

О.А. КОРНИЕНКО, мл. научн. сотрудн.,
ИПМ НАНУ им. И.Н. Францевича, г. Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ПРИ 1100 °С

Уперше вивчені фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °З в усьому інтервалі концентрацій. Нових фаз в системі виявлено не було. У системі існують області твердих розчинів на основі кубічних (З і F) модифікацій оксидів рідкоземельних елементів.

First there have been studied phase equilibria in the system $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ at 1100 °C in the full range of concentrations. No new phases were found. The fields of solid solutions based on cubic (C and F) modifications of rare-earth oxides were revealed in the system.

Система с оксидами церия и гадолиния является перспективной для разработки альтернативных материалов теплозащитных покрытий и топливных ячеек [1, 2].

Легированный диоксид церия является многообещающим материалом для применения в качестве твердого электролита в кислородных газовых датчиках и твердооксидных топливных ячейках.

Его также можно использовать для управления соотношением топливо – воздух в автомобильных выхлопах.

Оксид церия обладает более высокой ионной проводимостью в сочетании с низкой энергией активации по сравнению с легированным диоксидом циркония.

Это обеспечивает функционирование устройств при температурах ниже 800 °С, что, в свою очередь, дает возможность более гибкого дизайна в подборе материалов для электродов и соединяющих элементов.

Кроме того, эта система может быть широко использована в ядерной энергетике для создания безопасных и надежных технологий утилизации отходов атомной промышленности и развития нового поколения реакторов [3, 4].

Диаграмма состояния системы на основе оксидов церия и гадолиния представляет интерес как с научной, так и практической точки зрения.

Имеющиеся в литературе сведения о фазовых равновесиях в системе

CeO₂-Gd₂O₃ содержат противоречивую информацию [5, 6].

Поэтому изучение фазовых равновесий в двойной системе CeO₂-Gd₂O₃ является актуальным и требует дополнительных исследований.

Ранее были изучены фазовые равновесия, в указанной системе, при температуре 1500 °С.

Установлено, что в системе образуются три типа твердых растворов: кубической структуры на основе флюорита F-CeO₂ и C-Gd₂O₃, а также моноклинной В модификации Gd₂O₃, которые разделены двухфазными полями (F+C) и (C+B) [7].

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия и физико-химических свойств, образующихся фаз в двойной системе CeO₂-Gd₂O₃ при температуре 1100 °С.

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль церия Ce(NO₃)₃·6H₂O марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Gd₂O₃ марки ГдО-1 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 мм и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы подвергали термообработке в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (10813 ч) на воздухе.

Скорость подъема температуры составляла 3,5 град/мин.

Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 (CuK_α-излучение) при комнатной температуре.

Скорость сканирования составляла 1 – 4 град/мин в диапазоне углов 2θ = 15 – 80°.

Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LАТТІС, с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы.

Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Изучение твердофазного взаимодействия CeO₂ (тип флюорита, F) и Gd₂O₃ (кубическая модификация оксидов редкоземельных элементов, С) при температуре 1100 °С показало, что в системе CeO₂-Gd₂O₃ образуются два ти-

па твердых растворов: кубической структуры на основе флюорита F-CeO₂ и C-Gd₂O₃ которые разделены двухфазным полем (F + C) (рисунок).

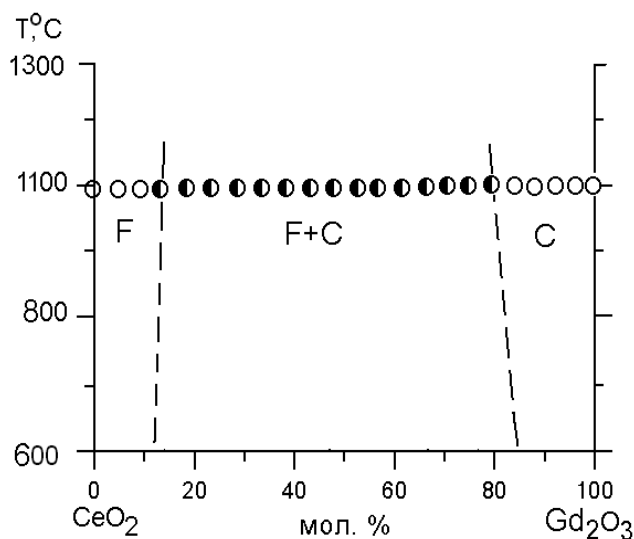


Рисунок – Фазовые равновесия системе CeO₂-Gd₂O₃ при 1100 °С
(○ – однофазные, ● – двухфазные образцы).

Исходный химический и фазовый состав образцов, обожженных при 1100 °С, периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии, приведены в таблице. При 1100 °С границы областей гомогенности твердых растворов на основе F-CeO₂ и C-Gd₂O₃ определяются составами, содержащими 0 – 15, 80 – 100 мол. % Gd₂O₃, соответственно (таблица).

Растворимость Gd₂O₃ в F- модификации CeO₂ составляет 15 мол. %.

