаливания при 1300°C в дополнение к предварительной термообработке прессованной смеси оксидов при этих же условиях. В случае микрокристаллических исходных оксидов для 100%-ного выхода цирконата Gd требовалось проведение трех указанных циклов. Таким образом, авторы [38] за счет проведения МА (в течение 2–6 ч) снизили температуру твердофазного синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ до 1300°C, однако время прокаливания при такой достаточно высокой температуре весьма велико (24–48 ч), что препятствует получению нанокристаллического соединения.

Целью данной работы является синтез нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ твердофазным способом при пониженных температурах за счет применения МА. В этой связи нами изучены процессы, протекающие при МА смеси оксидов гадолиния и циркония, а также при последующем отжиге МА-порошка для определения условий формирования однофазного продукта в нанокристаллическом состоянии. С учетом ранее проведенных исследований [39–42] в качестве аппарата МА выбрана центробежно-планетарная мельница АГО-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ использовались ZrO_2 (моноклинной модификации) и Gd_2O_3 (кубической модификации) классификации “х. ч.”, прокаленные в течение 12 ч при 600 и 1000°C соответственно. Удельные поверхности диоксида циркония и сесквиоксида гадолиния равнялись 31.5 и 9.60 м²/г соответственно. По данным об удельной поверхности и плотности ZrO_2 (5.85 г/см³ [43]) и Gd_2O_3 (7.618 г/см³ [44]) был оценен средний размер их частиц D_S (нм) по формуле

$$D_S = 6000 / (\rho S_{уд}), \quad (1)$$

где ρ – плотность, г/см³; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г. Для оксидов Zr и Gd значения D_S составили 33 и 82 нм соответственно.

МА проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [33] в воздушной среде с использованием стальных барабанов и стальных шаров диаметром 8 мм. Для минимизации загрязнения порошков материалом барабанов и шаров проводилась предварительная футеровка рабочей поверхности мельницы обрабатываемым материалом [45]. Исходную стехиометрическую смесь оксидов, как и при синтезе цирконата лантана [42], готовили механической обработкой в мельнице АГО-2 соответствующих количеств ZrO_2 и Gd_2O_3 в течение 30 с при центробежном факторе 20 g. В барабан загружали 200 г шаров и 10 г смеси оксидов. Исходную смесь подвергали МА при центробежном факторе 40 g при том же

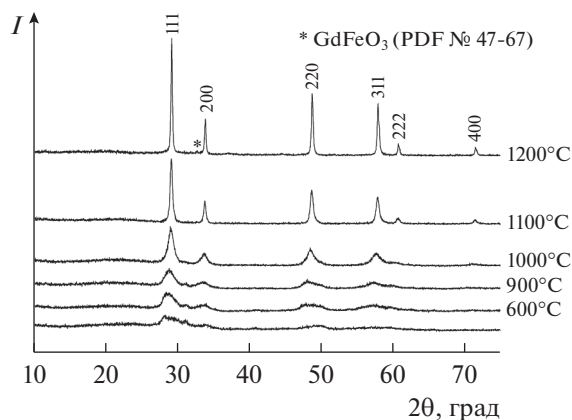


Рис. 1. Рентгенограммы МА-смеси оксидов гадолиния и циркония без и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах.

соотношении шары : загрузка. С учетом проведенного ранее твердофазного синтеза $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с применением МА [42] продолжительность обработки в мельнице при центробежном факторе 40 g составила 10 мин. С целью обеспечения макрооднородности порошков через каждые 60 с МА мельницу выключали и перемешивали содержимое барабанов металлическим шпателем [45]. Прокаливание исходной и МА-смеси выполняли на воздухе в электропечи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур от 600 до 1200°C в течение 3 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм осуществлялась с шагом $0.02^\circ(2\theta)$, время накопления сигнала в каждой точке 1 с. Комплексный термический анализ выполняли на установке NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20–1300°C. Результаты получены в режиме нагрева образца со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в корундовом тигле в атмосфере аргона. ИК-спектры снимались на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с бромидом калия. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнены с помощью микроскопа LEO-1450. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механическая обработка смеси оксидов в мельнице в течение 10 мин приводит к практически полной их аморфизации (рис. 1). В ИК-спектре МА-смеси (рис. 2) двойная полоса поглощения с максимумами при 1485 и 1396 см^{-1} (валентные колебания CO_3^{2-} -группы), а также полосы при 3450 и 1644 см^{-1} (валентные и деформацион-

