

# СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2022 г. А. М. Калинин<sup>a,\*</sup>, О. А. Кузьменков<sup>a</sup>, Е. В. Калинин<sup>a</sup>, В. В. Семушин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева  
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,  
Академгородок мкр. 26а, Апатиты, 184209 Россия

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

Поступило в редакцию 17 марта 2022 г.

После доработки 7 апреля 2022 г.

Принято к печати 10 апреля 2022 г.

Нанокристаллический цирконат иттербия  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  ( $\delta$ -фаза) синтезирован твердофазным методом с применением предварительной механоактивации стехиометрической смеси оксидов. Процессы, протекающие в ходе синтеза, исследованы с помощью рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и комплексного термического анализа. Рассчитанные по формуле Шеррера средние размеры кристаллитов  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , полученного прокаливанием механоактивированной смеси оксидов при 900, 1000, 1100 и 1200°C, составляют 12, 17, 27 и 41 нм соответственно.

**Ключевые слова:** цирконат иттербия, твердофазный синтез, механоактивация, нанокристаллическое состояние

**DOI:** 10.31857/S0044460X22060178, **EDN:** CPBDFM

Цирконаты, образующиеся в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  ( $\text{Ln}$  – редкоземельный элемент), активно изучаются в последние годы, поскольку они обладают комплексом ценных свойств, необходимых для получения термобарьерных покрытий [1], электролитов в твердооксидных топливных элементах [2], материалов для иммобилизации радиоактивных отходов [3], газовых сенсоров [4], фотокатализаторов [5] и матриц люминесцентных материалов [6]. В системе  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  имеются области твердых растворов на основе моноклинной и кубической модификаций  $\text{ZrO}_2$ , кубической модификации  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , а также образуется одно стехиометрическое соединение  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  ( $\delta$ -фаза) с ромбоэдрической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}$ ) [7, 8]. При 1630°C происходит фазовый переход  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  из ромбоэдрической в дефектную флюоритовую структуру (твердый раствор на основе кубической модификации  $\text{ZrO}_2$ ) [7]. Проведено

термодинамическое моделирование и определены термодинамические характеристики фаз в системе  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  [9–12].

Для получения  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  применяют методы «мокрой» химии и твердофазный способ (табл. 1). Твердофазный синтез из-за низкой скорости реакции проводят при высоких температурах ( $\geq 1500^\circ\text{C}$ ) продолжительное время (до нескольких суток) [13–16]. Методы «мокрой» химии, основанные на прокаливании осажденных гидроксидов [12, 17, 18] или остатка термического разложения азотнокислых солей Zr и Yb [8], позволяют снизить температуру синтеза, но при 1000–1100°C синтез длится 4 и более месяцев. Сжигание прекурсора, полученного на основе нитратного раствора с использованием лимонной кислоты, позволило провести последующую термообработку шлака в более мягких условиях, но синтез  $\delta$ -фазы  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  протекал не полностью; для его завершения необходимо табле-

**Таблица 1.** Методы синтеза  $\delta$ -фазы  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 

Метод синтеза	Температура синтеза	Длительность синтеза	Ссылка
Прокаливание осажденных гидроксидов	1400°C	3–4 сут	[18]
	1000°C	$\geq 4$ мес	[17]
	1500°C	Несколько часов	[12]
Прокаливание остатка термического разложения азотнокислых солей	1100°C	517 сут	[8]
Сжигание прекурсора Твердофазный синтез	850°C	30 мин в среде $\text{O}_2$	[19]
	1600°C	Несколько суток	[13]
	1500°C	96 ч	[14]
	1550°C	3 цикла по 10 ч	[15]
	1200°C	200 ч	[16]
	1900°C	5 ч	[16]
Синтез с применением генератора СВЧ плазмы	1450–1910°C	5 циклов по 10 мин	[15]
Твердофазный синтез с применением механоактивации	1500°C	6 ч	[25]

тирование и отжиг при 1525°C [19]. Синтез из оксидов с применением генератора СВЧ плазмы характеризуется высокой температурой процесса (до 1910°C) и малой длительностью (десятки минут), но для получения упорядоченной  $\delta$ -фазы требуется дополнительное прокаливание в печи при 1550°C в течение 24 ч [15]. Недостаток рассмотренных методов – высокая температура и/или длительность термообработки – приводит к увеличению размера кристаллитов  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , препятствует формированию продукта реакции в нанокристаллическом состоянии и не позволяет получить на его основе наноразмерную керамику, обладающую повышенными функциональными характеристиками по сравнению с микрокристаллической [20, 21].

