

Фазовые соотношения в системе $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С

О. А. Корниенко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: kornienkooksana@ukr.net

Впервые исследованы фазовые равновесия в двойной системе $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов готовили из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. С помощью рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток образующихся фаз.

Ключевые слова: оксиды церия и диспрозия, фазовые равновесия, диаграмма состояния, твердые растворы, параметры элементарных ячеек, функциональная керамика.

Материалы на основе оксида церия, легированного оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ), являются перспективными с точки зрения экологии, поскольку могут использоваться в процессах нейтрализации различных промышленных отходов, окисления органических примесей сточных вод, а также в качестве катализаторов для удаления сажи из газов дизельных двигателей, которые характеризуются высокой селективной и термической стойкостью. В настоящее время особое внимание уделяется гетерогенным катализаторам на основе CeO_2 , легированного оксидами редкоземельных элементов. Кроме того, твердые растворы на основе оксида церия имеют высокую ионную проводимость при температурах ниже 800 °С, что в 4—5 раз выше, чем у ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . Понижение температуры до 600—800 °С значительно увеличивает срок службы электролитов и анодов на основе оксида церия в твердооксидных элементах и других электрохимических устройствах. Твердые растворы на основе CeO_2 характеризуются недостаточно широкой электролитической областью и низкой механической прочностью, однако легирование CeO_2 оксидами РЗЭ позволяет устранить эти недостатки [1—13].

Фазовые равновесия в системах оксидов CeO_2 и РЗЭ (La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) исследованы ранее [12—22]. В системе $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ при температуре 1400 °С образуются области твердых растворов на основе F- CeO_2 (100—70% (мол.) CeO_2) и C- Dy_2O_3 (70—0% (мол.) CeO_2) [13, 14]. Двухфазная область в указанной системе не обнаружена. Таким образом, изучение фазовых равновесий в двойной системе $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ является актуальным и требует дополнительных исследований.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксида церия с оксидом диспрозия при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций.

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Dy_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99,99%. Образцы готовили с концентрационным шагом 1—5% (мол.) из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы подвергали двухступенчатой термообработке: в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) при 1100 °С (452 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена (MoSi_2) при 1500 °С (150 ч) на воздухе. Скорость подъема и снижения температуры составляла 3,5 град/мин. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского анализа и петрографии. Петрографические исследования проведены в проходящем свете на отоженных образцах. Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (CuK_α -излучение). Скорость сканирования составляла 1—4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15—80^\circ$. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1985), карт. № 86-1327 и № 4-0593 для Dy_2O_3 и CeO_2 соответственно. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTEC, с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы. Теоретические значения параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе оксида церия определяли по эмпирической зависимости

$$a = 0,5413 + (0,0220\Delta r + 0,00015)m, \quad (1)$$

где Δr — разность ионных радиусов R^{3+} и Ce^{4+} ; m — мольная доля легирующей добавки [23].

Рентгеновскую плотность определяли, исходя из массы $m_{\text{ек}}$ и объема элементарной ячейки $V_{\text{ек}}$

$$\gamma = \frac{1,6604MZ}{V_{\text{ек}}}, \quad (2)$$

где M — молекулярная масса сложного оксида, г; Z — число формульных единиц в элементарной ячейке; $V_{\text{ек}}$ — объем элементарной ячейки, нм.

Объем элементарной ячейки твердых растворов определяли с использованием данных расчета параметров элементарной ячейки, полученных рентгеновским методом. Для кубической сингонии

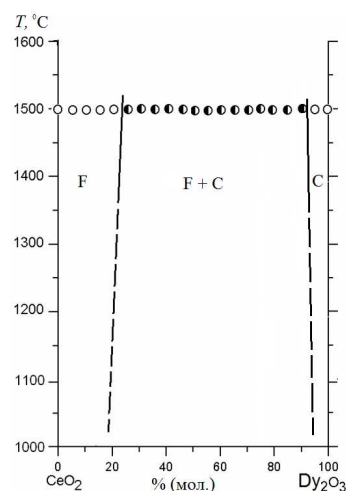
$$V_{\text{ек}} = a^3. \quad (3)$$

Исследования твердофазного взаимодействия CeO_2 (кубическая модификация типа флюорита F, пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и Dy_2O_3 (кубическая модификация C типа оксидов P3Э, пространственная группа $Ia\bar{3}$) при температуре 1500 °С показали, что в системе CeO_2 — Dy_2O_3 образуются два типа твердых растворов с кубической структурой на основе

Фазовые равновесия в системе $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 °С: ○ — однофазные; ● — двухфазные образцы.

F-CeO_2 и $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$, которые разделены двухфазным полем ($\text{F} + \text{C}$) (рисунок).

