

*Д-р хим. наук Е. Р. Андриевская^{1,2}, Ж. Д. Богатырева³,
канд. хим. наук О. А. Корниенко¹, А. В. Самелюк¹,
Ю. В. Юрченко¹, канд. техн. наук В. В. Ткач²*

*(¹Институт проблем материаловедения имени
И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина; ²НТУУ
«Киевский политехнический институт», г. Киев, Украина;
³Физико-технологический институт металлов
и сплавов НАН Украины, г. Киев, Украина)*

Взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 1100 °С

Введение

Система $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ является перспективной для создания материалов твердых электролитов топливных элементов, работающих при средних и умеренных температурах (600—800 °С), высокотемпературной конструкционной керамики (теплозащитных покрытий, составных частей ядерных реакторов), биоинертных керамических материалов для медицинской диагностики, имплантатов, оптоэлектроники и лазерной техники [1—16].

Разработка новых технологий и материалов требует изучения фазовых равновесий и свойств образующихся фаз в указанной системе в широком интервале температур и концентраций.

Фазовые соотношения в бинарных системах с оксидами церия и полуторными оксидами редкоземельных элементов (Ln_2O_3): лантана, самария, иттербия, диспрозия и эрбия изучены достаточно надежно [17—22]. Сведения о фазовых равновесиях и свойства фаз в системе $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ противоречивы [23—32]. В работах [26; 31] исследовано взаимодействие CeO_2 и Eu_2O_3 методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре. Образцы синтезировали при 1200 °С на воздухе твердофазным спеканием исходных оксидов, полученных предварительным разложением нитратов при 500 °С. Обнаружены два типа ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов, кристаллизующихся в кубической структуре (типа флюорита и Tl_2O_3) [31]. Взаимодействие фаз в системе $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ исследовали также в работах [24; 27—29]. Найдено, что в системе при 1400 °С образуются твердые растворы на основе кубических

модификаций: F-CeO₂ в интервале концентраций от чистого CeO₂ до 40 мол. % Eu₂O₃ и C-Eu₂O₃ — от 40 до 100 мол. % Eu₂O₃. Параметры элементарных ячеек твердых растворов изменяются от $a = 0,5411$ нм для чистого CeO₂ до $a = 0,5441$ нм для состава с 40 мол. % Eu₂O₃ и от $a = 1,0885$ нм для состава с 45 мол. % Eu₂O₃ до $a = 1,0868$ нм для чистого Eu₂O₃. Двухфазная область в системе не обнаружена, диаграмма состояния не построена [24]. Наиболее достоверные данные о взаимодействии фаз и элементы диаграммы состояния системы CeO₂—Eu₂O₃ при температуре 1500 °С представлены в [32]. Установлено, что в системе CeO₂—Eu₂O₃ при 1500 °С образуются твердые растворы трех типов: на основе кубических модификаций F-CeO₂ и C-Eu₂O₃ и моноклинной модификации B-Eu₂O₃, которые разделены двухфазными полями (F + C) и (C + B). Растворимость Eu₂O₃ в F-модификации CeO₂ составляет ~ 20 мол. % при 1500 °С (170 ч).

Некоторые физические характеристики образующихся фаз в системе CeO₂—Eu₂O₃ определены в работах [24; 29; 30; 33; 34]. Коэффициенты термического расширения $\alpha_a \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ твердых растворов ряда составов Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}, где $x = 0,90; 0,55; 0,45; 0,10$, в интервале температур 20—1200 °С равны 9,89; 11,44; 11,60; 13,17 соответственно [24]. Значения диэлектрической проницаемости ϵ_∞ твердого раствора состава Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{2- δ} при температурах 300, 400, 500 и 550 °С равны 6,09; 7,91; 13,12 и 19,64 соответственно [33]. Согласно данным [33], энергия активации ионной проводимости E_a указанного твердого раствора в интервале температур 480—550 °С составляет 0,91 эВ, суммарная ионная проводимость σ при температуре 550 °С — $1,39 \cdot 10^{-4}$ См/см, проводимость зерен σ_{gr} и границ зерен σ_{gb} — $3,45 \cdot 10^{-4}$ и $4,4 \cdot 10^{-4}$ См/см, соответственно. Коэффициенты термического расширения α_a (0—1200 °С) чистого CeO₂ и твердого раствора Ce_{0,5}Eu_{0,5}O_{1,75} равны $12,68 \cdot 10^6$ и $12,61 \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно [30].

