

UDC 541.123.3

ISOTHERMAL SECTION FOR THE TERNARY $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ SYSTEM AT 1100 °C

Serhii V. Yushkevych^{1*}, Oksana A. Korniienko¹, Oleksandr I. Bykov¹, Irina S. Subota²¹I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Prosp. Peremohy, 03056, Kyiv, Ukraine

Received 15 March 2023; accepted 6 July 2023; available online 25 July 2023

Abstract

Using recently published scientific literature, been being provided that scientists around the world have grown increasingly interested in materials based on cerium oxide doped with rare earth metal oxides. The undeniable fact of that the study of phase equilibria of multicomponent oxide systems is both the physical and chemical basis for novel improved materials design. Among the important tasks in the study of phase equilibria of multicomponent systems is to determine the stability limits of solid solutions in a certain temperature and concentration range as well as to confirm the existence of ordered phases. In the present work, the phase equilibria of the ternary system $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ were investigated in the whole concentration range. The performed work was to construct an isothermal cross-section of the phase diagram $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ternary system at 1100 °C. The obtained results indicate the absence of the formation of new phases in the studied system under the used technological conditions. By the method of XRD, it was determined that the formation of solid solutions based on the (F) modification of CeO_2 with a fluorite-type structure, as well as monoclinic (B) and hexagonal (A) modifications of rare earth oxides, is observed in the studied system. The values of the lattice unit cell parameters of solid solutions formed in the ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system at a temperature of 1100 °C were analyzed. From the obtained data, it can be concluded that the lattice unit cell parameters of cubic solid solutions formed in the studied system change linearly following Vegard's law. The formation of a cubic solid solution with a fluorite-type structure F- CeO_2 results in the replacement of tetravalent Ce^{4+} ions with trivalent Ln^{3+} ions. As a result, there is an increase in the unit cell parameter for cubic solid solutions with a fluorite-type structure, since the replacement occurs with ions with a larger ionic radius.

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

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ЗА 1100 °C

Сергій В. Юшкевич¹, Оксана А. Корнієнко¹, Олександр І. Биков¹, Ірина С. Субота²¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 03056, Київ, Україна

Анотація

Як відомо, фазові рівноваги в багатокомпонентних оксидних системах є фізико-хімічною основою створення нових матеріалів з покращеними властивостями. У представленій роботі досліджено фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ в усьому інтервалі концентрацій. У ході проведеного дослідження побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °C. Отримані результати свідчать про відсутність утворення нових фаз в дослідженій системі за використаних технологічних режимів. З використанням методу рентгенофазового аналізу визначено, що в дослідженій системі спостерігається утворення твердих розчинів на основі (F) модифікації CeO_2 із структурою типу флюориту, моноклінної (B) та гексагональної (A) модифікацій оксидів рідкісноземельних елементів. Здійснено аналіз отриманих значень параметрів елементарних комірок твердих розчинів, що утворюються в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °C. З отриманих даних слідує, що параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів, що утворюються в дослідженій системі, змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда. В процесі утворення кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту F- CeO_2 відбувається заміщення чотиривалентних іонів Ce^{4+} на тривалентні іони Ln^{3+} , внаслідок чого спостерігається збільшення параметру елементарної комірки кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту, оскільки заміщення відбувається на іони з більшим іонним радіусом.

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

*Corresponding author: e-mail address: mars970909@gmail.com

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.275434

Вступ

Розробка нових матеріалів з прогнозованими властивостями потребує всебічного дослідження фізичних властивостей речовин, котрі є компонентами синтезу, з метою визначення їх внутрішньої природи і розробки теоретичних основ процесів матеріалоутворення. Сучасний науково-технічний прогрес значною мірою пов'язаний з досягненнями в галузі прикладного матеріалознавства, найважливішим завданням якого є створення високоефективних матеріалів із заданими властивостями та новими функціональними можливостями.