Исходный химический и фазовый составы образцов, обожженных при 1500 °С, периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в табл. 1. Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F-CeO_2 , $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ определены составами, содержащими 0—20, 90—100% (мол.) Dy_2O_3 при 1500 °С (табл. 1). Растворимость Dy_2O_3 в F -модификации CeO_2 составляет 20% (мол.) при 1500 °С (150 ч). Период кристаллической решетки a уменьшается от 0,5409 нм для чистого CeO_2 до 0,5398 нм для образца, содержащего 20% (мол.) Dy_2O_3 . Значения параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F-CeO_2 , полученные с использованием эмпирического уравнения (1), согласуются с данными РФА (табл. 1, 2).



Из полученных результатов следует, что растворимость Dy_2O_3 в F -модификации CeO_2 незначительно уменьшается по сравнению с ранее изученной системой $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ [22]. Растворимость Yb_2O_3 в F -модификации CeO_2 составляет 25% (мол.) при 1500 °С (150 ч).

Растворимость CeO_2 в C -модификации оксида диспрозия составляет 10% (мол.) CeO_2 (1500 °С). Период кристаллической решетки a C -фазы изменяется от 1,065 нм для чистого Dy_2O_3 до 1,066 нм для состава, содержащего 10% (мол.) CeO_2 . С помощью петрографических исследований установлено, что фаза F-CeO_2 проявляется в виде изотропных мелкозернистых светлых включений, количество которых с уменьшением концентрации оксида диспрозия увеличивается. Свойства кубических твердых растворов на основе F-CeO_2 и $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 3.

Имеющиеся в литературе данные [12—22] и результаты настоящего исследования позволяют сделать некоторые выводы о закономерностях строения диаграмм состояния ряда $\text{CeO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С. Образование новых фаз не характерно для систем указанного ряда, что можно объяснить близостью физико-химических свойств исходных компонентов. В системах ряда $\text{CeO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ найдены области твердых растворов различной протяженности на основе полиморфных модификаций исходных компонентов. Известны пять полиморфных модификаций оксидов РЗЭ: гексагональная (А), моноклинная (В), кубическая (С), высокотемпературная гексагональная (Н) и высокотемпературная кубическая (Х), стабильность которых определяется температурой и ионным радиусом катионов R^{3+} . Указанные модификации впервые описаны в работе [24] и позднее — в [25].

Области твердых растворов на основе гексагональной А-модификации оксидов редкоземельных элементов существуют в системах $\text{CeO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав и периоды кристаллических решеток фаз после обжига образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ при 1500°C , 150 ч (по данным РФА и петрографии)

Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав*	Период кристаллических решеток a фаз, нм ($\pm 0,0002$)	
CeO_2	Dy_2O_3		$\langle F \rangle$	$\langle C \rangle$
0	100	$\langle C \rangle$	—	1,0649
5	95	$\langle C \rangle$	—	1,0659
10	90	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$ сл.	—	1,0659
15	85	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$ сл.	—	1,0667
20	80	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5358	1,0715
25	75	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5349	1,0705
30	70	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5371	1,0740
35	65	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5365	1,0730
40	60	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5383	1,0744
45	55	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5375	1,0759
50	50	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5381	1,0761
55	45	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5383	1,0768
60	40	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5398	1,0783
65	35	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5398	1,0795
70	30	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5392	—
75	25	$\langle C \rangle$ сл. + $\langle F \rangle$ осн.	0,5493	—
80	20	$\langle F \rangle$	0,5498	—
85	15	$\langle F \rangle$	0,5497	—
90	10	$\langle F \rangle$	0,5497	—
95	5	$\langle F \rangle$	0,5405	—
100	0	$\langle F \rangle$	0,5409	—

*Обозначения: $\langle C \rangle$ и $\langle F \rangle$ — твердые растворы на основе кубической модификации оксидов редкоземельных элементов и кубической модификации со структурой типа флюорита CeO_2 соответственно; осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы; \uparrow , \downarrow — содержание фазы, соответственно, увеличивается и уменьшается.

(Ln = La, Nd). В системах $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ (Eu_2O_3 , Gd_2O_3) образуются твердые растворы на основе моноклинной В-модификации оксидов редкоземельных элементов. Добавление CeO_2 к оксидам начала и середины ряда лантаноидов (Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3) способствует образованию кубических твердых растворов на основе С-модификации оксидов РЗЭ, не характерной для чистых оксидов при температуре 1500°C [26].

С уменьшением ионного радиуса лантаноидов сокращается количество фазовых полей в системах ряда $\text{CeO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$, что обусловлено температурной устойчивостью полиморфных модификаций исходных

Т а б л и ц а 2. Параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе F-CeO₂ в системе CeO₂—Dy₂O₃

Состав твердого раствора	Параметры элементарных ячеек твердых растворов на основе F-CeO ₂ *, нм
Ce _{0,95} Dy _{0,05} O _{1,975}	0,5423
Ce _{0,9} Dy _{0,1} O _{1,95}	0,5433
Ce _{0,85} Dy _{0,15} O _{1,925}	0,5442
Ce _{0,8} Dy _{0,2} O _{1,9}	0,5452

*Значения параметров элементарных ячеек рассчитаны с использованием эмпирического уравнения (1).

