



UDC 541.123.3

ISOTHERMAL SECTION AT 1500 °C FOR THE CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ SYSTEM

Oksana A. Korniienko, Oleksandr I. Bykov, Anatoliy V. Sameliuk, Hanna K. Barshcheykaya

I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine

Received 30 April 2021; accepted 10 June 2021; available online 20 July 2021

Abstract

Based on the studied phase equilibria, it is established that in these systems substitution-type solid solutions are formed on the basis of various crystalline modifications of the initial components. In the CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ system solid solutions based on cubic (F) with a fluorite-type structure of CeO₂ modification, monoclinic (B), cubic (C), hexagonal (A) modifications of Ln₂O₃ are formed. The phase boundaries and lattice parameters of the phases were determined. It is established that the parameters of the F-CeO₂ unit cell increase with the content of Ln³⁺. The regularities observed for the parameters of the elementary cells are based on the competition of two factors, including the average ionic radius and the repulsion of the boundaries of the same charged ions in the crystal lattice as a result of substitution. The lattice parameters of the fluorite-type (F-CeO₂) cubic solid solutions changed from $a = 0.5409$ nm for pure CeO₂ to $a = 0.5576$ nm for the three-phase (A + B + F) 50 mol CeO₂-37.5 mol La₂O₃-12.5 mol Sm₂O₃ sample along the CeO₂-(75 mol La₂O₃-25 mol Sm₂O₃) section. The length of the F-phase is determined by RDX of samples of the following compositions: 60 mol % CeO₂-20 mol % La₂O₃-20 mol % Sm₂O₃, 55 mol % CeO₂-33.75 mol % La₂O₃-11.25 mol % Sm₂O₃, 65 mol % CeO₂-8.75 mol % La₂O₃-26.25 mol % Sm₂O₃-single-phase (F), 55 mol % CeO₂-22.5 mol % La₂O₃-22.5 mol % Sm₂O₃, 60 mol % CeO₂-10 mol % La₂O₃-30 mol % Sm₂O₃-two-phase (F + C) and 50 mol % CeO₂-37.5 mol % La₂O₃-12.5 mol % Sm₂O₃-three-phase (A + F + B). The isothermal section of the CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ phase diagram at 1250 °C contains two three-phase (A + F + B, F + B + C) and five two-phase (A + F, A + B, F + B, B + C, F + C) regions. The results of the study of phase equilibria in the ternary CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ system are presented as reference material and can be used, in particular, for design and development of new materials.

Keywords: phase equilibria; phase diagram; solid solution; lattice parameters; functional ceramics.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ ЗА 1500 °C

Оксана А. Корнієнко, Олександр І. Биков, Анатолій В. Самелюк, Ганна К. Барщевська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна

Анотація

На основі вивчених фазових рівноваг встановлено, що у дослідженій системі утворюються тверді розчини типу заміщення на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. У системі CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ утворюються тверді розчини на основі кубічної (F) із структурою типу флюориту модифікації CeO₂, моноклінної (B), кубічної (C), гексагональної (A) модифікацій Ln₂O₃. Визначено границі фазових полів та періоди кристалічних ґраток утворених фаз. Встановлено, що параметри елементарної комірки F-CeO₂ збільшуються зі зростанням вмісту Ln³⁺. Закономірності, що спостерігаються для параметрів елементарних комірок, базуються на конкуренції двох факторів, серед яких: різниця іонних радіусів вихідних компонентів та відштовхування між однойменно зарядженими іонами в кристалічній ґратці в результаті заміщення Ce⁴⁺ на Ln³⁺. Ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ за 1500 °C характеризується присутністю двох трифазних (A + F + B, F + B + C) та п'яти двофазних (A + F, A + B, F + B, B + C, F + C) областей. Представлені результати дослідження фазових рівноваг у потрійній системі CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ є довідниковим матеріалом і можуть бути використані для розробки нових матеріалів конструкційного та функціонального призначення.

Ключові слова: фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних ґраток; функціональна кераміка.

*Corresponding author: e-mail: Kornienkooksana@ukr.net

© 2021 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/jchemtech.v29i2.230369

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ПРИ 1500 °С

Оксана А. Корниенко, Александр И. Быков, Анатолий В. Самелюк, Анна К. Барщевская
Институт проблем материаловедения им И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, 03680,
Украина

Аннотация

На основе изучения фазовых равновесий установлено, что в исследованной системе образуются твердые растворы типа замещения на основе разных кристаллических модификаций исходных компонентов. В системе $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ образуются твердые растворы на основе кубической (F) со структурой типа флюорита модификации CeO_2 , моноклинной (B), кубической (C), гексагональной (A) модификации Ln_2O_3 . Определены границы фазовых полей и периоды кристаллических решеток образующихся фаз. Установлено, что параметры элементарных ячеек F- CeO_2 увеличиваются с возрастанием количества Ln^{3+} . Закономерности, которые наблюдаются для параметров элементарных ячеек, базируются на конкуренции двух факторов, среди которых: разница ионных радиусов исходных компонентов и отталкивание между одноименно заряженными ионами в кристаллической решетке в результате замещения Ce^{4+} на Ln^{3+} . Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ при 1500 °С характеризуется присутствием двух трехфазных (A + F + B, F + B + C) и пяти двухфазных (A + F, A + B, F + B, B + C, F + C) областей. Представленные результаты исследования фазовых равновесий в тройной системе $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ являются справочным материалом и могут быть использованы для разработки новых материалов конструкционного и функционального назначения.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграммы состояния, твердые растворы, параметры кристаллической решетки, функциональная керамика.

Вступ

Останнім часом церій (IV) оксид та тверді розчини на його основі є досить важливими для створення нових матеріалів на їх основі. До них належать каталізатори для допалу вихлопних газів, мемристори, тверді електроліти, захисні покриття, сенсори різного призначення, матеріали медичного призначення та ін. [1–9].

З огляду на зростаюче використання кераміки на основі оксидів церію та лантанодів, великого значення набуває можливість прогнозування будови та властивостей відповідних багатокомпонентних матеріалів. Тому дослідження фазових рівноваг в системах на основі оксидів церію та лантанодів, одержання детальної та достовірної інформації про особливості їх поліморфізму, склад твердих розчинів та впорядкованих фаз, температурні межі їх існування, а також межі взаємної розчинності є складною та актуальною науковою проблемою.

Фазові співвідношення у бінарних системах з оксидами церію та рідкісноземельних елементів досліджено в повному обсязі [10–25]. Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ у літературі відсутні. Отже, дослідження фазових рівноваг у вказаній системі є актуальним.

Бінарну систему $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ досліджено в [10–18]. На нашу думку, найбільш достовірні дані щодо фазових рівноваг у зазначеній

системі представлено в роботі [18], оскільки в даній роботі представлена діаграма стану в температурному інтервалі 1500–1100 °С і у повному інтервалі концентрацій. У ній встановлено, що в системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ утворюються два типи твердих розчинів: кубічної фази F зі структурою типу флюориту CeO_2 та гексагональної фази A на основі сполуки La_2O_3 , області гомогенності яких розділені двофазним полем (A + F). Гранична розчинність La_2O_3 у кристалічній ґратці CeO_2 становить 49 мол. % в температурному інтервалі 1500–1100 °С [18]. Розчинність CeO_2 у гексагональній модифікації A- La_2O_3 становить 25 мол. % за 1500 °С та 15 мол. % за 1100 °С [18].

