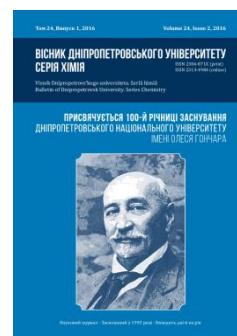




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

*p*-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984  
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 541.123.3

## INTERACTION OF THE CERIA WITH YTTERBIA AT TEMPERATURE 1100 °C

Oksana A. Kornienko\*

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine,  
3 Academician Krzhizhanovsky St., Kyiv, 49010, Ukraine

Received 29 December 2015; revised 29 February 2016; accepted 15 March 2016; available online 31 December 2016

### Abstract

Phase equilibria in the binary  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  system at 1100 °C were studied by X-ray diffraction in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 °C. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined. The study of solid state reaction of  $\text{CeO}_2$  (fluorite-type, F) and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (cubic modification of rare-earth oxides, type C) at 1100 °C showed that two types of solid solutions based on cubic modifications of F- $\text{CeO}_2$  and C- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  in the  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  system. These solid solution regimes were separated from end to end with the two-phase field: (F+C). The solubility of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  in F- modification of  $\text{CeO}_2$  is about 15 mol % at 1100 °C. The lattice parameter of the unit cell decreased from  $a = 0.5409$  nm in pure  $\text{CeO}_2$  to  $a = 0.5385$  nm for the solid solution of boundary composition. The solubility of  $\text{CeO}_2$  in cubic C- ytterbium oxide attains ~10 mol %. The lattice parameters of the unit cell C phase varies from  $a = 1.0425$  nm in pure  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  to  $a = 1.0437$  nm for in two-phase sample (C+F), containing 10 mol %  $\text{CeO}_2$ .

**Keywords:** phase equilibria; phase diagram; solid solutions; lattice parameters of the unit cells; functional materials.

## ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЦЕРІЮ ТА ІТЕРБІЮ ПРИ 1100 °C

Оксана А. Корнієнко\*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Академіка Кржижановського, 3,  
Київ, 03142, Україна

### Анотація

Вперше досліджено фазові рівноваги в подвійній системі  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  при температурі 1100 °C у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурі 1100 °C. У роботі використано метод 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:** фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних ґраток; функціональна кераміка.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ 1100 °C

Оксана А. Корниенко\*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Академика Кржижановского, 3,  
Киев, 03142, Украина

### Аннотация

Впервые исследованы фазовые равновесия в двойной системе  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  при температуре 1100 °C во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температуре 1100 °C. В работе использовали метод

\*Corresponding author: tel.: +380935811938; e-mail address: Kornienkooksana@ukr.net

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081613

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:* фазовые равновесия; диаграмма состояния; твердые растворы; периоды кристаллических решеток; функциональная керамика.

## Введение

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 энергетике, базирующейся на электрохимических источниках энергии топливных элементов. В качестве твердых электролитов топливных ячеек, 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  $Ln_2O_3$ , являются наиболее перспективными электролитами, которые работают при умеренных температурах  $\geq 800$  °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 ( $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ) ранее исследованы [2; 15–21]. Сведения о фазовых равновесиях в системе  $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  противоречивы, в ряде случаев интерпретация полученных данных приводит к нарушению правила фаз Гиббса. Фазовые взаимодействия в системе  $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  изучены при температурах 1400 °С [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  $\geq 33$  % (мол.). В области с высоким содержанием  $Yb_2O_3$  от  $\approx 82$  % (мол.) 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– $CeO_2$  к С– $Yb_2O_3$  происходит в области составов  $\sim 50$  мол.  $Yb_2O_3$ , в атмосфере  $O_2$  и  $H_2$ . Наличие двухфазной

области при заданных температурах не установлено [13].

Некоторые физические характеристики образующихся фаз в системе  $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  определены в работах [22–26]. Коэффициент термического расширения  $\alpha_{av} \cdot 10^{-6}, ^\circ C^{-1}$  твердого раствора  $Ce_{0.80}Yb_{0.20}O_{2-\delta}$  в интервалах температур 100–527 и 25–527 °С составляет 10.6 и 10.8, соответственно [22]. Согласно данным [22], энергия активации ионной проводимости  $E_a$  для твердых растворов  $Ce_{0.85}Yb_{0.15}O_{2-\delta}$  и  $Ce_{0.80}Yb_{0.20}O_{2-\delta}$  в интервале температур 600–900 °С составляет 1.03 и 1.18 эВ соответственно, а также 0.98 и 1.04 эВ в интервале температур 500–600 °С, суммарная ионная проводимость  $\sigma$  при температуре 900 °С – 0.052 и 0.071 См/см соответственно.