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

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали церий азотнокислый Ce(NO₃)₃·6H₂O марки «ч», азотную кислоту марки «ч.д.а.» и Eu₂O₃ марки «Ево-Ж» с содержанием основного компонента 99,99 %.

Образцы готовили с концентрационным шагом 1—5 мол. % из растворов нитратов с последующим выпариванием и разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при 800 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 Н/мм². Термообработку образцов проводили в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) при 1100 °С (15960 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 (CuK_α -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 LATTEC с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1985).

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 $\pm 0,02$.

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 (BEI) и во вторично отраженных электронах (SEI). Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализа выборочно.

Результаты и их обсуждение

Изучение твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и Eu_2O_3 (моноклинная модификация, B) при температурах 1100, 1500 °С показало, что в системе CeO_2 — Eu_2O_3 образуются три типа твердых растворов: на основе кубических модификаций F- CeO_2 и C- Eu_2O_3 и моноклинной модификации B- Eu_2O_3 , которые разделены двухфазными полями (F + C) и (C + B) (рис. 1).

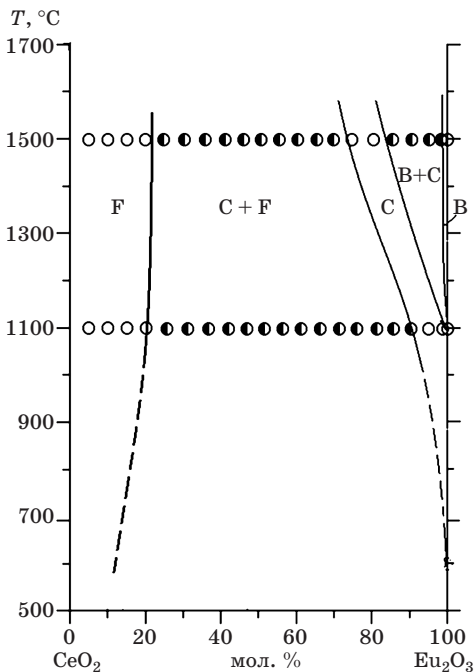


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе CeO_2 — Eu_2O_3 при 1100—1500 °С (○ — однофазные; ● — двухфазные образцы)

Из полученных данных следует, что растворимость Eu_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет ~20 мол. % при 1100,

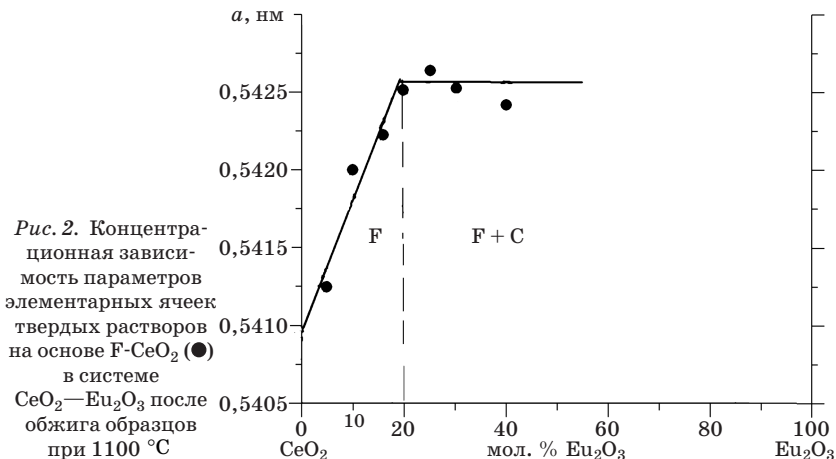


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F- CeO_2 (●) в системе CeO_2 — Eu_2O_3 после обжига образцов при 1100 °С

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_2 , C- Eu_2O_3 и B- Eu_2O_3 при температуре 1100 °С определены составами, содержащими 20—25 мол. % Eu_2O_3 , 90—99 мол. % Eu_2O_3 и 99—100 мол. % Eu_2O_3 , соответственно (таблица). Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе F- CeO_2 представлена на рис. 2.