Т а б л и ц а 3. Свойства твердых растворов на основе F-CeO₂ и C-Dy₂O₃ в системе CeO₂—Dy₂O₃ при температуре 1500 °С

Состав твердого раствора	Объем элементарной ячейки, нм ³	Теоретическая плотность $\gamma_{\text{теор.}}$ (по данным РФА)
Dy ₂ O ₃	1,2076	9,24
Ce _{0,1} Dy _{0,95} O _{1,525}	1,2110	4,57
Ce _{0,8} Dy _{0,2} O _{1,9}	0,15728	7,389
Ce _{0,85} Dy _{0,15} O _{1,925}	0,15726	7,36
Ce _{0,9} Dy _{0,1} O _{1,95}	0,15720	7,332
Ce _{0,95} Dy _{0,05} O _{1,975}	0,15790	7,269

компонентов. Область гомогенности кубических твердых растворов на основе F-CeO₂ сужается от 49 до 25% (мол.) Ln₂O₃ с уменьшением ионного радиуса лантаноида от La³⁺ (0,114 нм) до Yb³⁺ (0,86 нм) [26] соответственно.

Таким образом, исследованы фазовые равновесия в системе CeO₂—Dy₂O₃ при температуре 1500 °С. Установлено, что для указанной системы характерно образование ограниченных твердых растворов с кубической структурой двух типов: F-CeO₂ и C-Dy₂O₃, которые разделяет широкая гетерогенная область (С + F). Показаны общие тенденции изменений в строении диаграмм состояния систем ряда CeO₂—Ln₂O₃ в зависимости от ионного радиуса лантаноидов. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных составов и разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами.

1. Chavan S. V. Phase relations and lattice thermal expansion studies in the Ce_{0,50}RE_{0,50}O_{1,75} (RE = rare-earths) / S. V. Chavan, A. K. Tyagi // Mater. Sci. and Engineering A. — 2005. — **404**. — P. 57—63.
2. Park K. Electrical conductivity of Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Dy_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 0,2) co-doped with Gd³⁺ and Dy³⁺ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / K. Park, H. K. Hwang // J. Power Sources. — 2011. — **196**. — P. 4996—99.
3. He B. Electro-catalytic activity of Dy₂O₃ as a solid oxide fuel cell anode material / [B. He, L. Zhao, W. Wang et al.] // Electrochem. Comm. — 2011. — 13. — P. 194—196.

