



UDC 541.123.3

## PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM BASED ON CERIUM DIOXIDE AND LANTHANUM AND YTTERBIUM OXIDES AT A TEMPERATURE OF 1100 °C

Serhii V. Yushkevych<sup>1\*</sup>, Oksana A. Kornienko<sup>1</sup>, Olena Olifan<sup>1</sup>, Irina S. Subbota<sup>2</sup>, Larysa M. Spasonova<sup>2</sup><sup>1</sup>*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 O.Pritsak str., 03680 Kyiv, Ukraine*<sup>2</sup>*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Prosp. Peremohy, 03056, Kyiv, Ukraine*

Received 6 November 2023; accepted 22 January 2024; available online 25 April 2024

### Abstract

Using information available in the literature, it has been established that in recent times, researchers worldwide have shown increasing interest in materials based on cerium oxide doped with rare earth oxides. As known, phase equilibria in multi-component oxide systems serve as the physicochemical foundation for the development of new materials with improved properties. One of the significant tasks when studying phase equilibria in multi-component systems is to determine the stability boundaries of solid solutions within a specific temperature and concentration range, as well as to identify the existence of ordered phases. In the present study, phase equilibria in the ternary CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system have been investigated over the entire concentration range. An isothermal section of the phase diagram for the CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at a temperature of 1100 °C has been constructed during the research. The obtained results indicate the absence of new phase formation in the investigated system under the utilized technological conditions. Using X-ray phase analysis, it has been determined that the investigated system exhibits the formation of solid solutions based on the (F) modification of CeO<sub>2</sub> with a fluorite-like structure, cubic (C) and hexagonal (A) modifications of rare earth element oxides, as well as an ordered phase (R) crystallizing in a perovskite-like structure with rhombohedral distortion. The solubility of CeO<sub>2</sub> in the crystalline lattice of the ordered perovskite-like phase is approximately 2 mol. %. It has been established that this isothermal section is characterized by the formation of two three-phase regions (A+F+R, R+C+F) and five two-phase regions (A+F, A+R, F+R, C+F, C+R). The majority of the mentioned isothermal section is occupied by the three-phase regions.

**Keywords:** phase equilibria; phase diagram; solid solution; lattice parameters; phase type-perovskite.

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ТРИКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ЦЕРІЮ ТА ОКСИДІВ ЛАНТАНУ ТА ІТЕРБІЮ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1100 °C

Сергій В. Юшкевич<sup>1</sup>, Оксана А. Корнієнко<sup>1</sup>, Олена Оліфан<sup>1</sup>, Ірина С. Субота<sup>2</sup>, Лариса М. Спасьонова<sup>2</sup><sup>1</sup>*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. О. Прицака 3, Київ, 03680, Україна*<sup>2</sup>*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 03056, Київ, Україна*

### Анотація

З аналізу літературних джерел встановлено, що останні десятиліття збільшується зацікавленість науковців у всьому світі до матеріалів на основі оксиду церію (IV), легованого оксидами рідкісноземельних елементів. Фізико-хімічною основою створення нових матеріалів є фазові рівноваги в багатокомпонентних оксидних системах. Одним з важливих завдань під час вивчення фазових рівноваг в багатокомпонентних системах є встановлення меж стабільності твердих розчинів (концентраційні та температурні інтервали), а також дослідження нових фаз. У даній роботі представлено результати дослідження фазових рівноваг в потрійній CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> системі. За отриманими результатами було побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за 1100 °C (в атмосфері повітря). З аналізу отриманих даних встановлено, що утворення нових фаз в дослідженій системі не відбувається. Отримані дані свідчать, що в дослідженій системі містяться тверді розчини на основі (F) модифікації CeO<sub>2</sub> із структурою типу флюориту, кубічної (C), гексагональної (A) модифікацій оксидів рідкісноземельних елементів та упорядкованої фази LaYbO<sub>3</sub> (R) зі структурою типу перовскиту з ромбічним спотворенням. Розчинність CeO<sub>2</sub> у кристалічній ґратці LaYbO<sub>3</sub> становить ~ 2 мол. %. Встановлено, що даний ізотермічний переріз характеризується утворенням двох трифазних (A+F+R, R+C+F) та п'яти двофазних (A+F, A+R, F+R, C+F, C+R) областей. Більшу частину площі наведеного ізотермічного перерізу займають трифазні області.

**Ключові слова:** фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних ґраток; упорядкована фаза типу перовскиту.

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

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i1.290443

## Вступ

Останнім часом зростає зацікавленість матеріалами на основі оксиду церію, легованого оксидами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), через універсальність цих матеріалів [1–8], а також значний вміст  $\text{CeO}_2$  в земній корі. Їх використовують як каталізatori [7], фотокаталізatori [5–6], паливні елементи [1–3], теплозахисні покриття [4] тощо. Дослідження транспортних властивостей твердих розчинів церію, легованих рідкісноземельними елементами, в залежності від температури, парціального тиску кисню, складу та мікроструктури представлено в роботі [8].

На сьогоднішній день тверді розчини на основі оксиду церію, доповані РЗЕ, використовують як електроліти, а також у створенні сенсорів кисню та твердих оксидних палив [7]. Входження іонів РЗЕ в кристалічну ґратку твердого розчину зі структурою типу флюориту призводить до появи аніонних (кисневих) вакансій, які компенсують заряд композитної структури. Рухливість кисневих вакансій за помірних температур забезпечує високу іонну провідність матеріалів на основі діоксиду церію, легованого оксидами РЗЕ.

Оксид лантану (III) вважається високоактивним діелектричним матеріалом в зв'язку з його термостабільністю, високим значенням  $k$  (27) та відносно малою вартістю порівняно з іншими рідкісними оксидами. Матеріали на їх основі широко застосовувалися для акумуляторних батарей, каталізаторів і люмінофорів [9]. У роботах [10–12] було продемонстровано біологічне маркування зазначеними оксидами через їх високу стабільність і низьку токсичність. Встановлено, що наноматеріали на основі оксидів лантану та церію з вмістом срібла 2.5 мас.% мають виражену віруліцидну дію щодо вірусу простого герпесу та вірусу грипу, оскільки повністю пригнічують розвиток його цитопатичної дії на клітини. Встановлено, що нанопорошки на основі оксидів лантану і церію зменшують кількість потомства HSV-1 і надзвичайно знижують його вірулентність [11–12]. Тому зазначені наноструктури дають перспективу їх застосування проти вірусів із суперкапсидами, такими як пандемічний штам SARS-Cov-2 [11–12]. Встановлено, що нанокompозити на основі оксидів лантану та церію є нетоксичними [10–12].

З літературних даних [7; 15–21] відомо, що в ході легування  $\text{CeO}_2$  оксидами РЗЕ структура

флюориту стабільна у значних концентраційних і температурних діапазонах.