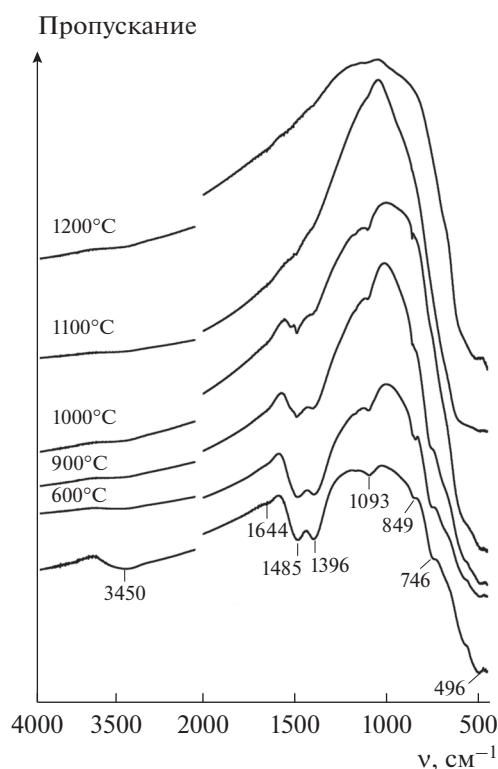


Рис. 2. ИК-спектры МА-смеси оксидов гадолиния и циркония без и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах.

ные колебания гидроксильных групп соответственно свидетельствуют о карбонизации и гидратации вследствие поглощения атмосферных влаги и CO_2 оксидом гадолиния [37]. Положения максимумов и форма этих и других полос в области 4000–700 см^{-1} позволяют предположить присутствие в МА-смеси аморфного основного карбоната гадолиния состава $\text{Gd}_2(\text{OH})_{2(3-x)}(\text{CO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1-2$) [46–48]. Полосы в области 600–400 см^{-1} характерны для оксидов гадолиния и циркония [47, 49].

Кривые ДТА, ТГ и ДТГ исходной смеси оксидов и МА-смеси представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Суммарные потери массы для смесей составили 1.77 и 4.22 мас. % соответственно. Пики на кривых ДТГ при 91°C (рис. 3) и 86°C (рис. 4) отвечают удалению адсорбированной воды. Пики при 334°C (рис. 3) и 342°C (рис. 4) на этих же кривых, вероятно, относятся к удалению структурной воды. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение карбонатных групп с выделением углекислого газа [37, 42].

На кривой ДТА исходной смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 (рис. 3) присутствует эндоэффект при 1198°C, наблюдающийся при практически полном удалении летучих компонентов. Он может быть отнесен к двум обратимым полиморфным превраще-

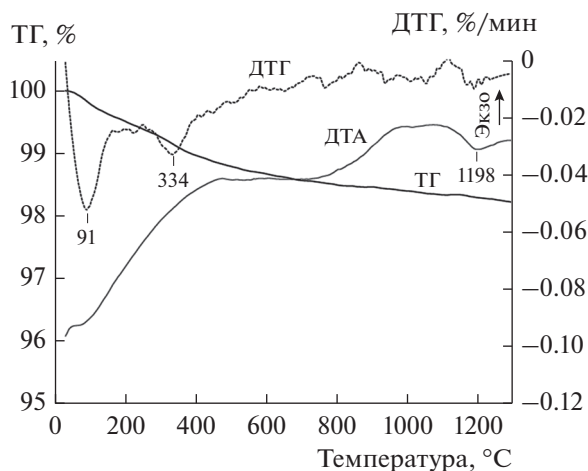


Рис. 3. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ исходной смеси оксидов гадолиния и циркония.