4. *Baqué L.* Electrode/Electrolyte Interphase Studies of Ceria Based Electrolytes for IT-SOFCs / [L. Baqué, K. Padmasree, A. F. Fuentes, A. Serquis, and A. Soldati] // ECS Transactions. — 2014. — **64**, No. 2. — P. 191—199.
5. *John A. Kilner.* Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells / John A. Kilner and Monica Burriel // Annual Rev. of Mater. Res. — 2014. — **44**. — P. 366—393.
6. *Ramesh S.* Preparation and characterization of $Ce_{1-x}Dy_{x-y}SrO_{2-\delta}$ system / S. Ramesh, K. C. James Raju, C. Vishnuvardhan Redd // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2014. — **24**. — P. 393—400.
7. *Prado-Gomgala J.* Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth doped ceria $Ce_{1-x}RE_xO_{2-(x/2)}$ / [J. Prado-Gomgala, R. Schmidts, J. Espindola-Canutoa et al.] // J. Power Sources. — 2012. — **209** (1). — P. 163—171.
8. *Lee D. H.* Electrical conductivity of solid solution $CeO_{2+(1-x)}Dy_2O_3$; $0,01 \leq x \leq 0,10$ / [D. H. Lee, S. K. Cho, C. H. Yo et al.] // Mater. Chem. and Phys. — 1994. — **37**. — P. 17—22.
9. *Kuharuangrong Sutin.* Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria // J. of Power Sources. — 2007. — **171**. — P. 506—510.
10. *Abrantes J. C. C.* Electrical conductivity in the system $CeO_2-Dy_2O_3-ZrO_2$ / [J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, F. M. B. Marques and J. R. Frade] // Ceramics Today-tomorrow's Ceramics. Part C. — Amsterdam : Elsevier Science, 1991. — P. 2265—2274.
11. *Wang Y.* Synthesis characterization and electrical conduction of 10% (mol.) Dy_2O_3 doped ceria ceramics / [Y. Wang, T. Mori, J. Li, J. Drennan] // J. of the European Ceram. Soc. — 2005. — **25**. — P. 949—956.
12. *Horlait D.* Stability and structural evolution of $Ce^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ solid solutions: A coupled μ -raman/XRD approach / [D. Horlait, L. Claparède, N. Clavier et al.] // Inorganic Chem. — 2011. — **50**. — P. 7150—7161.
13. *Grover V. Tyagi* Inter matrix fuels: materials for futuristic nuclear reactors / V. Grover and A. K. Tyagi // Founder's day Special Issue. — 2008. — No. 297. — P. 160—164.
14. *Grover V.* Ternary phase relations in $CeO_2-DyO_{1.5}-ZrO_2$ system / V. Grover, A. K. Tyagi // Ceram. Internat. — 2013. — **39**. — P. 7563—7569.
15. *Andrievskaya E. R.* Phase relation studies in the $CeO_2-La_2O_3$ system at 1100—1500 °C / [E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, Ali Sayir] // J. of the European Ceram. Soc. — 2011. — **31**, No. 7. — P. 1277—1283.
16. *Андрієвська Е. Р.* Фазові співвідношення в системі $CeO_2-Sm_2O_3$ при температурі 1500 °C / [Е. Р. Андрієвська, О. А. Корнієнко, В. С. Городов и др.] // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. — К. : Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2008. — Вып. 17. — С. 25—29.
17. *Корнієнко О. А.* Взаємодія і властивості фаз в системі $CeO_2-Gd_2O_3$ при 1500 °C // Вестник НТУ "ХПІ". — 2009. — № 45. — С. 86—90.
18. *Корнієнко О. А.* Взаємодія і властивості фаз в системі $CeO_2-Gd_2O_3$ при 1100 °C // Там же. — 2010. — № 66. — С. 14—18.
19. *Андрієвська Е. Р.* Взаємодія оксидів церія і ербія при температурі 1500 °C / [Е. Р. Андрієвська, В. В. Гусаров, О. А. Корнієнко, А. В. Самелюк] // Сб. науч. трудов ОАО УкрНИИ огнеупоров имени А. С. Бережного. — Харьков. — 2012. — № 112. — С. 133—140.
20. *Mandal B. P.* X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb_2O_3 - and Tm_2O_3 -substituted CeO_2 / [B. P. Mandal, V. Grover, M. Roy, A. K. Tyagi] // J. of Amer. Soc. — 2007. — **90**, is. 9. — P. 2961—2965.
21. *Parvulescu V. I.* Thermal behavior of CO_2 laser-irradiated CeO_2 doped with Yb_2O_3 / V. I. Parvulescu, F. Vasiliu, E. Segal // J. of Thermal Analysis. — 1995. — **45**. — P. 1313—1322.
22. *Андрієвська Е. Р.* Фазові співвідношення в системі $CeO_2-Yb_2O_3$ при температурі 1500 °C / [Е. Р. Андрієвська, О. А. Корнієнко, А. А. Макудера,

- И. С. Субота] // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2013. — Вып. 22. — С. 3—9.
23. Kim D. J. Lattice parameters, ionic conductivities and solubility limits in fluorite-structure MO_2 oxide ($\text{M} = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$) solid solution // J. of the Amer. Ceram. Soc. — 1989. — 72, No. 8. — P. 1415—1421.
24. Brauer G. Structural and solid state chemistry of pure earth oxides and hydroxides // Progress in the Science and Technology of Rare Earths. — Oxford : Pergamon Press, 1968. — Vol. 3. — P. 434—457.
25. Haire R. G. Comparisons of binary oxides / R. G. Haire, L. Eyring // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Lanthanides/actinides:chemistry. — Amsterdam : Elsevier Science, 1994. — Vol. 18. — P. 413—503.
26. Traverse J. P. Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares. — These. Grenoble, 1971. — 150 с.

Фазові співвідношення в системі CeO_2 — Dy_2O_3 при температурі 1500 °C

О. А. Корнієнко

Вперше досліджено фазові рівноваги в подвійній системі CeO_2 — Dy_2O_3 при температурі 1500 °C у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурах 1100 та 1500 °C. За допомогою рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються в системі.

Ключові слова: оксиди церію та диспрозійу, фазові рівноваги, діаграма стану, тверді розчини, параметри елементарних комірок, функціональна кераміка.

Phase relations in the system CeO_2 — Dy_2O_3 at temperature 1500 °C

O. A. Kornienko

Phase equilibria in the CeO_2 — Dy_2O_3 system at 1500 °C were studied in the overall concentration range. The samples of various compositions have been prepared from nitrate solutions by water evaporation followed by drying and annealing at 1100 and 1500 °C. Using XRD analysis it has been revealed that solid solutions based on various allotropic forms of the components formed. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined.

Keywords: ceria, dysprosia, phase equilibria, phase diagram, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional materials.