

*Д-р хим. наук Е. Р. Андриевская^{1,2},
д-р хим. наук, чл.-кор. РАН В. В. Гусаров^{3,4},
канд. хим. наук О. А. Корниенко¹, А. В. Самелюк¹*
*(¹ Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина;
² НТУУ «Киевский политехнический институт»,
г. Киев, Украина;
³ Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация;
⁴ Государственный технологический институт (технический
университет), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация)*

Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °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].

Взаимодействие фаз в бинарных системах с оксидами церия и редкоземельными элементами начала и 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 $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ отсутствуют.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °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 Er_2O_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 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. Для исследования фазовых соотношений при 1500 °С термообработку образцов проводили в две стадии: в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) при 1100 °С (195 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена (MoSi₂) при 1500 °С (170 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_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.

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 (LPCA), 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 CeO₂ (тип флюорита, F) и Er₂O₃ (кубическая модификация оксидов редкоземельных элементов, C) при температуре 1500 °С показало, что в системе CeO₂—Er₂O₃ образуются два типа твердых растворов кубической структуры: на основе флюорита F-CeO₂ и C-Er₂O₃, которые разделены двухфазным полем (C+F) (рис. 1).

Исходный химический и фазовый состав образцов, обожженных при 1500 °С, параметры элементарных ячеек фаз, на-

ходящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице.

Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F-CeO₂ и C-Er₂O₃ определены составами, содержащими 30—35 мол. % Er₂O₃ и 60—65 мол. % Er₂O₃ при 1500 °С (табл.). Изменение периодов решеток твердых растворов F-CeO₂ и C-Er₂O₃ в зависимости от концентрации Er₂O₃ представлено на рис. 2.

Из представленных данных следует, что растворимость Er₂O₃ в F-модификации CeO₂ составляет 30 мол. % при 1500 °С. Параметр элементарной ячейки уменьшается от $a = 0,5409$ нм для чистого CeO₂ до $a = 0,5369$ нм (1500 °С) для предельного состава твердого раствора.

Растворимость CeO₂ в кубической C-модификации оксида эрбия составляет 45 мол. % CeO₂ при 1500 °С. Параметр элементарной ячейки увеличивается от $a = 1,0531$ нм для чистого Er₂O₃ до $a = 1,0639$ нм (1500 °С) для предельного состава твердого раствора.

Рентгеновские и петрографические исследования подтверждены результатами электронной микроскопии.

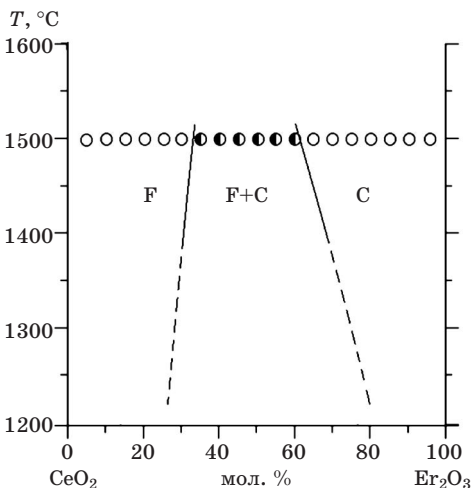


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе CeO₂—Er₂O₃ при 1500 °С (○ — однофазные; ● — двухфазные образцы)

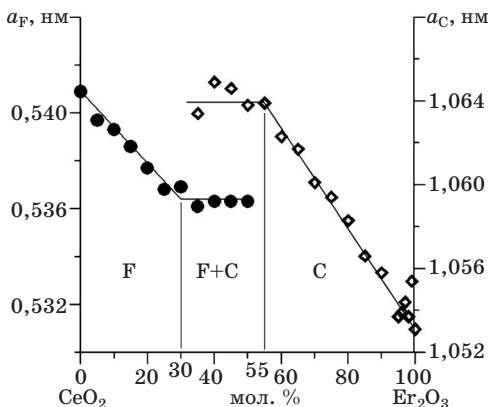


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F-CeO₂ (●) и C-Er₂O₃ (◇) в системе CeO₂—Er₂O₃ после обжига образцов при 1500 °С