Таблица

Исходный химический и фазовый составы образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ после обжига при 1100°C (15960 ч) по данным РФА и петрографии

Химический состав, мол. %		Фазовый состав и параметры элементарных ячеек, нм по данным РФА	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ($a \pm 0,0002$)	
CeO_2	Eu_2O_3		<F>	<C>
			<i>a</i>	<i>a</i>
0	100	<B-Eu ₂ O ₃ > ($a = 1,4882$; $b = 0,3562$; $c = 0,8960$; $\gamma = 90,2562$)	—	—
1	99	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <B-Eu ₂ O ₃ > сл.	—	1,0840
2	98	<C-Eu ₂ O ₃ >	—	1,0844
3	97	<C-Eu ₂ O ₃ >	—	1,0843
4	96	<C-Eu ₂ O ₃ >	—	1,0838
5	95	<C-Eu ₂ O ₃ >	—	1,0843
10	90	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > незн. сл.	—	1,0846
15	85	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > сл.	—	1,0843
20	80	<C-Eu ₂ O ₃ > + <F-CeO ₂ > сл.	—	1,0842
25	75	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > ↑	—	1,0847
30	70	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > ↑	—	1,0840
35	65	<C-Eu ₂ O ₃ > + <F-CeO ₂ >	—	1,0845
40	60	<C-Eu ₂ O ₃ > + <F-CeO ₂ >	0,5431	1,0857
45	55	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > ↑	0,5431	1,0857
50	50	<C-Eu ₂ O ₃ > ↓ + <F-CeO ₂ >	0,5430	1,0868
55	45	<C-Eu ₂ O ₃ > ↓ + <F-CeO ₂ > ↑	0,5431	1,0861
60	40	<C-Eu ₂ O ₃ > ↓ + <F-CeO ₂ > ↑	0,5424	1,0864
65	35	<F-CeO ₂ > ↑ + <C-Eu ₂ O ₃ > ↓↓	0,5434	1,0867
70	30	<F-CeO ₂ > осн. + <C-Eu ₂ O ₃ > ↓↓	0,5425	1,0861
75	25	<F-CeO ₂ > + <C-Eu ₂ O ₃ > сл.	0,5427	—
80	20	<F-CeO ₂ > осн.	0,5425	—
85	15	<F-CeO ₂ >	0,5422	—
90	10	<F-CeO ₂ >	0,5420	—
95	5	<F-CeO ₂ >	0,5412	—
100	0	<F-CeO ₂ >	0,5409	—

Обозначения фаз: — твердые растворы на основе моноклинной модификации Eu_2O_3 ; <C> — твердые растворы на основе кубической модификации Eu_2O_3 ; <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита CeO_2 . Другие условные обозначения: осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы, ↑ — содержание фазы увеличивается, ↓ — количество фазы уменьшается.

1500°C . Параметр элементарной ячейки увеличивается от $a = 0,5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0,5425$ нм для предельного состава твердого раствора.

Протяженность области гомогенности твердого раствора на основе В-Еu₂O₃ при температуре 1100 °С остается довольно незначительной (< 1 мол. %) при замещении ионов Eu³⁺ ($r = 0,0985$ нм) ионами Ce⁴⁺ ($r = 0,090$ нм) меньшего размера, стабилизация В-Еu₂O₃ так же, как и при 1500 °С, не наблюдается. Тот же стерический фактор обуславливает большую протяженность твердых растворов на основе F-CeO₂, которая практически не меняется в интервале температур 1500—1100 °С и достигает приблизительно 20 мол. % (рис. 2).