Подібну до вищезгаданої системи будову має система $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ [19–22]. Це пов'язано з близькістю іонних радіусів La^{3+} (0.114 нм) і Sm^{3+} (0.100 нм). У той самий час зазначені системи мають деякі відмінності, пов'язані з поліморфізмом La_2O_3 та Sm_2O_3 . У системі $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 1500–1100 °С утворюються тверді розчини з кубічною структурою типу флюориту (F- CeO_2) і кубічною C на основі структурного типу Tl_2O_3 (Sm_2O_3), а також тверді розчини на основі моноклінної модифікації рідкісноземельних елементів (B- Sm_2O_3) [21; 22]. Ширина областей гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 , C- і B- Sm_2O_3 відповідає інтервалам 25–30, 65–70 і 97–98 мол.% Sm_2O_3 за 1500 °С та 20–25, 55–60 і 99 мол. % Sm_2O_3 за 1100 °С. Встановлено, що розчинність Sm_2O_3 у

F-фазі CeO_2 складає 25 мол. % при 1500 °C і 20 мол. % за 1100 °C. Періоди кристалічних ґраток збільшуються від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5446$ нм для зразка із 30 мол. % Sm_2O_3 за 1500 °C та до $a = 0.5431$ нм для зразка із 20 мол. % Sm_2O_3 за 1100 °C.

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ утворюються два типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації A- La_2O_3 та моноклінної модифікації B- Sm_2O_3 , області гомогенності яких розділено двофазним полем (A + B). Межі областей гомогенності твердих розчинів на основі A- La_2O_3 , визначені складами, що містять 15–20, 20–25, 40–45, 60–55 мол. % Sm_2O_3 за 1100, 1250, 1500 та 1600 °C відповідно [23–25]. Розчинність Sm_2O_3 в гексагональній A-модифікації La_2O_3 суттєво залежить від температури та з підвищенням температури змінюється від 19 до 58 мол. % [23–25].

Результати та їх обговорення

Для приготування шихт використовували церій (III) нітрат $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а також оксиди La_2O_3 та Sm_2O_3 зі вмістом основного компоненту 99.99 %. У лабораторній муфельній печі (SNOL 7,2/1100 LSC21) перед приготуванням наважок вихідні оксиди просушували за 600 °C (2 год). Наважки оксидів розчиняли в HNO_3 (1 : 1), випарювали та прожарювали за 800 °C протягом 2 год. Отримані шихти пресували в таблетки під тиском 10–30 МПа. Отримані зразки для дослідження фазових рівноваг за 1500 °C в потрібній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ піддавали двостадійній термообробці: прожарювання в лабораторній муфельній печі (SNOL 10/1300 LHM01) з нагрівачами H23U5T (фехраль) за 1250 °C протягом 6200 год., що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у високотемпературній печі (Micropyretics Heaters International M18-40) з нагрівачами з MoSi_2 за 1500 °C протягом 50 год у повітрі, в результаті якого відбувається дифузійно контрольоване вирівнювання складу відповідно з діаграмою стану системи. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3.5 град/хв. Термообробка зразків була неперервною. Охолодження проводили разом з піччю.

Підготовку зразків для мікроструктурних досліджень проводили на шліфовально-полірувальному станку Buehler.

Мікроструктури вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу SUPERPROBE-733 ("JEOL, Japan, Palo Alto, CA) у зворотньо-відбитих електронах (BSE) на нетравлених шліфах відпалених зразків із напиленим шаром золота.

На дифрактометрі ДРОН-3 (Joint Stock Company «Bourestnik»), за кімнатної температури ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр) проведено рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків. Режими, що були використані для проведення дослідження наступні: крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 10 до 100°. Результатом проведеного експерименту є залежність інтенсивності дифрагованого випромінювання від кута відбиття. Для ідентифікації отриманих результатів РФА використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Для дослідження фазових рівноваг у потрібній системі була проведена триангуляція системи та вибрано чотири промені: CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Sm_2O_3), CeO_2 –(75 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Sm_2O_3), Sm_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3), CeO_2 –(25 мол. % La_2O_3 –75 мол. % Sm_2O_3) та дві ізоконцентрати 15 та 45 мол. % CeO_2 .

За проведення дослідження нові фази в потрібній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ за 1500 °C не виявлені. За температури дослідження в системі утворюються наступні поля твердих розчинів: кубічні зі структурою типу флюориту F- CeO_2 , моноклінної (B) і кубічної (C) структур Sm_2O_3 , а також гексагональної (A) структури La_2O_3 .

Побудований ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ за 1500 °C представлено на рис. 1. У таблиці наведено хімічний і фазовий склад зразків після термообробки за 1500 °C.

На основі отриманих результатів побудовано концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз (рис. 2–3). Їх використовували для визначення положення меж фазових полів.

Мікроструктури зразків різного фазового складу цієї системи представлено на рис. 4.

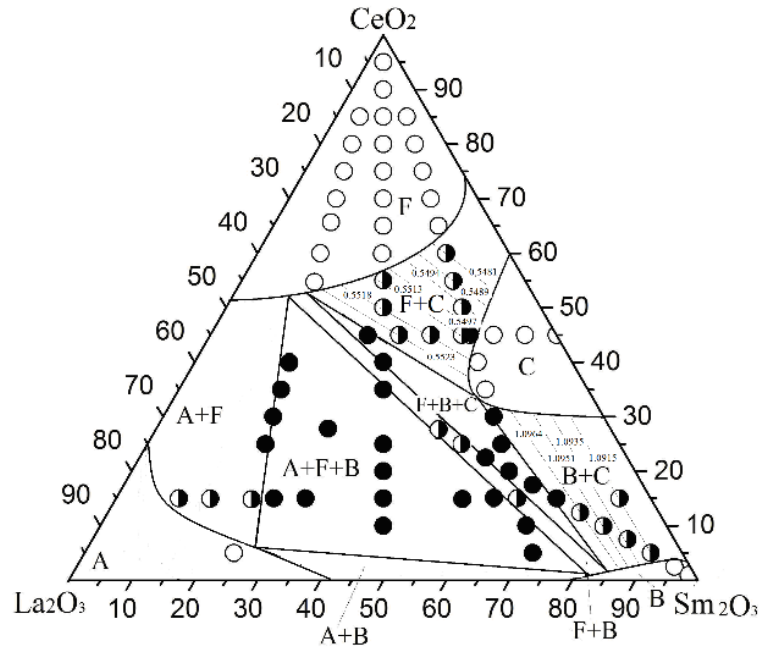


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ за $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки). На конодах вказані параметри елементарної комірки (нм): в області (F + C) – значення a_F , в областях (C + B) – a_C

Fig. 1. Isothermal section at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ for the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ system (○ – single-phase samples, ◐ – two-phase samples, ● – three-phase samples). Lattice parameters (given in nanometers) are shown on the tie-lines: the values of a_F are given in the (F + C) field and a_C are given in the (C + B)