Получение новых материалов на основе  $CeO_2$ , легированного  $Yb_2O_3$ , требует изучения фазовых равновесий и свойств образующихся фаз в указанной системе в широком интервале температур и концентраций. Знание диаграмм состояния оксидных систем необходимо для выбора оптимальных составов керамических материалов, условий их получения и эксплуатации.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксида церия с оксидом иттербия при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций.

## Результаты и их обсуждение

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  марки Ч, азотную кислоту марки «ч.д.а.» и  $Yb_2O_3$  с содержанием основного компонента не менее 99,99 %. Образцы готовили с концентрационным шагом 5 % (мол.) из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 мм и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы обжигали в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (16554 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3.5 град/мин. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгенофазового

анализа.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-3 при комнатной температуре ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Шаг сканирования составлял 0.05–0.1 град в диапазоне углов  $2\theta = 15\text{--}90^\circ\text{C}$ . Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTIC, с погрешностью не ниже 0.0002 нм для кубической фазы. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1985). Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Исследования твердофазного взаимодействия  $\text{CeO}_2$  (тип флюорита, F) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (кубическая модификация оксидов редкоземельных элементов, C) при температуре  $1100^\circ\text{C}$  показали, что в системе  $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  образуются два типа твердых растворов, имеющих кубическую структуру: на основе F– $\text{CeO}_2$  и C– $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , которые разделены двухфазным полем (F+C) (рис. 1).

Исходный химический и фазовый состав образцов, обожженных при  $1100^\circ\text{C}$ , периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице.

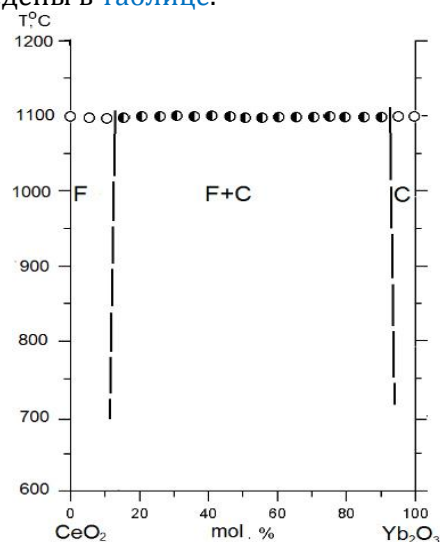


Fig.1. Phase equilibria in the  $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  system at  $1100^\circ\text{C}$ :  $\circ$  – single-phase samples and  $\bullet$  – two-phase samples

Рис. 1. Фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$ :  $\circ$  – однофазные;  $\bullet$  – двухфазные образцы

Phase composition and lattice parameters of the phases in the  $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  system, annealed at  $1100^\circ\text{C}$  for 16554 h (XRD data)

Table

Фазовый состав и периоды кристаллических решеток фаз после обжига образцов системы  $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$ , 16554 ч (по данным РФА)

Таблица

Chemical composition (mol %)		Phase composition	Lattice parameters of the phases $a \pm 0.0002$ (nm)	
$\text{CeO}_2$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$		<F>	<C>
0	100	<C>	–	1.0425
5	95	<C>	–	1.0431
10	90	<C> <sub>basic</sub> + <F>	0.5362	1.0437
15	85	<C>+<F> $\uparrow$	0.5360	1.0436
20	80	<C>+<F> $\uparrow$	0.5368	1.0427
25	75	<C>+<F> $\uparrow$	0.5373	1.0443
30	70	<C>+<F> $\uparrow$	0.5374	1.0443
35	65	<C>+<F> $\uparrow$	0.5379	1.0443
40	60	<C>+<F> $\uparrow$	0.5370	1.0441
45	55	<C>+<F> $\uparrow$	0.5373	1.0441
50	50	<C> $\downarrow$ + <F>	0.5384	1.0436
55	45	<C> $\downarrow$ + <F>	0.5374	1.0430
60	40	<C> $\downarrow$ + <F>	0.5373	1.0431
65	35	<C> $\downarrow$ + <F>	0.5374	1.0458
70	30	<C> $\downarrow$ + <F>	0.5382	1.0441
75	25	<C> $\downarrow$ + <F>	0.5377	1.0436
80	20	<C> $\downarrow$ + <F>	0.5381	1.0434
85	15	<C>+<F> <sub>basic</sub>	0.5385	1.0419
90	10	<F>	0.5384	–
95	5	<F>	0.5396	–
100	0	<F>	0.5403	–