З використанням відомостей, що існують в літературі, встановлено, що останнім часом збільшується зацікавленість науковців у всьому світі до матеріалів на основі діоксиду церію, легованого оксидами рідкісноземельних елементів [1–8]. Зазначені матеріали можуть використовуватись як каталізatori [3–4], вогнетривкі матеріали, термобар'єрні покриття [5–6], електроліти для твердих паливних комірок [7–8], матеріали медичного призначення [9–10]. Наноматеріали на основі діоксиду церію характеризуються оксидазоподібною активністю, яку використовують для знешкодження речовин-забруднювачів. Зокрема, введення в забрудненні розчини діоксиду церію може сприяти швидкому окисненню органічних барвників і малих молекул у слабко-кислом середовищі без потреби введення в систему гідроген пероксиду [11]. Ключова захисна роль наночастинок CeO_2 тісно пов'язана з їх здатністю поглинати шкідливе ультрафіолетове випромінювання без розсіювання корисного видимого світла. Каталізatori на основі оксиду церію, допованого Ln_2O_3 , проявляють кращі каталітичні властивості в порівнянні з діоксидом титану [12].

Для створення нових матеріалів необхідні відомості щодо утворення або розпаду твердих розчинів і впорядкованих фаз, а також щодо стійкості фаз, визначення їх концентраційних та температурних інтервалів існування. Зазначені параметри можливо встановити за допомогою діаграм стану багатокомпонентних системах.

Дослідження подвійних діаграм стану – необхідний етап аналізу даних літератури під час дослідження більш складних систем, що

включають в себе три та більше вихідних компонентів. На основі відомостей, що існують в літературі, встановлено, що бінарні системи досліджені в повному обсязі [13–19]. Фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ і $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ подібні [13; 15], хоча характеризуються деякими особливостями, які пов'язані з поліморфними перетвореннями оксидів лантанодів. Результати дослідження бінарної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ наведено в [13–14]. У системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення широкого двофазного поля (A+F). Розчинність La_2O_3 в кристалічній решітці CeO_2 становить 49 мол.% за температур 1500–1100 °С. Розчинність CeO_2 в кристалічній решітці La_2O_3 становить 25 мол.% та 15 мол.% за 1500 і 1100 °С, відповідно [15]. Для системи $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ межі областей гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 , C- Dy_2O_3 визначені складами, що містять 0–20 і 95–100 мол.% Dy_2O_3 при 1500 °С та 0–15 і 90–100 мол.% Dy_2O_3 за 1500 °С, а також 0–10 і 96–100 мол.% Dy_2O_3 за 600 °С [15]. Однією з важливих задач вивчення фазових рівноваг в багатокомпонентних системах є визначення меж стабільності твердих розчинів в певному температурному та концентраційному інтервалі, а також встановлення існування впорядкованих фаз.

Матеріали та методи досліджень

Для проведення експерименту зразки були синтезовані хімічним методом. У процесі синтезу використовували наступні реактиви: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та La_2O_3 і Dy_2O_3 . Синтезовану шихту пресували в циліндричні зразки: $\varnothing = 5$ мм, $h \sim 4\div 5$ мм. Термообробку отриманих зразків проводили в лабораторній муфельній печі (SNOL 30/1300) за 1100 °С впродовж 10300 год (в атмосфері повітря).

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували за допомогою установки ДРОН-3 за кімнатної температури ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, Ni – фільтр). Програму LATTIC використовували для визначення періодів кристалічних ґраток утворених фаз. Для ідентифікації фаз застосовували базу JSPDS International Center for Diffraction Data 1999.

Мета роботи – дослідити фазові рівноваги та побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °С у всьому інтервалі концентрацій.

Результати та їх обговорення

Ізотермічний переріз потрібної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ побудований за отриманими результатами за 1100°C (рис. 1). В таблиці представлено узагальнені результати щодо хімічного та фазового складів досліджених зразків, а також параметри елементарних комірок фаз, що утворюються в дослідженій системі за зазначеної температури. За умов, що використовувались в даному дослідженні, нові фази не виявлено.

Встановлено, що у зазначених умовах дослідження в системі утворюються декілька областей гомогенності на основі наступних твердих розчинів: А-, В-, С- Ln_2O_3 , F- CeO_2 . Найбільшою областю гомогенності характеризується кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F- CeO_2 . Зазначена область гомогенності вигнута в бік граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (рис.1).