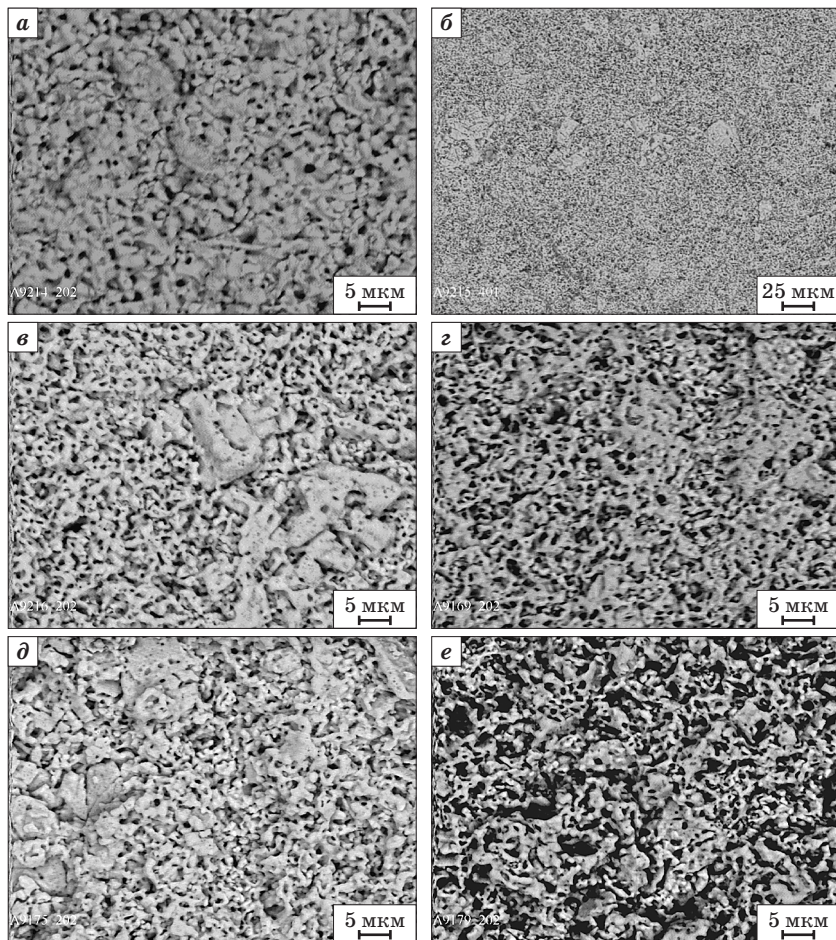
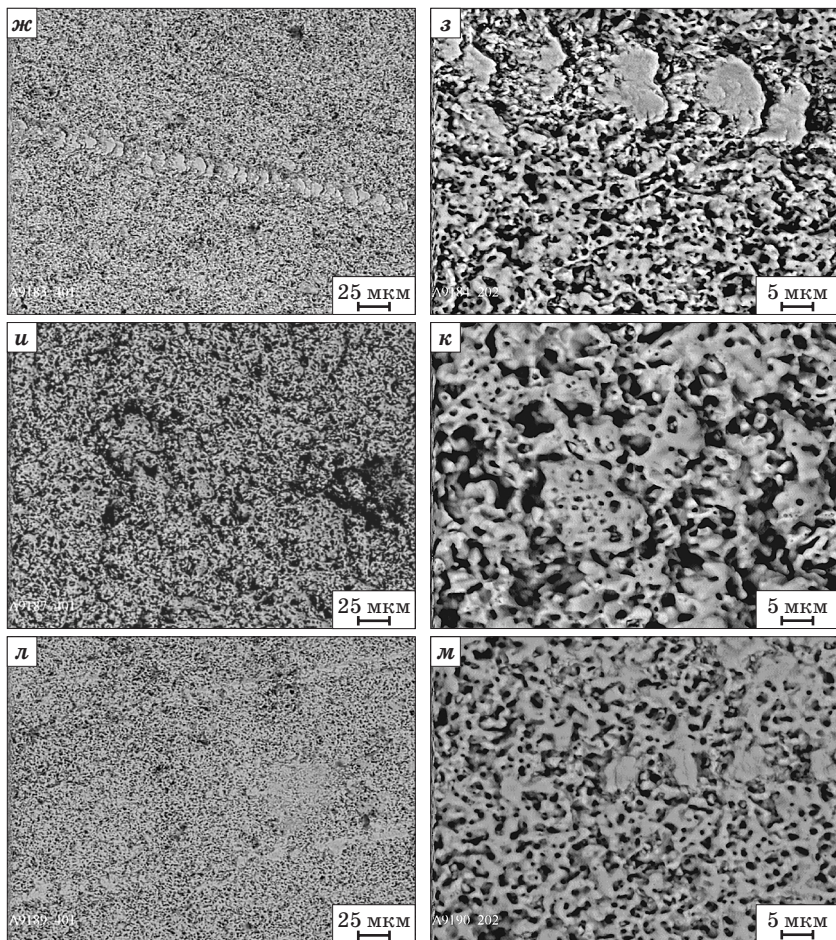


