

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

О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. А. Макудера,
И. С. Суббота

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
Киев, KornienkoOksana@ukr.net

Впервые исследованы фазовые равновесия в двойной системе $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. С помощью рентгенофазового анализа 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: оксид церия, оксид иттербия, фазовые равновесия, диаграмма состояния, твердые растворы, параметры элементарных ячеек, функциональная керамика.

В последнее время в связи с постоянным ростом цен на традиционные источники энергии (уголь, нефть, природный газ) большое внимание стали уделять развитию альтернативной энергетики, в частности водородной, базирующейся на электрохимических источниках энергии топливных элементов. В качестве твердых электролитов топливных элементов, работающих при высоких температурах >1000 °С, применяют материалы на основе ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 [1—6]. Твердые растворы на основе диоксида церия, стабилизированного Ln_2O_3 , — наиболее перспективные электролиты, которые работают при умеренных температурах ≥ 800 °С, поскольку их ионная проводимость и чувствительность к парциальному давлению кислорода намного выше, чем у ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 [7—14].

Фазовые равновесия в системах на основе CeO_2 с оксидами РЗЭ (La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) исследованы ранее [15—21]. Сведения о фазовых равновесиях в системе $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ противоречивы, в ряде случаев интерпретация полученных данных приводит к нарушению правила фаз Гиббса. Фазовые взаимодействия в системе $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ изучены при температурах 1400 [20], 950 и 800 °С в атмосфере O_2 и H_2 [13]. Показано, что в системе при 1400 °С образуются твердые растворы с кубической структурой типа флюорита (F- CeO_2) и С-типа оксидов РЗЭ (С- Yb_2O_3), которые разделены двухфазной областью (С + F). Согласно данным работы [20], твердые растворы типа флюорита простираются от чистого CeO_2 до $\geq 50\%$ (мол.) $\text{YbO}_{1.5}$. В области с высоким содержанием $\text{YbO}_{1.5}$ от ≈ 90 до 100% (мол.) обнаружены твердые растворы на основе С- Yb_2O_3 . Наличие твердых растворов типа F- CeO_2 и С- Yb_2O_3 при низких

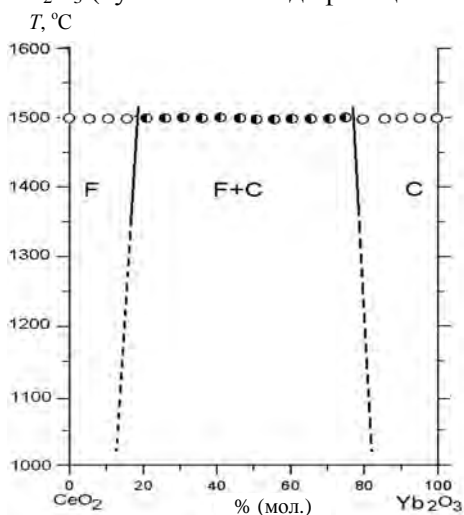
температурах 950 и 800 °С подтверждено в работе [13]. Установлено, что переход от кубического твердого раствора F-CeO₂ к C-Yb₂O₃ происходит в области составов ~50% (мол.) Yb₂O₃ в атмосфере O₂ и H₂. Наличие двухфазной области при заданных температурах не установлено [13]. Таким образом, изучение фазовых равновесий в двойной системе CeO₂-Yb₂O₃ является актуальным и требует дополнительных исследований.

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

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль церия Ce(NO₃)₃·6H₂O марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Yb₂O₃ 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 прокаливании 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 (MoSi₂) при 1500 °С (150 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3,5 град/мин. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского анализа.

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 = 15—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), карт. № 82-2417 и № 4-0593 для оксидов Yb₂O₃ и CeO₂ соответственно. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Исследования твердофазного взаимодействия CeO₂ (тип флюорита, F) и Yb₂O₃ (кубическая модификация оксидов редкоземельных элементов, C)



при температуре 1500 °С показали, что в системе CeO₂-Yb₂O₃ образуются два типа твердых растворов, имеющих кубическую структуру: на основе F-CeO₂ и C-Yb₂O₃, которые разделены двухфазным полем (F + C) (рис. 1).

