

ЦИРКОНАТ ПРАЗЕОДИМА: ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ**Д.А. Мясников, П.С. Потураев, М.П. Красновских, И.Г. Мокрушин**

Данил Александрович Мясников (ORCID 0000-0001-8889-9580)*, Петр Сергеевич Потураев (ORCID 0000-0002-4033-8589), Марина Павловна Красновских (ORCID 0000-0002-5187-5590), Иван Геннадьевич Мокрушин (ORCID 0000-0002-4095-8366)

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: bzhendzhishchakevich@mail.ru*, poturaevpetr@gmail.com, krasnovskih@yandex.ru, mig@psu.ru

Описан метод получения комплексного оксидного материала цирконата празеодима с помощью сжигания прекурсора, полученного из нитратов соответствующих металлов и мочевины. С целью определения характеристических температур фазообразования было исследовано термическое поведение исходных нитратов празеодима и цирконила, а также полученного прекурсора методами синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией выделяющихся газов. Установлено, что образование и кристаллизация фазы цирконата празеодима осуществляется в интервале 360 – 580 °С. Установлено влияние состава атмосферы на термическое поведение прекурсора, а также нитратов празеодима и цирконила. Термическая деструкция данных веществ в окислительной атмосфере не существенно отличается от таковой в инертной атмосфере, но приводит к более быстрому протеканию процесса образования оксидной фазы. При термодеструкции прекурсора массспектрометрически зарегистрировано выделение частиц мочевины, оксидов азота и углекислого газа. Рентгенофазовый анализ отожженного при 560 °С в течение 6 ч образца показал, что полученный материал полностью однофазен и состоит из цирконата празеодима со структурным типом пирохлора. Значение параметра решетки, составило $a = 10,64754 \text{ \AA}$. Значение кристалличности полученного порошка составило 65,1 %. При уменьшении времени термической обработки образца его степень кристалличности существенно уменьшается. Микрофотографии отожженного образца показывают наличие мезо- и микропор в микроструктуре материала, образованных в результате термической деструкции прекурсора. Изучено электрохимическое поведение материала методом циклической вольтамперометрии с различными скоростями развертки потенциала и рассчитана его удельная емкость в растворе сульфата натрия.

Ключевые слова: метод сжигания, цирконат празеодима, мочевина, оксидный материал, синхронный термический анализ, циклическая вольтамперометрия

PRASEODIMUM ZIRCONATE: PHASE FORMATION DURING HEAT TREATMENT AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR**D.A. Myasnikov, P.S. Poturaev, M.P. Krasnovskikh, I.G. Mokrushin**

Danil A. Myasnikov (ORCID 0000-0001-8889-9580)*, Petr S. Poturaev (ORCID 0000-0002-4033-8589), Marina P. Krasnovskikh (ORCID 0000-0002-5187-5590), Ivan G. Mokrushin (ORCID 0000-0002-4095-8366)

Perm State National Research University, Bukireva st., 15, Perm, 614990, Russia

E-mail: bzhendzhishchakevich@mail.ru *, poturaevpetr@gmail.com, krasnovskih@yandex.ru, mig@psu.ru

Method has been described for the preparation of a complex oxide material of praseodymium zirconate using combustion synthesis with urea and nitrates of the corresponding metals. During the work, a viscous homogeneous precursor was synthesized. In order to determine the characteristic temperatures of phase formation, the thermal behavior of the initial nitrates of praseodymium and zirconyl, as well as the obtained precursor, was investigated by methods of simultaneous thermal analysis combined with mass spectrometry of evolved gases. It was found that the formation and crystallization of the praseodymium zirconate phase occurs in the range of 360 - 580 °C. The influence of the composition of the atmosphere on the thermal behavior of the precursor, as well as praseodymium and zirconyl nitrates, has been established. Thermal destruction of these substances in an oxidizing atmosphere does not differ significantly from that in an inert atmosphere, but leads to a more rapid course of the formation of the oxide phase. During the thermal destruction of the precursor, the release of urea particles, nitrogen oxides, and carbon dioxide was detected by mass spectrometry. X-ray phase analysis of the sample annealed at 560 °C for 6 h showed that the resulting material is completely single-phase and consists of praseodymium zirconate with a pyrochlore structure type. The lattice parameter was $a = 10.64754 \text{ \AA}$. The crystallinity value of the obtained powder was 65.1%. With a decrease in the time of heat treatment of the sample, its degree of crystallinity significantly decreases. Micrographs of the annealed sample show the presence of meso- and micropores in the microstructure of the material, formed as a result of thermal destruction of the precursor. The electrochemical behavior of the material was studied by cyclic voltammetry with different potential scan rates, and its specific capacity in a sodium sulfate solution was calculated.