Для створення нових матеріалів на основі діоксиду церію важливо знати межі розчинності оксидів рідкісноземельних елементів у кристалічній ґратці  $\text{CeO}_2$ , оскільки біля цих меж утворюється максимальна концентрація вакансій кисню, що, в свою чергу, визначає необхідність вивчати фазові рівноваги в багатокомпонентних оксидних 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, які існують в літературі, встановлено, що бінарні системи  $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}$ ) та  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  досліджені в повному обсязі [15–33]. Фазові рівноваги в граничній подвійній системі  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  досліджено в [15; 19–21, 32]. У роботі [15] встановлено, що в системі  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  утворюються два типи твердих розчинів: кубічний, зі структурою типу флюориту F -  $\text{CeO}_2$ , та гексагональний A -  $\text{La}_2\text{O}_3$ , області гомогенності зазначених твердих розчинів розділені двофазним полем (A + F). Гранична розчинність  $\text{La}_2\text{O}_3$  в кристалічній ґратці  $\text{CeO}_2$  становить 49 мол.% в проміжку температур (1500–1100 °C) [15]. Розчинність  $\text{CeO}_2$  у кристалічній ґратці A- $\text{La}_2\text{O}_3$  зменшується від 25 мол.% до 15 мол.% за зниження температури від 1500 до 1100 °C [15]. Інформація про фазові рівноваги в системі  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  представлена в [17; 21–23; 33]. На нашу думку, найбільш достовірні дані наведено в [17]. У зазначеній роботі вказано, що в інтервалі температур 600–1500 °C наявні два типи твердих розчинів, що характеризуються кубічною структурою: F- $\text{CeO}_2$  і C- $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , які розділені значною двофазною областю (F + C) [17]. Зазначена гетерогенна область простягається в концентраційному інтервалі 26–86 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  та 14–94 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  за температур 1500 та 1100 °C відповідно [17]. В роботах [17; 21–23] існування нових фаз в зазначеній системі не встановлено. Водночас, за даними [33–34], оксиди церію та іттербію можуть утворювати впорядковану фазу зі структурою типу перовскиту  $\text{CeLnO}_3$  за зміни умов синтезу. Отже, за результатами, що представлені в [34], було встановлено можливість синтезу упорядкованої структури типу перовскиту для подвійних систем  $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ,

$\text{Lu}^{3+}$ ). Автори зазначеної праці стверджують, що за температури  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфері  $\text{H}_2$  відбувається впорядкування вищезазначеної структури. Для утворення  $\text{CeLnO}_3$  необхідні довготривалі витримки, тривалість яких змінюється в залежності від іонних радіусів рідкісноземельних елементів. Отже, тривалість впорядкування фази  $\text{CeLnO}_3$  зменшувалася від 652 год. ( $\text{Tm}^{3+}$ ), до 206 год. ( $\text{Yb}^{3+}$ ) та 48 год. ( $\text{Lu}^{3+}$ ) [34]. В роботі [33] спостерігалось утворення зазначеної фази в ході синтезу наноматеріалів. Це, напевно, пов'язано з тим, що у ході синтезу нанопорошків  $\text{CeO}_{2-x}$  на їх поверхні відбувається відновлення частини катіонів  $\text{Ce}^{4+}$  з утворенням катіонів  $\text{Ce}^{3+}$ . Отже, враховуючи вищенаведені дані, слід зазначити, що для утворення впорядкованої структури типу перовскиту  $\text{CeLnO}_3$  необхідно проводити дослідження в атмосфері  $\text{H}_2$  або отримувати нанопорошки.

Результати щодо фазових рівноваг у системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  представлені в [24–31]. Система  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  характеризується наявністю мінімуму  $\sim 2100\text{ }^\circ\text{C}$  біля складу, що містить 50 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Температурний інтервал існування фази зі структурою типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  становить  $2040\text{ }^\circ\text{C}$ , вище якого утворюється твердий розчин на основі високотемпературної кубічної (X) модифікації  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . За  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  область існування C-фази простягається від 98 до 100 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Межі області гомогенності упорядкованої структури типу перовскиту становлять 48–56 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Концентраційний інтервал твердих розчинів A- $\text{La}_2\text{O}_3$  становить 4 мол.% – 0 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) [25; 29–31].

Для підготовки експериментальних зразків як вихідні речовини використовували нітратну сіль церію  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та оксиди  $\text{La}_2\text{O}_3$  та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  з вмістом основного компонента 99.99 %. Оксид лантану висушували в муфелі за  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (2 години) перед зважуванням. Експериментальні зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол.%, у вигляді таблеток діаметром 5 і висотою 4 мм, пресуванням. Для дослідження фазових рівноваг проводили термообробку підготовлених зразків за  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 10300 год на повітрі. Термообробка зразків була безперервною. Процедура охолодження проводили в лабораторній муфельній печі.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили порошковим методом на установці ДРОН-3 за кімнатної температури ( $\text{CuK}\alpha$ -

випромінювання, Ni фільтр). Крок сканування –  $0.05\text{--}0.1$  град, експозиція 4 с в діапазоні кутів  $2\theta$  від  $10$  до  $90^\circ$ . Параметри ґратки розраховували методом найменших квадратів за програмою LATTEC. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету стандартів на порошки (JSPDS International Centre for Diffraction Data 1999).

*Мета роботи* – дослідити фазові рівноваги за температури  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  та побудувати відповідний ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  у всьому інтервалі концентрацій.

### Результати та їх обговорення

У представленій роботі досліджено фазові рівноваги в потрійній системі на основі оксидів церію, лантану та ітербію. Дослідження в зазначеній системі проводили за температури  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Встановлено, що за використаних умов термообробки утворення нових фаз в системі  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  за  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  не спостерігалось. З отриманих результатів встановлено, що в дослідженій системі утворюються області гомогенності твердих розчинів: кубічної структури F- $\text{CeO}_2$ , C- $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , гексагональної структури A- $\text{La}_2\text{O}_3$ , а також упорядкована фаза  $\text{LaYbO}_3$  (R) зі структурою типу перовскиту, яка характеризується ромбічним викривленням.

Побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  за температурами  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  у всьому концентраційному інтервалі. На рисунку 1 представлений ізотермічний переріз зазначеної системи. В таблиці 1 наведено вихідні хімічні, а також фазові склади зразків дослідженої системи, після термообробки за  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , в атмосфері повітря.

Визначення положення меж фазових полів проводили за даними щодо фазового складу зразків, а також за допомогою концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок утворених твердих розчинів (рис. 2–3).

Встановлено, що найбільшою протяжністю характеризуються кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту F- $\text{CeO}_2$  (рис. 1). Це пов'язано зі значною розчинністю іонів  $\text{La}^{3+}$  в кристалічній ґратці кубічної структури типу флюориту. Як вже зазначалось вище, автори роботи [15] зазначають, що максимальна розчинність  $\text{La}^{3+}$  в F- $\text{CeO}_2$  становить 49 мол.% при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Ідентифікацію кубічної структури типу

флюориту на отриманих експериментально дифрактограмах проводили з використання карточки *JSPDS* № 81-0792. На основі отриманих даних встановлено, що періоди кристалічної ґратки твердого розчину F-CeO<sub>2</sub> змінюються від

$a = 0.5409$  нм для вихідного діоксиду церію до  $a = 0.5467$  нм для складу 75 мол. % CeO<sub>2</sub>-12.5 мол. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12.5 мол. % Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що відноситься до двофазної області (F+R).

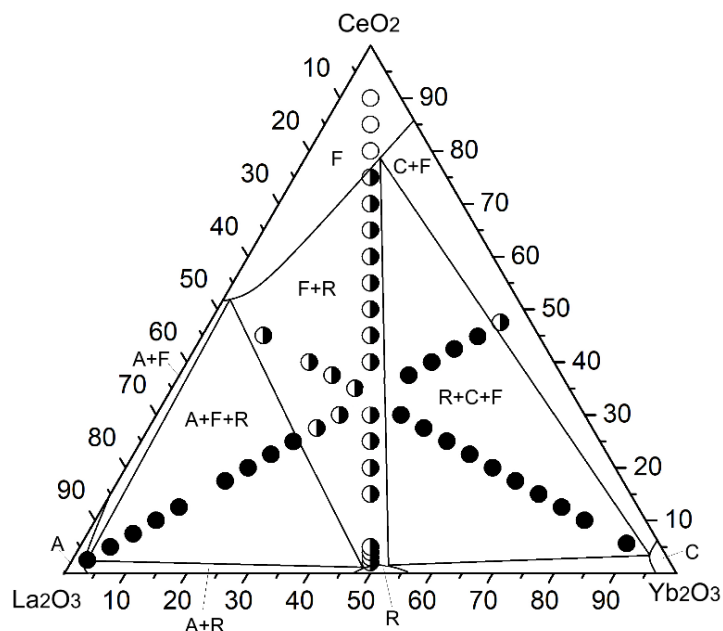


Fig. 1 Isothermal section at 1100 °C for the CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system (○ - single-phase samples, ◐ - two-phase samples, ● - three-phase samples).