Исходный химический и фазовый состав образцов, обожженных

Рис. 1. Фазовые равновесия в системе CeO₂-Yb₂O₃ при 1500 °С: o — однофазные; ● — двухфазные образцы.

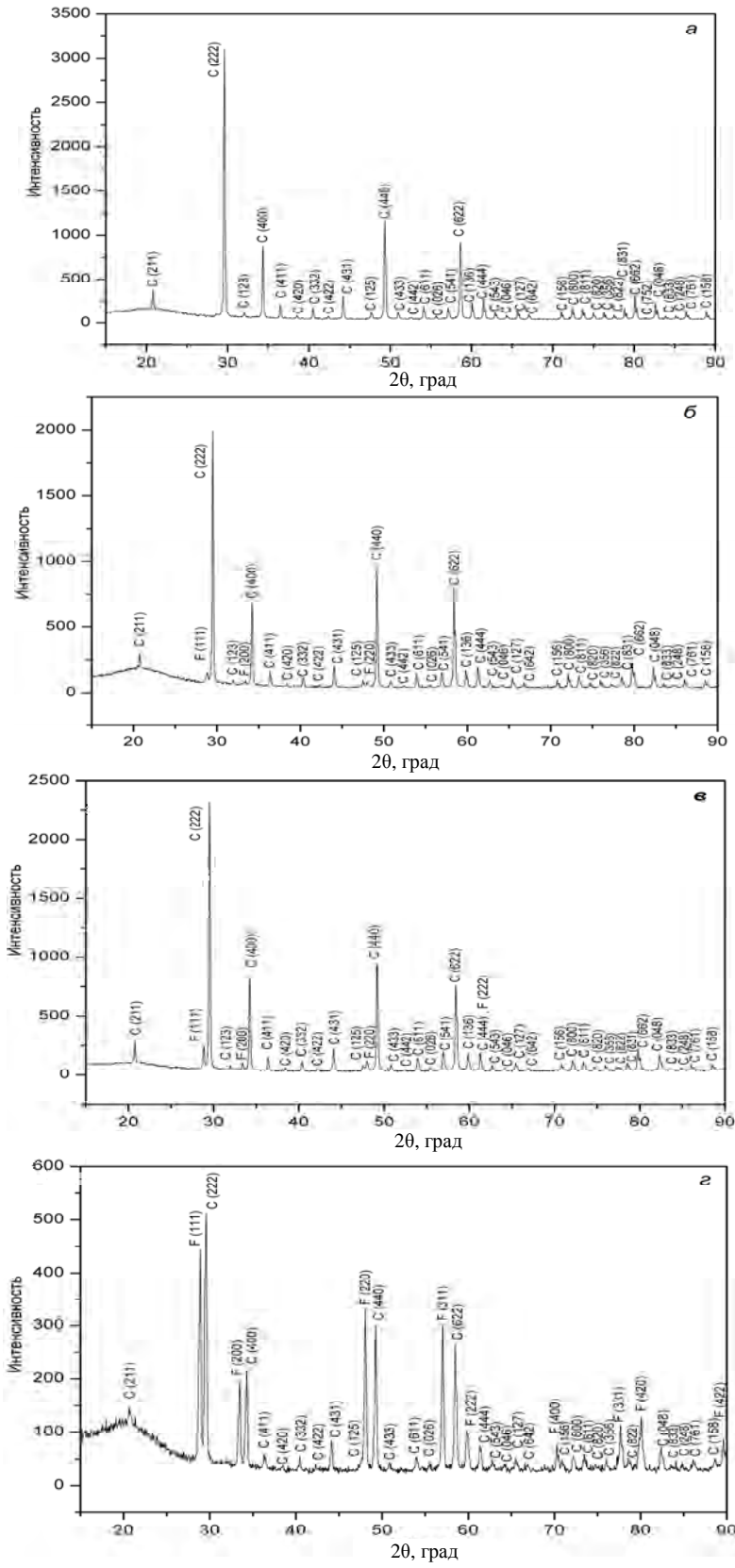
Фазовый состав и периоды кристаллических решеток фаз после обжига образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, 150 ч (по данным РФА)

Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав*	Период a кристаллических решеток фаз, нм ($\pm 0,0002$)	
CeO_2	Yb_2O_3		$\langle F \rangle$	$\langle C \rangle$
0	100	$\langle C \rangle$	—	1,0425
5	95	$\langle C \rangle$	—	1,0433
10	90	$\langle C \rangle$	—	1,0455
15	85	$\langle C \rangle + \langle F_{\text{сл.}} \rangle$	—	1,0465
20	80	$\langle C \rangle + \langle F \rangle \uparrow$	0,5363	1,0457
25	75	$\langle C \rangle + \langle F \rangle \uparrow$	0,5349	1,0454
30	70	$\langle C \rangle + \langle F \rangle \uparrow$	0,5356	1,0456
35	65	$\langle C \rangle + \langle F \rangle \uparrow$	0,5350	1,0457
40	60	$\langle C \rangle + \langle F \rangle \uparrow$	0,5350	1,0447
45	55	$\langle C \rangle + \langle F \rangle \uparrow$	0,5349	1,0447
50	50	$\langle C \rangle \downarrow + \langle F \rangle$	0,5349	1,0447
55	45	$\langle C \rangle \downarrow + \langle F \rangle$	0,5349	1,0444
60	40	$\langle C \rangle \downarrow + \langle F \rangle$	0,5352	1,0447
65	35	$\langle C \rangle \downarrow + \langle F \rangle$	0,5349	1,0454
70	30	$\langle C \rangle \downarrow + \langle F \rangle$	0,5349	1,0455
75	25	$\langle C \rangle_{\text{сл.}} \downarrow \downarrow +$ $+ \langle F \rangle_{\text{осн.}}$	0,5356	—
80	20	$\langle F \rangle$	0,5362	—
85	15	$\langle F \rangle$	0,5374	—
90	10	$\langle F \rangle$	0,5383	—
95	5	$\langle F \rangle$	0,5388	—
100	0	$\langle F \rangle$	0,5409	—

*Обозначения фаз: $\langle C \rangle$ 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.

при 1500 °С, периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице.

Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F—CeO_2 , $\text{C—Yb}_2\text{O}_3$ определены составами, содержащими 0—25, 85—100% (мол.) Yb_2O_3 при 1500 °С (таблица). Растворимость Yb_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет 25% (мол.) при 1500 °С (150 ч). Период кристаллической решетки уменьшается от $a = 0,5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0,5356$ нм для образца, содержащего 25% (мол.) Yb_2O_3 . Растворимость CeO_2 в C-модификации оксида иттербия составляет 15% (мол.) CeO_2 (1500 °С). Период