Key words: combustion synthesis, praseodymium zirconate, urea, oxide material, simultaneous thermal analysis, cyclic voltammetry

Для цитирования:

Мясников Д.А., Потураев П.С., Красновских М.П., Мокрушин И.Г. Цирконат празеодима: фазообразование при термической обработке и электрохимическое поведение. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6510.

For citation:

Myasnikov D.A., Poturaev P.S., Krasnovskikh M.P., Mokrushin I.G. Praseodymium zirconate: phase formation during heat treatment and electrochemical behavior. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6510.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) являются перспективными материалами для современной техники и промышленности, а методы синтеза и их свойства в настоящее время тщательно изучаются. Они могут выступать в роли высокотемпературных керамик и огнеупорных материалов [1]. Также оксиды РЗЭ находят применение в качестве электрохимических сенсоров [2], функциональных материалов в современных источниках энергии, таких как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и псевдоконденсаторы [3, 4]. В области физики конденсированного состояния активно изучаются спиновый лед на основе пирохлоров празеодима [5].

Цирконаты РЗЭ – это материалы на основе оксидов РЗЭ и диоксида циркония с общей формулой $\text{Me}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, где Me – редкоземельный металл. В литературе [6, 7] данные соединения рассматриваются как твердые растворы оксидов Pr_2O_3 и ZrO_2 . Сам празеодим в своих оксидах может обладать

как степенью окисления Pr^{+3} , так и Pr^{+4} [3], что может говорить о перспективах использования его оксидов в псевдоконденсаторах и гибридных источниках тока, поскольку происходит увеличение емкости конденсатора за счет возникновения псевдоемкости. Она возникает благодаря фарадеевским процессам окисления-восстановления, происходящим на высокоразвитых поверхностях электродов [4].

Большинство работ по электрохимии цирконатов празеодима сводится к использованию их в ТОТЭ и изучению ионной проводимости [8, 9]. Безусловно, интересным будет исследование возможности применения данных соединений в качестве электродных материалов в псевдоконденсаторах [4]. Золь-гель технологии применялись для синтеза нанооксидов циркония [10, 11] и празеодима [12] со структурами перовскита и флюорита. В работе [13] была описана техника получения цирконатов лантаноидов с помощью мочевины. Все описанные методы синтеза хорошо подходят для управления размером и формой частиц получаемых соединений, как и в классической глицин-

нитратной технологии [14], хотя зачастую приводят к многофазным продуктам, что нежелательно при направленном синтезе. Таким образом, задача поиска оптимальной технологии синтеза цирконатов лантаноидов и изучения их свойств, в частности цирконата празеодима, является актуальной.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения цирконата празеодима $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с помощью сжигания прекурсора, брали в качестве исходных веществ гексагидрат нитрата празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и дигидрат нитрата цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). В качестве комплексообразователя и стабилизатора золя использовалась мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (о.с.ч.). Навески кристаллогидратов нитратов празеодима и цирконила с содержанием 0,005 моль (на оксиды празеодима и циркония, определенные по результатам термогравиметрического анализа), и 0,07 моль мочевины, растворялись в 50 мл деионизированной воды ($R = 18,2\text{M}\Omega$), полученной с помощью системы очистки воды Milli-QAdvantage A10 (Германия). Раствор тщательно перемешивался до полного растворения солей. Полученную гетерогенную жидкую систему упаривали на песчаной бане при 95°C до образования вязкого гелеобразного продукта. Затем две навески полученного продукта отжигались в муфельной печи на воздухе при температуре 560°C в течение 3 и 6 ч. Температуру отжига определяли методом синхронного термического анализа.