\* Designation of phases: <C> and <F> – solid solutions based on cubic modification with fluorite-type structure of  $\text{CeO}_2$  and cubic modification of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . The others designations: basic – phase constituent matrix,  $\uparrow$  – amount of phase increasing,  $\downarrow$  – amount of phase decreasing.

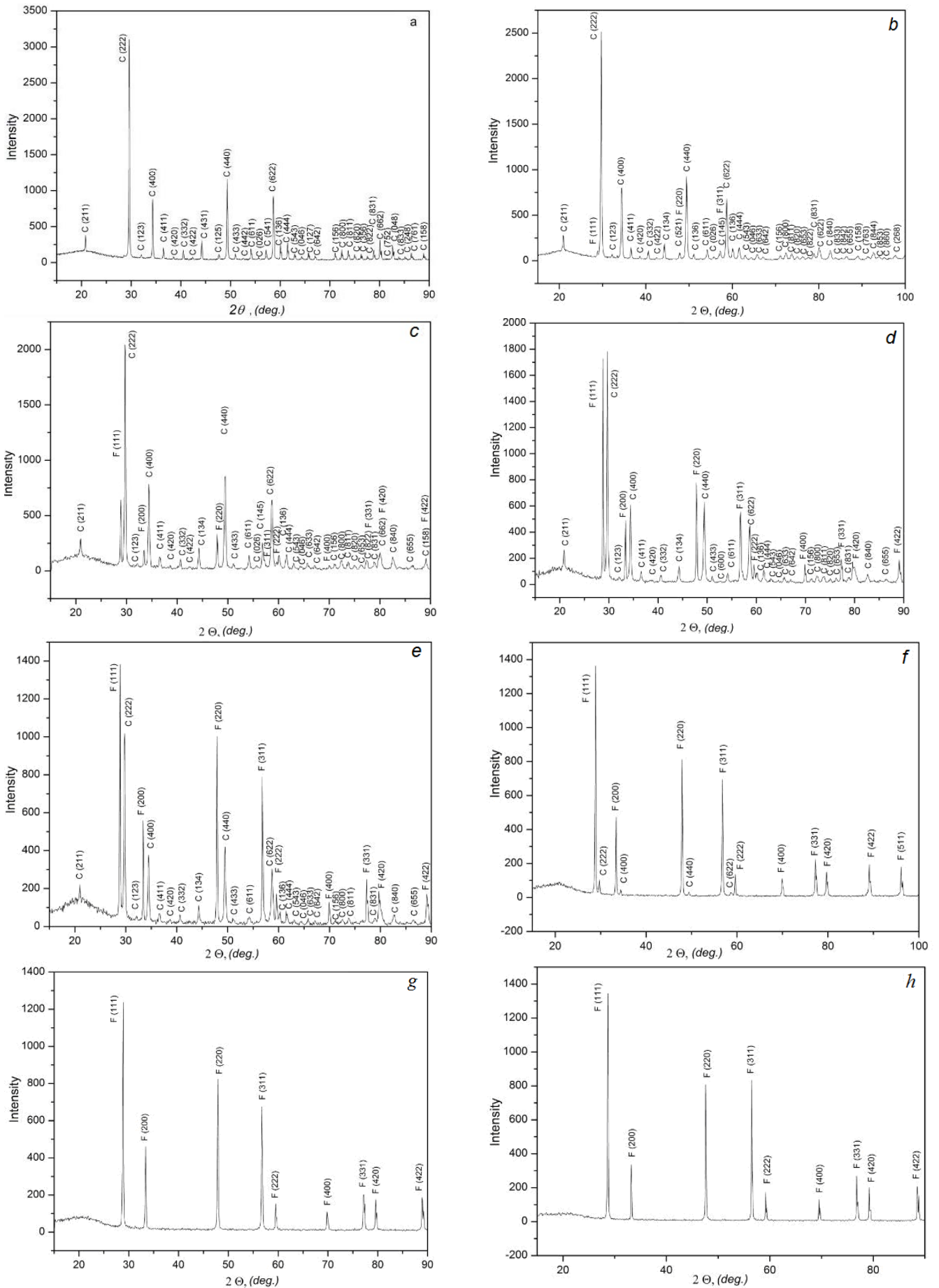


Fig. 2. XRD patterns of the samples for the  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  system heat-treated at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :

Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  после обжига образцов при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ :

- a) 100 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C);  
 b) 10 mol. %  $\text{CeO}_2$ – 90 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C+F);  
 c) 30 mol. %  $\text{CeO}_2$ –70 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C+F↑);  
 d) 50 mol. %  $\text{CeO}_2$ – 50 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C+F↑);  
 e) 60 mol. %  $\text{CeO}_2$ – 40 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C↓+F);  
 f) 85 mol. %  $\text{CeO}_2$ – 15 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (C↓+F);  
 g) 90 mol. %  $\text{CeO}_2$ – 10 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (F);  
 h) 100 mol. %  $\text{CeO}_2$  (F)

- a) 100 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C);  
 b) 10 мол. %  $\text{CeO}_2$ – 90 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C+F);  
 c) 30 мол. %  $\text{CeO}_2$ –70 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C+F↑);  
 d) 50 мол. %  $\text{CeO}_2$ – 50 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C+F↑);  
 e) 60 мол. %  $\text{CeO}_2$ – 40 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , (C↓+F);  
 f) 85 мол. %  $\text{CeO}_2$ – 15 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (C↓+F);  
 g) 90 мол. %  $\text{CeO}_2$ – 10 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (F);  
 h) 100 мол. %  $\text{CeO}_2$  (F)

Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F– $\text{CeO}_2$ , C– $\text{Yb}_2\text{O}_3$  определены составами, содержащими 10–15, 90–95 (мол.)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  соответственно (таблица). Растворимость  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в F-модификации  $\text{CeO}_2$  составляет 15 % (мол.) при 1100 °C (16554 ч).

Период кристаллической решетки уменьшается от  $a = 0.5403$  нм для чистого  $\text{CeO}_2$  до  $a = 0.5385$  нм для образца, содержащего 15 % (мол.)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Растворимость  $\text{CeO}_2$  в C-модификации оксида иттербия составляет 10 % (мол.)  $\text{CeO}_2$  (1100 °C). Периоды кристаллической решетки C-фазы изменяются от  $a = 1.0425$  нм, для чистого  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 1.0437$  нм для двухфазного образца (C+F), содержащего 10 % (мол.)  $\text{CeO}_2$ .

Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовые области твердых растворов в системе  $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при 1100 °C представлены на рис. 2. Установлено, что для образца состава 10 % (мол.)  $\text{CeO}_2$  – 90 % (мол.)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (рис. 2 b) наряду с C-фазой, составляющей основу, проявляются четко выраженные пики на углах  $2\theta = 28^\circ, 33^\circ$ , характерные для кубической фазы типа флюорита (F– $\text{CeO}_2$ ). С увеличением содержания  $\text{CeO}_2$  наблюдается рост интенсивности пиков, характеризующих кубическую структуру F– $\text{CeO}_2$ . При содержании оксида церия 60 % (мол.) преобладает кубическая фаза F– $\text{CeO}_2$  (рис. 2 e). Дифрактограмма образца, содержащего 85 мол. %  $\text{CeO}_2$ , характеризуется наличием незначительного количества пиков, принадлежащих кубической фазе C– $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Данный состав является граничным для двухфазной области (C+F) (рис. 2 f).

Имеющиеся в литературе данные [2; 15–26] и результаты настоящего исследования позволяют сделать некоторые выводы по закономерностям строения диаграмм состояния ряда  $\text{CeO}_2$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при температуре 1100 °C. Образование новых фаз не характерно для систем указанного ряда, что можно объяснить близостью физико-химических свойств исходных компонентов.