Параметр элементарной ячейки увеличивается от $a = 0.5409$ нм для чистого CeO₂ до $a = 0.5414$ нм для образца, который содержит 15 мол. % Gd₂O₃.

Установлено, что при 1100 °С оксид гадолиния кристаллизуется в кубической C модификации оксидов РЗЭ, что согласуется с данными [8].

Параметры элементарной ячейки C-фазы изменяются от $a = 1.07090$ нм для чистого Gd₂O₃ до $a = 1.0772$ нм для состава, содержащего 20 мол. % CeO₂ и 80 мол. % Gd₂O₃.

Обозначения фаз: <C> – твердые растворы на основе кубической модификации оксидов редкоземельных элементов Gd₂O₃; <F> – твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита CeO₂.

Другие условные обозначения: осн. – фаза, которая составляет основу, сл. – следы фазы, ↑ – количество фазы увеличивается, ↓ – количество фазы уменьшается.

Таблица

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы
 $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ при 1100 °С, 10813 ч (по данным РФА)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ($a \pm 0.0002$)	
CeO_2	Gd_2O_3		$\langle F \rangle$	$\langle C \rangle$
0	100	$\langle C \rangle$	-	1.0790
1	99	$\langle C \rangle$	-	1.0782
2	98	$\langle C \rangle$	-	1.0784
3	97	$\langle C \rangle$	-	1.0766
4	96	$\langle C \rangle$	-	1.0765
5	95	$\langle C \rangle$	-	1.0780
10	90	$\langle C \rangle$	-	1.0784
15	85	$\langle C \rangle$	-	1.0772
20	80	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5397	1.0795
25	75	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5409	1.0785
30	70	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5397	1.0795
35	65	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5392	1.0794
40	60	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5397	1.0762
45	55	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5397	1.0805
50	50	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5403	1.0807
55	45	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5403	1.0803
60	40	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5408	1.0819
65	35	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0.5409	1.0831
70	30	$\langle F \rangle$ осн. + $\langle C \rangle$ сл. ↓↓	0.5406	-
75	25	$\langle F \rangle$ осн. + $\langle C \rangle$ сл. ↓↓	0.5414	-
80	20	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$ сл. незн.	0.5416	-
85	15	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$ сл. незн.	0.5414	-
90	10	$\langle F \rangle$	0.5415	-
95	5	$\langle F \rangle$	0.5411	-
100	0	$\langle F \rangle$	0.5409	-

Выводы:

Изучены фазовые равновесия в системе $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ во всем концентрационном интервале при температуре 1100 °С.

Никаких упорядоченных фаз типа пирохлора не наблюдали.

Для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов на основе кристаллических модификаций исходных компонентов.

Автор выражает признательность Украинскому Государственному Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку настоящей работы (грант "ДФФД-РФФИ-2009" № Ф28.3/030 по договору Ф28/252-2009; I-7-09).

Список литературы: 1. *Xiwang Q.I.* Electric conductivity and permeability of modified cerium oxides / [Q.I. Xiwang, Y.S. Lin, C.T. Holt, S.L. Swartz] // *J. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 38. – P. 1073 – 1079. 2. *Yen-Pei Fu.* Preparation and characterization of $Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-\delta}$ (M=Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells / *Yen-Pei Fu, Sih-Hong Chen, Jyun-Jyun Huang* // *International Journal of hydrogen energy* – 2010 – Vol. 35. – 745 – 752. 3. *Dudek Magdalena.* Ceramic oxide electrolytes based on CeO_2 – Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices / *Magdalena Dudek* // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2008. – № 28. – P. 965 – 970. 4. *Tianshu Zhang.* Ionic conductivity in the CeO_2 - Gd_2O_3 system ($0.05 \leq Gd / Ce \leq 0.4$) prepared by oxalate coprecipitation / [Zhang Tianshu, Peter Hing, Haitao Huang, J. Kilner] // *Solid State Ionics.* – 2002. – Vol. 148. – P. 567 – 573. 5. *Stelzer N.* Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol % Gd_2O_3 -Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements / *N. Stelzer, J. Nölting, I. Riess* // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1995. – Vol. 117. – Iss. 2. – P. 392 – 397. 6. *Grover V.* Phase relations, lattice thermal expansion in CeO_2 - Gd_2O_3 system, and stabilization of cubic gadolinia / *V. Grover, A.K. Tyagi* // *Materials Research Bulletin.* – 2004. – Vol. 39. – P. 859 – 866. 7. *Корниенко О.А.* Взаимодействие и свойства фаз в системе CeO_2 - Gd_2O_3 при 1500 °С / *О.А. Корниенко* // *Вестник НТУ «ХПИ»* – 2009. – № 45.– С. 86 – 90. 8. *Traverse J.P.* Etude du Polymorphisme des sesquioxides de terres rares / *J.P. Traverse.* – Grenoble: These, 1971. – 150 p.

Поступила в редколлегию 5.07.10