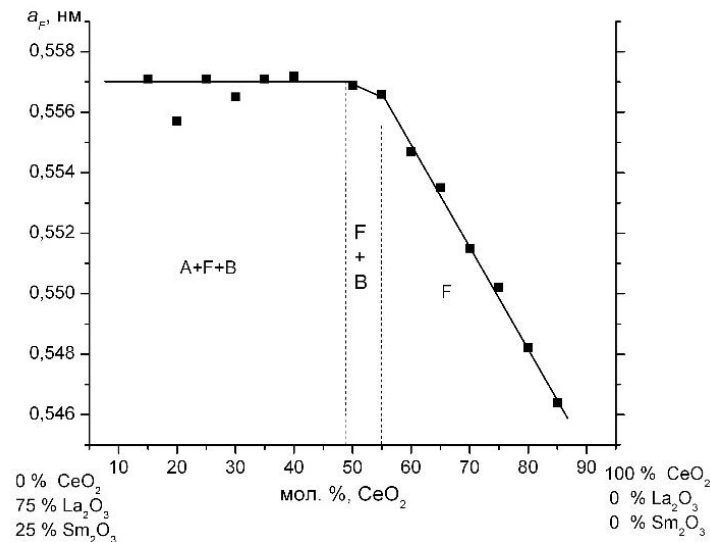


Рис. 2. Концентраційна залежність параметра a елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- CeO_2 у перерізі $\text{CeO}_2\text{-(75 мол. \% La}_2\text{O}_3\text{-25 мол. \% Sm}_2\text{O}_3)$ системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків за $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the $\text{CeO}_2\text{-(75 mol \% La}_2\text{O}_3\text{-25 mol \% Sm}_2\text{O}_3)$ section in the system $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ heat treated at $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Слід зазначити, що в області, збагаченій La_2O_3 , в дослідженій системі повинні утворюватися тверді розчини на основі A- La_2O_3 , однак лантан (III) оксид на повітрі гідратується і замість гексагональної фази La_2O_3 спостерігали утворення лантан (III) гідроксиду. Область гомогенності вище вказаних твердих розчинів вигнута в напрямку кута лантан (III) оксиду і

протягається від відповідних координат у граничних системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (100–75 мол. % La_2O_3) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (100–58 мол. % La_2O_3). Тверді розчини на основі A- La_2O_3 існують в двофазних (A + F), (A + B) та трифазній (A + F + B) областях.

Мікроструктури зразків, що характеризують трифазну область (A + F + B), представлено на рис. 4 а, д, е. Всі фази

розрізняються за контрастом. За даними якісного мікрорентгеноспектрального аналізу світла фаза збагачена самарієм і належить до $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$, сіра фаза – $F\text{-CeO}_2$, темна – $A\text{-La}_2\text{O}_3$. Зразок складу 10 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –67.5 мол. % Sm_2O_3 характеризується наявністю тріщин, розповсюдження яких гальмується за досягнення фази $F\text{-CeO}_2$. Ці тріщини утворюються у процесі переходу $A\text{-La}_2\text{O}_3$ у $\text{La}(\text{OH})_3$ внаслідок збільшення об'єму кристалічної ґратки.

Область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту займає найбільшу площу в цьому ізотермічному перерізі. Нижня концентраційна межа області гомогенності твердих розчинів $F\text{-CeO}_2$ вигнута в напрямку зменшення вмісту церій (IV) оксиду та проходить від відповідних координат у системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (100–51 мол. % CeO_2) та $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (100–75 мол. % CeO_2). З використанням концентраційних залежностей параметрів елементарної комірки твердих розчинів на основі $F\text{-CeO}_2$ встановлено, що область гомогенності простягається від 100 до 55 мол. % CeO_2 за перерізом $\text{CeO}_2\text{-(75 мол. % La}_2\text{O}_3\text{-25 мол. % Sm}_2\text{O}_3)$ та від 100 до 65 мол. % CeO_2 за перерізом $\text{CeO}_2\text{-(25 мол. % La}_2\text{O}_3\text{-75 мол. % Sm}_2\text{O}_3)$ (рис. 2–3). Параметри елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту змінюються від $a = 0.5409$ нм для

чистого CeO_2 до $a = 0.5513$ нм для двофазного зразка (F+C), що містить 55 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –22.5 мол. % Sm_2O_3 та до $a = 0.5556$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 40 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Sm_2O_3 , а також до $a = 0.5571$ нм для трифазного зразка (A+B+C), що містить 25 мол. % CeO_2 –37.5 мол. % La_2O_3 –37.5 мол. % Sm_2O_3 вздовж променя $\text{CeO}_2\text{-(50 мол. % La}_2\text{O}_3\text{-50 мол. % Sm}_2\text{O}_3)$. Параметри елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту змінюються від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5576$ нм для трифазного зразка (A+F+B), що містить 50 мол. % CeO_2 –37.5 мол. % La_2O_3 –12.5 мол. % Sm_2O_3 вздовж променя $\text{CeO}_2\text{-(75 мол. % La}_2\text{O}_3\text{-25 мол. % Sm}_2\text{O}_3)$. Параметри елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту змінюються від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5481$ нм для двофазного зразка (F+C), що містить 60 мол. % CeO_2 –10 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Sm_2O_3 та до $a = 0.5503$ нм для трифазного зразка (F+C+B), що містить 30 мол. % CeO_2 –17.5 мол. % La_2O_3 –52.5 мол. % Sm_2O_3 , а також до $a = 0.5500$ нм для двофазного зразка (F+B) складу 15 мол. % CeO_2 –21.25 мол. % La_2O_3 –63.75 мол. % Sm_2O_3 та до $a = 0.5494$ нм для трифазного зразка (A+F+B), що містить 10 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –67.5 мол. % Sm_2O_3 вздовж променя $\text{CeO}_2\text{-(25 мол. % La}_2\text{O}_3\text{-75 мол. % Sm}_2\text{O}_3)$, (рис. 3).

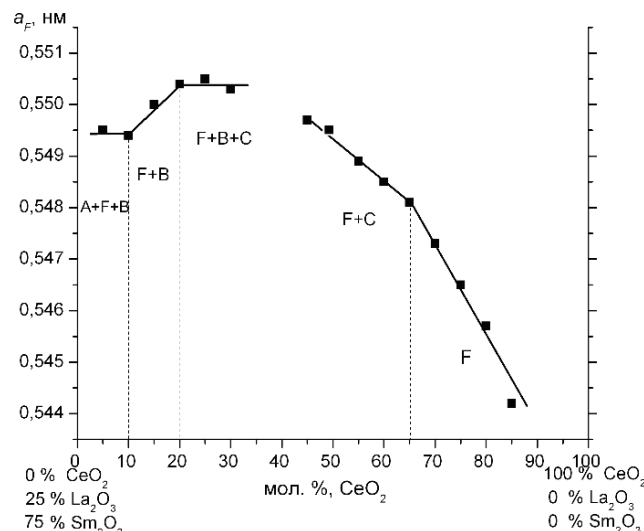


Рис. 3. Концентраційна залежність параметра a елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту $F\text{-CeO}_2$ у перерізі $\text{CeO}_2\text{-(25 мол. % La}_2\text{O}_3\text{-75 мол. % Sm}_2\text{O}_3)$ системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків за $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the $\text{CeO}_2\text{-(25 mol % La}_2\text{O}_3\text{-75 mol % Sm}_2\text{O}_3)$ section in the system $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ heat treated at $1500\text{ }^\circ\text{C}$

За допомогою мікроструктурного аналізу встановлено, що структура твердих розчинів на основі $F\text{-CeO}_2$ з додаванням легуючих

домішок стає більш поруватою в порівнянні з чистим CeO_2 (рис. 4 в, г).