В системах ряда  $\text{CeO}_2$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$  найдены области твердых растворов различной протяженности на основе полиморфных

модификаций исходных компонентов. В зависимости от температуры и ионного радиуса катионов  $\text{R}^{3+}$  известно пять полиморфных модификаций оксидов РЗЭ: гексагональная (А), моноклинная (В), кубическая (С), высокотемпературная гексагональная (Н) и высокотемпературная кубическая (Х), которые впервые были описаны Brauer G. [26] и позднее Haire R. G. и Eyring L. [27].

Области твердых растворов на основе гексагональной А-модификации оксидов редкоземельных элементов существуют в системах  $\text{CeO}_2$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). В системах с оксидами  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  наблюдается образование твердых растворов на основе моноклинной В-модификации оксидов редкоземельных элементов. Добавление  $\text{CeO}_2$  к оксидам начала и середины ряда лантаноидов ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) способствует образованию кубических твердых растворов на основе С-модификации оксидов редкоземельных элементов, не характерной для чистых оксидов при температуре 1100 °C [28].

С уменьшением ионного радиуса лантаноидов наблюдается изменение количества фазовых полей в системах ряда  $\text{CeO}_2$ – $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , что связано с температурной устойчивостью полиморфных модификаций исходных компонентов.

Область гомогенности кубических твердых растворов на основе F– $\text{CeO}_2$  сужается с уменьшением ионного радиуса лантаноида от  $\text{La}^{3+}$  (0.114 нм) до  $\text{Yb}^{3+}$  (0.86 нм) [28] от 49 до 15 % (мол.)  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  для оксидов лантана и иттербия соответственно, при 1100 °C.

## Выводы

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при 1100 °C. Установлено, что для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов с кубической структурой двух типов: F– $\text{CeO}_2$  и C– $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , которые разделяет широкая гетерогенная область (C+F). Определены параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при

заданной температуре. Приведена краткая характеристика строения систем ряда  $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  при температуре 1100 °С. Полученные данные могут быть использованы для разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами.