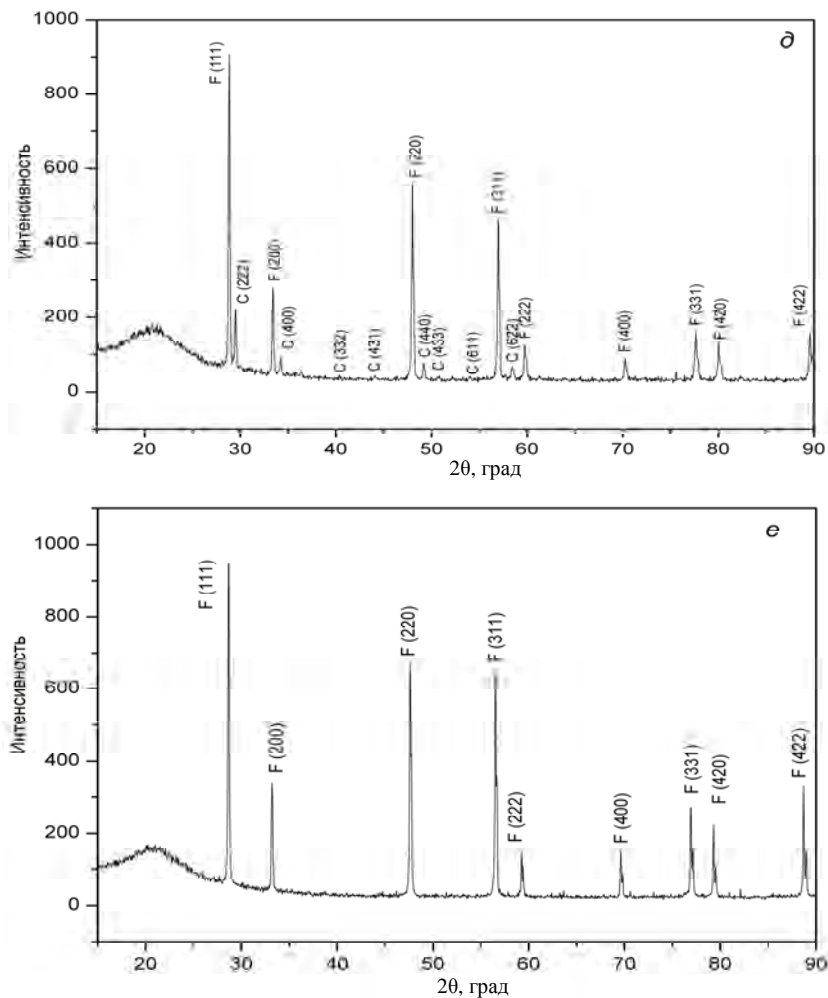


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ после обжига образцов при $1500\text{ }^\circ\text{C}$: *a* — 100% (мол.) Yb_2O_3 , (C); *б* — 15% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}85\%$ (мол.) Yb_2O_3 , (C + F); *в* — 20% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}80\%$ (мол.) Yb_2O_3 , (C + F \uparrow); *г* — 50% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}50\%$ (мол.) Yb_2O_3 , (C + F \uparrow); *д* — 70% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}30\%$ (мол.) Yb_2O_3 , (C \downarrow + F); *е* — 95% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}5\%$ (мол.) Yb_2O_3 (F).

кристаллической решетки С-фазы изменяется от $a = 1,0425$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1,0465$ нм для двухфазного образца (C + F), содержащего 15% (мол.) CeO_2 .

Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовые области твердых растворов в системе $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, представлены на рис. 2. Установлено, что для образца состава 15% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}85\%$ (мол.) Yb_2O_3 (рис. 2, б), наряду с С-фазой, составляющей основу, проявляются четко выраженные пики на углах $2\theta = 28, 33$ и 47° , характерные для кубической фазы типа флюорита (F- CeO_2). С увеличением содержания CeO_2 наблюдается рост интенсивности пиков, характеризующих кубическую структуру F- CeO_2 . При содержании оксида церия более 50% (мол.) преобладает кубическая фаза F- CeO_2 (рис. 2, г, д).

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С. Установлено, что для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов с кубической структурой двух типов: F- CeO_2 и C- Yb_2O_3 , которые разделяет широкая гетерогенная область (C + F).

Работа выполнена при поддержке Украинского ("ДФФД") Государственного Фонда Фундаментальных Исследований (грант "ДФФД-JSPS)-2013" № Ф53/488-2013).