Рис 1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °C (○ - однофазні, ◐ - двофазні, ● - трифазні зразки).

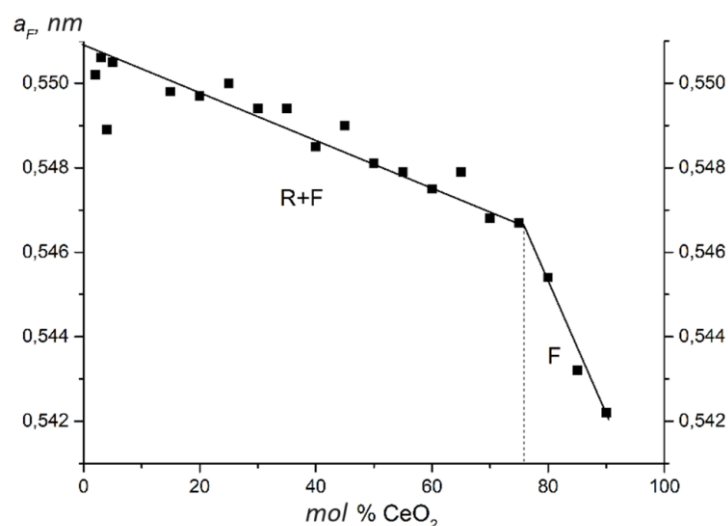
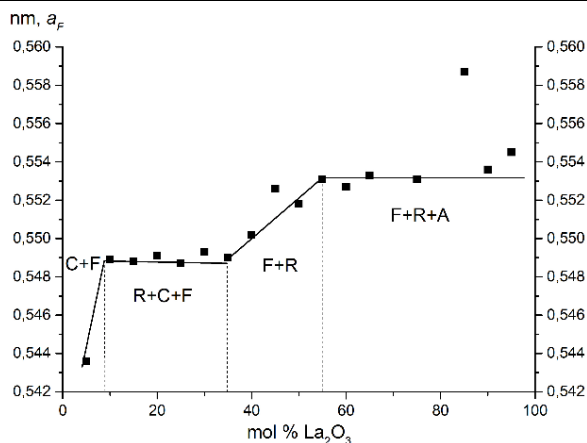


Fig. 2 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the CeO<sub>2</sub>-(50 mol % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 mol % Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) section in the ternary CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1100 °C

Рис. 2. Концентраційна залежність параметра  $a$  елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту F-CeO<sub>2</sub> у перерізі CeO<sub>2</sub>-(50 мол. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 мол. % Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) трикомпонентної системи CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за 1100 °C

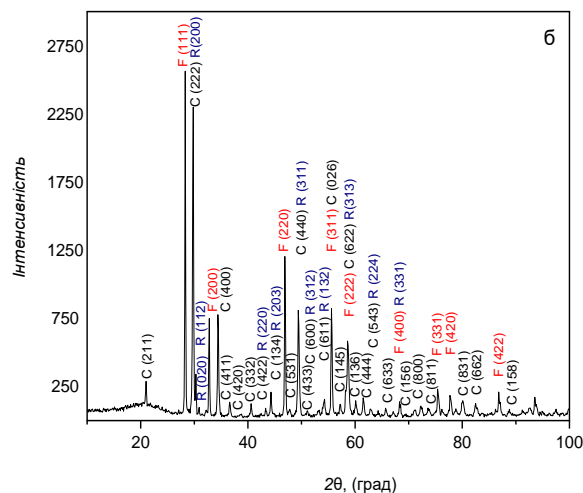
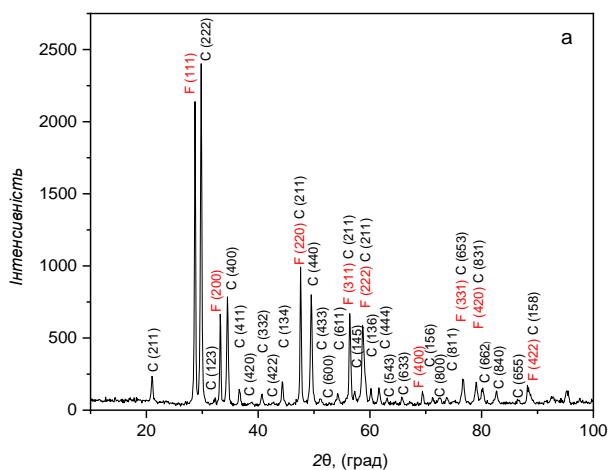