Таблица

Исходный химический (мол. %) и фазовый составы образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ после обжига при 1500 °С (170 ч) по данным РФА и петрографии

Химический состав, мол. %		Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ($a \pm 0,0002$)	
CeO_2	Er_2O_3		<F>	<C>
			<i>a</i>	<i>a</i>
0	100	<C- Er_2O_3 >	—	1,0531
1	99	<C- Er_2O_3 >	—	1,0554
2	98	<C- Er_2O_3 >	—	1,0537
3	97	<C- Er_2O_3 >	—	1,0544
4	96	<C- Er_2O_3 >	—	1,0539
5	95	<C- Er_2O_3 >	—	1,0537
10	90	<C- Er_2O_3 >	—	1,0558
15	85	<C- Er_2O_3 >	—	1,0566
20	80	<C- Er_2O_3 >	—	1,0583
25	75	<C- Er_2O_3 >	—	1,0594
30	70	<C- Er_2O_3 >	—	1,0601
35	65	<C- Er_2O_3 >	—	1,0617
40	60	<C- Er_2O_3 > осн. + + <F- CeO_2 > сл.	—	1,0623
45	55	<C- Er_2O_3 > осн. + + <F- CeO_2 > сл. ↑	—	1,0639
50	50	<C- Er_2O_3 > осн. + + <F- CeO_2 > ↑	0,5363	1,0638
55	45	<C- Er_2O_3 > + + <F- CeO_2 > ↑	0,5363	1,0646
60	40	<C- Er_2O_3 > ↓ + + <F- CeO_2 > ↑	0,5363	1,0649
65	35	<F- CeO_2 > ↑ + + <C- Er_2O_3 > ↓	0,5361	1,0634
70	30	<F- CeO_2 >	0,5369	—
75	25	<F- CeO_2 >	0,5368	—
80	20	<F- CeO_2 >	0,5377	—
85	15	<F- CeO_2 >	0,5386	—
90	10	<F- CeO_2 >	0,5393	—
95	5	<F- CeO_2 >	0,5397	—
100	0	<F- CeO_2 >	0,5409	—

Обозначения фаз: <C> — твердые растворы на основе кубической модификации Er_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.

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 1500°C .

Микроструктура кубической модификации $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ и твердых растворов на ее основе показана на рис. 3, *a—z*. Видно, что на шлифах проявляются структурные составляющие в виде монолитных областей различных размеров и поры двух видов: изолированные округлой формы и соощенные по границам монолитных областей. В последнем случае поры могут образовывать сплошные каналы.

Отмечено, что с увеличением содержания оксида церия размер монолитных элементов структуры уменьшается (рис 3, *a—z*). Для однофазного образца, содержащего 4 мол. % CeO_2 — 96 мол. % Er_2O_3 , характерно наличие монолитных областей размерами $\sim 20\text{—}40$ нм в окружении более мелкозернистых элементов структуры (< 5 нм), между которыми имеются поры размером менее 1 мкм.

При добавках CeO_2 структура гомогенизируется, становится более однородной, состоит из элементов размерами $\sim 3\text{—}5$ мкм с редкими включениями более крупных размеров (≥ 10 мкм), в которых присутствуют поры двух разновидностей, но основная часть пор распределена между монолитными элементами структуры.

С дальнейшим увеличением концентрации CeO_2 структура изменяется. Характерной особенностью является снижение доли пористости между элементами структуры. Средний размер пор уменьшается, и они сосредоточены в монолитных элементах структуры. Между монолитными элементами структуры появляются непрерывные поверхности сопряжения.