### Библиографические ссылки

- [1] Маслов В. И. Высокотемпературные топливные ячейки – когенерационные источники энергии будущего / В. И. Маслов // Турбины и дизели.– 2006. – С. 4–6. Режим доступа : <http://www.turbine-diesel.ru/rus/jarchive>
- [2] Chavan S. V. Phase relations and lattice thermal expansion studies in the  $\text{Ce}_{0.50}\text{RE}_{0.50}\text{O}_{1.75}$  (RE = rare-earths) / S. V. Chavan, A. K. Tyagi // Mater. Sci. Eng.: A. – 2005. – Vol. 404, N 1–2. – P. 57–63. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.036>
- [3] Hsieh W.-S. Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating / W.-S. Hsieh, L. Pang, S.-F. Wang // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – P. 2859–2867. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.056>
- [4] Electrochemical characterization of Ni-yttria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells / Hari Prasad Dasari [et al.] // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 240. – P. 721–728. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.033>
- [5] Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes / T. Baquero [et al.] // Ceram. Int. – 2013 – Vol. 39, N 7. – P. 8279–8285. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.097>
- [6] Effect of Coupled Conditions of Thermal Cycle and Dump Environment on Microstructure of 5mol% Yttria Stabilized Zirconia / J. F. Xia [et al.] // Key Eng. Mater. – 2013. – Vol. 544. – P. 330–333. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.4028/wwwscientific.net/KEM.544.330>
- [7] High-performance, ceria-based solid oxide fuel cells fabricated at low temperatures / Z. Liu [et al.] // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 241. – P. 454–459. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.130>
- [8] Sato K. Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics / K. Sato, H. Yugami, T. Hashida // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39, N 18. – P. 5765–5770. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSE.0000040087.37727.cd>
- [9] Dudek M. Ceramic oxide electrolytes based on  $\text{CeO}_2$ –Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices / M. Dudek // J. Eur. Ceram. Soc.– 2008. – Vol. 28, N 5. – P. 965–971. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.004>
- [10] Synthesis of Functional Ceramic Materials for Application in 2 kW Stationary SOFC Stacks / A. E. Martinelli [et al.] // Mater. Science Forum. – 2013. – Vols. 730–732. – P. 147–152. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.4028/wwwscientific.net/MSF.730-732.147>
- [11] Malecka 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. Malecka, L. Kepinski // J. Microsc. – 2010. – Vol. 237, N 3. – P. 391–394. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03268.x>
- [12] Structure transformations and reducibility of nanocrystalline  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-(x/2)}$  mixed oxides / M. A. Małeczka [et al.] // Catal. Today. – 2012. – Vol. 187, N 1. – P. 56–64. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.004>
- [13] 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 / M. A. Małeczka [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2009. – Vol. 11, N 8. – P. 2113–2124. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-008-9577-7>
- [14] Incubational domain characterization in lightly doped ceria. / Li Z.-P. [et al.] // J. Solid State Chem. – 2012 – Vol. 192. – P. 28–33. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.051>
- [15] Phase Relation Studies in the  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  System at 1100–1500 °C / E.R. Andrievskaya [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 31, N 7. – P. 1277–1283. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024>
- [16] Фазовые соотношения в системе  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 1500 °C / Е. Р. Андриевская, [и др.] // Соврем. проблемы физ. материаловед. – 2008. – Вып. 17. – С. 25–29. Режим доступа : <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/28623>
- [17] Корниенко О. А. Взаимодействие и свойства фаз в системе  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  при 1500 °C / О. А. Корниенко // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2009. – N 45. – С. 86–90.
- [18] Корниенко О. А. Взаимодействие и свойства фаз в системе  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  при 1100 °C / О. А. Корниенко // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2010. – N 66. – С. 14–18
- [19] Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °C / Е. Р. Андриевская [и др.] // Сб. научн. труд. ОАО УкрНИИ огнеупор. им. А. С. Бережного.– 2012. – N 112. – С. 133–140. Режим доступа : [http://nbuv.gov.ua/UJRN/vognetryv\\_2013\\_113\\_24](http://nbuv.gov.ua/UJRN/vognetryv_2013_113_24)
- [20] X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - and  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ -substituted  $\text{CeO}_2$  / B. P. Mandal [et al.] // J. Amer. Soc. – 2007. – Vol. 90, N 9. – P. 2961–2965. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01826.x>
- [21] Parvulescu V. I. Termal behavior of  $\text{CO}_2$  laser-irradiated  $\text{CeO}_2$  doped with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  / V. I. Parvulescu, F. Vasiliu, E. Segal // J. Therm. Anal. – 1995. – Vol. 45, N 6. – P. 1313–1322. Way

of Access :