Эффективный способ ускорения твердофазных реакций – это предварительная механоактивация исходных веществ в энергонапряженных мельницах. Механоактивация позволяет не только гомогенизировать смесь реагентов и увеличить поверхность их контакта, но и приводит к появлению различных структурных дефектов [22–24], что заметно интенсифицирует твердофазный синтез при последующем нагревании смеси.

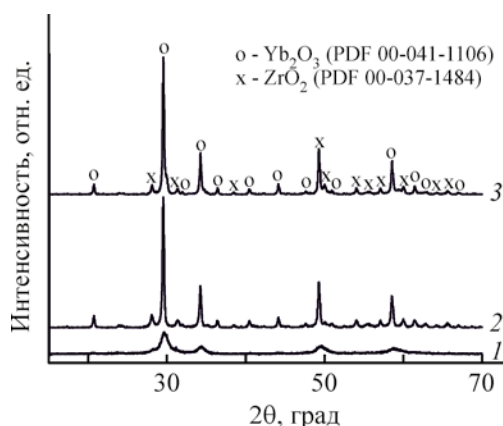
Для синтеза  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  применяли механоактивацию смеси оксидов в планетарной мельнице Retsch PM 100 с использованием шаров из керамики на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, и барабанов,

футерованных этой же керамикой [25]. После 30 ч механоактивации смеси оксидов образуется  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , имеющий дефектную флюоритовую структуру. Упорядоченная  $\delta$ -фаза образовалась в результате термообработки механоактивированной смеси при 1500°C в течение 6 ч. Размер полученных кристаллитов синтезированной  $\delta$ -фазы  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  не указан, но высокая температура отжига и его длительность позволяют заключить, что нанокристаллическое соединение не было получено.

Мельница АГО-2 как механоактиватор – одна из наиболее эффективных среди отечественных и зарубежных планетарных мельниц [26]. По сравнению с традиционным твердофазным способом температура синтеза  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [27] и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [28] может быть снижена на 300–500°C за счет предварительной механоактивации смеси оксидов в планетарной мельнице АГО-2.

Нами исследовано влияние механоактивации стехиометрической смеси оксидов Zr и Yb в мельнице АГО-2 на твердофазный синтез  $\delta$ -фазы  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  в нанокристаллическом состоянии.

По данным рентгенофазового анализа (РФА), механоактивация в течение 10 мин приводит к существенному снижению высоты пиков оксидов иттербия и циркония и их уширению, большая часть невысоких пиков в исходной смеси исчезает



**Рис. 1.** Рентгенограммы смеси оксидов Zr и Yb. 1 – смесь после механоактивации; 2 – исходная смесь; 3 – исходная смесь после прокаливания при 1200°C в течение 3 ч.

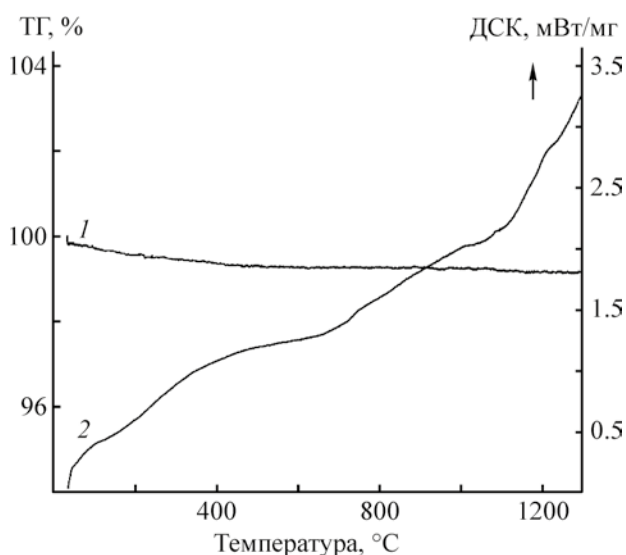
(рис. 1). Это свидетельствует о значительных структурных нарушениях и/или об уменьшении размеров кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  под влиянием интенсивной механической обработки в планетарной мельнице.