З використанням концентраційної залежності параметрів елементарних комірок F- CeO_2 встановлено, що межа області гомогенності кубічних твердих розчинів проходить поблизу складу, що містить

62 мол.% CeO_2 (рис. 2). Крім того, спостерігається збільшення параметру елементарної комірки F- CeO_2 зі зміною кількості легуючої домішки від $a = 0.5409$ нм для зразка 100 мол.% CeO_2 до $a = 0.5472$ нм для гетерогенного зразка (F+C) наступного хімічного складу: 55 мол.% CeO_2 – 22.5 мол.% La_2O_3 – 22.5 мол.% Dy_2O_3 та до $a = 0.5514$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 35 мол.% CeO_2 – 32.5 мол.% La_2O_3 – 32.5 мол.% Dy_2O_3 за променем CeO_2 –(50 мол.% La_2O_3 –50 мол.% Dy_2O_3), (табл. , рис. 2). За утворення кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту F- CeO_2 відбувається заміщення іонів Ce^{4+} на тривалентні іони Ln^{3+} . Спостерігається збільшення параметру елементарної комірки кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту, оскільки заміщення в кристалічній решітці відбувається на іони з більшим іонним радіусом (рис. 2). Отже, з наведених вище даних слідує, що параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- CeO_2 змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда.

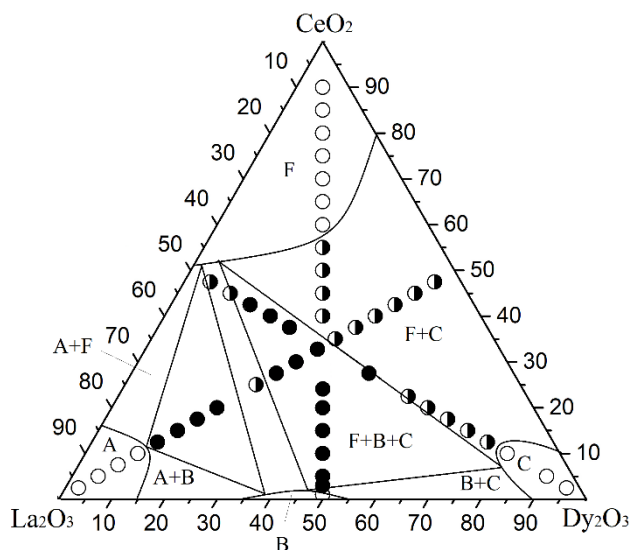


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при 1100°C (○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки).

Fig. 1 Isothermal section at 1100°C for the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system (○ – single-phase samples, ◐ – two-phase samples, ● – three-phase samples).

Аналогічну зміну параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту спостерігаємо вздовж перерізу La_2O_3 –(50 мол.% CeO_2 –50 мол.% Dy_2O_3) від $a = 0.5397$ нм для гетерогенного складу (F+C) що містить 47.5 мол.% CeO_2 –5 мол.% La_2O_3 – 47.5 мол.% Dy_2O_3 до $a = 0.5514$ нм для трифазного зразка (F+B+C) наступного хімічного складу:

32.5 мол.% CeO_2 –35 мол.% La_2O_3 –32.5 мол.% Dy_2O_3 та до $a = 0.5529$ нм для двофазного зразка (F+B) складу 25 мол.% CeO_2 –50 мол.% La_2O_3 –25 мол.% Dy_2O_3 , а також до $a = 0.5547$ нм для трифазного зразка (F+B+A*) складу 20 мол.% CeO_2 –60 мол.% La_2O_3 –20 мол.% Dy_2O_3 (рис. 3). Також слід зазначити, що кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту за 1100°C

перебувають у рівновазі з усіма твердими розчинами, що утворюються в цій системі та утворюють з ними гетерогенні області. Проблема дефектного стану твердих тіл різної природи в цей момент є однією з важливих для

проведення досліджень в області фізики та хімії твердого тіла, а також у створенні нових матеріалів, та потребує більш детальних досліджень.