Вздовж обмежувачої подвійної системи $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ утворюються кубічні тверді розчини на основі С-модифікації оксидів лантанодів. Слід зазначити, що існування таких твердих розчинів для Sm_2O_3 характерно за більш низьких температур і стабілізується завдяки додаванню легуючої домішки.

Оскільки тверді розчини F-CeO_2 та $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$ ізоструктурні, встановлення областей їх співіснування зазвичай вкрай ускладнена, однак на дифрактограмах досліджених зразків спостерігали піки, характерні для обох фаз. Встановлено, що максимальна розчинність La_2O_3 у твердому розчині $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$ становить 19 мол. %. Параметри елементарних комірок $\text{C-Sm}_2\text{O}_3$ змінюються від $a = 1.0904$ нм для твердого розчину, що містить 45 мол. % CeO_2 –0 мол. % La_2O_3 – 55 мол. % Sm_2O_3 до $a = 1.0998$ нм для двофазного зразка (F + C), що містить 45 мол. % CeO_2 –15 мол. % La_2O_3 –40 мол. % Sm_2O_3 , а також до $a = 1.1079$ нм для трифазного зразка (F + B + C), що містить 45 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Sm_2O_3 , вздовж ізоконцентрати 45 мол. % CeO_2 . Вздовж променю CeO_2 –(25 мол. % La_2O_3 –75 мол. %) параметри елементарної комірки твердих розчинів $\text{C-Sm}_2\text{O}_3$ збільшуються від $a = 1.0956$ нм для двофазного зразка (F + C), що містить 60 мол. % CeO_2 –10 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Sm_2O_3 до $a = 1.0977$ нм для граничного твердого розчину та до $a = 1.0993$ нм для трифазного зразка (F + C + B), що містить 30 мол. % CeO_2 –17.5 мол. % La_2O_3 –52.5 мол. % Sm_2O_3 . З представлених результатів слідує, що заміщення в кристалічній ґратці $\text{C-Sm}_2\text{O}_3$ відбувається переважно між іонами Sm^{3+} та La^{3+} . У результаті збільшення концентрації іонів La^{3+} в кристалічній ґратці $\text{C-Sm}_2\text{O}_3$ параметри елементарної комірки збільшуються за рахунок більшого розміру іона La^{3+} (0.114 нм) у порівнянні з Sm^{3+} (0.100 нм). Цей факт має відображення і на самому ізотермічному перерізі, оскільки зазначена область твердих розчинів спрямована у напрямку до кута лантан (III) оксиду. Як відомо [26], С-тип кристалічної ґратки зберігається внаслідок упорядкування вакансій. Вздовж ізоконцентрати 45 мол. % CeO_2 за умови збільшення концентрації La_2O_3 до 12 мол. % надлишок аніонів не впливає на упорядкування зазначеного твердого розчину, однак за вказаною межею

надлишок аніонів руйнує порядок структури С-типу, внаслідок чого спостерігається утворення іншої кубічної ґратки F-CeO_2 . Двофазна суміш кубічних твердих розчинів існує в концентраційному інтервалі 12–25 мол. % La_2O_3 . За досягнення складу 45 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Sm_2O_3 спостерігається утворення трифазної області (F+B+C). Мікроструктури зразків, що характеризують фазові області, в яких присутні $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$, представлено на рис. 4 б, ж-л. Мікроструктури двофазних зразків (F+C) характеризуються наявністю двох структурних складових, що відрізняються за контрастом (рис. 4 б, з, і). За даними якісного мікрорентгеноспектрального аналізу світла фаза, збагачена самарієм, і належить $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$, сіра фаза – F-CeO_2 .

Мікроструктури трифазних зразків (F + B + C) складів 15 мол. % CeO_2 –15 мол. % La_2O_3 –70 мол. % Sm_2O_3 та 22.5 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –55 мол. % Sm_2O_3 представлено на рис. 4 к, л. Матрицю становлять світлі зерна $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$, між якими розташована сіра фаза – F-CeO_2 , а також досить крихка С-фаза (рис. 4 к). С- і В-форми Sm_2O_3 слабо розрізняються за контрастом. Зі збільшенням концентрації CeO_2 матрицю складають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту з включеннями сірої фази, що належить моноклінній В-формі La_2O_3 , крихка С-фаза спостерігається у меншій кількості.

В області, збагаченій Sm_2O_3 , утворюються тверді розчини $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$, що мають незначну протяжність. Слід зазначити, що додавання третього компонента дещо збільшує область гомогенності зазначених твердих розчинів. Тверді розчини на основі моноклінної модифікації оксидів лантанодів перебувають у рівновазі з твердими розчинами, що утворюються в цій системі та наявні в наступних областях: (B+C), (F+B), (A+B), (F+B+C), (A+F+B).

На основі отриманих результатів та літературних даних [26–30] щодо фазових рівноваг в потрібних системах ряду $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ можливо простежити деякі закономірності в будові ізотермічних перерізів за 1500 °С. Найбільшу площу ізотермічних перерізів потрібних діаграм стану займають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту. При зменшенні іонного радіуса лантанодів в системах підгрупи ітрію спостерігається утворення впорядкованої фази зі структурою типу

перовскиту LaLnO_3 . Значного розчинення CeO_2 в кристалічній ґратці упорядкованої фази LaLnO_3 не спостерігається. Зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} спостерігається звуження області гомогенності на основі гексагональної А-модифікації La_2O_3 . Для систем підгрупи церію область гомогенності твердих розчинів

на основі кубічної С-модифікації оксидів РЗЕ має найбільшу протяжність у системі CeO_2 – La_2O_3 – Sm_2O_3 . Зі зменшенням іонного радіуса лантаніда дана область зміщується в бік кута з великим вмістом оксида лантаніда, що пов'язано з температурною стійкістю кубічної С-модифікації оксидів РЗЕ.