Микроструктуры двухфазных образцов (C+F) представлены на рис. 3, *д—z*. Для образца, содержащего 40 мол. % CeO_2 — 60 мол. % Er_2O_3 , характерно гетерофазное состояние, выявлены следующие структурные составляющие: базовая (матричная) — представляет собой твердый раствор на основе $\text{C-Er}_2\text{O}_3$, в котором находятся более темные изолированные включения F-CeO_2 (рис. 3, *д*). Все поры являются изолированными, диапазон размеров пор $\sim 1\text{—}5$ мкм. В образце, содержащем 65 мол. % CeO_2 — 35 мол. % Er_2O_3 , где основу составляет твердый раствор на основе F-CeO_2 , вторая C -фаза проявляется в виде прожилок в монолитных элементах структуры (рис. 3, *з*).

Микроструктура однофазного образца ($<\text{F-CeO}_2>$), содержащего 75 мол. % CeO_2 — 25 мол. % Er_2O_3 , проявляется в виде

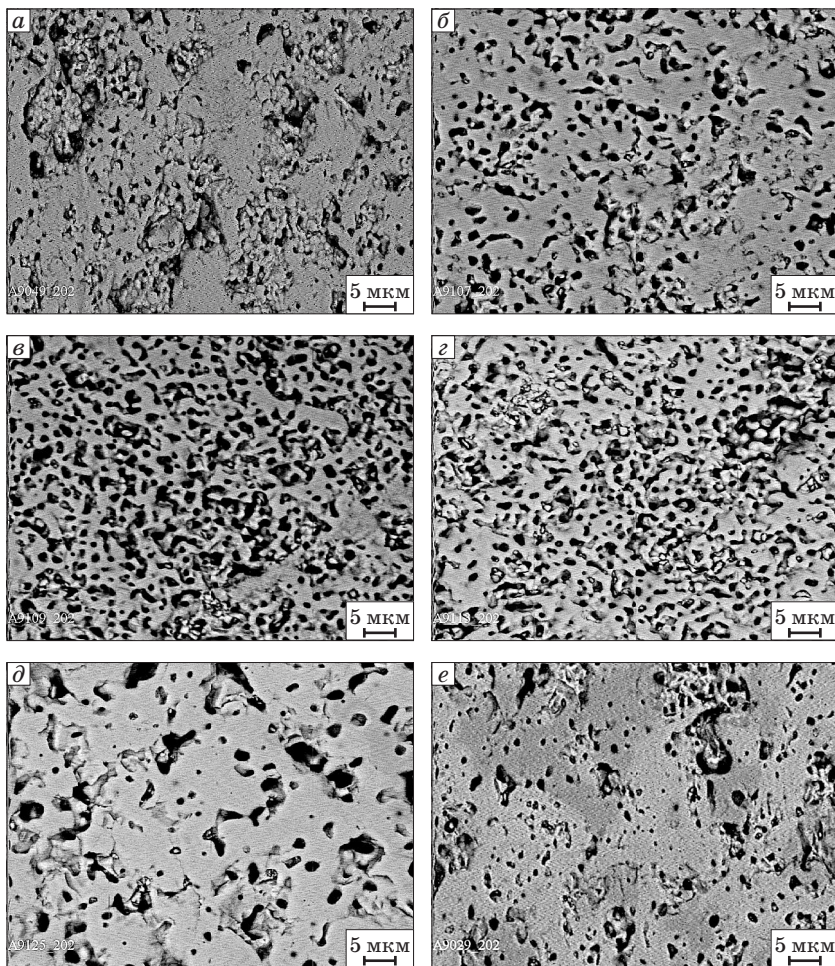
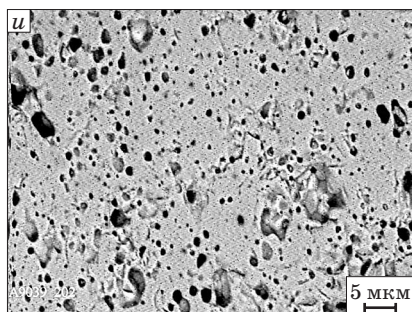
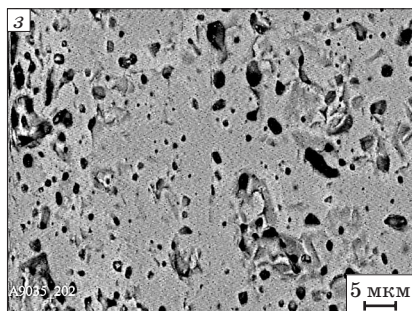
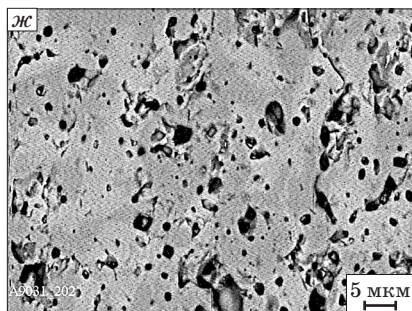