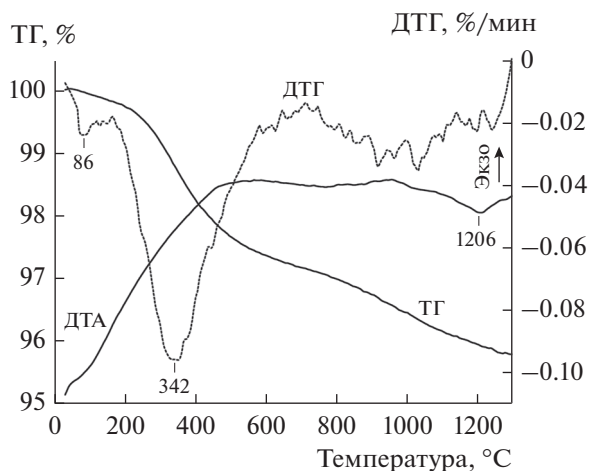


Рис. 4. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ МА-смеси оксидов гадолиния и циркония.

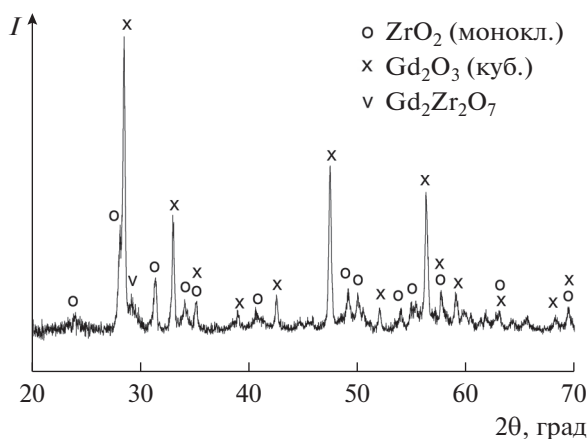


Рис. 5. Рентгенограмма исходной смеси оксидов гадолиния и циркония после термического анализа.

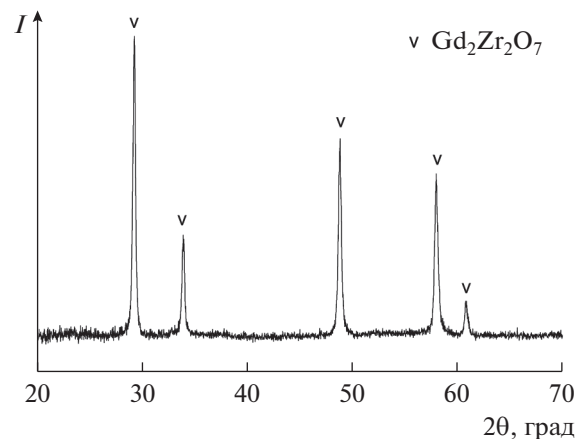


Рис. 6. Рентгенограмма МА-смеси оксидов гадолиния и циркония после термического анализа.

ниям, протекающим в этой области температур: $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{куб.}) \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3(\text{монокл.})$ ($1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ [50, 51]) и $\text{ZrO}_2(\text{монокл.}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{тетр.})$ (1170°C [52]). Это предположение согласуется с данными РФА исходной смеси оксидов после термического анализа (рис. 5), согласно которым основу этого образца составляют $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{куб.})$ (PDF № 12-0797) и $\text{ZrO}_2(\text{монокл.})$ (PDF № 37-1484). На рентгенограмме МА-смеси оксидов после термического анализа (рис. 6) в отличие от исходной смеси (рис. 5) присутствуют только рефлексы цирконата гадолиния, что свидетельствует о полном протекании синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Влияние МА, по-видимому, сводится к действию следующих факторов. При обработке в центробежно-планетарной мельнице происходит не только диспергирование частиц реагентов и их механическое смешение с образованием точек