Исследование термического поведения полученного прекурсора было выполнено на приборе синхронного термического анализа (СТА) NETZSCH STA 449 F1 Jupiter (Германия) в атмосферах аргона и воздуха, нагрев проводился от комнатной температуры до 1000°C со скоростями 278,15, 283,15 и 293,15 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Анализ выделяющихся газов (АВГ) осуществлялся с помощью совмещенного с прибором СТА масс-спектрометра NETZSCH QMS 403 C Aeolos. Обработка результатов проводилась в программе Proteus 8.0. Рентгенофазовый анализ образцов осуществлялся на дифрактометре BRUKERD8 Advance (Рентгеновская трубка $\text{Co K}\alpha_1$, $\text{WL} = 1,78897$). Процесс осуществлялся с шагом 0,019 с и временем шага 159,00 мс в интервале углов $10\text{-}140^\circ$. Стандарты, соответствующие кристаллическим фазам, были подобраны с использованием базы данных PDF2. Микроскопический анализ осуществляли на сканирующем электронном микроскопе HITACHI S-3400N.

Для исследования электрохимических свойств полученный порошок цирконата празеодима смешивался с порошками графита и поливинилиденфторида в качестве электропроводного и связующего материала соответственно по массе, с соотношением 80:15:5. Далее полученная смесь тщательно перемешивалась. В полученный комплексный порошок добавлялась капля N-метилпирроллидона, и полученная густая суспензия накладывалась на графитовый электрод, который затем выдерживался в суховоздушном термостате при 120°C в течение сут.

Для осуществления электрохимических исследований использовался потенциостат-гальваностат Metrohm Autolab PGSTAT302N (Нидерланды). Эксперименты осуществлялись в условиях естественной аэрации и стационарной диффузии. Съемки циклических-вольтамперных кривых проводились в диапазоне скоростей развертки потенциала от 10 до 200 мВ/с с фиксированием потенциала относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода с платиновым вспомогательным электродом.

Все растворы электролитов были приготовлены из сухого порошка Na_2SO_4 (категория «х.ч.», «РЕАХИМ») и деионизированной воде ($R = 18,2\text{M}\Omega$), полученной с помощью системы очистки воды Milli-QAdvantage A10 (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мочевина, как известно, может образовывать с растворенными солями металлов агрегаты, которые в процессе гелирования золя не дают коллоидным частицам гидроксидов металлов расти [15]. Также она может функционировать одновременно в роли матричного, соосаждающего и поробразующего агента [16].

С целью определения характеристических температур фазообразования целевого продукта был проведен синхронный термический анализ исходных нитратов и синтезированного продукта-прекурсора, результаты которого представлены на рис. 1.

Разложение кристаллогидратов исходных нитратов идет ступенчато. В интервале от 40 до 170°C зафиксированы характерные пики плавления и разложения кристаллогидратов. Следующие стадии потери массы происходят с выделением газообразных H_2O , NO , N_2O , NO_2 , O_2 , зафиксированных масс-спектрометрически. Стоит отметить, что кристаллизация соединения – пик ДСК 560°C – происходит при достаточно низкой температуре, в отличие от подобных материалов, синтезированных

с использованием других методик [17-19], а на термограммах исходных нитратов отсутствует экзоэффект, описывающий кристаллизацию соединения при термической деструкции прекурсора. При этом для нитрата цирконила зафиксирован экзоэффект кристаллизации диоксида циркония ZrO_2 при $470\text{ }^\circ\text{C}$ [20], при этом ТГ и ДСК кривые для нитрата празеодима и нитрата цирконила, хорошо коррелируют с литературными данными [21, 22], а образование и кристаллизация цирконата празеодима $Pr_2Zr_2O_7$ может быть объяснена синергетическим эффектом при кристаллизации многокомпонентной системы.

