

*Д-р хим. наук Е. Р. Андриевская<sup>1,2</sup>,  
канд. хим. наук О. А. Корниенко<sup>2</sup>, А. А. Макудера<sup>2</sup>,  
А. В. Самелюк<sup>2</sup>, канд. хим. наук Л. Н. Спасенова<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>НТУУ «Киевский политехнический институт»,  
г. Киев, Украина;*

*<sup>2</sup> Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, г. Киев, Украина)*

## **Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1100 °С**

### **Введение**

Система  $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$  является перспективной для создания нового поколения альтернативных материалов твердых электролитов топливных элементов, работающих при средних и умеренных температурах (600—800 °С), высокотемпературной конструкционной керамики (теплоизоляционных материалов, составных частей ядерных реакторов), биоинертных керамических материалов для медицинской диагностики, имплантатов.

Разработка новых технологий и материалов требует изучения фазовых равновесий и свойств образующихся фаз в указанной системе при разных температурах [1—9].

Фазовые соотношения в бинарных системах с оксидами церия и редкоземельными элементами начала, середины ряда лантаноидов ( $\text{CeO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ ), изучены [10; 11], сведения о фазовых равновесиях в системе  $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$  при 1500 °С представлены ранее в [12].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных веществ использовали церий азотнокислый  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «ч», азотную кислоту марки «ч.д.а.» и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  марки «ЭрО-2» с содержанием основного компонента 99,99 %.

Образцы готовили с концентрационным шагом 1—5 мол. % из растворов нитратов с последующим выпариванием и разложе-

нием 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. Термообработку образцов проводили в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) при 1100 °С (16 800 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3,5 град/мин. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского, петрографического и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (Cu K<sub>α</sub>-излучение). Скорость сканирования составляла 1—4 град/мин в диапазоне углов 2θ от 15 до 80°. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTIC с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы.

Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей на основе йодистого метилена, трехбромистого мышьяка и сплавов серы и селена. Точность определения показателей преломления равна ± 0,02.

Микроструктуры изучали на шлифах отожженных образцов с использованием данных локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), выполненного на установке SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) в обратно отраженных электронах (ВЕИ) и во вторично отраженных электронах (SEI). Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализа выборочно.

## Результаты и их обсуждение

Изучение твердофазного взаимодействия CeO<sub>2</sub> (тип флюорита, F) и Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кубическая модификация оксидов редкоземельных элементов, C) при температуре 1100 °С в настоящей работе и при температуре 1500 °С в работе [12] показало, что в системе CeO<sub>2</sub>—Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются два типа твердых растворов кубической структуры: на основе флюорита F-CeO<sub>2</sub> и C-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые разделены двухфазным полем (C+F) (рис. 1).

Исходный химический и фазовый состав образцов, обожженных при 1100 °С, параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице.

Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F-CeO<sub>2</sub> и C-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определены составами, содержащими

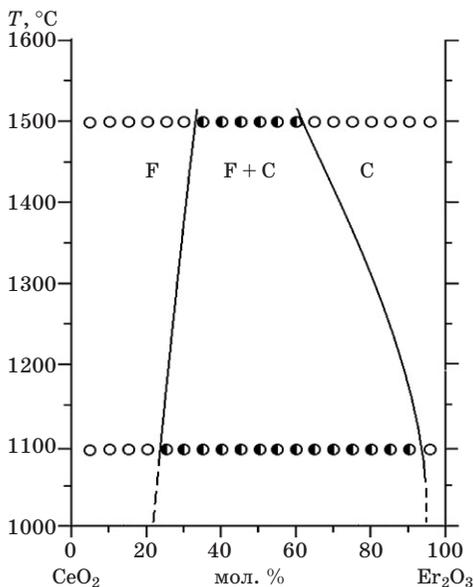


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$  при 1100—1500 °С (○ — однофазные; ● — двухфазные образцы)

20—25 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и 85—95 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  при 1100 °С (таблица). Изменение периодов кристаллических решеток твердых растворов F- $\text{CeO}_2$  и C- $\text{Er}_2\text{O}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$  представлено на рис. 2.