контакта. Вследствие пластического течения твердых тел под действием импульсов давления точечные контакты увеличиваются до контактов по некоторой межфазной поверхности. Это приводит к уменьшению толщины слоя продукта при прокаливании МА-смеси и, следовательно, снижает диффузионные затруднения при синтезе. Кроме того, при интенсивной механической обработке накапливается избыточная энергия реагентами за счет различного рода структурных нарушений [33]. Все это способствует существенному ускорению твердофазной реакции образования цирконата гадолиния по сравнению с ее традиционным вариантом (без применения МА).

Кривая ТГ МА-смеси в области температур $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ (рис. 4), в отличие от кривой исходной смеси реагентов (рис. 3), имеет значительный наклон, что свидетельствует о заметном удалении летучих компонентов (CO_2) в этом интервале тем-

ператур. Следует отметить, что при аналогичном синтезе цирконата лантана полное удаление воды и углекислого газа из МА-смеси оксидов La и Zr с выходом кривой ТГ на горизонтальный участок (при таких же условиях термического анализа) происходило при 1200°C [42]. Объяснить это различие можно на основе следующих термодинамических оценок. С повышением температуры, по мере разложения основных карбонатов РЗЭ в МА-смесях, оксиды лантана и гадолиния взаимодействуют с ZrO_2 с образованием соответствующих цирконатов по реакциям:



Энергии Гиббса реакций (2) и (3), вычисленные с использованием данных по стандартным энтальпиям этих реакций [53, 54] и стандартным энтропиям реагентов и цирконатов (пирохлорные модификации) [51, 52, 55, 56], составили $\Delta_r G_{298}^\circ(2) = -(109 \pm 12)$ кДж/моль и $\Delta_r G_{298}^\circ(3) = -(56 \pm 5)$ кДж/моль. Следовательно, синтез цирконата лантана из оксидов – энергетически значительно более выгодный процесс в сравнении с цирконатом гадолиния, что согласуется с большей основностью La по отношению к Gd. Поэтому можно ожидать, что при непрерывном повышении температуры МА-смесей в ходе термического анализа образование $La_2Zr_2O_7$ при температурах выше 1100°C уже практически завершится [42], а образование $Gd_2Zr_2O_7$ будет идти достаточно активно одновременно с разложением карбонатных групп. В этой связи вид кривой ДТА МА-смеси в области 1100–1300°C (рис. 4), по-видимому, определяется наложением эндотермического процесса удаления CO_2 и экзотермического образования цирконата гадолиния, что согласуется с данными РФА (рис. 6). При изотермической термообработке МА-смеси полное разложение карбонатных групп происходит, по данным ИК-спектроскопии, после прокаливания при 1100°C в течение 3 ч (рис. 2).

Повышение температуры термообработки МА-смеси оксидов приводит к росту интенсивности и сужению пиков цирконата Gd на рентгенограммах, причем выше 1000°C эти процессы заметно ускоряются (рис. 1). Отсутствие на рентгенограммах в области углов 2θ 14°–15° и 37°–38° характерных для $P-Gd_2Zr_2O_7$ (PDF № 79-1146) рефлексов 111 и 331 свидетельствует об образовании флюоритоподобного цирконата гадолиния (PDF № 80-0471). Следует упомянуть, что формирование упорядоченной пирохлорной фазы может происходить на уровне нанодоменов, обнаружение которых находится за пределами возможности стандартного РФА. Для идентификации $P-Gd_2Zr_2O_7$ в этом случае необходимо ис-