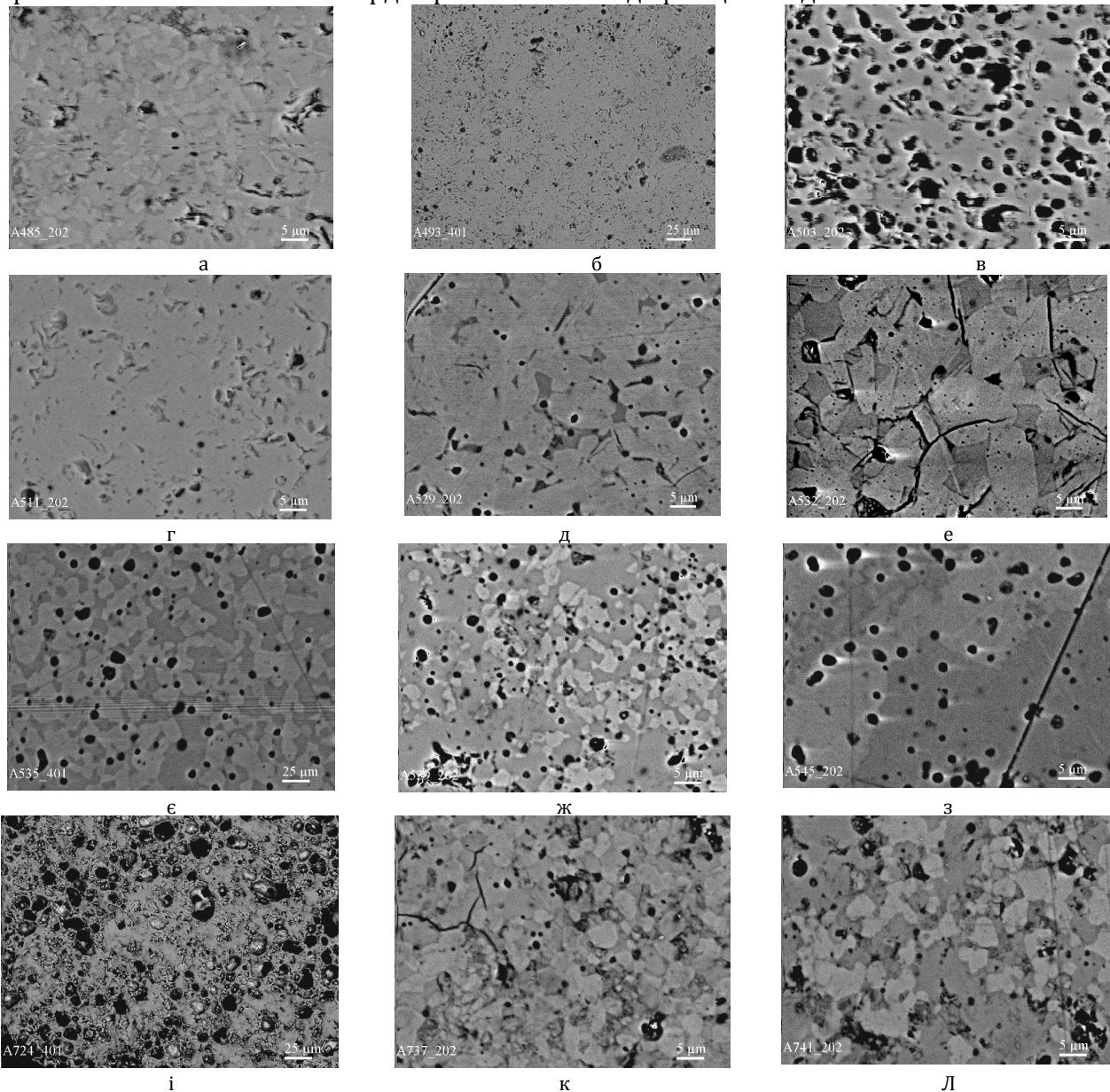


Рис. 4. Мікроструктури зразків системи CeO_2 – La_2O_3 – Sm_2O_3 після термообробки при $1500\text{ }^\circ\text{C}$: а- 35 мол. % CeO_2 –32.5 мол. % La_2O_3 –32.5 мол. % Sm_2O_3 , BSEx 2000; світле – B Sm_2O_3 , сіре – A – La_2O_3 , темне – F- CeO_2 , чорне – пори; б- 50 мол. % CeO_2 –25 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Sm_2O_3 , (F+C) BSEx 400; світле – C- Sm_2O_3 , темне – F- CeO_2 , чорне – пори; в- 75 мол. % CeO_2 –12.5 мол. % La_2O_3 –12.5 мол. % Sm_2O_3 , BSEx 2000; г- 95 мол. % CeO_2 –2.5 мол. % La_2O_3 –2.5 мол. % Sm_2O_3 , (F) BSEx 2000; д- 5 мол. % CeO_2 –23.75 мол. % La_2O_3 –71.25 мол. % Sm_2O_3 , BSEx 2000; е- 10 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –67.5 мол. % Sm_2O_3 , BSEx 2000; (A+F+B); світле – B Sm_2O_3 , сіре – A – La_2O_3 , темне – F- CeO_2 , чорне – пори; ж- 25 мол. % CeO_2 –18.75 мол. % La_2O_3 –56.25 мол. % Sm_2O_3 , (F+B+C) BSEx 2000; з- 45 мол. % CeO_2 –13.75 мол. % La_2O_3 –41.25 мол. % Sm_2O_3 , (F+C) BSEx 2000; и- 55 мол. % CeO_2 –11.25 мол. % La_2O_3 –33.75 мол. % Sm_2O_3 , (F+C) BSEx 400; к- 15 мол. % CeO_2 –15 мол. % La_2O_3 –70 мол. % Sm_2O_3 , (F+B+C) BSEx 2000; л- 22.5 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –55 мол. % Sm_2O_3 , (F+B+C) BSEx 400; світле – B- Sm_2O_3 , крихка фаза – C- Sm_2O_3 , темне – F- CeO_2 , чорне – пори.

Fig. 4. SEM microstructures of the samples in the system CeO_2 – La_2O_3 – Sm_2O_3 heat treated at $1500\text{ }^\circ\text{C}$: а- 35 mol % CeO_2 –32.5 mol % La_2O_3 –32.5 mol % Sm_2O_3 , BSEx 2000; light – B Sm_2O_3 , grey – A – La_2O_3 , dark – F- CeO_2 , black – pores;

b- 50 mol % CeO₂-25 mol % La₂O₃-25 mol % Sm₂O₃, (F+C) BSE× 400; light - C- Sm₂O₃, dark - F- CeO₂, black - pores; *c*- 75 mol % CeO₂-12.5 mol % La₂O₃-12.5 mol % Sm₂O₃, BSE× 2000; *d*- 95 mol % CeO₂-2.5 mol % La₂O₃-2.5 mol % Sm₂O₃, (F) BSE× 2000; *e*- 5 mol % CeO₂-23.75 mol % La₂O₃-71.25 mol % Sm₂O₃, BSE× 2000; *f*- 10 mol % CeO₂-22.5 mol % La₂O₃-67.5 mol % Sm₂O₃, BSE× 2000; (A+F+B); light - B Sm₂O₃, grey - A - La₂O₃, dark - F- CeO₂, black - pores; *g*- 15 mol % CeO₂-21.25 mol % La₂O₃-63.75 mol % Sm₂O₃, (F + B) BSE× 400; light - B Sm₂O₃, dark - F- CeO₂, black - pores; *h*- 25 mol % CeO₂-18.75 mol % La₂O₃-56.25 mol % Sm₂O₃, (F+B+C) BSE× 2000; *i*- 45 mol % CeO₂-13.75 mol % La₂O₃-41.25 mol % Sm₂O₃, (F+C) BSE× 2000; *j*- 55 mol % CeO₂-11.25 mol % La₂O₃-33.75 mol % Sm₂O₃, (F+C) BSE× 400; *k*- 15 mol % CeO₂-15 mol % La₂O₃-70 mol % Sm₂O₃, (F+B+C) BSE× 2000; *l*-22.5 mol % CeO₂-22.5 mol % La₂O₃-55 mol % Sm₂O₃, (F+B+C) BSE× 400; light - B-Sm₂O₃, fragile phase - C-Sm₂O₃, dark - F- CeO₂, black - pores.