Из представленных на рис. 2 данных следует, что растворимость  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в F-модификации  $\text{CeO}_2$  составляет 25 мол. % при 1100 °С. Параметр элементарной ячейки уменьшается от  $a = 0,5409$  нм для чистого  $\text{CeO}_2$  до  $a = 0,5376$  нм (1100 °С) для предельного состава твердого раствора.

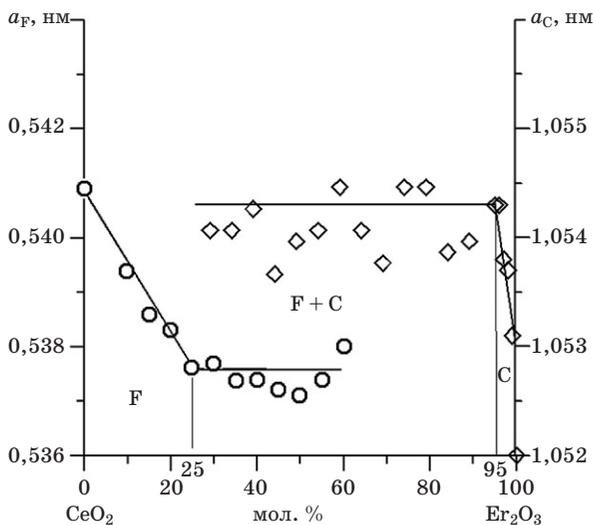


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F- $\text{CeO}_2$  (○) и C- $\text{Er}_2\text{O}_3$  (◇) в системе  $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$  после обжига образцов при 1100 °С.

Таблица

Исходный химический (мол. %) и фазовый составы образцов системы  $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$  после обжига при 1100 °С (16 800 ч) по данным РФА и петрографии

Химический состав, мол. %		Фазовый состав*	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ( $a \pm 0,0002$ )	
$\text{CeO}_2$	$\text{Er}_2\text{O}_3$		<F>	<C>
			a	a
0	100	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >	—	1,0520
1	99	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >	—	1,0531
2	98	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >	—	1,0537
3	97	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >	—	1,0538
4	96	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >	—	1,0543
5	95	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >	—	1,0543
10	90	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >**	—	1,0538
15	85	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >+ <F- $\text{CeO}_2$ >сл.	—	1,0537
20	80	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ > + <F- $\text{CeO}_2$ >сл. ↑	—	1,0543
25	75	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ > + <F- $\text{CeO}_2$ > сл. ↑	—	1,0543
30	70	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ > + <F- $\text{CeO}_2$ > сл. ↑	—	1,0526
35	65	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ > осн. + <F- $\text{CeO}_2$ >↑	0,5355	1,0539
40	60	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ > осн. + <F- $\text{CeO}_2$ >↑	0,5380	1,0543
45	55	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ > осн. + <F- $\text{CeO}_2$ >↑	0,5374	1,0539
50	50	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >↓ + <F- $\text{CeO}_2$ >↑	0,5371	1,0533
55	45	<C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >↓ + <F- $\text{CeO}_2$ >↑	0,5372	1,0515
60	40	<F- $\text{CeO}_2$ >↑ + <C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >↓	0,5374	1,0548
65	35	<F- $\text{CeO}_2$ >↑ + <C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ > ↓	0,5374	1,0539
70	30	<F- $\text{CeO}_2$ >↑ + <C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >↓	0,5377	1,0539
75	25	<F- $\text{CeO}_2$ >осн. + <C- $\text{Er}_2\text{O}_3$ >сл.	0,5376	—
80	20	<F- $\text{CeO}_2$ >	0,5383	—
85	15	<F- $\text{CeO}_2$ >	0,5386	—
90	10	<F- $\text{CeO}_2$ >	0,5394	—
95	5	<F- $\text{CeO}_2$ >	—	—
100	0	<F- $\text{CeO}_2$ >	—	—

\*Обозначения фаз: <C> — твердые растворы на основе кубической модификации  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ; <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита  $\text{CeO}_2$ . Другие условные обозначения: осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы, ↑ — содержание фазы увеличивается, ↓ — количество фазы уменьшается.