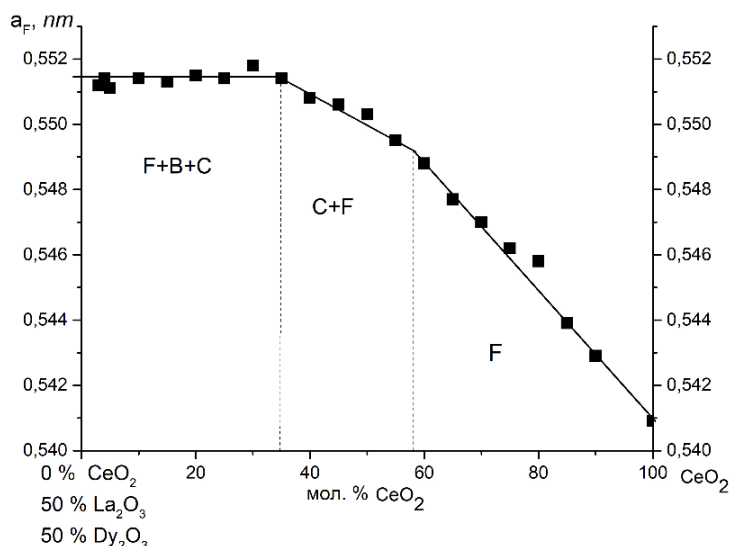


Рис 2. Концентраційна залежність параметру a елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту F-CeO₂ у перерізі CeO₂-(50 мол. % La₂O₃-50 мол. % Dy₂O₃) трикомпонентної системи CeO₂-La₂O₃-Dy₂O₃ за 1100 °C

Fig. 2. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the CeO₂-(50 mol % La₂O₃-50 mol % Dy₂O₃) section in the ternary CeO₂-La₂O₃-Dy₂O₃ system at 1100 °C

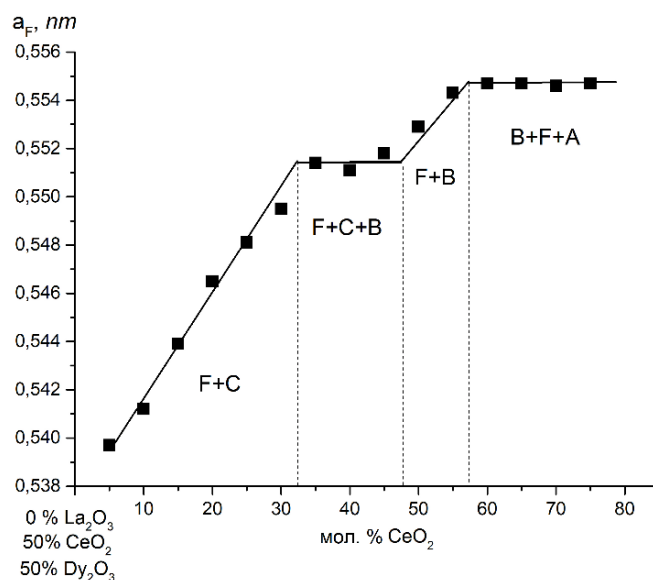


Рис 3. Концентраційна залежність параметру a елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту F-CeO₂ у перерізі La₂O₃-(50 мол. % CeO₂-50 мол. % Dy₂O₃) трикомпонентної системи CeO₂-La₂O₃-Dy₂O₃ за 1100 °C

Fig. 3 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the La₂O₃-(50 mol. % CeO₂-50 мол. % Dy₂O₃) section in the ternary CeO₂-La₂O₃-Dy₂O₃ system at 1100 °C

Ізотермічний переріз дослідженої системи характеризується утворенням кубічних твердих розчинів С-типу. Встановлено, що розчинність іонів Ce⁴⁺ та La³⁺ в кристалічній решітці С-Dy₂O₃ збільшується в порівнянні з граничними

подвійними системами. Вказана область гомогенності направлена в бік граничної подвійної системи CeO₂-La₂O₃. Напевно, це свідчить про рівноцінне заміщення іонів Dy³⁺ на іони Ce⁴⁺ та La³⁺ в зазначеній кристалічній

решітці. Встановлено, що параметри елементарної ґратки змінюються від $a = 1.0654$ нм для твердого розчину, що містить 2.5 мол.% CeO_2 –2.5 мол.% La_2O_3 –95 мол.% Dy_2O_3 до $a = 1.0710$ нм для гетерофазного зразка (F+C) складу 12.5 мол.% CeO_2 –12.5 мол.% La_2O_3 –75 мол.% Dy_2O_3 і до $a = 1.1031$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 37.5 мол.% CeO_2 –37.5 мол.% La_2O_3 –25 мол.% Dy_2O_3 .