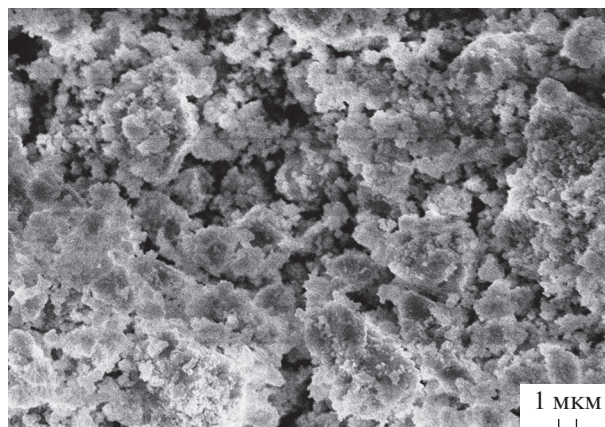


Рис. 7. СЭМ-изображение $Gd_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием МА-смеси оксидов гадолиния и циркония при 1100°C в течение 3 ч.

пользовать КР-спектроскопию и рентгеновские локально-чувствительные методы структурного анализа с применением синхротронного излучения [19, 36].

По данным химического анализа, в МА-смеси содержался ~1% металлического железа за счет самоистирания шаров и барабана мельницы (намола), что привело при термообработке к образованию примесной фазы $GdFeO_3$ (рис. 1). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА с использованием шаров из металлического циркония и стальных барабанов, футерованных цирконием. Намол (металлический Zr) при прокаливании на воздухе будет окисляться до диоксида циркония.

По уширению рентгеновских пиков (рис. 1) методом Шеррера [57] были оценены средние размеры кристаллитов цирконата гадолиния, полученного прокаливанием МА-смеси при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C в течение 3 ч, которые составили 6, 9, 29 и 68 нм соответственно. При этом необходимо учитывать, что термообработка при 900 и 1000°C, по данным ИК-спектроскопии (рис. 2), не позволяет полностью удалить летучие компоненты из-за неполного разложения карбонатных групп.

На рис. 7 приведено СЭМ-изображение образца $Gd_2Zr_2O_7$, полученного термообработкой МА-смеси при 1100°C. Порошок цирконата гадолиния в основном состоит из частиц субмикронного размера, которые объединены в агрегаты размером до нескольких микрон. Удельная поверхность этого образца равна 1.30 м²/г. С использованием значений $S_{уд}$ и плотности цирконата гадолиния ($\rho = 6.993$ г/см³ [58]) по формуле (1) определили средний размер частиц, который составил 660 нм, что в целом согласуется с данными СЭМ (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что нанокристаллический $Gd_2Zr_2O_7$ может быть синтезирован твердофазным способом: нагреванием при температуре 1100–1200°C в течение 3 ч предварительно МА-смеси оксидов гадолиния и циркония.

Значительное снижение температуры прокаливания (на 300–500°C) и его длительности (более чем на порядок) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом достигается за счет гомогенизации смеси реагентов, увеличения площади контакта между ними и существенного повышения их реакционной способности в результате структурных нарушений при интенсивной механообработке в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин.

МА смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 сопровождается поглощением атмосферной влаги и углекислого газа с образованием основного карбоната гадолиния. Полное протекание синтеза цирконата гадолиния с удалением всех летучих примесей (H_2O и CO_2) происходит при нагревании МА-смеси в течение 3 ч при 1100°C.