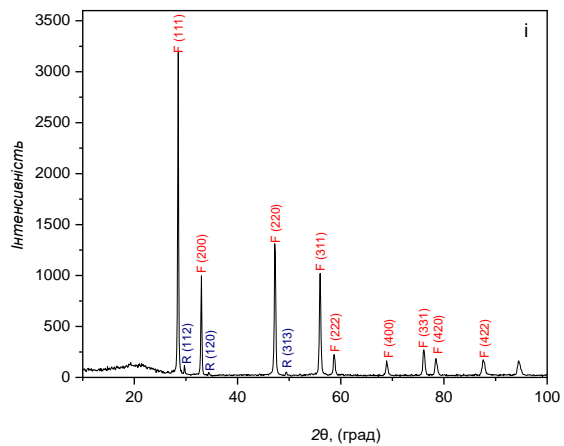
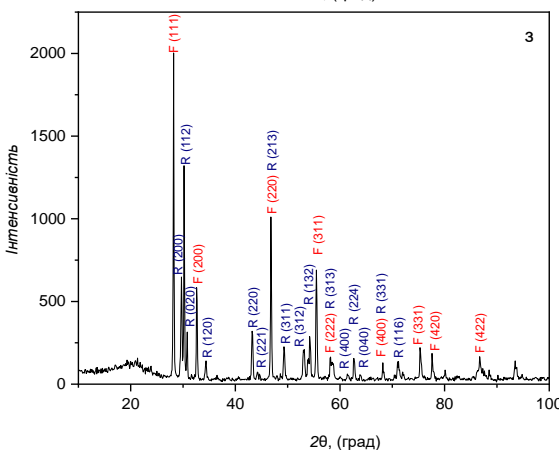
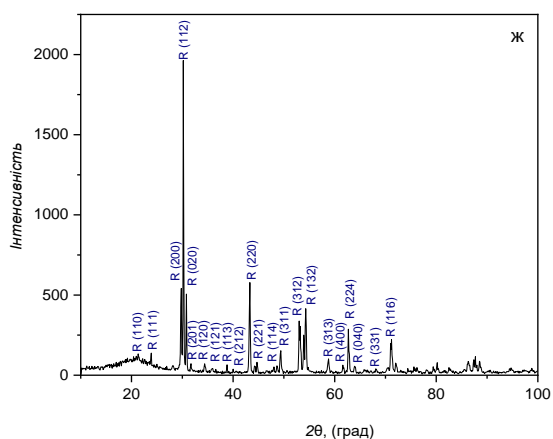
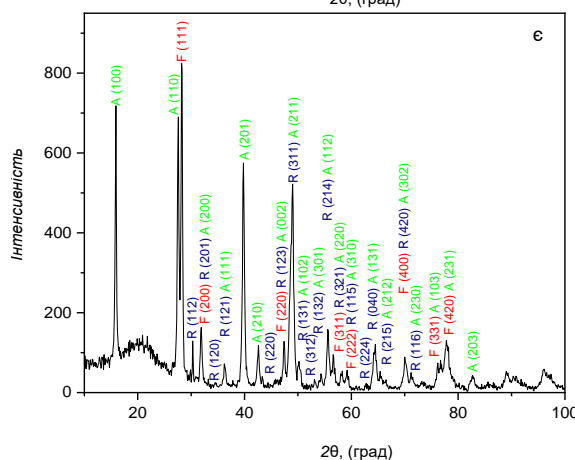
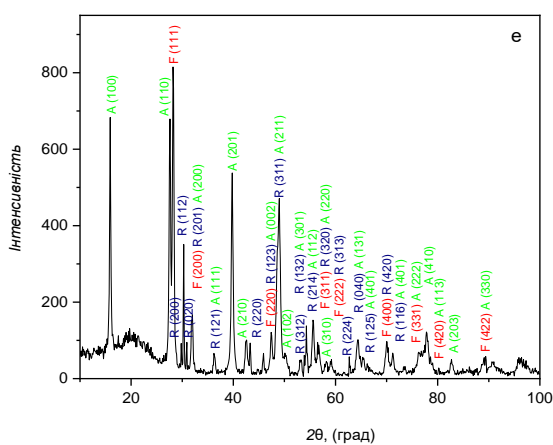
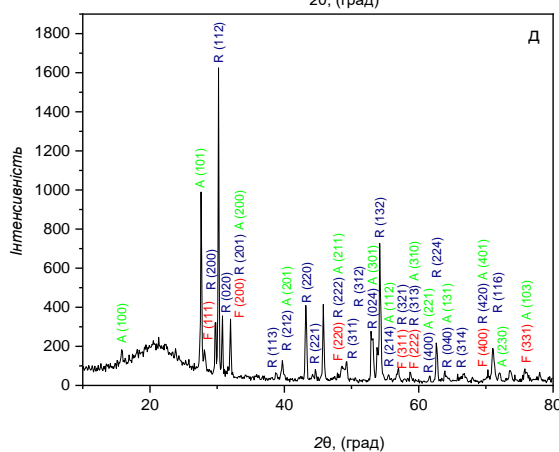
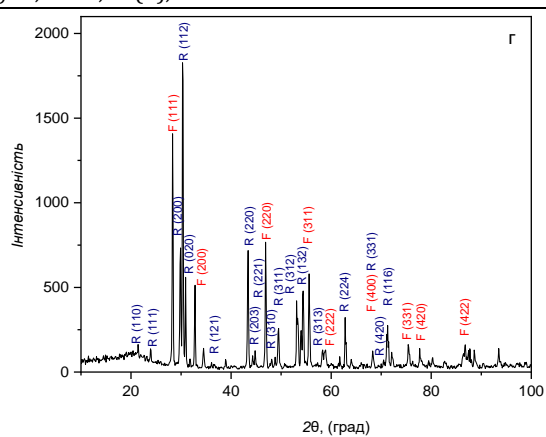
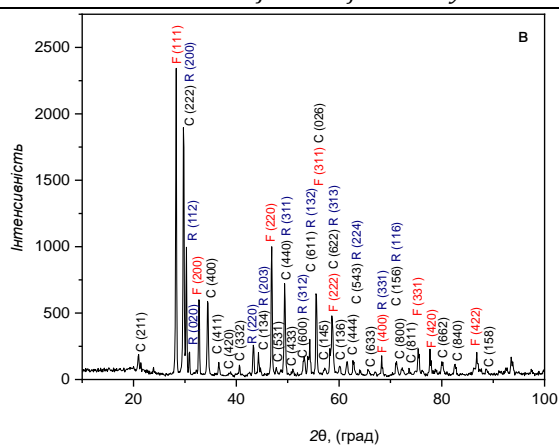
**Fig. 3 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $\text{La}_2\text{O}_3$ -(50 mol. %  $\text{CeO}_2$ -50 mol. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) section in the ternary  $\text{CeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Yb}_2\text{O}_3$  system at 1100 °C**  
**Рис. 3. Концентраційна залежність параметра  $a$  елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- $\text{CeO}_2$  у перерізі  $\text{La}_2\text{O}_3$ -(50 мол. %  $\text{CeO}_2$ -50 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) трикомпонентної системи  $\text{CeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Yb}_2\text{O}_3$  за 1100 °C**

Зазначені зразки розташовані вздовж променя  $\text{CeO}_2$ -(50 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ -50 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). При дослідженні зразків, що розташовані вздовж променя  $\text{La}_2\text{O}_3$ -(50 мол. %  $\text{CeO}_2$ -50 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) спостерігалось збільшення періодів кристалічної ґратки кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту від  $a = 0.5436$  нм для гетерогенного зразка (C+F) складу 47.5 мол. %  $\text{CeO}_2$ -5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ -47.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.5489$  нм для зразка, що відповідає трифазній області (C+F+R) і до  $a = 0.5490$  нм для двофазного зразка (R+F) складу 32.5 мол. %  $\text{CeO}_2$ -35 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ -32.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , а також до  $a = 0.5518$  нм для трифазного зразка (F+R+A) складу 25 мол. %  $\text{CeO}_2$ -50 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ -25 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (табл. 1, рис.3). З представлених результатів слідує, що періоди кристалічної ґратки F- $\text{CeO}_2$  зростають зі збільшенням кількості легуючих домішок. Це пов'язано з тим, що  $\text{La}^{3+}$  характеризується більшим іонним радіусом в порівнянні з  $\text{Ce}^{4+}$  та  $\text{Yb}^{3+}$ . Отже, спостерігається збільшення

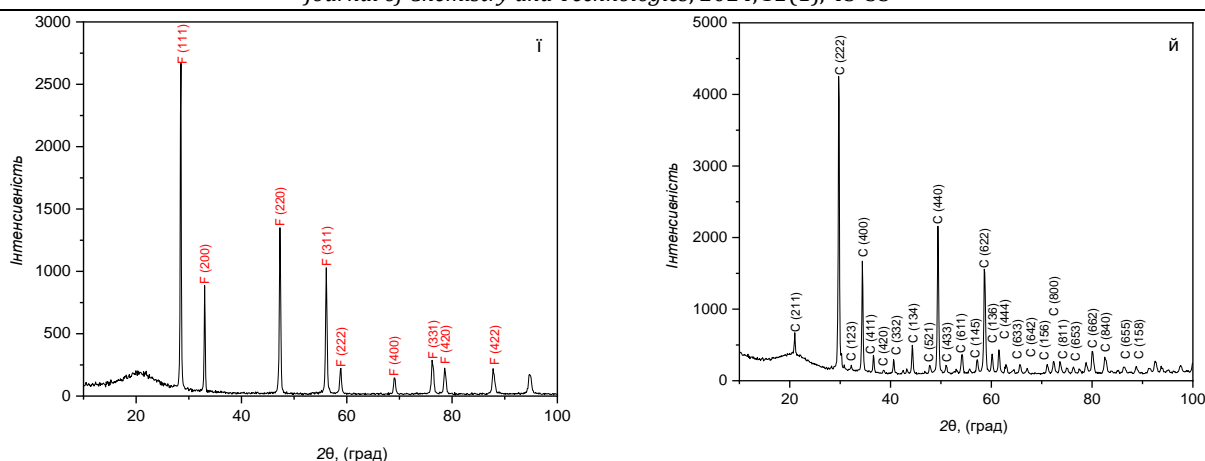
середнього іонного радіуса при збільшенні концентрації легуючих домішок, або заміщення в кристалічній ґратці відбувається переважно на іони  $\text{La}^{3+}$ . Також слід зазначити, що параметри елементарних комірок мають лінійну залежність, що узгоджується з законом Вегарда. Значення об'ємів елементарних комірок твердих фаз, що утворюються в дослідженій системі наведено в таблиці 2.