Как и в случае композиций ( $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) [27], ( $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) [28], при механоактивации смеси ( $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) происходит гидратация и карбонизация оксида лантанида за счет взаимодействия  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  с влагой воздуха и атмосферным углекис-

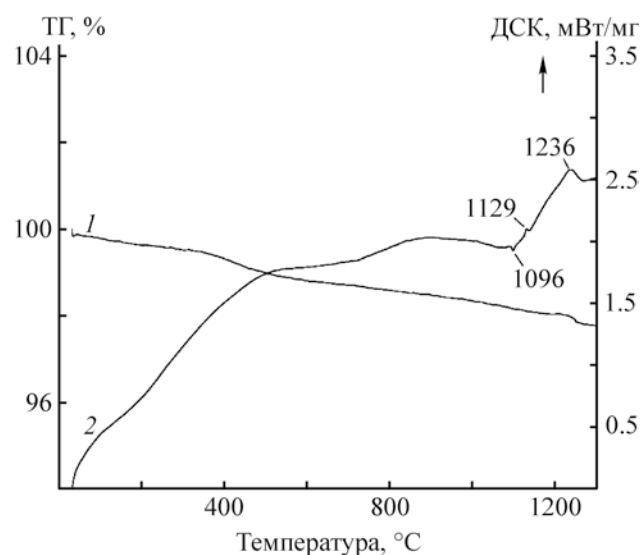
лым газом. Об этом свидетельствует появление в ИК спектре механоактивированной смеси полосы валентных колебаний групп OH при 3440  $\text{cm}^{-1}$  и двойной полосы поглощения валентных колебаний группы  $\text{CO}_3^{2-}$  с максимумами при 1507 и 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Дополнительные материалы, рис. ESM\_1).

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) исходной смеси оксидов и механоактивированной смеси представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Суммарные потери массы исходной смеси (0.89 мас%) обусловлены, вероятно, дегидратацией и декарбонизацией. На кривой ДСК исходной смеси отсутствуют выраженные эндо- и экзоэффекты (рис. 2). Это согласуется с результатами РФА (рис. 1), которые показывают, что прокаливание исходной смеси ( $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) при 1200°C в течение 3 ч не сопровождается появлением новых фаз.

Для механоактивированной смеси общие потери массы, по результатам ТГ, заметно больше (2.25 мас%, рис. 3), что связано с ее дегидратацией и декарбонизацией, согласно данным ИК спектроскопии (Дополнительные материалы, рис. ESM\_1). В области температур 1000–1300°C вид кривой ДСК обусловлен, по-видимому, наложением эндоэффектов разложения карбонатных