Таблиця

Хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз системи CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ після термообробки зразків за 1500 °C, 50 год (за даними РФА та СЕМ)

Table

Phase composition and lattice parameters of CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ samples annealed at 1500 °C for 50 h (according to XRD and scanning electron microscopy)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм за даними РФА	Параметри елементарних комірок фаз, нм	
CeO ₂	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃		<F>	<C>
1	2	3	4	5	6
Переріз CeO ₂ -(50 мол. % La ₂ O ₃ -50 мол. % Sm ₂ O ₃)					
10	45	45	<A> +<F> + 	0.5569	-
15	42.5	42.5	<A> +<F> + 	0.5570	-
20	40	40	<A> +<F> + 	0.5568	-
25	37.5	37.5	<A> +<F> + 	0.5571	-
40	30	30	<F> + + <C>	0.5556	-
45	27.5	27.5	<F> + <C>	0.5525	1.1049
50	25	25	<F> + <C>	0.5518	1.1055
55	22.5	22.5	<F> + <C>	0.5513	1.1026
60	20	20	<F>	0.5507	-
65	17.5	17.5	<F>	0.5506	-
70	15	15	<F>	0.5497	-
75	12.5	12.5	<F>	0.5485	-
80	10	10	<F>	0.5457	-
85	7.5	7.5	<F>	0.5454	-
90	5	5	<F>	0.5438	-
95	2.5	2.5	<F>	0.5421	-
100	0	0	<F>	0.5409	-
Переріз CeO ₂ -(75 мол. % La ₂ O ₃ -25 мол. % Sm ₂ O ₃)					
5	71.25	23.75	<A*> (a = 0.6475, c = 0.3806)	-	-
10	67.5	22.5	<A*> (a = 0.6489, c = 0.3782) + <F>	-	-
15	63.75	21.75	<A*> (a = 0.6457, c = 0.3809) + <F>	0.5571	-
20	60	20	<A*> (a = 0.6448, c = 0.3806) + <F>	0.5557	-
25	56.25	18.75	<A*>(a =0.6507, c=0.3783) + <F>+	0.5571	-
30	52.5	17.5	<A*>(a =0.6425, c=0.4402) + <F>+	0.5565	-
35	48.75	16.25	<A*> (a =0.6524, c=0.3803) + <F>+	0.5571	-
40	45	15	<A*> + <F>+	0.5772	-
50	37.5	12.5	<A*> + <F>+	0.5576	-
55	33.75	11.25	<F>	0.5546	-
60	30	10	<F>	0.5547	-
65	25.25	8.75	<F>	0.5535	-
70	22.5	7.5	<F>	0.5515	-
75	18.75	6.25	<F>	0.5502	-
80	15	5	<F>	0.5482	-
85	11.25	3.75	<F>	0.5464	-
Переріз CeO ₂ -(25 мол. % La ₂ O ₃ -75 мол. % Sm ₂ O ₃)					
5	23.75	71.25	<A*>+ <F>+ (a = 0.1456, b = 0.3586, c = 0.9032, β = 91.22)	0.5495	-
10	22.5	67.5	<A*>+ <F>+ (a = 0.1457, b = 0.3588, c = 0.9010, β = 91.26)	0.5494	-
15	21.25	63.75	<F>+ (a = 0.1457, b = 0.3590, c = 0.9012, β = 91.23)	0.5500	-
20	20	60	<F>+<C>+ (a = 0.1457, b = 0.3595, c = 0.9020, β = 91.21)	0.5504	1.0998
25	18.75	56.25	<F>+<C>+ (a = 0.1449, b = 0.3585, c = 0.9810, β = 91.32)	0.5505	1.0998
30	17.5	52.5	<F>+<C>+ (a = 0.1520, b = 0.3487, c = 1.0064, β = 89.83)	0.5503	1.0983
35	16.25	48.75	<C>	-	1.0979

				Продовження таблиці	
40	15	45	<C>	-	1.0977
45	13.75	41.25	<F> + <C>	0.5497	1.0992
50	12.5	37.5	<F> + <C>	0.5494	1.0978
55	11.25	33.75	<F> + <C>	0.5489	1.0977
60	10	30	<F> + <C>	0.5481	1.0956
65	8.75	26.25	<F>	0.5481	-
70	7.5	22.5	<F>	0.5473	-
75	6.25	18.75	<F>	0.5465	-
80	5	15	<F>	0.5457	-
85	3.75	11.25	<F>	0.5442	-
Переріз Sm ₂ O ₃ - (50 мол. % CeO ₂ - 50 мол. % La ₂ O ₃)					
0.5	0.5	99	 ($a = 0.1477, b = 0.3615, c = 0.8706, \beta = 93.05$)	-	-
1	1	98	 ($a = 0.1466, b = 0.3602, c = 0.8886, \beta = 93.52$)	-	-

*) За заданих умов (T = 1500 °C, 50 год. у повітрі) гексагональна А-модифікація La₂O₃ не зберігається, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації La(OH)₃. Позначення фаз: – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Sm₂O₃; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Sm₂O₃; <F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO₂.

) At given conditions (at 1500°C for 50 h in air) the hexagonal modification of A-La₂O₃ unquenchable and hexagonal modification of La(OH)₃ was observed instead. Designation of phases: <A>, solid solutions based on hexagonal modification of La₂O₃; <F>, solid solutions based on cubic modification with fluorite-type structure of CeO₂; <C>, solid solutions based on cubic modification of Sm₂O₃; , solid solutions based on monoclinic modification of Sm₂O₃;

Висновки

У системі CeO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ за 1500 °C нові фази не виявлено. Встановлено, що в дослідженій системі за 1500 °C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (C) та моноклінної (B) модифікацій Sm₂O₃, гексагональної (A) модифікації La₂O₃, кубічні тверді розчини типу флюориту на основі CeO₂. Наведено коротку порівняльну характеристику ізотермічних перерізів потрібних діаграм стану систем ряду CeO₂-La₂O₃-Ln₂O₃ за 1500 °C.