Рассчитанные по методу Шеррера размеры кристаллитов $Gd_2Zr_2O_7$ составили 6, 9, 29 и 68 нм для образцов, полученных термообработкой МА-смеси оксидов при 900, 1000, 1100 и 1200°C соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № НИОКТР АААА-А18-118030690027-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the Precursor Nature and Preparation Mode on the Coarsening of $La_2Zr_2O_7$ Compounds // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 1197–1209. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.051>
2. Xu C., Wang L., Bai B., Peng L., Cai S. Rapid Synthesis of $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics by Flash Sintering and Its Aqueous Durability // *Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. P. 1620–1625. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.060>
3. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and Thermophysical Properties of Plasma Sprayed Lanthanum Zirconate // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 204. P. 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.031>
4. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhari A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare Earth Zirconate Nanostructures: Recent Development on Preparation and Photocatalytic Applications // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 767. P. 1164–1185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.198>
5. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear Waste Disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 5949–5971. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
6. Zhou D., Mack D.E., Bakan E., Mauer G., Sebold D., Guillon O., Vaßen R. Thermal Cycling Performances of Multilayered Yttria-stabilized Zirconia/Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 2048–2061. <https://doi.org/10.1111/jace.16862>
7. Караулов А.Г., Зоз Е.И., Шляхова Т.М. Структура и свойства огнеупоров на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом гадолиния // *Огнеупоры и техническая керамика.* 1996. № 3. С. 12–16.
8. Diaz-Guillen J.A., Fuentes A.F., Diaz-Guillen M.R., Almanza J.M., Santamaria J., Leon C. The Effect of Homovalent A-Site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore-type $Gd_2Zr_2O_7$ // *J. Power. Sources* 2009. V. 186. P. 349–352. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.106>
9. Pan W., Phillpot S.R., Wan C.L., Chernatynskiy A., Qu Z.X. Low Thermal Conductivity Oxides // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 37. P. 917–922. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
10. Diaz-Guillen J.A., Dura O.J., Diaz-Guillen M.R., Bauer E., Lopez de la Torre M.A., Fuentes A.F. Thermophysical Properties of $Gd_2Zr_2O_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.146>
11. Wang C., Guo L., Zhang Y., Zhao X., Ye F. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3 -Doped $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 10730–10735. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.008>
12. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide Pyrochlores – a Review // *Prog. Solid State Chem.* 1983. V. 15. № 2. P. 55–143. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
13. Kong S.L., Karatcheviseva I., Gregg D.J., Blackford M.G., Holmes R., Triani G. $Gd_2Zr_2O_7$ and $Nd_2Zr_2O_7$ Pyrochlore Prepared by Aqueous Chemical Synthesis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 3273–3285. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.011>
14. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain Size Effect on the Electrical Properties of Nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 813. 152221. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152221>
15. Li W., Zhang K., Xie D., Deng T., Luo B., Zhang H., Huang X. Characterizations of Vacuum Sintered $Gd_2Zr_2O_7$ Transparent Ceramics Using Combustion Synthesized Nanopowder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. P. 1665–1670. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.007>
16. Yang Y., Huang Z., Shi C., Duan J., Cheng G., Wang H., Wu D., Qi J., Lu T. Liquid-Solid-Solution Synthesis of Ultrafine $Gd_2Zr_2O_7$ Nanoparticles with Yield Enhancement // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 1216–1219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.254>