Вздовж граничної подвійної системи La_2O_3 – Dy_2O_3 спостерігається утворення незначної області гомогенності на основі твердих розчинів з моноклинною структурою B- Dy_2O_3 . Незважаючи на досить вузьку область гомогенності, тверді розчини B- Dy_2O_3 перебувають у рівновазі з усіма фазами, що утворюються в даній системі та займають значну площу ізотермічного перерізу за 1100 °С. Значення параметрів елементарних комірок твердих розчинів моноклинної структури B- Dy_2O_3 наведені в таблиці.

У куті з великою концентрацією лантан(III) оксиду спостерігається утворення твердих розчинів гексагональної структури A- La_2O_3 . У представленій системі повинні утворюватися тверді розчини гексагональної структури оксидів РЗЕ, однак лантан(III) оксид у повітрі піддається гідратації, внаслідок чого спостерігається утворення гексагональної структури гідроксиду лантану $\text{La}(\text{OH})_3$. При збільшенні кількості легуючої домішки спостерігається зміна параметрів елементарних комірок A- $\text{La}(\text{OH})_3$ від $a = 0.6498$ нм, $b = 0.3837$ нм для складу 2.5 мол.% CeO_2 –95 мол.% La_2O_3 –2.5 мол.% Dy_2O_3 до $a = 0.6487$ нм, $b = 0.3807$ для трифазного зразка (F + B + A) наступного хімічного складу: 12.5 мол.% CeO_2 –75 мол.% La_2O_3 –12.5 мол.% Dy_2O_3 . Область гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної структури дещо збільшується в порівнянні з граничними подвійними системами CeO_2 – La_2O_3 та CeO_2 – Dy_2O_3 . Зазначений твердий розчин перебуває в рівновазі з твердими розчинами типу флюориту, що кристалізуються в кубічній структурі та твердими розчинами B-типу, що кристалізуються в моноклинній структурі.

З використання результатів [20] встановлено, за зниження температури від 1500 до 1100 °С спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності за зазначених температур характеризується кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F- CeO_2 . Зазначена

область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи La_2O_3 – Dy_2O_3 . Слід зазначити, що значного звуження області гомогенності на основі кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту за зниження температури не спостерігається. Цей факт свідчить про те, що створені матеріали на основі F- CeO_2 , легованого оксидами лантану та диспрозію, будуть стабільними у вказаному температурному інтервалі.

Сучасний розвиток промисловості призвів, окрім всього іншого, до збільшення забруднення стічних вод токсичними органічними забруднювачами. На сьогоднішній день досліджено широкий спектр нанокompatитів для очищення води, забрудненої органічними сполуками [21]. Тим не менш, все ще існує потреба в розробці та виробництві нових високоефективних фотокаталітичних сполук. Матеріали на основі діоксиду церію, легованого оксидами РЗЕ, є перспективними фотокаталізаторами [9–10, 21–25].

Як вже зазначалось вище, область гомогенності на основі твердих розчинів зі структурою типу флюориту має значну протяжність, що дає можливість створювати нові матеріали з різною комбінацією легуючих домішок, та, як наслідок, із різними властивостями, зокрема, в якості фотокаталізаторів.

Висновки

Отже, на основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз за температури 1100 °С. Встановлено, що за дослідженої температури в зазначеній системі спостерігається утворення областей гомогенності різної протяжності на основі відповідних поліморфних модифікацій вихідних компонентів. Вершини концентраційних трикутників (A+B+F) та (F+C+B) направлені в бік граничної подвійної системи CeO_2 – La_2O_3 . Значну область ізотермічного перерізу займають тверді розчини з кубічною структурою типу флюориту та C-типу. Результати щодо будови багатоконпонентних систем є довідниковим матеріалом та можуть бути використані для отримання нових матеріалів функціонального призначення, зокрема теплозахисних покриттів та твердих електролітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів.

Хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків за 1100 °С впродовж 10300 год (за даними РФА)

Table

Phase composition and lattice parameters of $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ samples annealed at 1100 °C for 10300 h (according to XRD)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм						
CeO_2	La_2O_3	Dy_2O_3						<C>	<F>	
1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	
Переріз CeO_2 – (50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Dy_2O_3)										
1	49.5	49.5		1.4137	0.3462	0.8777	83.26	-	-	
2	49	49	+<C>	1.4163	0.3462	0.8785	83.15	1.1040	-	
3	48.5	48.5	<F>++<C>	1.4157	0.3465	0.8787	83.34	1.1028	0.5512	
4	48	48	<F>++<C>	1.4137	0.3464	0.8777	83.38	1.1029	0.5514	
5	47.5	47.5	<F>++<C>	1.4140	0.3469	0.8026	83.37	1.1028	0.5511	
10	45	45	<F>++<C>	1.4175	0.3465	0.8803	83.05	1.1030	0.5514	
15	42.5	42.5	<F>++<C>	1.4139	0.3462	0.8766	83.05	1.1029	0.5513	
20	40	40	<F>++<C>	1.4149	0.3468	0.8821	82.72	1.1031	0.5515	
25	37.5	37.5	<F>++<C>	1.4111	0.3465	0.8911	81.07	1.1028	0.5514	
30	35	35	<F>++<C>	-	-	-	-	1.1029	0.5518	
35	32.5	32.5	<F>++<C>	-	-	-	-	1.1028	0.5514	
40	30	30	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0976	0.5488	
45	27.5	27.5	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0961	0.5493	
50	25	25	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0953	0.5483	
55	22.5	22.5	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0932	0.5472	
60	20	20	<F>	-	-	-	-	-	0.5488	
65	17.5	17.5	<F>	-	-	-	-	-	0.5477	
70	15	15	<F>	-	-	-	-	-	0.5470	
75	12.5	12.5	<F>	-	-	-	-	-	0.5462	
80	10	10	<F>	-	-	-	-	-	0.5458	
85	7.5	7.5	<F>	-	-	-	-	-	0.5439	
90	5	5	<F>	-	-	-	-	-	0.5429	
100	0	0	<F>	-	-	-	-	-	0.5409	
Переріз La_2O_3 – (50 мол. % CeO_2 – 50 мол. % Dy_2O_3)										
47.5	5	47.5	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0794	0.5397	
45	10	45	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0824	0.5412	
42.5	15	42.5	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0879	0.5439	
40	20	40	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0887	0.5465	
37.5	25	37.5	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0934	0.5481	
35	30	35	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0973	0.5495	
32.5	35	32.5	<F>+<C>+	-	-	-	-	1.1029	0.5514	
30	40	30	<F>+<C>+	1.4975	0.3861	0.9064	108.3	1.1022	0.5511	
27.5	45	27.5	<F>+<C>+	1.4945	0.3852	0.8990	107.44	1.1029	0.5518	
25	50	25	<F>+	1.4865	0.3828	0.8857	107.04	-	0.5529	
22.5	55	22.5	<F>+	1.4727	0.3813	0.8918	104.17	-	0.5543	
20	60	20	<F>++<A*>	1.4730	0.3703	0.8927	103.38	-	0.5547	
17.5	65	17.5	<F>++<A*> ($a=0.6508, c=0.3760, c/a=0.577$)	1.4760	0.3716	0.8954	103.5	-	0.5547	
15	70	15	<F>++<A*> ($a=0.6487, c=0.3796, c/a=0.585$)	1.4754	0.3715	0.8969	103.02	-	0.5546	
12.5	75	12.5	<F>++<A*> ($a=0.6487, c=0.3807, c/a=0.586$)	-	-	-	-	-	0.5547	
10	80	10	<A*> ($a=0.6488, c=0.3808, c/a=0.587$)	-	-	-	-	-	-	
7.5	85	7.5	<A*> ($a=0.6495, c=0.3831, c/a=0.598$)	-	-	-	-	-	-	
5	90	5	<A*> ($a=0.6502, c=0.3825, c/a=0.588$)	-	-	-	-	-	-	