1. *Mаслов В.* Высокотемпературные топливные ячейки — когенерационные источники энергии будущего // Турбины и дизели. — 2006. — Январь—февраль. — С. 4—6.
2. *Subhash C. Singhal.* Solid oxide fuel cells: Past, present and future // Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures Green Energy and Technology. — 2013. — P. 1—23.
3. *Wen-Shuo Hsieh.* Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating / Wen-Shuo Hsieh, Pang Lin, Sea-Fue Wang // Internat. J. of Hydrogen Energy. — 2013. — **38**, issue 6. — P. 2859—2867.
4. *Hari Prasad Dasari.* Electrochemical characterization of Ni—yttria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells / [Hari Prasad Dasari, Sun-Young Park, Jeonghee Kim et al.] // J. of Power Sources. — 2013. — **240**. — P. 721—728.
5. *Tomas Baquero.* Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes / [Tomas Baquero, Jairo Escobar, Jorge Frade, Dachamir Hotza] // Ceramics Internat. — 2013. — **39**, issue 7. — P. 8279—8285.
6. *Jin Feng Xia.* Effect of coupled conditions of thermal cycle and dump environment on microstructure of 5% (mol.) yttria stabilized zirconia / [Jin Feng Xia, Ge Ming Liu, Niu Sheng Peng et al.] // Key Engineering Mater. — 2013. — **544**. — P. 330—333.
7. *Zhangbo Liu.* High-performance, ceria-based solid oxide fuel cells fabricated at low temperatures / [Zhangbo Liu, Dong Ding, Mingfei Liu et al.] // J. of Power Sources. — 2013. — **241**. — P. 454—459.
8. *Sato K.* Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics / K. Sato, H. Yugami, T. Hashida // J. of Mater. Science. — 2004. — **39**. — P. 5765—5770.
9. *Magdalena Dudek.* Ceramic oxide electrolytes based on CeO_2 —preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices // J. of the European Ceramic Society. — 2008. — **28**, issue 5. — P. 965—971.
10. *Antonio E. Martinelli.* Synthesis of functional ceramic materials for application in 2 kW stationary SOFC stacks / [Antonio E. Martinelli, Daniel A. Macedo, Moisés R. Cesário et al.] // Mater. Science Forum. — 2013. — **730—732**. — P. 147—152.
11. *Matecka M. A.* Structural characterization of nano-sized $\text{Ce}_{0,5}\text{Ln}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ (Ln = Yb, Lu) mixed oxides / M. A. Matecka, L. Kępiński // J. of Microscopy. — 2010. — **237**, issue 1. — P. 391—394.
12. *Małgorzata A. Matecka.* Structure transformations and reducibility of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ mixed oxides / [Małgorzata A. Matecka, Juan J. Delgado, Leszek Kępiński et al.] // Catalysis Today. — 2012. — **187**, issue 1. — P. 56—64.
13. *Małgorzata A. Matecka.* Structure and phase stability of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2-\delta}$ (Ln = Yb, Lu) in oxidizing and reducing atmosphere / [Małgorzata A. Matecka, Ulrich Burkhardt, Dariusz Kaczorowski et al.] // J. of Nanoparticle Research. — 2009. — **11**. — P. 2113—2124.
14. *Zhi-Peng Li.* Incubational domain characterization in lightly doped ceria / [Zhi-Peng Li, Toshiyuki Mori, Graeme John Auchterlonie et al.] // J. of Solid State Chem. — 2012. — **192**, august. — P. 28—33.

15. *Andrievskaya E. R.* Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ system at 1100—1500 °C / [E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, Ali Sayir] // J. of the Europ. Ceram. Soc. — 2011. — **31**, No. 7 (june). — P. 1277—1283.
16. *Андрієвська Е. Р.* Фазові співвідношення в системі $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C / [Е. Р. Андрієвська, О. А. Корнієнко, В. С. Городов и др. // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2008. — Вып. 17. — С. 25—29.
17. *Корнієнко О. А.* Взаємодія і властивості фаз в системі $\text{CeO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ при 1500 °C // Вестник НТУ "ХПИ". — 2009. — № 45. — С. 86—90.
18. *Корнієнко О. А.* Взаємодія і властивості фаз в системі $\text{CeO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ при 1100 °C // Там же. — 2010. — № 66. — С. 14—18.
19. *Андрієвська Е. Р.* Взаємодія оксидів церія і ербію 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. Tayagi] // J. of Amer. Soc. — 2007. — **90**, issue 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.

Фазові співвідношення в системі $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C

О. А. Корнієнко, О. Р. Андрієвська, А. О. Макудера, І. С. Субота

Вперше досліджено фазові рівноваги в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ 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 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: оксид церію, оксид ітербію, фазові рівноваги, діаграма стану, тверді розчини, параметри елементарних комірок, функціональна кераміка.

Phase relations in the system $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ at temperature 1500 °C

O. A. Kornienko, E. R. Andrievskaya, A. A. Makudera, I. S. Subbota

Phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ 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, ytterbia, phase equilibria, phase diagram, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional materials.