Рис. 3. Микроструктура образцов системы CeO₂—Eu₂O₃ после обжига образцов при 1100 °С:



Окончание рис. 3

а) 100 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; б) 1 мол. % CeO_2 —99 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ незн. сл., ВЕИ, $\times 400$; серая фаза — $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, светлая фаза (включения) — $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, черная — поры; в) 1 мол. % CeO_2 —99 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ незн. сл., ВЕИ, $\times 2000$; г) 2 мол. % CeO_2 —98 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; д) 5 мол. % CeO_2 —95 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; е) 15 мол. % CeO_2 —85 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; светлая фаза — $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, темная фаза — $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, черная — поры; ж) 25 мол. % CeO_2 —75 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle \uparrow$, ВЕИ, $\times 400$; з) 25 мол. % CeO_2 —75 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle \uparrow$, ВЕИ, $\times 2000$; и) 35 мол. % CeO_2 —65 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, ВЕИ, $\times 400$; к) 35 мол. % CeO_2 —65 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; л) 40 мол. % CeO_2 —60 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, ВЕИ, $\times 400$; м) 40 мол. % CeO_2 —60 мол. % Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$

Рентгеновские и петрографические исследования подтверждены результатами электронной микроскопии. Характерные микроструктуры образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ в зависимости от химического и фазового состава после обжига при температуре 1100°C представлены на рис. 3, 4.

Характерная микроструктура моноклинной модификации $\text{V-Eu}_2\text{O}_3$ в виде неизометричных зерен с размером по длине от $0,42\ \mu\text{м}$ до $6,7\ \mu\text{м}$ и скоплений агломератов представлена на рис. 3, а. В образце, содержащем 1 мол. % $\text{CeO}_2\text{—}99$ мол. % Eu_2O_3 , присутствуют две структурные составляющие, образуется мелкозернистая структура. Основу составляет серая фаза, которая согласно данным локального рентгеноспектрального анализа принадлежит кубической модификации $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$, что согласуется с данными РФА и петрографии (таблица). Моноклинная модификация $\text{V-Eu}_2\text{O}_3$ проявляется в виде светлых достаточно редких включений (рис. 3, б, в). В однофазных образцах, содержащих от 2 до 5 мол. % CeO_2 , после обжига при 1100°C наблюдается мелкозернистая структура $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ (рис. 3, г, д). Двухфазная область ($\text{C-Eu}_2\text{O}_3 + \text{F-CeO}_2$) при 1100°C существует в интервале концентраций $10\text{—}75$ мол. % CeO_2 (рис. 3, е). Согласно данным петрографии наблюдаются две изотропные фазы. Вначале основу составляет изотропная С фаза, с 25 мол. % CeO_2 количество второй изотропной фазы, которая принадлежит F-CeO_2 , начинает постепенно расти (рис. 3, ж, з). В образцах, содержащих 20 мол. % $\text{CeO}_2\text{—}80$ мол. % Eu_2O_3 и 25 мол. % $\text{CeO}_2\text{—}75$ мол. % Eu_2O_3 , мелкозернистая структура характеризуется наличием ориентированно направленных текстурированных полос в виде зерен, которые, по-видимому, принадлежат другой структурной составляющей с размером по длине $4,17\text{—}12,5\ \mu\text{м}$ (рис. 3, з). С дальнейшим увеличением содержания оксида церия мелкозернистая структура укрупняется, появляются пористые зерна (рис. 3, и, к). В образце с 40 мол. % $\text{CeO}_2\text{—}60$ мол. % Eu_2O_3 проявляются зерна двух типов: темно-серые с гладкой поверхностью (F-CeO_2) и светло-серые с пористой структурой ($\text{C-Eu}_2\text{O}_3$) (рис. 3, л, м). Микроструктура образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ в области с высоким содержанием оксида церия после обжига при 1100°C представлена на рис. 4.