Bibliography

- [1] Artini C. Rare-Earth-Doped Ceria Systems and Their Performance as Solid Electrolytes: A Puzzling Tangle of Structural Issues at the Average and Local Scale / C. Artini // Inorg. Chemistry - 2018. - Vol. 57 - P. 13047-13062.
- [2] A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions / R. Schmitt, A. Nenning, O. Kraynis [et al.] // Chem. Soc. Rev. - 2020. - Vol.49 - P.554-592.
- [3] Europium-Doped Ceria Nanowires as Anode for Solid Oxide Fuel Cells / S. Li, X. Lu, S.Shi, [et al.] // Frontiers in Chemistry - 2020 - V. 8 - P. 348-358.
- [4] Structural, optical and electrical properties of Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Er_xO_{2-δ} (x=0-0.2) Co-doped ceria electrolytes / M. Anwar, S.A. M.Ali, N. A. Baharuddin [et al.] // Ceram. Intern. - 2018. - Vol.44 - P. 13639-13648.
- [5] Vita A. Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials // Catalys. - 2020. -Vol.10 -P. 576-5579.
- [6] Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement / P. Eriksson, A. A.Tal, A. Skallberg [et al.] //Scient. Repor. - 2018.- Vol. 8 - P. 6999-7011.
- [7] Pro-Oxidant Therapeutic Activities of Cerium Oxide Nanoparticles in Colorectal Carcinoma Cells / A. Datta, S. Mishra, K. Manna [et al.] // American Chemical Society Omega - 2020 - V. 5 - P. 9714-9723.
- [8] Research Progresses on Ceramic Materials of Thermal Barrier Coatings on Gas Turbin / S. Wu, Y. Zhao, W. Li [et al.] // Coat. - 2021. - Vol. 11 - P. 79-97.
- [9] Phase, compositional, structural, and chemical stability of La₂Ce₂O₇ after high temperature heat treatment / X. Y. Liu, H. Yi; J.W. Che [et al.] // Ceram. Intern. - 2019. - Vol.45 -P. 5030-5035.
- [10] Crystal-chemical effect of splat-cooling on a 30 mol % CeO₂ 70 mol % La₂O₃ mixed oxide / M.Foex, F. Sibieude, A. Rouanet [et al.] // J. Mat. Sci. - 1975. - Vol. 10 - P. 1255-1257.
- [11] Brauer G. Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdxyden / G. Brauer, H. Gradinger // Zurnal Anorg. Algem. Chem. - 1954. - Vol. 276 - P. 209-226.
- [12] Bacquet G. E.S.R. of Gd³⁺ in La₂O₃ and its solid solutions with CeO₂ / G. Bacquet, C. Bouysset, D. Hernandez // J. Phys. - 1976. - Vol.37, N 12. - P. 204-207.
- [13] Bevan D.J.M. The crystal structure of Y₇O₆F₉ / D.J.M. Bevan, A.W. Mann // Acta Cryst. - 1975. - Vol. B31 - P. 1406-1411.
- [14] N. Minkova Isomorphous substitutions in the CeO₂-La₂O₃ system at 850 °C / N. Minkova, S. Aslanian // Cryst. Res. Tech. - 1989. -Vol. 24. - P. 351-354.
- [15] Sung B.J. The crystal structure of ionic conductor La_xCe_{1-x}O_{2-x/2} / B. J. Sung, C.W. Kil, L.C. Hee // J. Europ. Ceram. Soci. - 2004. -Vol. 24 - P. 1291-1294.
- [16] Lattice parameter changes in the mixed oxide system La_xCe_{1-x}O_{2-x/2} - a combined experimental and theoretical study / B. C. Morris, W. R.Flavell, W. C. Mackrodt [et al.] // J. Mater. Chem. - 1993. - Vol. 3, N 10. - P. 1007.
- [17] Sibieude F., Schiffmacher G., and Caro P., Étude au microscope électronique de structures modulées dans les régions système La₂O₃-CeO₂ riches en La₂O₃ / F. Sibieude, G. Schiffmacher, P. Caro // J. Sol. Stat. Chem. - 1978. -Vol. 23, N 3-4.- P. 361-367.
- [18] Andrievskaya E.R. Phase relation studies in the CeO₂-La₂O₃ system at 1100 to 1500 °C / E.R. Andrievskaya,

- O.A. Kornienko [et al.] // J. Europ. Ceram. Soci. – 2011. – Vol. 31, N 7. – P. 1277–1283.
- [19] Mandal B. P. Phase relations, lattice thermal expansion in $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ systems and stabilization of cubic RE_2O_3 (RE: Eu, Sm) / B. P. Mandal, V. Grover, A.K. Tyagi // Mater. Sci. Engin. A. – 2006. – Vol. 430. – P.120–124.
- [20] Bevan D.J.M. Handbook on the Physics and Chemistry on rare Earths. / Bevan D.J.M., Sammerville E. // North-Holland, Elsevier – 1979. – Vol. 3 – P. 664.
- [21] Андриевская Е.Р. Фазовые соотношения в системе $CeO_2-Sm_2O_3$ при температуре 1500 °C / Е.Р. Андриевская, О.А. Корниенко, В.С.Городов, К.А. Черкасова, В.О. Згуровец // Соврем. Проб. физич. материал. – 2008. – N 17. – С. 25–29.
- [22] Andrievskaya O.R. Phase relation studies in the $CeO_2-Sm_2O_3$ system at 1500 to 600 °C in air / O.R. Andrievskaya, O.A. Kornienko, Yurchenko Yu.V. // Res. Devel. Mat. Sci. – 2020. – Vol. 12, N 4 – P. 1308–1314.
- [23] Корниенко О.А. Взаємодія оксидів лантану та самарію при 1250 °C // Укр. хім. жур. – 2018. – Т. 84, N 3– С. 28–33.
- [24] Kornienko O.A. Phase Equilibria in the $ZrO_2-La_2O_3-Sm_2O_3$ System at 1100°C / O.A. Kornienko, A.I. Bykov, E.R. Andrievskaya // Pow. Met. Met. Ceram. – 2020. – V. 59, N 3–4 – P 224–231.
- [25] Kornienko O.A. Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium / O.A. Kornienko, O. R. Andrievskaya, O.I. Bykov [et al.]// J. Eur. Cer. Soci.– 2021 – Vol. 41 – P. 3603–3613.
- [26] Grover V. $CeO_2-YO_{1.5}-NdO_{1.5}$ system: An extensive phase relation study / V. Grover, S.V. Chavan, P. Sengupt, A.K. Tyagi // J. Eur. Ceram. Soci. – 2010. – Vol. 30. – P. 3137–314.
- [27] Andrievskaya O. R. Isothermal section for the system $CeO_2-La_2O_3-Eu_2O_3$ at 1500°C / O. R. Andrievskaya, O.A. Kornienko, O. I. Bykov, O.V. Chudinovihc, Spasonova L.N. // Proc. and Appl. of Ceram. – 2021.– Vol. 15., N 1 – P. 32–39.
- [28] Корниенко О. А. Изотермічний переріз діаграми стану системи $CeO_2-La_2O_3-Eu_2O_3$ при температурі 1250 °C / О. А. Корниенко, О. І. Биков, А.В. Самелюк, Ю.В. Юрченко // Укр. хім. жур. - 2020. – Т. 86, N 3. – С. 35–47.
- [29] Kornienko O. A. Phase Relation Studies in the $CeO_2-La_2O_3-Er_2O_3$ System at 1500°C / O. A. Kornienko, A.V. Sameljuk., O. I. Bykov [et al.]// J. Eur. Cer. Soci.– 2020. – Vol. 40 – P. 4184–4190.
- [30] Kornienko O.A. Phase equilibria in the $CeO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ system at 1250 and 1500 °C / O.A. Kornienko, O.I.Bykov, A.V. Sameljuk // Inter. Res. J. of Multidiscip. Techn. – 2021. – Vol. 3, N 4., P 17 – 31.
- Oxide Fuel Cells. *Front . Chem.* 8, 348–358. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00348>
- [4] Anwar, M., Ali, S.A. M., Baharuddin, N. A., Raduwan, N. F., Muchtar, A., Somalu, M. R. (2018) Structural, optical and electrical properties of $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Er_xO_{2-\delta}$ ($x=0-0.2$) Co-doped ceria electrolytes. *Ceram. Intern.* 44, 13639–13648 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.200>
- [5] Vita A. (2020) Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Catalys.* 10, 576-5579. doi:10.3390/catal10050576
- [6] Eriksson, P., Tal, A. A., Skallberg, A., Brommesson C., Hu Z., Boyd R. D., Olovsson W., Fairley N., Abrikosov I. A., Zhang X., Uvdal, K. (2018) Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement. *Scientif. Repor.* 8, 6999–7011. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25390-z>
- [7] Datta, A., Mishra S., Manna K., Saha K. D., Mukherjee S., Roy S. (2020) Pro-Oxidant Therapeutic Activities of Cerium Oxide Nanoparticles in Colorectal Carcinoma Cells. *Amer. Chem. Soc. Omeg.* 5, 9714–9723. DOI: [10.1021/acsomega.9b04006](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04006)
- [8] Wu, S., Zhao Y., Li W., Liu W., Wu Y., Liu F. (2021) Research Progresses on Ceramic Materials of Thermal Barrier Coatings on Gas Turbin. *Coating.* 11, 79–97. <https://doi.org/10.3390/coatings11010079>
- [9] Liu X.Y.; Yi H.; Che J.W.; Liang G.Y. (2019) Phase, compositional, structural, and chemical stability of $La_2Ce_2O_7$ after high temperature heat treatment. *Ceram. Intern.* 45, 5030–5035. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.204>
- [10] Foex M. Sibieude F., Rouanet A., Hernandez D. (1975) Crystal-chemical effect of splat-cooling on a 30 mol % CeO_2 70 mol % La_2O_3 mixed oxide. *Jour. Mater. Scien.* 10, 1255–1257. <https://doi.org/10.1007/BF00541415>
- [11] Brauer G., Gradinger H. (1954) Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdxyden. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 276, 209–226. <https://doi.org/10.1002/zaac.19542760502>
- [12] Bacquet G., Bouysset C., and Hernandez D. (1976) E.S.R. of Gd^{3+} in La_2O_3 and its solid solutions with CeO_2 . *Jour. Phys.* 37 (12), 204–207. DOI : [10.1051/jphyscol:1976747](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1976747)
- [13] Bevan D.J.M. and Mann A.W. (1975) The crystal structure of $Y_7O_6F_9$. *Acta Cryst. B31*, 1406–1411. <https://doi.org/10.1107/S0567740875005298>
- [14] Minkova N. and Aslanian S. (1989) Isomorphic substitutions in the $CeO_2-La_2O_3$ system at 850 °C. *Cryst. Res. Technol.* 24, 351–354. <https://doi.org/10.1002/crat.2170240402>
- [15] Sung B.J., Kil C.W., Hee L.C. (2004) The crystal structure of ionic conductor $La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$. *Jour. Europ. Cer. Soc.* 24, 1291–1294. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00499-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00499-0)
- [16] Morris B. C., Flavell W. R., Mackrodt W. C., and Morris M. A. (1993) Lattice parameter changes in the mixed oxide system $La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$ – a combined experimental and theoretical study. *Jour. Mater. Chem.* 3 (10), P. 1007.
- [17] Sibieude F., Schiffmacher G., and Caro P. (1978) Étude au microscope électronique de structures modulées dans les régions système $La_2O_3-CeO_2$ riches en La_2O_3 . *J. Solid State Chem.*, 23 (3-4), 361–367. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90085-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90085-3)
- [18] Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayir A. (2011) Phase relation studies in the $CeO_2-La_2O_3$ system at 1100 to 1500 °C. *J. Eur. Cer. Soc.* 31 (7), 1277–1283. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024>
- [19] Mandal B. P., Grover V., Tyagi A.K. (2006) Phase relations, lattice thermal expansion in $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$