<http://dx.doi.org/10.1007/BF02547425>

- [22] CeO<sub>2</sub> based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices / E. Yu. Pikalova [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 6175–6183. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.132>
- [23] Synthesis, characterization, and electrical conduction of 10 mol % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> ceramics / Ya. Wang [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol. 25, N 6. – P. 949–956. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.020>
- [24] Anjana P. S. Microwave dielectric properties of (1-x) CeO<sub>2-x</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) (0 ≤ x ≤ 1) ceramics / P. S. Anjana T. Joseph, M. T. Sebastian // *J. Alloys Comp.* – 2010. – Vol. 490, N 1–2. – P. 208–213. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.057>
- [25] Baral A. K. Sankaranarayanan V. Ionic transport properties in nanocrystalline Ce<sub>0.8</sub>A<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (with A = Eu, Gd, Dy, and Ho) materials. / A. K. Baral, V. Sankaranarayanan // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – Vol. 5, N 3. – P. 637–643. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-010-9527-z>
- [26] Effect of Dysprosia Additive on the Consolidation of CeO<sub>2</sub> by Spark Plasma Sintering / K. Choi [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95, N 5. – P. 1524–1529. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05054.x>
- [27] Brauer G. Structural and solid state chemistry of pure earth oxides and hydroxides. / G. Brauer // *Progress in the science and technol. of rare earths* – 1968 – Vol. 3 – P. 434–457.
- [28] Haire R. G., Eyring L. Comparisons of binary oxides // Gschneider K. A., Eyring L., Choppin G. R., Lander G. R. (Eds). *Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Lanthanides/actinides: chemistry*, Amsterdam: Elsevier Science. – 1994. – P. 413–503.
- [1] Maslov, V. I. (2006). [High-temperature fuel cell – cogeneration energy sources of the future]. *Turbines & Disels*, (1), 4–6 (in Russian). Retrieved from <http://www.turbine-diesel.ru/rus/jarchive>
- [2] Chavan, S. V., & Tyagi, A. K. (2005). Phase relations and lattice thermal expansion studies in the Ce<sub>0.50</sub>RE<sub>0.50</sub>O<sub>1.75</sub> (RE = rare-earths). *Mater. Sci. Eng.: A*, 404(1–2), 57–63. doi: [10.1016/j.msea.2005.05.036](https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.036)
- [3] Hsieh, W.-S., Pang, L., & Wang, S.-F. (2013). Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating. *Int. J. of Hydrogen Energy*, (253), 2859–2867. doi: [10.1016/j.ijhydene.2012.12.056](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.056)
- [4] Dasari, H. P., Park, S.-Y., Kim, J., Lee, H.-B., Kim, J.-K., Lee, H.-W., & Yoon, K. J. (2013). Electrochemical characterization of Ni-ytria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells. *J. Power Sources*, (240), 721–728. doi: [10.1016/j.jpowsour.2013.05.033](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.033)
- [5] Baquero, T., Escobar, J., Frade, J., & Hotza, D. (2013). Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes *Ceram. Int.*, 39(7), 8279–8285. doi: [10.1016/j.ceramint.2013.03.097](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.097)
- [6] Xia, J. F., Liu, G. M., Peng, N. S., Feng, T., Xu, H. F., Huang, D. X., & Jiang, D. Y. (2013). Effect of Coupled Conditions of Thermal Cycle and Dump Environment on Microstructure of 5mol% Ytria Stabilized Zirconia. *Key Eng. Mater.*, 544, 330–333. doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.544.330](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.544.330)
- [7] Liu, Z., Ding, D., Liu, M., Ding, X., Chen, D., Li, X., Xia, C., & Liu, M. (2013). High-performance, ceria-based solid oxide fuel cells fabricated at low temperatures. *J. Power Sources*, 241, 454–459. doi: [10.1016/j.jpowsour.2013.01.130](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.130)
- [8] Sato, K., Yugami, H., & Hashida T. (2004). Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics. *J. Mater. Sci.*, 39(18), 5765–5770. doi: [10.1023/B:JMSE.0000040087.37727.cd](https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000040087.37727.cd)
- [9] Dudek, M. (2008). Ceramic oxide electrolytes based on CeO<sub>2</sub>–Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28(5), 965–971. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.004](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.004)
- [10] Martinelli, A. E., Macedo, D. A., Cesário, M. R., Cela, B., Nicodemo, J. P., Paskocimas, C. A., Melo, D. M., & Nascimento R. M. (2013). Synthesis of Functional Ceramic Materials for Application in 2 kW Stationary SOFC Stacks. *Mater. Sci. Forum*, 730–732, 147–152. doi: [10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.147](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.147)
- [11] Małecka, M. A., & Kepinski, L. (2010). Structural characterization of nano-sized Ce<sub>0.5</sub>Ln<sub>0.5</sub>O<sub>1.75</sub> (Ln = Yb, Lu) mixed oxides. *J. Microsc.*, 237(3), 391–394. doi: [10.1111/j.1365-2818.2009.03268.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03268.x)
- [12] Małecka, M. A., Delgado, J. J., Kępiński, L., Calvino, J. J., Bernal, S., Blanco, G., & Chen, X. Structure transformations and reducibility of nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>O<sub>2-(x/2)}</sub> mixed oxides. *Catal. Today*, 187(1), 56–64. doi: [10.1016/j.cattod.2012.01.004](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.004)
- [13] Małecka, M. A., Burkhardt, U., Kaczorowski, D., Schmidt, M. P., Goran, D., & Kepin'ski, L. (2009). Structure and phase stability of nanocrystalline Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2-δ</sub> (Ln = Yb, Lu) in oxidizing and reducing atmosphere. *J. Nanopart. Res.*, 11(8), 2113–2124. doi: [10.1007/s11051-008-9577-7](https://doi.org/10.1007/s11051-008-9577-7)
- [14] Li, Z.-P., Mori, T., Auchterlonie, G. J., Zou, J., & Drennan, J. (2012). Incubational domain characterization in lightly doped ceria. *J. Solid State Chem.*, 192, 28–33. doi: [10.1016/j.jssc.2012.03.051](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.051)
- [15] Andrievskaya, E. R., Kornienko O. A., Sameljuk, A. V., & Sayir, A. (2011). Phase Relation Studies in the CeO<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1100–1500 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31(7), 1277–1283. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024)