В образце, содержащем 80 мол. % CeO_2 , явно проявляются две структурные составляющие. Изотропная фаза F-CeO_2 является матрицей, количество второй изотропной фазы, которая принадлежит $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$, уменьшается (рис. 4, е). При дальнейшем увеличении концентрации CeO_2 для однофазных образцов

(F-CeO₂) меняется текстура поверхности. Микроструктура образцов, содержащих 90—95 мол. % CeO₂, является мелкозернистой, характеризуется наличием зерен и агломератов.

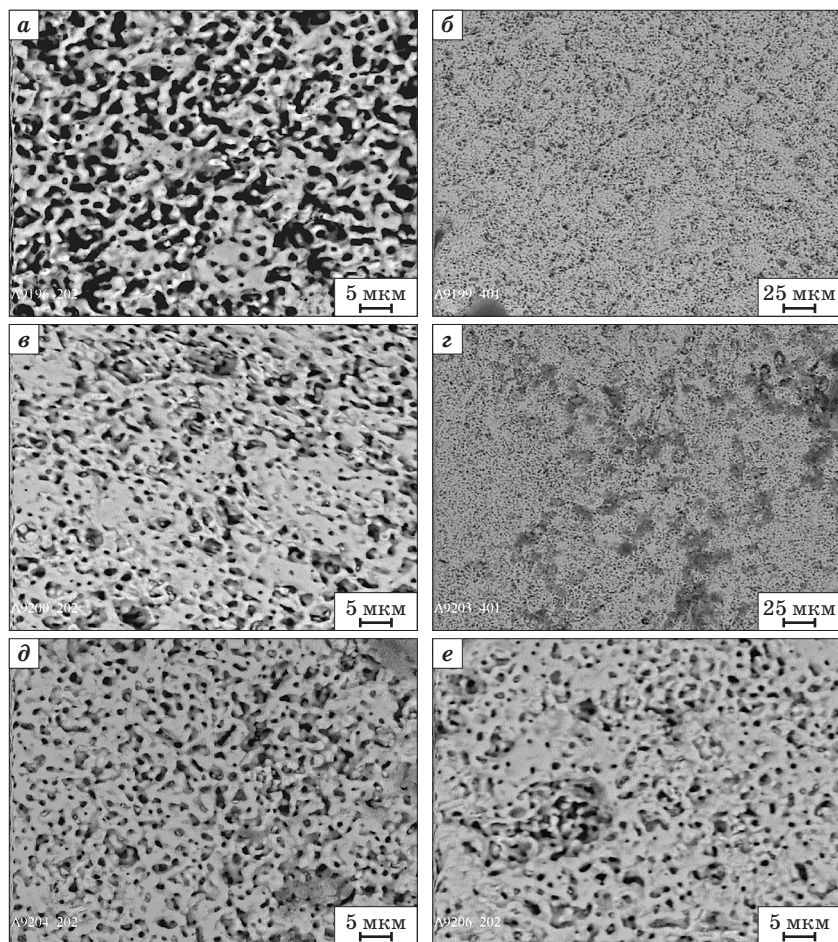


Рис. 4. Микроструктура образцов системы CeO₂—Eu₂O₃ в области с высоким содержанием оксида церия после обжига образцов при 1100 °С:

- а) 55 мол. % CeO₂—45 мол. % Eu₂O₃, <C-Eu₂O₃> ↓ + <F-CeO₂> сл. ↑, ВЕI, × 2000; б) 65 мол. % CeO₂—35 мол. % Eu₂O₃, <F-CeO₂> осн. ↑ + <C-Eu₂O₃> ↓↓, ВЕI, × 400; светлая фаза — <C-Eu₂O₃>, темная фаза — <F-CeO₂>, черная — поры; в) 65 мол. % CeO₂—35 мол. % Eu₂O₃, <F-CeO₂> осн. ↑ + <C-Eu₂O₃> ↓↓, ВЕI, × 2000; з) 75 мол. % CeO₂—25 мол. % Eu₂O₃, <F-CeO₂> + <C-Eu₂O₃>, ВЕI, × 400; д) 75 мол. % CeO₂—25 мол. % Eu₂O₃, <F-CeO₂> + <C-Eu₂O₃>, ВЕI, × 2000; е) 80 мол. % CeO₂—20 мол. % Eu₂O₃, <F-CeO₂> + <C-Eu₂O₃> ↓, ВЕI, × 2000

Для твердых растворов со структурой типа флюорита установлено, что при 1100 °С размер частиц F-CeO₂ с увеличением содержания оксида церия возрастает от 54 до 65 нм.

Заключение

Изучено взаимодействие фаз и структурные превращения в системе CeO₂—Eu₂O₃ при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. Характерным для указанной системы является наличие ограниченных твердых растворов на основе моноклинной модификации В-Eu₂O₃, кубических модификаций С-Eu₂O₃ и F-CeO₂, которые разделяют широкие гетерогенные области (F + С) и (В + С). 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.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (грант AFOSR-STCU, P513, 2012-2014).

Библиографический список

1. *Zhu D.* Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings / D. Zhu, R. Miller // *Int. J. Appl. Ceram. Technology*. — 2004. — Vol. 1, No. 1. — P. 86—94.
2. *Evans A. G.* Mechanizms controlling the durability of thermal barrier coatings / A. G. Evans // *Progress in Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 46. — P. 505—553.
3. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs / [E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, J. A. Labrincha] // *Solid State Ionics*. — 2000. — Vol. 127. — P. 329—335.
4. *Vassen R.* Conventional and new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, D. Stoeber // *Functional gradient materials and surface layers prepared by fine particles technology: NATO-ASI Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. — Vol. 16. — P. 199—218.
5. *Ozawa M.* Effect of aging temperature on CeO₂ formation in homogeneous precipitation / M. Ozawa // *J. Mater. Sci.* — 2004. — Vol. 39. — P. 4035—4036.
6. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells / V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 36. — P. 1105—1117.
7. *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.
8. *Ranløv J.* Comment on “The characterization of doped CeO₂ electrodes in solid oxide fuel cells” by B. G. Pound / J. Ranløv, F. W. Poulsen, M. Mogensen // *Solid State Ionics*. — 1993. — Vol. 61. — P. 277—279.
9. *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. — Vol. 404. — P. 57—63.

10. *Harrison P. G.* Chemical microengineering in Sol–Gel derived fluoride and lanthanide modified ceria materials / P. G. Harrison, A. Kelsall, J. V. Wood // *J. Sol–Gel. Sci. Technol.* — 1998. — Vol. 13. — P. 1049–1055.

11. Mixed oxides of the type MO_2 (Fluorite)— M_2O_3 / [D. J. M. Bevan, W. W. Barker, R. L. Martin, T. C. Parks] // *Proc. of the Fourth conf. on Rare Earth Research, Phoenix, Ariz., 1964.* — New York, 1965. — Vol. 3. — P. 441.

12. *Prabhakaran Sreekumari Anjana.* Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics / [Prabhakaran Sreekumari Anjana, Tony Joseph, Mailadil Tomas Sebastian] // *J. of Alloys and Comp.* — 2010. — Vol. 490. — P. 208–213.

13. Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions / [Stefano Maschio, Eleonora Aneggi, Alessandro Trovarelli, Valter Sergo] // *Ceram. Internat.* — 2008. — Vol. 34. — P. 1327–1333.

14. *Inaba H.* Ceria-based solid electrolytes / H. Inaba, H. Tagawa // *Solid State Ionics.* — 1996. — Vol. 83. — P. 1–16.

15. *Godikemeiker M.* Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes / M. Godikemeiker, K. Sasaki, L. J. Guackler // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — Vol. 144. — P. 1635–1646.