**Рис. 2.** Данные ТГ (1) и ДСК (2) исходной смеси оксидов Zr и Yb.



**Рис. 3.** Данные ТГ (1) и ДСК (2) механоактивированной смеси оксидов Zr и Yb.

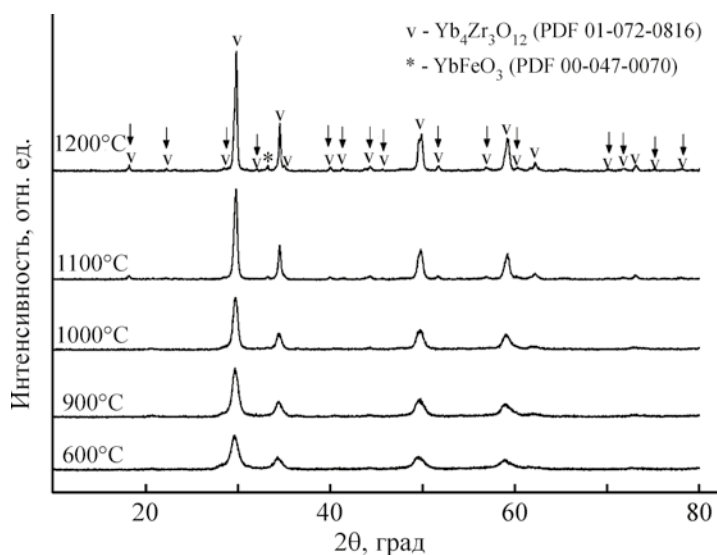


Рис. 4. Рентгенограммы механоактивированной смеси оксидов Zr и Yb, прокаленной при различных температурах в течение 3 ч.

групп и экзотермических эффектов кристаллизации аморфных оксидов Zr и Yb, а также экзотермическим началом образования цирконата иттербия. Выраженный экзопик на кривой ДСК при 1236°C соответствует, вероятно, кристаллизации  $Yb_4Zr_3O_{12}$ , сопровождающейся, как следует из данных ТГ (рис. 3), термолизом остаточных карбонатных групп. При изотермической термообработке механоактивированной смеси полная ее декарбонизация, по данным ИК спектроскопии, достигается после прокаливании при 1100°C в течение 3 ч (Дополнительные материалы, рис. ESM\_1).

Рентгенограммы механоактивированной смеси, прокаленной при различных температурах, изображены на рис. 4. Кристаллизация  $\delta$ -фазы цирконата иттербия  $Yb_4Zr_3O_{12}$  протекает при температуре прокаливании 1100°C и выше. Об этом свидетельствует появление дополнительных рефлексов, отмеченных на рис. 4 стрелками. В механоактивированной смеси, по данным химического анализа, находится 0.9% железа, появляющегося за счет самоистирания шаров и барабана мельницы (намола). Это приводит при термообработке к образованию примесной фазы  $YbFeO_3$  (рис. 4). Для предотвращения загрязнения целесообразно проводить механоактивирование с использованием шаров из металлического циркония и стальных

барабанов, футерованных цирконием. В этом случае намол в ходе термообработки будет окисляться до одного из реагентов ( $ZrO_2$ ).

Эффективный размер кристаллитов  $D$   $Yb_4Zr_3O_{12}$  оценивали по уширению линии главного дифракционного пика ( $2\theta = 29.89^\circ$ ) с использованием формулы Шеррера [29] (1).

$$D = \frac{\lambda}{B \cos \theta}. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны излучения,  $B$  – интегральная ширина отражения (в  $2\theta$ ),  $\theta$  – угол дифракции.

Рассчитанные по методу Шеррера размеры кристаллитов цирконата иттербия составили 12, 17, 27 и 41 нм для образцов, полученных после термообработки механоактивированной смеси при 900, 1000, 1100 и 1200°C соответственно.

На СЭМ изображении  $Yb_4Zr_3O_{12}$ , полученного прокаливанием механоактивированной смеси при 1100°C (Дополнительные материалы, рис. ESM\_2), отмечается полидисперсный характер порошка и склонность частиц к агрегации. Крупные частицы размером в несколько микрон образуются при агрегации первичных частиц, размер большинства которых находится в субмикронном диапазоне. Удельная поверхность этого образца

1.48 м<sup>2</sup>/г. С использованием расчетной плотности  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  7.933 г/см<sup>3</sup> (PDF 01-072-0816) средний размер его частиц  $D_S$  (нм) оценивали по формуле (2). Величина  $D_S$  составила 511 нм, что согласуется с данными СЭМ.