## References

- [16] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Gorodov, B. S., Cherkasova, K. A., & Zgurovets, V. O. (2008). [Phase relations in the  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  system at 1500 °C]. *Modern problems of materials science*, (17), 25–29 (in Russian).  
<http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/28623>
- [17] Kornienko, O. A. (2009). [Interaction and phase properties in the  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system at 1500 °C]. *Visn. NTU «KhPI» – Bull. NTU «KhPI»*, (45), 86–90. (in Russian).
- [18] Kornienko, O. A. (2010). [Interaction and phase properties in the  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system at 1100 °C]. *Visn. NTU «KhPI» – Bull. NTU «KhPI»*, (66), 14–18 (in Russian).
- [19] Andrievskaya, E. R., Gusarov, V. V., Kornienko, O. A., & Sameljuk, A. V. (2012). [Interaction cerium oxide with erbium oxides at temperature 1500 °C]. *Sb. nauchn. trud. OAO UkrNYY ohneupor. ym. A. S. Berezhnoho – Digest Sci. Research. Ukr. Research Institute of refractories name after A. C. Berezhnovo*, (112), 133–140 (in Russian). Retrieved from  
[http://nbuv.gov.ua/UJRN/vognetryv\\_2013\\_113\\_24](http://nbuv.gov.ua/UJRN/vognetryv_2013_113_24)
- [20] Mandal, B. P., Grover, V., Roy, M., & Tayagi, A. K. (2007). X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}$  and  $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}$ substituted  $\text{CeO}_2$ . *J. Amer. Soc.*, 90(9), 2961–2965. doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01826.x
- [21] Parvulescu, V. I., Vasiliu, F., Segal, E. (1995). Termal behavior of  $\text{CO}_2$  laser-irradiated  $\text{CeO}_2$  doped with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . *J. Therm. Anal.*, 45, 1313–1322. doi: 10.1007/BF02547425
- [22] Pikalova, E. Y., Murashkina, A. A., Maragou, V. I., Demin, A. K., Strekalovsky, V. N., & Tsiakaras P. E. (2011).  $\text{CeO}_2$  based materials doped with lanthanides for applications in intermedete temperature electrochemical devices. *Int. J. Hydrogen Energy*, (36), 6175–6183. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.132
- [23] Wang, Ya., Mori, T., Li, J.-G., & Drennan, J. (2006). Synthesis, characterization, and electrical conduction of 10 mol%  $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-}$ doped  $\text{CeO}_2$  ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25(6), 949–956. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.01.020
- [24] Anjana, P. S., Joseph, T., & Sebastian, M. T. (2010). Microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{CeO}_2\text{-xRE}_2\text{O}_3$  (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ( $0 \leq x \leq 1$ ) ceramics. *J. Alloys Comp.*, 490(1–2), 208–213. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.09.057
- [25] Baral, A. K., & Sankaranarayanan, V. (2010). Ionic transport properties in nanocrystalline  $\text{Ce}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (with A = Eu, Gd, Dy, and Ho) materials. *Nanoscale Res. Lett.*, 5(3), 637–643. doi: 10.1007/s11671-010-9527-z
- [26] Choi, K., Reavis, R. E., Osterberg, D. D., Jaques, B. J., Butt, D. P., Mariani, R. D., Burkes, D. E., & Munir, Z. A. (2012). Effect of Dysprosia Additive on the Consolidation of  $\text{CeO}_2$  by Spark Plasma Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(5), 1524–1529. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.05054.x
- [27] Brauer, G. (1968). *Structural and solid state chemistry of pure earth oxides and hydroxides. Progress in the science and technol. of rare earths*, 3, 434–457.
- [28] Haire, R. G., & Eyring, L. (1994). Comparisons of binary oxides. In: Gschneider K. A., Eyring L., Choppin G. R., Lander G. R. (Eds). *Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Lanthanides/actinides:chemistry*. Amsterdam: Elsevier Science.