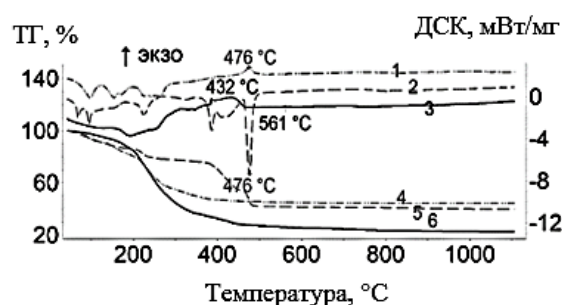


Рис. 1. Результат синхронного термического анализа в инертной атмосфере (Ar) со скоростью нагрева $293\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$: 1 – кривая ДСК $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 2 – кривая ДСК $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 3 – кривая ДСК полученного прекурсора; 4 – кривая ТГ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 5 – кривая ТГ $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 6 – кривая ТГ полученного прекурсора

С целью определения наиболее оптимальной температуры отжига представляло интерес провести термический анализ полученного прекурсора в инертной и окислительной (воздушной) атмосферах при скорости нагрева в $293\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Результаты СТА приведены на рис. 2. Установлено, что наличие окислительной атмосферы существенно не влияет на ход пиролиза синтезированной системы, однако ведет к более быстрой и полной термоокислительной деструкции мочевины, инкапсулированной в полости между частицами оксидов. Как видно из термограмм, при интервалах $360\text{--}440\text{ }^\circ\text{C}$ и $500\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$ фиксируются экзоэффекты фазообразования и кристаллизации целевого цирконата празеодима, а при $600\text{ }^\circ\text{C}$ полностью заканчиваются процессы деструкции с выделением воды, оксидов азота, углекислого газа и мочевины. Широкий экзоэффект в интервале $600\text{--}730\text{ }^\circ\text{C}$ отвечает окислению коксового остатка органических соединений, что подтверждается выделением CO_2 .

Включения мочевины могут содержаться в пустотах кристаллической решетки, искажать структуру материала, при термодеструкции в ходе отжига способствовать образованию пор. Наиболее оптимальной температурой отжига в муфельной печи является, таким образом, температура максимума на кривой ДСК при $560\text{ }^\circ\text{C}$.

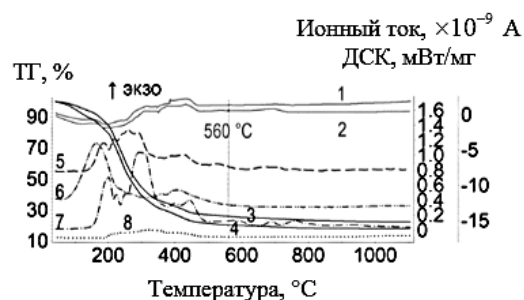


Рис. 2. Результат синхронного термического анализа со скоростью нагрева $293\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$: 1 – кривая ДСК прекурсора в инертной среде; 2 – кривая ДСК прекурсора в воздушной среде; 3 – кривая ТГ прекурсора в инертной среде; 4 – кривая ТГ прекурсора в воздушной среде; 5 – кривая ионного тока NO_2 ; 6 – кривая ионного тока H_2O ; 7 – кривая ионного тока $CO_2 + \text{мочевина}$; 8 – кривая ионного тока $NO + N_2O$

Рентгенофазовый анализ отожженного при температуре $560\text{ }^\circ\text{C}$ образца в течение 3 и 6 ч, представлен дифрактограммами на рис. 3. При отжиге в течение 6 ч, получаемый продукт представляет собой однофазный цирконат празеодима со структурой пироклора и кубической сингонией. Для кубической элементарной ячейки соединения характерна группа $Fd-3m$ (227). Был вычислен параметр решетки, составивший $a = 10,64754\text{ \AA}$, что может указывать на некоторые искажения кристаллической структуры материала [21], возможно связанные с расширением решетки за счет меньшей стабильности связей $Pr - O$, чем связей $Zr - O$, или с частичной аморфностью полученного соединения. Установлено процентное соотношение кристаллической и аморфной фаз в анализируемом порошке – $65,1\%$ и $34,9\%$ соответственно. При уменьшении времени отжига количество кристаллической фазы падает до $28,8\%$.

Получены микрофотографии поверхности порошка после отжига. Характерно наличие микро и мезопор в материале, которые образуются за счет термического разложения мочевины в составе прекурсора (рис. 4 а) Полученный порошок обладает

преимущественно микроразмерной структурой, что может негативно повлиять на емкостные качества при проведении электрохимических измерений. Проведено исследование электрохимического поведения электрода, модифицированного полученным порошком цирконата празеодима с 65,1% степенью кристалличности методом циклической вольтамперометрии с различными скоростями раз-
вертки (рис. 4 б).