\*\* При заданных условиях ( $T = 1100$  °С, 16 800 ч, на воздухе) на дифрактограммах наблюдали одну фазу: кубическую (C) модификацию  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . На диаграмме состояния показан двухфазный состав по данным изменения периодов кристаллических решеток твердых растворов F- $\text{CeO}_2$  и C- $\text{Er}_2\text{O}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Растворимость  $\text{CeO}_2$  в кубической С-модификации оксида эрбия составляет  $\sim 5$  мол. %  $\text{CeO}_2$  при  $1100^\circ\text{C}$ . Параметр элементарной ячейки увеличивается от  $a = 1,0531$  нм для чистого  $\text{Er}_2\text{O}_3$  до  $a = 1,0543$  нм ( $1100^\circ\text{C}$ ) для предельного состава твердого раствора.

Следует отметить, что при  $1100^\circ\text{C}$  после выдержки 16 800 ч (на воздухе) на дифрактограммах по данным РФА так же, как по данным петрографии, в образце, содержащем 10 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 90 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , наблюдали одну фазу: кубическую (С) модификацию  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . На диаграмме состояния (рис. 1) показан двухфазный состав и определены границы фазовых полей по данным изменения периодов кристаллических решеток твердых растворов F- $\text{CeO}_2$  и С- $\text{Er}_2\text{O}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (рис. 2).

Рентгеновские и петрографические исследования подтверждены результатами электронной микроскопии.

На рис. 3 представлены типичные микроструктуры образцов системы  $\text{CeO}_2$ — $\text{Er}_2\text{O}_3$  в зависимости от химического и фазового состава после обжига при  $1100^\circ\text{C}$ .

На шлифах образцов после обжига при  $1100^\circ\text{C}$  наблюдается неоднородная структура, формируются элементы структуры различных типов и размеров (рис. 3, *a—u*).

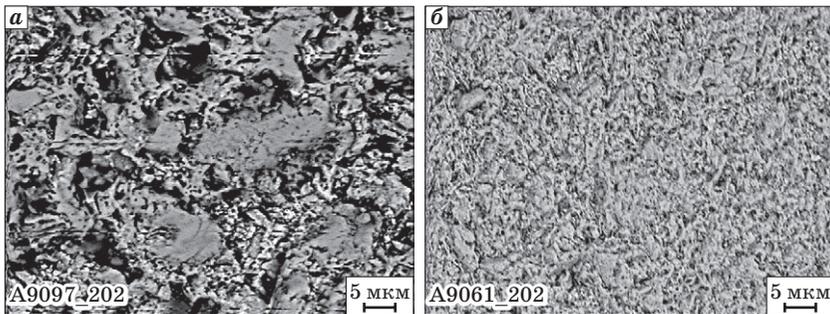
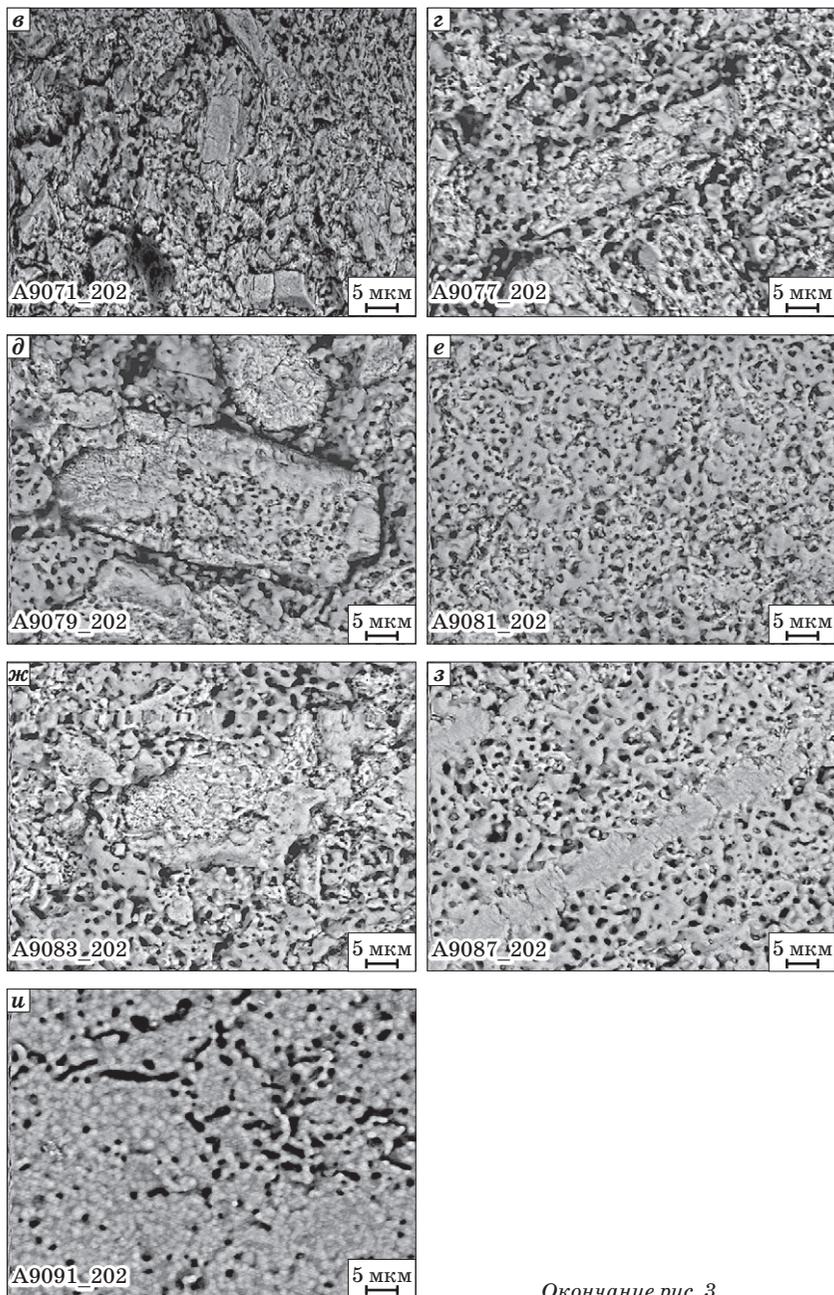