References

- [1] Artini, C. (2018) Rare-Earth-Doped Ceria Systems and Their Performance as Solid Electrolytes: A Puzzling Tangle of Structural Issues at the Average and Local Scale. *Inorg. Chemistry.* 57, 13047–13062. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02131>
- [2] Schmitt, R., Nanning A., Kraynis, O., Korobko, R., Frenkel, A. I., Lubomirsky, I., Hailef, S. M., Jennifer, L. M. (2020) A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions. *Chem. Soc. Rev.* 49, 554–592. <https://doi.org/10.1039/C9CS00588A>
- [3] Li, S., Lu, X., Shi, S., Chen, L., Wang, Z., Zhao, Y. (2020) Europium-Doped Ceria Nanowires as Anode for Solid

- systems and stabilization of cubic RE₂O₃ (RE: Eu, Sm). *Mater. Sci. Engineer. A*, 430, P.120–124. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.140>
- [20] Bevan, D.J.M., Sammerville, E. (1976) Handbook on the Physics and Chemistry on rare Earths. North-Holland, Elsevier –1979 – V. 3 – P. 664.
- [21] Andrievskaya, E.R, Kornienko, O.A., Gorodov, V.S., Cherkasova, K.A., Zgurovets, V.O. (2008). [Phase relations in the CeO₂-Sm₂O₃ system at 1500 °C]. *Current problems of physical material science*, 17, 25–29. (in Ukrainian).
- [22] Andrievskaya O.R., Kornienko O.A., Yurchenko Yu.V. (2020) Phase relation studies in the CeO₂-Sm₂O₃ system at 1500 to 600 °C in air. *Resear. Devel. Mater. Sci.* 12 (4), 1308–1314. DOI: 10.31031/RDMS.2020.12.000795
- [23] Kornienko, O.A. (2018) Interaction of lanthanum and samarium at temperature 1250 °C. *Ukrain. Chem. Jour.* 84 (3), 28–33. (in Ukrainian).
- [24] Kornienko, O.A., Bykov, A.I. Andrievskaya E.R. (2020) Phase Equilibria in the ZrO₂-La₂O₃-Sm₂O₃ System at 1100°C. *Powder Metall Met Ceram.* 59 (3–4), 224–231. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00154-5>
- [25] Kornienko, O.A., Andrievskaya, O. R., Bykov, O.I., Sameljuk, A.V., Bataiev, Yu.M. (2021) Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium. *Jour. of the Europ. Ceram. Soc.*, 41, 3603–3613. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.004>
- [26] Grover, V., Chavan S.V., Sengupt P., Tyagi A.K. (2010) CeO₂-YO_{1.5}-NdO_{1.5} system: An extensive phase relation study. *J. Europ. Ceram. Soc.* 30, P. 3137–314. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.005>
- [27] Andrievskaya, O. R., Kornienko O.A., Bykov O. I., Chudinovic O.V., Spasonova L.N. (2021) Isothermal section for the system CeO₂-La₂O₃-Eu₂O₃ at 1500°C. *Proces. and Applic. Ceram.* 15 (1), 32–39. <https://doi.org/10.2298/PAC2101032A>
- [28] Kornienko, O.A., Bykov O., Sameliuk A., Yurchenko Y. (2020). Phase relations studies in the CeO₂-La₂O₃-Eu₂O₃ system at 1250 °C. *Ukrainian Chemistry Journal*, 86(3), 35-47. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.35-47>
- [29] Kornienko, O. A., Sameljuk A.V., Bykov O. I., Yurchenko Yu.V., Barshchevskaya A. K. (2020) Phase Relation Studies in the CeO₂-La₂O₃-Er₂O₃ System at 1500°C *Jour. of the Europ. Ceram. Soc.* 40, 4184–4190. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.042>
- [30] Kornienko, O.A., Bykov O.I., Sameljuk A.V. (2021) Phase equilibria in the CeO₂-La₂O₃-Gd₂O₃ system at 1250 and 1500 °C *Inter. Res. J. of Multidiscip. Techn.* 3 (4), 17 – 31. <https://doi.org/10.34256/irjmt2143>