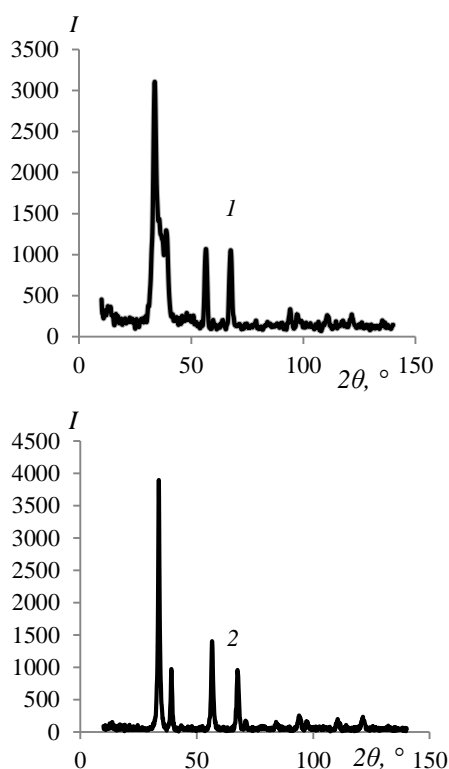


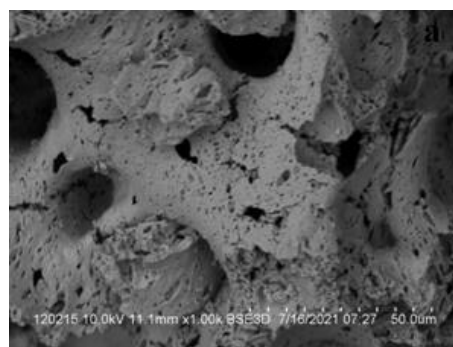
Рис. 3. Дифрактограммы для Pr₂Zr₂O₇ после отжига прекурсора при 560 °С в течение 1 – 3 ч, 2 – 6 ч
Fig. 3. Diffractograms of Pr₂Zr₂O₇ after annealing the precursor at 560 °C for 1 – 3 h, 2 – 6 h

Вид ЦВА-кривых для всех скоростей раз-
вертки схож по форме, но отличается по плотности тока на грамм электроактивного материала. Почти вырождены пики окисления/восстановления, указывающие на наличие псевдоемкости. По формуле для расчета удельной емкости псевдоконденсатора:

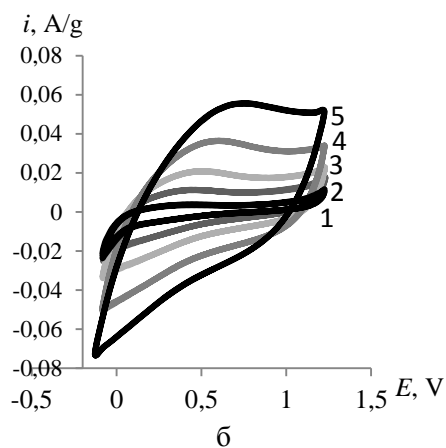
$$C_s = \frac{A}{2mv\Delta V} \quad (1)$$

где A – площадь вольтамперной кривой, m – масса электроактивного материала в г, v – скорость раз-
вертки потенциала мВ/с и разность потенциалов ΔV в В., были рассчитаны значения C_s для каждой из скоростей развертки (таблица). Максимальное значение емкости составило 1,2 Ф/г при скорости развертки 10 мВ/с, что является крайне низким значением для электродных материалов. Ранее было

показано [23], что наноконпозиты из оксида гра-
фена и диоксида циркония обладают неплохими емкостными характеристиками. Плохая электриче-
ская проводимость, слабые анодные и катодные пики, характерные для псевдоконденсаторов, и низкие значения емкости полученного электроак-
тивного материала свидетельствуют о слишком больших размерах полученных оксидных частиц и, возможно, недостаточной кристалличности, что косвенно подтверждается данными электронной микроскопии и РФА.