Рис. 3. Микроструктура образцов в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Er}_2\text{O}_3$  после обжига образцов при  $1100^\circ\text{C}$ , BEI,  $\times 2000$ :

*a* — 100 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$ ; *б* — 10 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 90 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$ ; *в* — 35 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 65 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle + \langle\text{F-CeO}_2\rangle$ ; *г* — 50 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 50 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle + \langle\text{F-CeO}_2\rangle$ ; *д* — 55 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 45 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle + \langle\text{F-CeO}_2\rangle$ ; *е* — 60 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 40 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle + \langle\text{F-CeO}_2\rangle$ ; *ж* — 65 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 35 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle + \langle\text{F-CeO}_2\rangle$  ↑; *з* — 75 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 25 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$  осн. +  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$  ↓; темная мелкозернистая матричная фаза —  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ , светлые гладкие включения —  $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$ , черная — поры; *и* — 85 мол. %  $\text{CeO}_2$  — 15 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$



Окончание рис. 3

Микроструктура кубической модификации  $C-Er_2O_3$  и твердых растворов на ее основе проявляется в виде различно ориентированных текстурированных пластинчатых кристаллов анизометричной формы размером  $0,83-4,17$  мкм (рис. 3, а). Характерно, что для твердых растворов  $\langle C-Er_2O_3 \rangle$  с ростом концентрации оксида церия размер зерен уменьшается (от  $1,67$  до  $0,04$  мкм, рис. 3, б), однако микроструктура двухфазных образцов с увеличением содержания  $CeO_2$  имеет более крупнозернистое строение (от  $0,25-10$  до  $1,25-47,5$  мкм, рис. 3, в).