Тверді розчини, що відповідають кубічній структурі типу флюориту перебувають в рівновазі з усіма структурними складовими, що утворюються в дослідженій системі за температури 1100 °C і утворюють з ними гетерогенні області. На рисунку 4 наведено дифрактограми зразків, що характеризують всі фазові області що утворюються в дослідженій системі за температури 1100 °C (в атмосфері повітря).









**Рис 4.** Дифрактограми зразків системи  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  після термообробки при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ : I промінь  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-(50 мол.}\% \text{CeO}_2\text{-50 мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3)$ : а - 47.5 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 47.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , б - 42.5 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 15 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 42.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , в - 40 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 20 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 40 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , г - 32.5 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 35 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 32.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , д - 22.5 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 55 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 22.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , е - 5 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 90 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , є - 2.5 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 95 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 2.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . II промінь  $\text{CeO}_2\text{-(50 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-50 мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3)$ : ж - 1 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 49.5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 49.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , з - 45 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 27.5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 27.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , і - 75 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 12.5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 12.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , ї - 80 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 10 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 10 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

**Fig 4.** XRD patterns of the  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  system samples annealed at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ : I Section  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-(50 mol \% CeO}_2\text{-50 mol \% Yb}_2\text{O}_3)$ : a - 47.5 mol %  $\text{CeO}_2$  - 5 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 47.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , b - 42.5 mol %  $\text{CeO}_2$  - 15 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 42.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , в - 40 mol %  $\text{CeO}_2$  - 20 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 40 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , c - 32.5 mol %  $\text{CeO}_2$  - 35 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 32.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , d - 22.5 mol %  $\text{CeO}_2$  - 55 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 22.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , e - 5 mol %  $\text{CeO}_2$  - 90 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , f - 2.5 mol %  $\text{CeO}_2$  - 95 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 2.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . II Section  $\text{CeO}_2\text{-(50 mol \% La}_2\text{O}_3\text{-50 mol \% Yb}_2\text{O}_3)$ : g - 1 mol %  $\text{CeO}_2$  - 49.5 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 49.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , h - 45 mol %  $\text{CeO}_2$  - 27.5 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 27.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , i - 75 mol %  $\text{CeO}_2$  - 12.5 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 12.5 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , j - 80 mol %  $\text{CeO}_2$  - 10 mol %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 10 mol %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

На представлений дифрактограмі зразка, що міститься в гетерогенній області (F+C) складу 47.5 мол. %  $\text{CeO}_2$  - 5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 47.5 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  видно чітко розрізнення двох фаз, що дозволило досконало провести фазовий аналіз.

В кулі збагаченому оксидом ітербію спостерігається утворення області гомогенності кубічних твердих розчинів С-типу. Значного збільшення зазначеної області гомогенності при додаванні третього компоненту не спостерігається [17, 25, 29-31]. Зазначені тверді розчини перебувають в рівновазі з упорядкованою фазою типу перовскиту, а також твердими розчинами типу флюориту F- $\text{CeO}_2$ . Не зважаючи на досить вузьку концентраційну область вказані тверді розчини обіймають значну площу ізотермічного перерізу враховуючи гетерогенні області (C+F), (R+C+F).

Досліджений ізотермічний переріз характеризується утворенням твердого розчину зі структурою типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$ . На рисунку 5 наведено кристалічну ґратку упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  [35] Розчинність  $\text{CeO}_2$  в кристалічній ґратці  $\text{LaYbO}_3$  становить  $\sim 2$  мол. %. Встановлено, що на дифрактограмі зразка складу 1 мол. %  $\text{CeO}_2\text{-49.5 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-49.5}$

мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  присутні піки, що належать лише упорядкованій структурі типу перовскиту (рис. 4 ж). В той же час, збільшення концентрації діоксиду церію до 2 мол. % призводить до утворення піків, що належать кубічному твердому розчину зі структурою типу флюориту F- $\text{CeO}_2$ . Параметри елементарної комірки твердих розчинів зі структурою типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  змінюються від  $a = 0.6007$  нм,  $b = 0.5819$  нм,  $c = 0.8384$  нм для складу, що містить 1 мол. %  $\text{CeO}_2\text{-49.5 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-49.5 мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.6018$  нм,  $b = 0.5815$  нм,  $c = 0.8346$  нм для двофазного зразка (F+R) складу, що містить 2 мол. %  $\text{CeO}_2\text{-49 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-49 мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  вздовж перерізу  $\text{CeO}_2\text{-(50 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-50 мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3)$ . Вздовж перерізу  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-(50 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-50 мол.}\% \text{CeO}_2)$  спостерігаються наступні зміни параметрів елементарних комірок упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  від  $a = 0.6012$  нм,  $b = 0.5828$  нм,  $c = 0.8370$  нм для гетерогенного зразка (F+R) складу, що містить 45 мол. %  $\text{CeO}_2\text{-45 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-10 мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0.6001$  нм,  $b = 0.5819$  нм,  $c = 0.8338$  нм для трифазного зразка (F+R+C) складу, що містить 32.5 мол. %  $\text{CeO}_2\text{-32.5 мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{-35 мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ . Аналогічно, як і кубічні тверді розчини типу флюориту, впорядкована фаза зі структурою

типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  перебуває в рівновазі з усіма твердими розчинами, що утворюються в дослідженій системі за температури  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  і займає значну площу ізотермічного перерізу цієї системи, враховуючи гетерогенні області (C+R, F+R, A+R, R+C+F, A+F+R).

Також слід зазначити, що в дослідженій системі, аналогічно як у подвійній граничній

системі  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  [17], утворення впорядкованої структури  $\text{CeLnO}_3$  не спостерігалось. Як вже зазначалось вище, утворення зазначеної впорядкованої структури необхідно проводити в атмосфері  $\text{H}_2$  або синтезувати порошки, що характеризуються нанорозмірами [33–34].

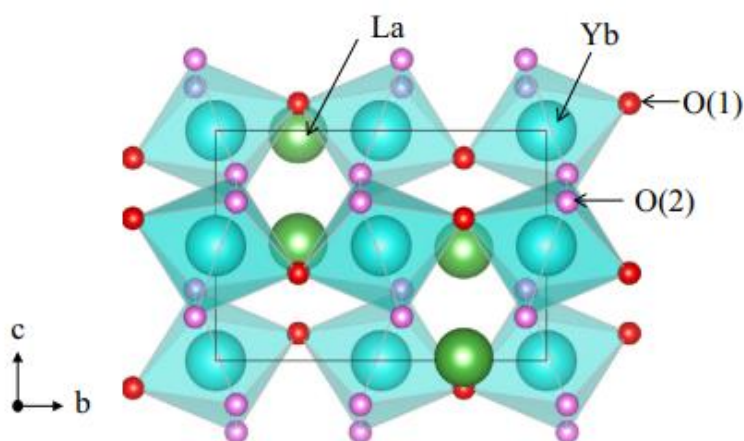


Рис. 5. Кристалічна гратка упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  [35]  
Fig.5 Crystal structure of  $\text{LaYbO}_3$  [35]

Автори робіт [36–38] зазначають, що матеріали на основі структури типу перовскиту  $\text{ABO}_3$  широко використовуються на практиці як протонопровідні електроліти. Складні оксиди на основі  $\text{LaYbO}_3$  та  $\text{LaYbO}_3$  мають більший внесок протонної провідності, ніж оксиди на основі  $\text{LaScO}_3$  через розмір В-катіонів та особливості структури [36]. В роботі [38] досліджено плівки потрійного рідкісного оксиду діелектрика  $\text{LaYbO}_3$ , а саме, температура кристалізації, стабільність міжфазної поверхні та діелектрична проникність. Було виявлено, що ширина забороненої зони плівок, що були осаджені на кремнієві та кварцові підкладки та відпалені за відносно низької температури  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , була в діапазоні 5.75–5.95 eV. Незначне допування  $\text{LaYbO}_3$  іонами  $\text{Ce}^{4+}$  приводить до зміни забороненої зони і, як наслідок, до покращення їх властивостей. З дослідженої діаграми стану слідує, що максимальна кількість легуючої домішки  $\text{Ce}^{4+}$  для структури  $\text{LaYbO}_3$  становить  $\sim 2$  мол.%. На разі пониження температури зазначена концентрація може дещо зменшуватись.