а



б

Рис. 4. а) Микрофотография порошка Pr₂Zr₂O₇ с увеличением в x1000 б) ЦВА-кривые для модифицированного электрода со скоростями развертки v 1 – 10 мВ/с, 2 – 25 мВ/с, 3 – 50 мВ/с, 4 – 100 мВ/с, 5 – 200 мВ/с

Fig. 4. а) microphotography of the Pr₂Zr₂O₇ powder with a magnification of 1000 б) CV-curves for a modified electrode with scanning speeds v 1 – 10 mV/s, 2 – 25 mV/s, 3 – 50 mV/s, 4 – 100 mV/s, 5 – 200 mV/s

Таблица

Значение удельной емкости при различных скоростях развертки потенциала

Table. Specific capacitance value at different sweep rates

C_s , F/g	v , мВ/с
1,21	10
0,55	25
0,42	50
0,33	100
0,25	200

ВЫВОДЫ

В ходе исследования был синтезирован прекурсор $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из нитратов соответствующих металлов с использованием мочевины, который при дальнейшем сжигании переходит в форму твердого оксидного порошка. Кристаллизация полученного материала происходит в интервале температур около 360–580 °С. Выдержанный при температуре 560 °С образец полностью однофазен и состоит из цирконата празеодима с наличием в составе как кристаллической, так и аморфной фазы. Показано, что с помощью изменения длительности отжига можно достигать необходимого соотношения количеств аморфной и кристаллической фаз. Были рассчитаны значения удельной емкости конденсатора из данных циклической вольтамперометрии. В дальнейшем возможно исследование влияния условий синтеза и температуры отжига на кристалличность образца, размер кристаллитов и емкость конденсатора.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2021 г.

The research was carried out with the financial support of the Perm Scientific and Educational Center "Rational Subsoil Use", 2021.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

- Xu Q., Pan W., Wang J., Wan C., Qi L., Miao H., Torigoe T.** Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. N 1. P. 340-342. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00667.x.
- Fois M., Cox T., Ratcliffe N., de Lacy Costello B.** Rare Earth Doped Metal Oxide Sensor for the Multimodal Detection of Volatile Organic Compounds (VOCs). *Sens. Actuat. B: Chem.* 2020. V. 330. P. 129264. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129264.
- Li X., Kuang X., Sun J.** Rare Earth Elements based Oxide Ion Conductors. *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. P. 1374-1398. DOI: 10.1039/d0qi00848f.
- Liang S., Wang H., Li Y., Qin H., Luo Z., Huang B., Zhao X., Zhao C., Chen L.** Rare-earth based nanomaterials and their composites as electrode materials for high performance supercapacitors: a review. *Sust. Energy Fuels.* 2020. V. 4. N 8. P. 3825-3847. DOI: 10.1039/D0SE00669F.
- Kimura K., Nakatsuji S., Wen J.-J., Broholm C., Stone M.B., Nishibori E., Sawa H.** Quantum fluctuations in spin-ice-like $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Nat. Commun.* 2013. V. 4. N 1. P. 1934. DOI: 10.1038/ncomms2914.
- Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Gomes E., Shchegolikhin A.N., Vorobieva G.A., Maslakov K.I., Shcherbakova L.G.** Effect of $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ratio on the oxygen ion transport and thermomechanical properties of the pyrochlore and fluorite phases in the $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ system. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016. V. 41. N 23. P. 9982-9992. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.152.
- Fedorov P.P., Yarotskaya E.G.** Zirconium dioxide. Review. *Condensed Matter and Interphases.* 2021. V. 23. N 2. P. 169-187. DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3427.
- Belov D.A., Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Chernyak S.A., Gasymova G.A., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G.** Electrochemical behavior of the pyrochlore- and fluorite-like solid solutions in the $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system. Part I. *Solid State Ionics.* 2015. V. 271. P. 79-85. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.09.035.
- Mahato D.K., Rudra M., Sinha T.P.** Structural and electrical features of rare earth based double perovskite oxide: $\text{Pr}_2\text{NiZrO}_6$. *J. Alloys Comp.* 2016. V. 689. P. 617-624. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.024.
- Lim H.S., Ahmad A., Hamzah H.** Synthesis of zirconium oxide nanoparticle by sol-gel technique. *AIP Conf. Proc.* 2013. V. 1571. N 1. P. 812-816. DOI: 10.1063/1.4858755.
- Zhang W., Tan Y., Gao Y., Wu J., Tang B.** Ultrafine nano zirconia as electrochemical pseudocapacitor material. *Ceram. Int.* 2015. V. 41. N 2. P. 2626-2630. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.047.
- Borchert Y., Sonström P., Wilhelm M., Borchert H., Bäumer M.** Nanostructured Praseodymium Oxide: Preparation, Structure, and Catalytic Properties. *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 8. P. 3054-3063. DOI: 10.1021/jp0768524.
- Dhas N.A., Patil K.C.** Combustion synthesis and properties of fine-particle rare-earth-metal zirconates, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *J. Mater. Chem.* 1993. V. 3. N 12. P. 1289-1294. DOI: 10.1039/jm9930301289.
- Bogacheva N.V., Tarbeeva K.A., Ogorodova N.Yu.** Development of step-by-step method for producing silver nanoparticles by citrate method. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 5. P. 65-69 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206305Ф.6171. **Богачева Н.В., Тарбеева К.А., Огородова Н.Ю.** Разработка пошаговой методики получения наночастиц серебра цитратным методом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 65-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305Ф.6171.
- Casula M.F., Loche D., Marras S., Paschina G., Corrias A.** Role of Urea in the Preparation of Highly Porous Nanocomposite Aerogels. *Langmuir.* 2007. V. 23. N 7. P. 3509-3512. DOI: 10.1021/la0635799.
- Zheng J.-Y., Pang J.-B., Qiu K.-Y., Wei Y.** Synthesis and characterization of mesoporous titania and silica-titaniamaterials by urea templated sol-gel reactions. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001. V. 49. N 3. P. 189-195. DOI: 10.1016/s1387-1811(01)00417-6.
- Matovic B., Maletaskic J., Zagorac J., Pavkov V., Maki R.S.S., Yoshida K., Yano T.** Synthesis and characterization of pyrochlore lanthanide (Pr, Sm) zirconate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 40. N 7. P. 2652-2657. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.012.

