

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ПРИ ТЕМПАРАТУРІ 1500 °С

Юшкевич С.В.¹, Биков О.І.¹, Корнієнко О.А.¹, Замула М.В.¹, Самелюк А.В.¹, Спасьонова Л.М.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
mars970909@gmail.com

² Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”

На сьогоднішній матеріали на основі діоксиду церію визнано перспективною сировиною для створення ряду функціональних матеріалів технічного та медико-біологічного призначення [1-10]. Зокрема, їх застосовують як головний компонент полірувальних сумішей, абразивів та покриттів, які забезпечують антикорозійний захист металів і поглинання ультрафіолетового випромінювання, а також запобігають відбиттю тепла від сонячних батарей [1-10]. На основі діоксиду церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів створюють сенсори та каталізatori для багатьох хімічних процесів. Крім того, перспективним є використання наноматеріалів на основі CeO_2 легованого оксидами рідкісноземельних елементів в біологічних системах [7-8]. Це зумовлено їх здатністю до швидкої регенерації кисневої нестехіометрії та, як слідство, можливістю багаторазового використання створеного на їх основі матеріалу [10].

Фазові рівноваги в бінарних системах з оксидами церію та оксидами рідкісноземельних елементів досліджені в [11-15]. Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ в літературі відсутні. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у вище вказаній системі є актуальним.

Вихідними речовинами для синтезу порошків різних складів було обрано церій азотнокислий $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та оксиди La_2O_3 і Ho_2O_3 (all 99.99 % produced by Merck Corp.). Для одержання порошків зазначеної системи використовували хімічний метод синтезу. Отримані гомогенні суміші дрібнодисперсних порошків пресували в шайби діаметром 5 і висотою 4 мм (тиск пресування 10–30 МПа). Після чого відбувалась термообробка отриманих зразків у дві стадії: при 1100 °С ($\tau=500$ год) та при 1500 °С ($\tau=80$ год. на повітрі).

Для дослідження властивостей одержаних зразків використовували методи рентгенофазового аналізу та мікроструктурних досліджень.

Зйомку дифрактограм отриманих зразків (після термообробки $T = 1500^\circ\text{C}$) проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні в режимі дискретного запису з кроком сканування $0,05^\circ$ і часом сканування 4 сек, що забезпечує статистичну помилку вимірювання інтенсивності менше 2 %. Діапазоні кутів сканування 2θ – від 10 до 100° . Обробку дифрактограм проводили за допомогою бази даних (JSPSDS International Center for Diffraction Data 1999).

Відпалені керамічні зразки полірували на шліфувально-полірувальному станку (*Buehler EcoMet 250 Pro*). Для цього використовували карбід-кремнієвий шліфувальний папір зернистістю від 240 до 1200. Полірування шліфованих зразків проводили алмазними пастами до 1 мкм. Мікроструктуру керамічних зразків (відпалених при 1500 °С в атмосфері повітря) вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу SUPERPROBE-733 (“*JEOL, Japan, Palo Alto, CA*) у зворотно-відбитих електронах (BSE).

В результаті дослідження фазових рівноваг в потрійній системі на основі оксидів церію, лантану та гольмію встановлено, що утворення нових фаз не характерно для дослідженої системи при зазначених режимах термообробки. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ характеризується утворенням двох трифазних областей (A+B+F, F+C+B) та п'яти двофазних (A+F, A+B, B+C, F+B, F+C). Переважну більшість ізотермічного перерізу займають тверді розчини кубічної структури F- CeO_2 та C- Ho_2O_3 . Область гомогенності кубічних твердих розчинів C-типу направлена в сторону граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Направленість зазначеної області гомогенності, напевно,

свідчить про рівноцінне заміщення іонів Ho^{3+} на іони Ce^{4+} та La^{3+} в кубічній кристалічній ґратці CeO_2 .

Представлені результати щодо фазових рівноваг в потрійній системі CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 є довідниковим матеріалом та можуть бути використані для отримання нових матеріалів конструкційного та функціонального призначення, зокрема твердих електролітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, нелінійних лазерних середовищ, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів та ін.

1. Wang Z., Yu R. Hollow Micro/Nanostructured Ceria-Based Materials: Synthetic Strategies and Versatile Applications // – 2018.

2. Li Y., Wang X., Ding L., Li Y., He R., Li J. Changing the calcination temperature to tune the microstructure and polishing properties of ceria octahedrons // RSC Advances – 2022 –Vol. 12(26) – P. 16554-16560.

3. Sun C.W., Li H., Chen L.Q. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications // Energy Environ. Sci. – 2012. Vol. 5 – P. 8475-8505.

4. Ravishankar T., Ramakrishnappa T., Nagaraju G., Rajanaika H. Synthesis and Characterization of CeO_2 Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and Antibacterial Activity Studies // Chemistry Open – 2015 – Vol. 4 – P. 146 – 154.

5. Kimpton J., Randle T. H., Drennan J. Investigation of electrical conductivity as a function of dopant-ion radius in the systems $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.08}\text{M}_{0.17}\text{O}_{1.92}$ (M = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc) // Solid State Ionics. – 2002. - Vol. 149. – P. 89-98.

6. Zeng S., Wang Z., Ma Y., Wang X., Liu H., Dong Y., Li Y., Qiao E., Qian W. Effect of lanthanum content on the thermophysical properties and near-infrared reflection properties of lanthanum-cerium oxides // Solid State Sciences – 2022 – Vol. 124 – P. 106805

7. Nelson B.C., Johnson M.E., Walker M.L., Riley K.R., Sims C.M. Antioxidant cerium oxide nanoparticles in biology and medicine. // *Antioxidants* – 2016– Vol. 5 –P. 15.

8. Khan M., Mashwani Zia-ur-R., Ikram M., Raja N. I., Mohamed A. H., Ren G., Omar A.A. Efficacy of Green Cerium Oxide Nanoparticles for Potential Therapeutic Applications: Circumstantial Insight on Mechanistic Aspects // Nanomaterials (Basel). – 2022 Vol. 12(12) – P. 2117.

9. Rajeshkumar S. Naik P. Synthesis and biomedical applications of Cerium oxide nanoparticles – A Review // Biotechnol Rep (Amst) – 2018 – Vol. 17, P. 1–5.

10. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // Cryst Eng Comm – 2010 – Vol.12. – P. 3531-3533.

11. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayir A. Phase Relation Studies in the CeO_2 – La_2O_3 System at 1100 to 1500 °C. // J. of the Europ. Cer. Society. – 2011– Vol. 31 (7) – P.1277-1283.

12. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Ali Sayir, Vasylykiv O.O., Sakka Y. Phase relation studies in the ZrO_2 – CeO_2 – La_2O_3 system at 1500 °C. // J. of the Amer. Cer. Soci. – 2011– Vol. 94 – P. 1911-1919.

13. Mandal B. P., Roy M., Grover V., and Tyagi A. K. X-ray diffraction, μ -Raman spectroscopic studies on CeO_2 – RE_2O_3 (RE = Ho, Er systems: Observation of parasitic phases // Journal of Applied Physics - 2008 – Vol. 103.

14. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkevich // Progress in Materials Science – 2007. – Vol. 52, no. 4 – P. 597-647.

15. Coutures, J.P. and M. Foex, Etude a Haute Temperature des Systmes Formes par le Sesquioxyde de Lanthane et les Sesquioxydes de Lanthanides . I . Diagrammes de Phases (1400 °C < T < TLiquide). Journal of solid state chemistry, 1976. 182(17): p. 171-182.