17. *Zhong F., Zhao J., Shi L., Xiao Y., Cai G., Zheng Y., Long J.* Alkaline-Earth Metals-Doped Pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ as Oxygen Conductors for Improved NO_2 Sensing Performance // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. 4684. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04920-1>
18. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Kuznetsov N.T.* Synthesis of Finely Dispersed $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ Oxides // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. P. 17–18. doi: m.2013.01.005 <https://doi.org/10.1016/j.menco>
19. *Попов В.В., Зубавичус Я.В., Менушенков А.П., Яро-славцев А.А., Кулик Э.С., Петрунин В.Ф., Коровин С.А., Трофимова Н.Н.* Баланс ближнего и дальнего порядка в нанокристаллических порошках $Gd_2Zr_2O_7$ с флюорито-пирохлорной структурой // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 4. С. 431–438. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1404014X>
20. *Jiang L., Wang C., Wang J., Liu F., You R., Lv S., Zeng G., Zijie Yang, He J., Liu A., Yan X., Sun P., Zheng J., Lu G.* Pyrochlore Ca-Doped $Gd_2Zr_2O_7$ Solid State Electrolyte Type Sensor Coupled with ZnO Sensing Electrode for Sensitive Detection of HCHO // *Sens. Actuators, B.* 2020. V. 309. 127768. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127768>
21. *Tang Z., Huang Z., Qi J., Guo X., Han W., Zhou M., Peng S., Lu T.* Synthesis and Characterization of $Gd_2Zr_2O_7$ Defect-Fluorite Oxide Nanoparticles via a Homogeneous Precipitation-solvothermal Method // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 54980–54985. <https://doi.org/10.1039/C7RA11019G>
22. *Liu S., Jiang K., Zhang H., Liu Y., Zhang L., Su B., Liu Y.* Nano-nano Composite Powders of Lanthanum-Gadolinium Zirconate and Gadolinia-Stabilized Zirconia Prepared by Spray Pyrolysis // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 232. P. 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.044>
23. *Mandal B.P., Tyagi A.K.* Preparation and High Temperature-XRD Studies on a Pyrochlore Series with the General Composition $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 437. P. 260–263. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.093>
24. *Liu Z.G., Ouyang J.H., Zhou Y., Xia X.L.* Effect of Ti Substitution for Zr on the Thermal Expansion Property of Fluorite-Type $Gd_2Zr_2O_7$ // *Mater. Des.* 2009. V. 30. P. 3784–3788. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.01.030>
25. *Yang J., Shu X., Luo F., Wang L., Gu Y., Wu J., Liu X.* Solubility of Sr^{2+} in the $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics via Appropriate Occupation Designs // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 808. 151563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.275>
26. *Patwe S.J., Tyagi A.K.* Solubility of Ce^{4+} and Sr^{2+} in the Pyrochlore Lattice of $Gd_2Zr_2O_7$ for Simulation of Pu and Alkaline Earth Metal // *Ceram. Int.* 2006. V. 32. P. 545–548. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.04.009>
27. *Kennedy B.J., Zhou Q., Avdeev M.* Neutron Diffraction Studies of $Gd_2Zr_2O_7$ Pyrochlore // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1695–1698. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.04.003>
28. *Sattonnay G., Moll S., Thome L., Decorse C., Legros C., Simon P., Jagielski J., Jozwik I., Monnet I.* Phase Transformations Induced by High Electronic Excitation in Ion-Irradiated $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$ Pyrochlores // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. 103512. <https://doi.org/10.1063/1.3503452>
29. *Hu Q., Zeng J., Wang L., Shu X., Shao D., Zhang H., Lu X.* Helium Ion Irradiation Effects on Nd and Ce Co-Doped $Gd_2Zr_2O_7$ Pyrochlore Ceramic // *J. Rare Earth.* 2018. V. 36. P. 398–403. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.11.005>
30. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 584 с.
31. *Болдырев В.В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.
32. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий /* Под ред. Аввакумова Е.Г. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009. 342 с.
33. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
34. *Бутягин П.Ю.* Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1031–1043.
35. *Moreno K.J., Fuentes A.F., García-Barriocanal J., León C., Santamaría J.* Mechanochemical Synthesis and Ionic Conductivity in $Gd_2(Sn_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ($0 \leq y \leq 1$) Solid Solution // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.036>
36. *Fuentes A.F., Montemayor S.M., Maczka M., Lang M., Ewing R.C., Amador U.* Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 12093–12105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01665>
37. *Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Залкинд О.А., Васильева Т.Н.* Влияние механической активации на реакционную способность оксидов редкоземельных элементов и иттрия // *Журн. прикл. химии.* 2004. Т. 77. № 10. С. 1610–1617.
38. *Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J.* Hot Pressing of Gadolinium Zirconate Pyrochlore // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 2015–2021. doi: int.2014.09.114 <https://doi.org/10.1016/j.ceram>
39. *Kalinkin A.M., Nevedomskii V.N., Kalinkina E.V., Balyakin K.V.* Milling Assisted Synthesis of Calcium Zirconate $CaZrO_3$ // *Solid State. Sci.* 2014. V. 34. P. 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.06.002>
40. *Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В., Неведомский В.Н.* Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата стронция с применением механоактивации // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 4. С. 596–602.
41. *Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В., Неведомский В.Н.* Твердофазный синтез нанокристаллического $BaZrO_3$ с применением механоактивации // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 5. С. 498–504. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17050116>
42. *Калинкин А.М., Усольцев А.В., Калинкина Е.В., Неведомский В.Н., Залкинд О.А.* Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата лантана с при-