У куті з оксиду лантану спостерігається утворення твердих розчинів, на основі гексагональної модифікації оксидів РЗЕ. Слід зазначити, що в системі  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$

повинні утворюватися тверді розчини на основі  $\text{A-La}_2\text{O}_3$ , однак оксид лантану у атмосфері повітря гідратує, і, замість гексагональної фази  $\text{La}_2\text{O}_3$  із застосуванням зазначених режимів охолодження, на дифрактограмах спостерігали утворення піків, характерних для гідроксиду лантану  $\text{La}(\text{OH})_3$ . На рисунку 4 д-є представлено дифрактограми зразків гетерогенних областей, що містять тверді розчини на основі гексаганальної модифікації оксиду лантану. Ідентифікацію зазначеної фази проводили з використанням каточки *JSPSDS* № 83-2034. В ході дослідження встановлено, що область гомогенності зазначеного твердого розчину звужується в порівнянні з граничними подвійними системами  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  [15] та  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  [17]. Зазначений твердий розчин перебуває в рівновазі з упорядкованою фазою зі структурою типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  та кубічними твердими розчинами на основі  $\text{F-CeO}_2$ .

У попередньому нашому дослідженні було вивчено фазові рівноваги зазначеної вище потрійної системи за температури  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  [39]. Встановлено, що кількість фазових полів, які утворюються в ізотермічних перерізах системи  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  за температур  $1500$  та  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , залишається незмінною. З



пониженням температури від 1500 до 1100 °C відбувається зменшення областей гомогенності всіх твердих розчинів, що утворюються в системі  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ . Це пов'язано з погіршення розчинності компонентів за зниження температури в граничних подвійних системах  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  [15],  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  [17] та  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  [25; 29–31]. Область гомогенності кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту за умови зниження температури від 1500 до 1100 °C в системі  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  зменшується від 59 мол. %  $\text{CeO}_2$  [39] до 76 мол.%  $\text{CeO}_2$  вздовж перерізу  $\text{CeO}_2\text{-(50 мол. % La}_2\text{O}_3\text{-50мол.% Yb}_2\text{O}_3)$ . Зазначене зменшення області гомогенності пов'язано зі зниженням розчинності іонів  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалічній ґратці кубічної структури [17]. Водночас розчинність іонів  $\text{La}^{3+}$  в кристалічній ґратці  $\text{F-CeO}_2$  в температурному інтервалі 1500–1100 °C залишається незмінною та становить 49 мол. % [15]. Встановлено, що гранична розчинність іонів  $\text{Ce}^{4+}$  в кристалічній ґратці упорядкованої структури типу перовскиту  $\text{LaYbO}_3$  зменшується від 3 до 2 мол.% за зниження температури від 1500 до 1100 °C.

З аналізу літературних джерел встановлено, що потрійна система  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$  [40] характеризується будовою, подібною до системи, що розглянута в представленому дослідженні. За збільшення іонного радіусу лантаніду спостерігається збільшення області гомогенності кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту. Це пов'язано зі збільшенням розчинності іонів  $\text{Er}^{3+}$  в кристалічній ґратці  $\text{F-CeO}_2$  [18]. Також спостерігається значне збільшення розчинності іонів  $\text{Ce}^{4+}$  в кристалічній ґратці  $\text{C-Er}_2\text{O}_3$  – до 39 мол. % [18; 40].

Автори роботи [41] стверджують, при додаванні іонів  $\text{Yb}^{3+}$  до  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  спостерігається збільшення протонної провідності для складу  $\text{La}_2(\text{Ce}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_{7-\delta}$  (за температури 600 °C). З врахування результатів отриманих в даному дослідженні, а також даних про фазові рівноваги граничній подвійній системі  $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  за температури 600 °C [17]

слідє, що при зниженні температури до 600 °C область гомогенності кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту звужиться. І, напевно, склад  $\text{La}_2(\text{Ce}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})_2\text{O}_{7-\delta}$  буде знаходитись поблизу межі зазначеної області, що і призводить до збільшення протонної провідності саме для вказаного складу. Це пов'язано з тим, що максимальна концентрація кисневих вакансій утворюється поблизу меж розчинності оксидів рідкісноземельних елементів в кристалічній ґратці  $\text{CeO}_2$ . Отже, відомості про фазові рівноваги у багатокомпонентних оксидних системах дають змогу визначити перспективні склади при розробці нових матеріалів з наперед заданими властивостями.

### Висновки

В ході дослідження фазових рівноваг трикомпонентної системи на основі діоксиду церію та оксидів  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}$ ) було побудовано ізотермічний переріз зазначеної системи за температури 1100 °C (в атмосфері повітря). В системі, що досліджена утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних структур ( $\text{F-CeO}_2$ ) та ( $\text{C-Yb}_2\text{O}_3$ ), гексагональної (А) модифікації  $\text{La}_2\text{O}_3$  та упорядкованої фази  $\text{LaYbO}_3$  (R) зі структурою типу перовскиту з ромбічним спотворенням. Розчинність  $\text{CeO}_2$  у кристалічній ґратці упорядкованої фази типу перовскиту становить ~ 2 мол. %. Встановлено, що даний ізотермічний переріз характеризується утворенням двох трифазних (A+F+R, R+C+F) та п'яти двофазних (A+F, A+R, F+R, C+F, C+R) областей. Переважну площу наведеного ізотермічного перерізу займають трифазні області. При дослідженні утворення нових фаз в зазначеній системі не встановлено (за даних умов синтезу та термічної обробки зразків). З використанням літературних джерел встановлено, що з пониженням температури від 1500 до 1100 °C спостерігається звуження областей гомогенності твердих розчинів, що містить досліджена система. Наведено коротку порівняльну характеристику потрійних систем  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  та  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ .

Phase composition and lattice parameters of CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples annealed at 1100 °C for 10300 h (according to XRD)