16. *By Shi Chen.* New opportunities for transparent ceramics / By Shi Chen, Yiquan Wu // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 2013. — No. 2. — P. 32–37.

17. 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. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 7. — P. 1277–1283.

18. Фазовые соотношения в системе CeO_2 — Sm_2O_3 при температуре 1500 °C / Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, В. С. Городов [и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения.* — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2008. — Вып. 17. — С. 25–29.

19. Фазовые соотношения в системе CeO_2 — Yb_2O_3 при температуре 1500 °C / [О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. А. Макудера, И. С. Субота] // *Современные проблемы физического материаловедения.* — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2013. — Вып. 22. — С. 3–9.

20. *Корниенко О. А.* Фазовые соотношения в системе CeO_2 — Dy_2O_3 при температуре 1500 °C / О. А. Корниенко // *Современные проблемы физического материаловедения.* — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2014. — Вып. 23. — С. 3–9.

21. *Андриевская Е. Р.* Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °C / [Е. Р. Андриевская, В. В. Гусаров, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк] // *36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО».* — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 133–140.

22. *Андриевская Е. Р.* Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1100 °C / [Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, А. А. Макудера, А. В. Самелюк, Л. Н. Спасенова] // *36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО».* — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2013. — № 113. — С. 156–163.

23. *Traverse J. P.* Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares / J. P. Traverse. — Grenoble, 1971. — 150 p.

24. *Mandal Balaji P.* Phase relations, lattice thermal expansions in $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ systems and stabilization of cubic RE_2O_3 (RE: Eu, Sm) / P. Balaji Mandal, V. Grover, A. K. Tyagi // *Mater. Sci. and Engineering A.* — 2006. — Vol. 430. — P. 120–124.

25. *Hiroshi Yamamura*. AC Conductivity for $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with pyrochlore-type composition / Hiroshi Yamamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2003. — Vol. 111, No. 12. — P. 907—911.

26. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Двойные системы : справ. [в 5 ч.] — Л. : Наука, 1987. — Ч. 3. — С. 287.

27. *Kuto T.* Oxygen Ion conduction of fluorite-type $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ (Ln = lanthanide Element) / T. Kuto, H. Obayashi // *J. Electrochem. Soc.* — 1975. — Vol. 122. — P. 142—147.

28. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb) / [Hiroshi Yamamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma, Katsuhiro Nomura] // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2003. — Vol. 111, № 12. — P. 902—906.

29. *Ashok Kumar Baral*. Ionic transport properties in nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ (with A = Eu, Gd, Dy, and Ho) materials / Ashok Kumar Baral, V. Sankaranarayanan // *Nanoscale Res. Lett.* — 2010. — Vol. 5, iss. 3. — P. 637—643.

30. ^{151}Eu -mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the $\text{Eu}_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ and $\text{LnEuZr}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) systems / [N. M. Masakia, A. Nakamura, F. Furuuchib, Y. Hinatsu] // *J. Phys. Chem. Solids.* — 2005. — Vol. 66. — P. 312—317.

31. *Pepin J. G.* Subsolidus phase relations in the systems $\text{CeO}_2\text{—RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE}_2\text{O}_3 = \text{C-type rare earth sesquioxide}$) / J. G. Pepin, E. R. Vance, G. I. McCarthy // *J. Solid. State. Chem.* — 1981. — Vol. 38, № 3. — P. 360—367.

32. Взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 1500 °C / Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корниенко [и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения.* — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2014. — Вып. 23. — С. 19—27.

33. ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopic study of the fluorite-type oxide solid solutions, $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ (M = Zr, Ce) ($0 \leq y \leq 1,0$) / N. Masaki, N. R. D. Guillermo, H. Otobe [et al.] // *Proc. of Mass and Charge Transport in Inorganic Materials: Fundamental to Devices*, Techna Srl, 2000. — P. 1233—1240.

34. ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopic and XRD study on some fluorite-type solid solution systems $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ (M = Zr, Hf, Ce) / N. M. Masaki, H. Otobe, A. Nakamura [et al.] // *Hyperfine Interact.* — 2003. — (C). — P. 305—308.

Рецензент канд. техн. наук Варганов В. В.