Продовження таблиці									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.5	95	2.5	<A*> (a=0.6498,c=0.3837,c/a=0.590)	-	-	-	-	-	-
Переріз Dy ₂ O ₃ – (50 мол. % CeO ₂ – 50мол.% La ₂ O ₃)									
2.5	2.5	95	<C>	-	-	-	-	1.0654	-
5	5	90	<C>	-	-	-	-	1.0683	-
10	10	80	<C>	-	-	-	-	1.0698	-
12.5	12.5	75	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0710	0.5385
15	15	70	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0721	0.5390
17.5	17.5	65	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0786	0.5393
20	20	60	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0832	0.5416
22.5	22.5	55	<F>+<C>	-	-	-	-	1.0843	0.5422
37.5	37.5	25	<F>++<C>	-	-	-	-	1.1031	0.5515
40	40	20	<F>++<C>	-	-	-	-	1.1029	0.5514
42.5	42.5	15	<F>++<C>	-	-	-	-	1.1028	0.5515
45	45	10	<F>+	-	-	-	-	-	0.5567
47.5	47.5	5	<F>+	-	-	-	-	-	0.5575

*) При використаних умовах термообробки (T=1100 °C, 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 Dy₂O₃; <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, , solid solutions based on monoclinic modification of Dy₂O₃;

References

- [1] Polychronopoulou, K., Dabbawala, A. A., Sajjad, M., Singh, N., Anjum, D. H., Baker, M. A., Charisiou, N.D., Goula, M.A. (2022). Hydrogen production via steam reforming of glycerol over Ce-La-Cu-O ternary oxide catalyst: An experimental and DFT study. *Applied Surface Science*, 586, 152798. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152798>
- [2] Siakavelas G. I., Charisiou, N. D., IKhoorid, A. A., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Yentekaki, I. V., Polychronopoulou, K., Goula, M. A. (2022). Cerium oxide catalysts for oxidative coupling of methane reaction: Effect of lithium, samarium and lanthanum dopants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107259. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107259>
- [3] Zinatloo-Ajabshir, S. (2022). 3-Rare earth cerate (Re₂Ce₂O₇) ceramic nanomaterials. *Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials*, 47–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89957-4.00009-8>
- [4] Zeng, S., Wang, Z., Xitang, Y. M., Hao, W., Yunji, L., Yueying, D., Qiao, L. E., Qian, W. (2022). Effect of lanthanum content on the thermophysical properties and near-infrared reflection properties of lanthanum-cerium oxides. *Solid State Sciences*, 124, 106805. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106805>
- [5] Aponte, Á. G., Ramírez, M. A L., Mora, Y. C., Marín, J. F S., Sierra, R. B. (2020). Cerium oxide nanoparticles for color removal of indigo carmine and methylene blue solutions. *AIMS Materials Science*, 7(4), 468–485. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2020.4.468>
- [6] Yang, C., Lu, Y., Zhang, L., Kong, Z., Yang, T., Tao, L., Zou, Y., Wang, S. (2021). Defect Engineering on CeO₂-Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Applications. *Small Structures*, 2(12), 2100058. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202100058>
- [7] Lu, G., Zheng, H., Lv, J., Wang, G., Huang, X. (2020). Review of recent research work on CeO₂-based electrocatalysts in liquid-phase electrolytes. *Journal of Power Sources*, 480, 229091. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229091>
- [8] Li, T., Tsyshevsky, R., McEntee, M., Durke, E. M., Karwacki, C., Rodriguez, E. E., Kuklja, M. M. (2022). Aliovalent-Doping Effects on the Surface Activity of Mesoporous CeO₂ toward Nerve Agent Simulant DMMP Decomposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(42), 17923–17934. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04853>
- [9] Lavrynenko, O. M., Zahornyi, M. M., Vember, V. V., Pavlenko, O. Y., Lobunets, T. F., Kolomys, O. F., Povnitsa, O. Y., Artiukh, L. O., Naumenko, K. S., Zahorodnia, S. D., Garmasheva, I. L. (2022). Nanocomposites Based on Cerium, Lanthanum, and Titanium Oxides Doped with Silver for Biomedical Application. *Condensed Matter*, 7(3), 45. <https://doi.org/10.3390/condmat7030045>
- [10] Vember, V. V., Lavrynenko, O. M., Zahornyi, M. M., Pavlenko, O. Y., Benatov, D. E. (2022). Study of the Biological Activity of Nanoparticles of Lanthanum, Cerium and Titanium Oxides and their Composites Modified with Silver. *Bulletin of NTUU "KPI named after Ihor Sikorskyi". Series: Chemical engineering, ecology and resource conservation*, 2, 79–87. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2022.260354>
- [11] Asati, A., Santra, S., Kaittanis, Ch., Nath, S., Perez, J. M. (2009). Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 48(13), 2308–2312. <https://doi.org/10.1002/anie.200805279>
- [12] Salehi, Z., Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M. (2017). Dysprosium cerate nanostructures: facile synthesis, characterization, optical and photocatalytic properties. *Journal of rare earths*, 35(8), 805–812. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60980-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60980-3)
- [13] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Sameljuk, A. V., Sayir, A. (2011). Phase Relation Studies in the CeO₂-