Таблиця 1

Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після термообробки зразків при 1100 °C, 10300 год (за даними РФА)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм							
CeO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<R>		<C>		<F>		<A>	
1	2	3		a	b	c	a	a	a	c	
Переріз La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50 мол. % CeO <sub>2</sub> -50 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )											
47.5	5	47.5	<C>+<F>	-	-	-	1.04220	0.5436	-	-	
45	10	45	<C>+<F>	-	-	-	1.04450	0.5489	-	-	
42.5	15	42.5	<C>+<F>+R	0.5996	0.5810	0.8384	1.04510	0.5488	-	-	
40	20	40	<C>+<F>+R	0.6009	0.5809	0.8382	1.04512	0.5491	-	-	
37.5	25	37.5	<C>+<F>+R	0.5994	0.5811	0.8374	1.04510	0.5487	-	-	
35	30	35	<C>+<F>+R	0.6020	0.5810	0.8383	1.04506	0.5493	-	-	
32.5	35	32.5	<F>+R	0.6008	0.5795	0.8381	-	0.5490	-	-	
30	40	30	<F>+R	0.6012	0.5892	0.8379	-	0.5502	-	-	
27.5	45	27.5	<F>+R	0.6042	0.5827	0.8385	-	0.5526	-	-	
25	50	25	<F>+R+<A*>	0.5998	0.5879	0.8351	-	0.5518	-	-	
22.5	55	22.5	<F>+R+<A*>	0.6011	0.5822	0.8390	-	0.5531	0.6575	0.3856	
20	60	20	<F>+R+<A*>	0.6017	0.5814	0.8395	-	0.5527	0.6540	0.3837	
17.5	65	17.5	<F>+R+<A*>	0.6031	0.5807	0.8387	-	0.5533	0.6531	0.3846	
12.5	75	12.5	<F>+R+<A*>	0.6021	0.5810	0.8400	-	0.5531	0.6524	0.3850	
7.5	85	7.5	<F>+R+<A*>	0.6033	0.5803	0.8397	-	0.5587	0.6521	0.3838	
5	90	5	<F>+R+<A*>	0.6020	0.5789	0.8394	-	0.5536	0.6517	0.3832	
2.5	95	2.5	<F>+R+<A*>	0.6059	0.5799	0.8358	-	0.5545	0.6528	0.3830	
Переріз CeO <sub>2</sub> -(50 мол. % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )											
1	49.5	49.5	<R>	0.6007	0.5819	0.8384	-	-	-	-	
2	49	49	<F>+R	0.6018	0.5815	0.8346	-	0.5502	-	-	
3	48.5	48.5	<F>+R	0.6015	0.5809	0.8392	-	0.5506	-	-	
4	48	48	<F>+R	0.6028	0.5816	0.8375	-	0.5489	-	-	
5	47.5	47.5	<F>+R	0.5981	0.5926	0.8614	-	0.5505	-	-	
15	42.5	42.5	<F>+R	0.6008	0.5822	0.8371	-	0.5498	-	-	
20	40	40	<F>+R	0.6030	0.5821	0.8393	-	0.5497	-	-	
25	37.5	37.5	<F>+R	0.6019	0.5816	0.8388	-	0.5500	-	-	
30	35	35	<F>+R	0.6017	0.5820	0.8389	-	0.5494	-	-	
35	32.5	32.5	<F>+R	0.6015	0.5811	0.8379	-	0.5494	-	-	
40	30	30	<F>+R	0.6029	0.5816	0.8390	-	0.5485	-	-	
45	27.5	27.5	<F>+R	0.6031	0.5813	0.8393	-	0.5490	-	-	
50	25	25	<F>+R	0.6016	0.5827	0.8386	-	0.5481	-	-	
55	22.5	22.5	<F>+R	0.6024	0.5817	0.8384	-	0.5479	-	-	
60	20	20	<F>+R	0.6018	0.5817	0.8387	-	0.5475	-	-	
65	17.5	17.5	<F>+R	-	-	-	-	0.5479	-	-	
70	15	15	<F>+R	-	-	-	-	0.5468	-	-	
75	12.5	12.5	<F>+R	-	-	-	-	0.5467	-	-	
80	10	10	<F>	-	-	-	-	0.5454	-	-	
85	7.5	7.5	<F>	-	-	-	-	0.5432	-	-	
90	5	5	<F>	-	-	-	-	0.5422	-	-	
Переріз Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50 мол. % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 мол. % CeO <sub>2</sub> )											
45	45	10	<F>+R	0.6012	0.5828	0.8370	-	0.5513	-	-	
40	40	20	<F>+R	0.6018	0.5856	0.8301	-	0.5546	-	-	
37.5	37.5	25	<F>+R	0.6014	0.5829	0.8373	-	0.5514	-	-	
35	35	30	<F>+R	0.6034	0.5812	0.8384	-	0.5489	-	-	
32.5	32.5	35	<F>+<R>+<C>	0.6001	0.5819	0.8338	1.0472	0.5489	-	-	
30	30	40	<F>+<R>+<C>	0.6003	0.5804	0.8303	1.0445	0.5487	-	-	
27.5	27.5	45	<F>+<R>+<C>	0.6023	0.5809	0.8383	1.0445	0.5462	-	-	
25	25	50	<F>+<R>+<C>	0.6008	0.5810	0.8382	1.0451	0.5496	-	-	
22.5	22.5	55	<F>+<R>+<C>	0.6036	0.5793	0.8400	1.0460	0.5497	-	-	
20	20	60	<F>+<R>+<C>	0.6034	0.5817	0.8398	1.0450	0.5493	-	-	
17.5	17.5	65	<F>+<R>+<C>	0.6033	0.5817	0.8394	1.0451	0.5491	-	-	

\*За заданих умов (T = 1100 °C, 10300 год., у повітрі) гексагональна модифікація A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зазначених складах не зберігається. Замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації A-La(OH)<sub>3</sub>. Позначення фаз: <A> - тверді розчини на основі гексагональної модифікації La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <C> - тверді розчини на основі кубічної модифікації Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F - тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO<sub>2</sub>; R - упорядкована фаза зі структурою типу перовскиту LaYbO<sub>3</sub>.

**Phase composition and lattice volume of CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples annealed at 1100 °C for 10300 h  
(according to XRD)**

Таблиця 2

**Хімічний і фазовий склад, об'єм елементарних комірок фаз системи CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після термообробки зразків при 1100 °C, 10300 год (за даними РФА)**