- менением механоактивации // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 10. С. 1597–1604.
43. Химическая энциклопедия. Т. 1 / Гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 450.
 44. Химическая энциклопедия. Т. 5 / Гл. ред. Зефирова Н.С. М.: Сов. энциклопедия, 1998. С. 387.
 45. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 8. С. 107–137.
 46. Dassuncao L.M., Giolito I., Ionashiro M. Thermal Decomposition of the Hydrated Basic Carbonates of Lanthanides and Yttrium // *Thermochim. Acta*. 1989. V. 137. P. 319–330.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87224-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87224-7)
 47. Gaspar R.D.L., Mazali I.O., Sigoli F.A. Particle Size Tailoring and Luminescence of Europium(III)-doped Gadolinium Oxide Obtained by the Modified Homogeneous Precipitation Method: Dielectric Constant and Counter Anion Effects // *Colloids Surf., A*. 2010. V. 367. P. 155–160.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.003>
 48. Caro P., Lemaitre-Blasse M. Hydroxycarbonates de Terres Rares $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(3-x)}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Terres Rares) // *C. R. Acad. Sci*. 1969. № 269. P. 687–619.
 49. Phillippi C.M., Mazdiyasi K.S. Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs // *J. Am. Ceram. Soc*. 1971. V. 54. P. 254–258.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12283.x>
 50. Adachi G., Imanaka N. The Binary Rare Earth Oxides // *Chem. Rev*. 1998. V. 98. P. 1479–1514.
<https://doi.org/10.1021/cr940055h>
 51. Zinkevich M. Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides // *Prog. Mater. Sci*. 2007. V. 52. P. 597–647.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
 52. Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows—Database on Thermodynamic Properties and Related Software // *Calphad*. 1999. V. 23. № 2. P. 173–180.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00023-1)
 53. Корнеев В.П., Глушкова В.Б., Келер Э.К. Теплоты образования цирконатов редкоземельных элементов // *Неорган. материалы*. 1971. Т. 7. № 5. С. 886–887.
 54. Helean K.B., Begg B.D., Navrotsky A., Ebbinghaus B., Weber W.J., Ewing R.C. Enthalpies of Formation of $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x)\text{O}_7$ Pyrochlores // *MRS Proc*. 2000. V. 663. P. 691–697.
<https://doi.org/10.1557/PROC-663-691>
 55. Bolech M., Cordfunke E.H.P., van Genderen A.C.G., van der Laan R.R., Janssen F.J.J.G., van Miltenburg J.C. The Heat Capacity and Derived Thermodynamic Functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 K // *J. Phys. Chem. Solids*. 1997. V. 58. P. 433–439.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(06\)00137-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(06)00137-5)
 56. Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M., Krupa J.-C., van Genderen A.C.G., van Miltenburg J.C., Wastin F. The Low-temperature Heat Capacity of Some Lanthanide Zirconates // *J. Chem. Thermodyn*. 2004. V. 36. P. 609–618.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.03.017>
 57. Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // *Коллоид. журн*. 2012. Т. 74. № 6. С. 710–720.
 58. Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Stöver D. Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-element Zirconate System // *J. Am. Ceram. Soc*. 2003. V. 86. P. 1338–1344.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>