Характерные для двухфазной области (C+F) микроструктуры представлены на рис. 3, в—з. Они отличаются различной пористостью. Образуются монолитные и пористые элементы структуры (рис. 3, в, г). В образце, содержащем 35 мол. %  $CeO_2$  — 65 мол. %  $Er_2O_3$ , происходит взаимодействие с образованием структуры пластинчатых элементов правильной огранки в виде призм (рис. 3, в). Для двухфазного образца, содержащего 50 мол. %  $CeO_2$  — 50 мол. %  $Er_2O_3$ , характерно наличие мелкозернистой матрицы, в которой вкраплены элементы структуры анизометричной формы длиной от 5 до 50 мкм (рис. 3, г). Аномальный рост структурных составляющих наблюдается при формировании твердых растворов. Неоднородность структуры проявляется в том, что имеются элементы структур различных размеров, в свою очередь, крупные элементы структуры отличаются пористостью. Отмечено, что с дальнейшим увеличением содержания оксида церия, в составе 55 мол. %  $CeO_2$  — 45 мол. %  $Er_2O_3$  структура разрыхляется. Идет твердофазная реакция распада. В процессе спекания состава 75 мол. %  $CeO_2$  — 25 мол. %  $Er_2O_3$  происходит самоармирование (рис. 3, з).

Микроструктура однофазного образца ( $\langle F-CeO_2 \rangle$ ), содержащего 85 мол. %  $CeO_2$  — 15 мол. %  $Er_2O_3$ , проявляется в виде мелких округлых зерен размером  $0,08-0,8$  мкм, в наличии сообщенные и изолированные поры (рис. 3, и).

## Заключение

Изучено взаимодействие фаз и структурные превращения в системе  $CeO_2-Er_2O_3$  при  $1100^\circ C$  во всем интервале концентраций. Характерным для указанной системы является наличие ограниченных твердых растворов на основе кубических модификаций  $C-Er_2O_3$  и  $F-CeO_2$ . Определены параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре.

Результаты исследований могут быть использованы для оптимизации выбора составов при разработке нового класса композиционных материалов с повышенными характеристиками.

### Библиографический список

1. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells / V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro [etc.] // *J. Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 36. — P. 1105—1117.
2. Sato K. Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics / K. Sato, H. Yugami, T. Hashida // *J. Mater. Sci.* — 2004. — Vol. 39. — P. 5765—5770.
3. Study on analysis crystal structure in CeO<sub>2</sub> doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Zhu Baolin, Tahara Yuki, Yasunaga Kazufumi [etc.] // *J. of Rare Earths.* — 2010. — Vol. 28. — P. 164—167.
4. Kimpton J. Investigation of electrical conductivity as a function of dopant ion radius in the systems Zr<sub>0.75</sub>Ce<sub>0.08</sub>M<sub>0.17</sub>O<sub>1.92</sub> (M = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc) / J. Kimpton, T. H. Randle, J. Drennan // *Solid State Ionics.* — 2002. — Vol. 149. — P. 89—98.
5. Anjana Prabhakaran Sreekumari. Microwave dielectric properties of (1-X) CeO<sub>2-x</sub>·RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) (0 ≤ x ≤ 1) ceramics / Anjana Prabhakaran Sreekumari, Joseph Tony, Mailadil Tomas Sebastian. // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2010. — Vol. 490. — P. 208—213.
6. Effects of swift heavy ion irradiation on the structure of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> / B. Zhu, H. Ohno, S. Kosugi [etc.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* — 2010. — Vol. 268, B. — P. 3199—3202.
7. Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides / Pedrosa A. M. Garrido, da Silva J. E. C., Pimentel P. M. [etc.] // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2004. — Vol. 374. — P. 223—225.
8. Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions / [Maschio Stefano, Aneggi Eleonora, Trovarelli Alessandro, Sergio Valter] // *Ceram. Int.* — 2008. — Vol. 34. — P. 1327—1333.
9. Photoluminescence of Er-containing metal oxide in U-band / Ito Takaaki, Yoshino Masahito, Iwasaki Kouta [etc.] // *Proceedings of International Symposium on Eco Topia Science.* — 2007. — ISETS07. — P. 128—130.
10. Phase Relation Studies in the CeO<sub>2</sub>—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1100—1500 °C / [Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Sameljuk A. V., Ali Sayir] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 7. — P. 1277—1283.
11. Фазовые соотношения в системе CeO<sub>2</sub>—Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1500 °C / Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, В. С. Городов [и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения.* — К. : ИПМ НАН Украины, 2008. — № 17. — С. 25—29.
12. Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °C / [Андриевская Е. Р., Гусаров В. В., Корниенко О. А., Самелюк А. В.] // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО».* — X. : ПАТ «УКРНДІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 133—140.

Рецензент к. т. н. Шулик И. Г.