Рис. 3. Микроструктура образцов в системе $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ после обжига образцов при $1500\text{ }^\circ\text{C}$:

- а) 100 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; б) 3 мол. % CeO_2 — 97 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; в) 4 мол. % CeO_2 — 96 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; г) 10 мол. % CeO_2 — 90 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; д) 40 мол. % CeO_2 — 60 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ сл., ВЕИ, $\times 2000$; светлая матрица — $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$, темные включения — $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, черная область — поры; е) 50 мол. % CeO_2 — 50 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ сл. \uparrow , ВЕИ, $\times 2000$; светлая фаза — $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$, темная — $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, черная — поры; ж) 55 мол. % CeO_2 — 45 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ \uparrow , ВЕИ, $\times 2000$; з) 65 мол. % CeO_2 — 35 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ осн. + $\langle\text{C-Er}_2\text{O}_3\rangle$ \downarrow , ВЕИ, $\times 2000$; у) 75 мол. % CeO_2 — 25 мол. % Er_2O_3 , $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$



монолитной матрицы, в которой присутствуют только изолированные поры (рис. 3, и). Отмечено, что с увеличением содержания оксида церия F-фаза становится более мелкозернистой, уменьшаются размеры пор.

Заключение

Изучено взаимодействие фаз и структурные превращения в системе $\text{CeO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ при 1500°C во всем интервале концентраций. Характерным для указанной системы является наличие ограниченных твердых растворов на основе кубических модификаций $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ 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.

Работа выполнена при поддержке Украинского

(«ДФФД») и Российского («РФФИ») Государственных Фондов Фундаментальных Исследований (грант «ДФФД-РФФИ-2011» № Ф40.3/038).

Окончание рис. 3.

Библиографический список

1. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells / Kharton V. V., Figueiredo F. M., Navarro L. [etc.] // *J. Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 36. — P. 1105—1117.
2. Sato K. Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics / Sato K., Yugami H., Hashida T. // *J. Mater. Sci.* — 2004. — Vol. 39. — P. 5765—5770.

3. Study on analysis crystal structure in CeO₂ doped with Er₂O₃ or Gd₂O₃ / 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_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92} (M = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc) / Kimpton J., Randle T. H., Drennan J. // *Solid State Ionics*. — 2002. — Vol. 149. — P. 89—98.

5. *Anjana Prabhakaran Sreekumari.* Microwave dielectric properties of (1-x) CeO_{2-x} RE₂O₃ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) (0 ≤ x ≤ 1) ceramics / [Anjana Prabhakaran Sreekumari, Joseph Tony, Mailadil Tomas Sebastian] // *J. of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 490. — P. 208—213.

6. Effects of swift heavy ion irradiation on the structure of Er₂O₃-doped CeO₂ / Zhu B., Ohno H., Kosugi S. [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.] // *J. 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] // *Ceramics International*. — 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 CeO₂—La₂O₃ System at 1100—1500 °C / Андриевская Е. Р., Kornienko O. A., Sameljuk A. V., Ali Sayir] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 7. — P. 1277—1283.

11. Фазовые соотношения в системе CeO₂—Sm₂O₃ при температуре 1500 °C / Андриевская Е. Р., Корниенко О. А., Городов В. С. [и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения*. — К. : ИПМ НАН Украины. — 2008. — № 17. — С. 25—29.

Рецензент к. т. н. Варганов В. В.