$$D_S = 6000 / (\rho \cdot S_{уд}) \quad (2)$$

Здесь  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $S_{уд}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, механоактивация смеси оксидов  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин существенно ускоряет образование  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  при последующем отжиге. В результате прокаливания механоактивированной смеси при 1100–1200°C в течение 3 ч происходит синтез нанокристаллического цирконата иттербия. Насколько нам известно, твердофазным методом  $\delta$ -фаза  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  в нанокристаллической форме получена впервые.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтеза использовали оксид циркония  $\text{ZrO}_2$  (Ч), прокаленный при 600°C в течение 5 ч, и оксид иттербия  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (ОСЧ) (доля  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  99.8 %), прокаленный при 900°C в течение 5 ч. Удельная поверхность исходных оксидов, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics): 21.9 м<sup>2</sup>/г ( $\text{ZrO}_2$ ) и 1.52 м<sup>2</sup>/г ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ).

Механоактивацию стехиометрической смеси оксидов проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [30] в воздушной среде при центробежном факторе 40 g в стальных барабанах и с использованием шаров диаметром 8 мм, изготовленных из того же материала. В барабан загружали 10 г исходной смеси и 200 г шаров. Продолжительность механоактивации 10 мин. Для обеспечения макрооднородности порошков через каждые 1 мин мельницу выключали и перемешивали содержимое барабанов металлическим шпателем. Исходную и механоактивированную смеси прокаливали 3 ч на воздухе в электропечи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур от 600 до 1200°C. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение). Рентгенограммы

снимали с шагом 0.02° ( $2\theta$ ), время накопления сигнала в каждой точке 1 с. Комплексный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC/PG. Нагревание проводили в корундовых тиглях со скоростью 10 град/мин до 1250°C в атмосфере аргона. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены на микроскопе LEO-1450. ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с бромидом калия.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Калинкин Александр Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

Калинкина Елена Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4538-0425>

Семушин Василий Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2456-3951>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.М. Калинкин является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22060178 для авторизованных пользователей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Z.-T., Guo R.-F., Mao H.-R., Shen P. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41. P. 5768. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.053
2. Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N., Stolbov D.N., Kolbanev I.V., Gomes E., Abrantes J.C.C., Shlyakhtina A.V. // Electrochim. acta. 2022. Vol. 403. P. 139632. doi 10.1016/j.electacta.2021.139632
3. Wang L., Li J., Xie H., Chen Q., Xie Y., Chen Q., Xie Y. // Progress in Nuclear Energy. 2021. Vol. 137. P. 103774. doi 10.1016/j.pnucene.2021.103774
4. Zhong F., Shi L., Zhao J., Cai G., Zheng Y., Xiao Y., Long J. // Ceram Int. 2017. Vol. 43. N 15. P. 11799. doi 10.1016/j.ceramint.2017.06.019
5. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhari A., Zinatloo-Ajabshir Z. // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 767. P. 1164. doi 10.1016/j.jallcom.2018.07.198