18. **Wang S., Li W., Wang S., Chen Z.** Synthesis of nanostructured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by a non-alkoxide sol-gel method: From gel to crystalline powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. N 1. P. 105-112. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.032.
19. **Torres-Rodriguez J., Gutierrez-Cano V., Menelaou M., Kaštyl J., Cihlář J., Tkachenko S., Kaiser J.** Rare-Earth Zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) Powders, Xerogels, and Aerogels: Preparation, Structure, and Properties. *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. N 21. P. 14467-14477. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01965.
20. **Manju P., Ajith M.R., Jaiswal-Nagar D.** Synthesis and characterization of BaZrO_3 nanoparticles by citrate-nitrate sol-gel auto-combustion technique: systematic study for the formation of dense BaZrO_3 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. N 13. P. 3756-3767. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2019.03.048.
21. **Melnikov P., Arkhangelsky I.V., Nascimento V.A., de Oliveira L.C.S., Rodrigues Guimarães W., Zanoni L.Z.** Thermal decomposition of praseodymium nitrate hexahydrate $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. N 2. P. 929-934. DOI: 10.1007/s10973-018-7177-z.
22. **Shukla R., Vasundhara K., Krishna P.S.R., Shinde A.B., Sali S.K., Kulkarni N.K., Tyagi A.K.** High temperature structural and thermal expansion behavior of pyrochlore-type praseodymium zirconate. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2015. V. 40. N 45. P. 15672-15678. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.09.059.
23. **Mudila H., Rana S., Zaidi, M.G.H.** Electrochemical performance of zirconia/graphene oxide nanocomposites cathode designed for high power density supercapacitor. *J. Anal. Sci. Technol.* 2016. V. 7. N 3. P. 1-11. DOI: 10.1186/s40543-016-0084-7.

Поступила в редакцию 06.09.2021
Принята к опубликованию 17.06.2022

Received 06.09.2021
Accepted 17.06.2022