- La_2O_3 System at 1100 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(7), 1277–1283. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024>
- [14] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Sayir, A., Vasylykiv, O. O., Sakka, Y. (2011). Phasereleation studies in the ZrO_2 - CeO_2 - La_2O_3 system at 1500 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(6), 1911–1919. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04316.x>
- [15] Kornienko, O. A., Andrievska, O. R. (2020). Phase equilibria in the Systems with ZrO_2 , CeO_2 and Dy_2O_3 . *Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. Collective monograph, 4th ed*, 155–179. <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-38-9>
- [16] Grover, V., Tyagi, A. K. (2013). Ternary phase relations in CeO_2 - $\text{DyO}_{1.5}$ - ZrO_2 system. *Ceramics International*, 39, 7563–7569. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009>
- [17] Minkova, N., Aslanian, S. (1989). Isomorphic substitutions in the CeO_2 - La_2O_3 system at 850 °C. *Crystal Research and Technology*, 24(4), 351–354. <https://doi.org/10.1002/crat.2170240402>
- [18] Sibieude, F., Schiffmacher, G., Caro, P. (1978). Étude au microscope électronique de structures modulées dans les régions système La_2O_3 - CeO_2 riches en La_2O_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 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)
- [19] Kornienko, O., Bykov, O., Sameliuk, A., Yurchenko, Y. (2020). Phase relation studies in the CeO_2 - La_2O_3 - Eu_2O_3 system at 1250 °C. *Ukrainian Chemistry Journal*, 86(3), 35–47. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.35-47>
- [20] Korniienko, O. A., Yushkevych, S. V., Bykov, O. I., Samelyuk, A. V., Bataiev, Yu. M., Zamula M. V. (2022). Phase equilibrium in binary La_2O_3 - Dy_2O_3 and ternary CeO_2 - La_2O_3 - Dy_2O_3 systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(13), 5820–5830. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.045>
- [21] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- [22] Aponte, Á. G., Ramírez, M. A L, Mora, Y. C., Marín, J. F S, Sierra, R. B. (2020). Cerium oxide nanoparticles for color removal of indigo carmine and methylene blue solutions. *AIMS Materials Science*, 7(4), 468–485. <https://doi.org/10.3934/mat.2020.4.468>
- [23] Xu, Y., Deng, Ch., Dong, Ch., Wang, Q., Gao, N. (2022). Synthesis and Oxygen Storage Capability of CeO_2 Powders for Enhanced Photocatalytic Degradation of Acid Orange. *International Journal of Photoenergy*. <https://doi.org/10.1155/2022/8594451>
- [24] Lavrynenko, O. M., Zahornyi, M. M., Pavlenko, O. Yu., Bykov, A. I. (2022). Structure and thermal behavior of CeO_2 and TiO_2 nanopowders doped with noble metals. *Applied Nanoscience*. 13, 5115–5124. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02706-0>
- [25] Safari-Amiri, M., Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M., Ghoreishi, S. M. (2017). Synthesis and characterization of Dy_2O_3 nanostructures: enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28, 6467–6474 <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6333-8>