6. Kumar A., Singh D.K., Manam J. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. Vol. 30. P. 2360. doi 10.1007/s10854-018-0509-8.
7. Gonzalez M., Moure C., Jurado J.R., Duran P. // *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 28. P. 3451. doi 10.1007/BF01159821
8. Корниенко О.А., Андриевская Е.Р., Быков А.И., Богатырева Ж.Д. // *Вісник Одеського нац. унів. Хімія.* 2018. Т. 23. № 1 (65). С. 83. doi 10.18524/2304-0947.2018.1(65).124549
9. *Fabrichnaya O., Lakiza S.M., Kriegel M.J., Seidel J., Savinykh G., Schreiber G.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. N 10. P. 2855. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.037
10. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* // *CALPHAD* 2010. Vol. 34. N 2. P. 206. doi 10.1016/j.calphad.2010.03.001
11. *Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Shugurov S.M.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2014. Vol. 28. N 1. P. 109. doi 10.1002/rcm.6764
12. *Simoncic P., Navrotsky A.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. N 7. P. 2143. doi 10.1111/j.1551-2916.2007.01678.x
13. *Thornber M.R., Bevan D.J.M.* // *J. Solid State Chem.* 1970. Vol. 1. N 1–4. P. 536. doi 10.1016/0022-4596(70)90139-8
14. *Stecura S.* // *Thin Solid Films.* 1987. Vol. 150. N 1. P. 15. doi 10.1016/0040-6090(87)90305-1
15. *Chou Y.H., Hondow N., Thomas C.I., Mitchell R., Brydson R., Douthwaite R.E.* // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. N 8. P. 2472. doi 10.1039/C2DT12269C
16. *Karaulov A.G., Zoz E.I.* // *Refract. Ind. Ceram.* 1999. Vol. 40. P. 479. doi 10.1007/BF02762623
17. *Gonzalez M., Moure C., Jurado J.R., Duran P.* // *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 28. P. 3451. doi 10.1007/BF0115
18. *Rossell H.J.* // *J. Solid State Chem.* 1976. Vol. 19. N 2. P. 103. doi 10.1016/0022-4596(76)90156-0
19. *Rejith R., Krishnan R.R., John A., Thomas J.K., Solomon S.* // *Ionics.* 2019. Vol. 25. P. 5091. doi 10.1007/s11581-019-03097-z
20. *Kong S.L., Karatchevtseva I., Gregg D.J., Blackford M.G., Holmes R., Triani G.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. P. 3273. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.011
21. *Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T.* // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 813. 152221. doi 10.1016/j.jallcom.2019.152221
22. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 584 с.
23. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий /* Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009. 342 с.
24. *Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // *ЖНХ.* 2021. Т. 66. № 3. С. 402; *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. P. 433. doi 10.1134/S0036023621030116
25. *Salazar-Zertuche M., Diaz-Guillen J.A., Acosta-García J.O., Diaz-Guillen J.C., Montemayor S.M., Burciaga-Diaz O., Bazaldua-Medellin M.E., Fuentes A.F.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44. N 9. P. 12500. doi 10.1016/j.ijhydene.2018.11.141
26. *Каминский Ю.Д.* Механохимические реакторы планетарного типа. Теория и практика. Новосибирск: Наука, 2015. 200 с.
27. *Калинкин А.М., Усольцев А.В., Калинкина Е.В., Неведомский В.Н., Залкинд О.А.* // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 10. С. 1597; *Kalinkin A.M., Usoltsev A.V., Kalinkina E.V., Nevodomskii V.N., Zalkind O.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 10. P. 2258. doi 10.1134/S1070363217100024
28. *Калинкин А.М., Виноградов В.Ю., Калинкина Е.В.* // *Неорг. матер.* 2021. Т. 57. № 2. С. 189; *Kalinkin A.M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E.V.* // *Inorg. Mater.* 2021. Vol. 57. N 2. P. 178. doi.org/10.1134/S0020168521020072
29. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П.* // *Коллоид. ж.* 2012. Т. 74. № 6. С. 710; *Dorofeev G.A., Streletskii A.N., Povstugar I.V., Protasov A.V., Elsuikov, E.P.* // *Colloid J.* 2012. Vol. 74. N 6. P. 678. doi 10.1134/S1061933X12060051

# Synthesis of Nanocrystalline $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ by a Solid-Phase Method Using Mechanical Activation

A. M. Kalinkin<sup>a,\*</sup>, O. A. Kuzmenkov<sup>a</sup>, E. V. Kalinkina<sup>a</sup>, and V. V. Semushin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Tananaev Institute of Chemistry, Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, 184209, Russia*

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

Received March 17, 2022; revised April 7, 2022; accepted April 10, 2022

Nanocrystalline ytterbium zirconate  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  ( $\delta$ -phase) was synthesized for the first time by the solid-phase method using preliminary mechanical activation of a stoichiometric mixture of oxides. The processes occurring during the synthesis were studied using X-ray phase analysis, IR spectroscopy, and complex thermal analysis. The average crystallite sizes of  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  prepared by calcining a mechanically activated mixture of oxides at 900, 1000, 1100, and 1200°C, calculated by the Scherrer formula, were 12, 17, 27, and 41 nm, respectively.

**Keywords:** ytterbium zirconate, solid-phase synthesis, mechanical activation, nanocrystalline state