ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ С ОКСИДАМИ РЗЭ

Андриевская Е.Р. [(1)], **Корниенко О.А., Самелюк А.В., Чудинович О.В., Юрченко Ю.В.**
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, E-mail: er.andrievskaya@gmail.com,
[(1)]Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
пр-т Победы, 37, корпус 21, Киев, 03056, Украина

Исследование фазовых равновесий в системах ряда CeO_2-Ln_2O_3 (Ln = La, Sm, Eu, Gd, Er, Dy, Yb) является актуальным для создания новых материалов на основе оксидов РЗЭ. Твердые растворы на основе CeO_2 обладают высокой ионной проводимостью, в 4-5 раз превышающую проводимость ZrO_2 стабилизированного Y_2O_3, низкой энергией активации общей проводимости, высокой каталитической активностью окисления метана при температурах ниже 800 °С. Использование электролитов и анодов на основе CeO_2 перспективно в качестве твердооксидных топливных элементов и других электрохимических устройств. Недостатки известных твердых растворов на основе CeO_2 (недостаточно широкая область гомогенности для создания электролитов и низкая механическая прочность) можно устранить, путем комплексного легирования CeO_2 оксидами РЗЭ.

В настоящей работе впервые исследованы фазовые равновесия и физико-химические свойства, образующихся фаз в двойных системах CeO_2-Ln_2O_3 при температурах 1500 и 1100 °С на воздухе во всем концентрационном интервале.

Установлено, что в системе CeO_2-La_2O_3 при 1500, 1100 °С образуются два типа твердых растворов: кубической структуры на основе флюорита F-CeO_2 и гексагональной А-модификации оксида лантана, которые разделены двухфазным полем (A+F). Установлено, что растворимость La_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет 49 мол. % при 1500, 1100 °С. Параметр элементарной ячейки увеличивается от a=0.5409 нм для чистого CeO_2 до a=0.5590 нм (1500 °С) и a=0.5587 нм (1100°С) для образца, содержащего 50 мол. % La_2O_3. Растворимость CeO_2 в гексагональной А-модификации оксида лантана составляет 25 мол. % CeO_2 (1500 °С) и ~ 15 мол. % CeO_2 (1100 °С).

В системе CeO_2-Sm_2O_3 образуются три типа твердых растворов: кубической структуры F-CeO_2 и C-Sm_2O_3, моноклинной модификации B-Sm_2O_3, которые разделены между собой двухфазными полями (F+C) и (C+B). Растворимость Sm_2O_3 в F-CeO_2 составляет 25 мол. % (1500 °С). Параметр элементарной ячейки увеличивается от a=0.5409 нм для чистого CeO_2 до a=0.5446 нм для образца, содержащего 30 мол. % Sm_2O_3. Растворимость CeO_2 в B-Sm_2O_3 составляет 3 мол. % CeO_2 (1500 °С). Параметры элементарной ячейки B фазы изменяются от a=1.3925, $в$=0.3632, c=0.8680 нм, γ=90.42 для чистого Sm_2O_3 до a=1.3018, $в$=0.3578, c=0.9437 нм, γ=88.5 для предельного состава твердого раствора. Параметры элементарной ячейки C фазы изменяются от a = 1.0904 нм для состава 60 мол. % CeO_2-40 мол. % Sm_2O_3 до a = 1.0912 нм для твердого раствора, содержащего 30 мол. % CeO_2-70 мол. % Sm_2O_3. С понижением температуры до 1100 °С области гомогенности твердых растворов на основе F-CeO_2 и B-Sm_2O_3 сужаются.

В системе CeO_2-Gd_2O_3 растворимость Gd_2O_3 в F-CeO_2 составляет 15 мол. %. Параметр элементарной ячейки увеличивается от a=0.5409 нм для чистого CeO_2 до a=0.5420 нм для образца, содержащего 15 мол. % Gd_2O_3. Растворимость CeO_2 в B-Gd_2O_3 составляет 2 мол. % CeO_2 (1500 °С). Параметры элементарной ячейки B фазы изменяются от a=1.4061, $в$=0.3566, c=0.8760 нм, γ=100.1 для чистого Gd_2O_3 до a=1.4380, $в$=0.3572, c=0.8783 нм, γ=86.9 для предельного состава твердого раствора. Параметры элементарной ячейки C-фазы изменяются от a = 1.0783 нм для образца с 15 мол. % CeO_2-85 мол. % Gd_2O_3 до a = 1.0804 нм для твердого раствора, содержащего 35 мол. % CeO_2- 65 мол. % Gd_2O_3.

Система CeO_2-Er_2O_3 при 1500, 1100 °С характеризуется наличием двух типов твердых растворов: F-CeO_2 и C-Er_2O_3, которые разделены двухфазным полем (C+F). Растворимость Er_2O_3 в F-CeO_2 составляет 30 мол. % (1500 °С) и 25 мол. % (1100 °С). Параметр элементароной ячейки уменьшается от a=0.5409 нм для чистого CeO_2 до a=0.5369 нм (1500 °С) и a=0.5376 нм (1100°С) для предельного состава твердых растворов. Растворимость CeO_2 в кубической C-Er_2O_3, составляет 45 мол. % CeO_2 при 1500 °С и ~5 мол. % CeO_2 при 1100 °С. Параметр элементарной ячейки увеличивается от a = 1,0531 нм для чистого Er_2O_3 до a=1.0639 нм (1500 °С) и a = 1,0543 нм (1100 °С) для предельного состава твердого раствора.

Установлено, что предельная растворимость оксидов лантаноидов в CeO_2 снижается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+}.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (грант Р 513).