Хімічний склад, мол.%			Фазовий склад елементарних комірок	Об'єм елементарних комірок, нм <sup>3</sup>			
CeO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		V <sub>&lt;R&gt;</sub>	V <sub>&lt;C&gt;</sub>	V <sub>&lt;F&gt;</sub>	V <sub>&lt;A&gt;</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
Переріз La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50 мол. % CeO <sub>2</sub> - 50 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )							
47.5	5	47.5	<C>+<F>	-	1.1321	0.1606	-
45	10	45	<C>+<F>	-	1.1395	0.1654	-
42.5	15	42.5	<C>+<F>+<R>	0.2921	1.1612	0.1653	-
40	20	40	<C>+<F>+<R>	0.2926	1.1416	0.1656	-
37.5	25	37.5	<C>+<F>+<R>	0.2917	1.1415	0.1652	-
35	30	35	<C>+<F>+<R>	0.2932	1.1414	0.1657	-
32.5	35	32.5	<F>+<R>	0.2918	-	0.1655	-
30	40	30	<F>+<R>	0.2968	-	0.1666	-
27.5	45	27.5	<F>+<R>	0.2952	-	0.1687	-
25	50	25	<F>+<R>+<A*>	0.2945	-	0.1680	-
22.5	55	22.5	<F>+<R>+<A*>	0.2936	-	0.1692	0.1444
20	60	20	<F>+<R>+<A*>	0.2937	-	0.1688	0.1421
17.5	65	17.5	<F>+<R>+<A*>	0.2937	-	0.1694	0.1421
12.5	75	12.5	<F>+<R>+<A*>	0.2938	-	0.1692	0.1419
7.5	85	7.5	<F>+<R>+<A*>	0.2940	-	0.1744	0.1413
5	90	5	<F>+<R>+<A*>	0.2925	-	0.1697	0.1409
2.5	95	2.5	<F>+<R>+<A*>	0.2937	-	0.1705	0.1413
Переріз CeO <sub>2</sub> -(50 мол. % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )							
1	49.5	49.5	<R>	0.2931	-	-	-
2	49	49	<F>+<R>	0.2921	-	0.1666	-
3	48.5	48.5	<F>+<R>	0.2932	-	0.1669	-
4	48	48	<F>+<R>	0.2936	-	0.1654	-
5	47.5	47.5	<F>+<R>	0.3053	-	0.1668	-
15	42.5	42.5	<F>+<R>	0.2928	-	0.1662	-
20	40	40	<F>+<R>	0.2946	-	0.1661	-
25	37.5	37.5	<F>+<R>	0.2936	-	0.1664	-
30	35	35	<F>+<R>	0.2938	-	0.1658	-
35	32.5	32.5	<F>+<R>	0.2929	-	0.1658	-
40	30	30	<F>+<R>	0.2942	-	0.1650	-
45	27.5	27.5	<F>+<R>	0.2942	-	0.1655	-
50	25	25	<F>+<R>	0.2940	-	0.1647	-
55	22.5	22.5	<F>+<R>	0.2938	-	0.1645	-
60	20	20	<F>+<R>	0.2936	-	0.1641	-
65	17.5	17.5	<F>+<R>	-	-	0.1645	-
70	15	15	<F>+<R>	-	-	0.1635	-
75	12.5	12.5	<F>+<R>	-	-	0.1634	-
80	10	10	<F>	-	-	0.1622	-
85	7.5	7.5	<F>	-	-	0.1603	-
90	5	5	<F>	-	-	0.1594	-
Переріз Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50 мол. % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 50 мол. % CeO <sub>2</sub> )							
45	45	10	<F>+<R>	0.2933	-	0.1676	-
40	40	20	<F>+<R>	0.2925	-	0.1706	-
37.5	37.5	25	<F>+<R>	0.2935	-	0.1676	-
35	35	30	<F>+<R>	0.2940	-	0.1654	-
32.5	32.5	35	<F>+<R>+<C>	0.2912	1.1484	0.1654	-
30	30	40	<F>+<R>+<C>	0.2893	1.1395	0.1652	-
27.5	27.5	45	<F>+<R>+<C>	0.2933	1.1395	0.1630	-
25	25	50	<F>+<R>+<C>	0.2926	1.1415	0.1660	-
22.5	22.5	55	<F>+<R>+<C>	0.2937	1.1444	0.1661	-
20	20	60	<F>+<R>+<C>	0.2948	1.1412	0.1657	-
17.5	17.5	65	<F>+<R>+<C>	0.2946	1.1415	0.1656	-
15	15	70	<F>+<R>+<C>	0.2964	1.1356	0.1644	-
12.5	12.5	75	<F>+<R>+<C>	0.2934	1.1415	0.1648	-
10	10	80	<F>+<R>+<C>	0.2927	1.1363	0.1653	-
5	5	90	<C>	-	1.1418	-	-

## 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. Chem.*, 57, 13047–13062. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02131>
- [2] Sartori da Silva, F., Miguel de Souza, T. (2017). Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review. *Inter. J. Hyd. Ener.*, 42, 26020-26036. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.105
- [3] Liang, S., Wang, H., Li, Y., Qin, H., Luo, Z., Huang, B., Zhao, X., Zhao, C., Chen, L. (2020). Rare-earth based nanomaterials and their composites as electrode materials for high performance supercapacitors: a review. *Sustain. Ener. Fuels*, 3825–3847. <https://doi.org/10.1039/D0SE00669F>
- [4] Zhang, H., Sun, J., Duo, S., Zhou, X., Yuan, J., Dong, S., Yang, X., Zeng, J., Jiang, J., Deng, L., Cao, X. (2019). Thermal and Mechanical Properties of Ta2O5 Doped La2Ce2O7 Thermal Barrier Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying. *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, 39, 2379–2388. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.041
- [5] Zhou, Y., Li, S., Deng, J., Xiong, L., Wang, J., Chen, Y. (2018). Nanoscale heterogeneity and lowtemperature redox property of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quaternary solid solution. *Mater.Chem. and Phys.*, 208, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.004>
- [6] Tauseef, M., Faisl, M., Muhammad, S., Muhammad, R. (2020). Novel photocatalyst and antibacterial agent; direct dual Z-scheme ZnO–CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructured nanocomposite. *Sol. Stat. Scien.*, 109, 106446–106458. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106446>
- [7] Coduri, M., Checchia, S., Longhi, M., Ceresoli, D., Scavini, M. (2018). Rare Earth Doped Ceria: The Complex Connection Between Structure and Properties. *Front. Chem.*, 6, 526. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00526>
- [8] Artini, C., Presto, S., Viviani, M., Massardo, S., Carnasciali, M. M., Gigli, L., Pani, M. (2021). The role of defects association in structural and transport properties of the Ce<sub>1-x</sub>(Nd<sub>0.74</sub>Tm<sub>0.26</sub>)xO<sub>2-x/2</sub> system. *J. of Ener. Chem.*, 60, 494–502. doi:10.1016/j.jechem.2020.11.030
- [9] Jun-Gill, K., Young-Il, K., Dae Won, C., Youngku, S. (2015). Synthesis and physico chemical properties of La(OH)<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 737–743. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.050>
- [10] Meiser, F., Cortz, C., Caruso, F. (2004). Biofunctionalization of fluorescent rare-earth doped lanthanum phosphate colloidal nanoparticle. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5954–5957. doi:10.1002/anie.200460856
- [11] Lavrynenko, O.M., Zahornyi, M. M., Vember, V. V., Pavlenko, O. Yu., Lobunets, T. F., Kolomys, O. F., Povnitsa, O. Yu., 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. *Condens. Matter*, 7(3), 45. <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.262>
- [12] Zahornyi, M. M., Lavrynenko, O. M., Pavlenko, O. Yu, Povnitsa, O. Yu, Artiukh, L. O., Naumenko, K. S., Zahorodnia, S. D., Ievtushenko, A. I. (2023). The antiviral activity of cerium and lanthanum nanooxides modified with silver. *Chemistry, Physics and Technology of Surf.*, 14, 262–272. doi:10.15407/hftp14.02.262
- [13] Soni, S., Kumar, S., Dalela, B., Kumar, Sh., Alvi, P.A., Dalela, S. (2018). Defects and oxygen vacancies tailored structural and optical properties in CeO<sub>2</sub> nanoparticles doped with Sm<sup>3+</sup> cation. *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 520–531. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.04.157
- [14] Khakhal, H.R., Kumar, S., Patidar, D., Kumar, Sh., Vats, V.S., Dalela, B., Alvi, P.A., Leel, N.S., Dalela, S. (2023). Correlation of oxygen defects, oxide-ion conductivity and dielectric relaxation to electronic structure and room temperature ferromagnetic properties of Yb<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 297, 116675. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4376999>
- [15] Andrievska, E. R., Kornienko, O. A., Sameliuk, 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, 1277–1283. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024>
- [16] Andrievska, E. R., Kornienko, O.A., Sameliuk, A.V., Sair, A. (2020) Phase relation studies in the CeO<sub>2</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1500 to 600 °C in air. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40, 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.045>
- [17] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Bykov, O. I., Sameliuk, A. V., Bohatyriova, Z. D. (2019). Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600°C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39, 2930–2935. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021>
- [18] Andrievskaya, O. R., Kornienko, O. A., Bykov, O. I., Sameliuk, A. V., Bohatyriova, Z. D. (2020). Interaction of ceria and erbia in air within temperature range 1500–600 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 40, 3098–3103. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.002>
- [19] Samoilo, O., Mikhalov, G., Makrvets, L. (2017). Thermodynamic description of phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>O–CeO<sub>2</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Bull. of the South Ural Stat. Univers. Ser. Metall.*, 17, 16–23. doi:10.14529/met170102
- [20] Hrovat, M., Samardžija, Z., Holc, J., Bernik, S. (1999). Subsolidus phase equilibria in the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> system. *J. of Mater. Resear.*, 14, 4460–4462. <https://doi.org/10.1023/A:1006714909627>
- [21] Małecka, M. A., Kepiński, 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. of Microsc.*, 237, 391–394. doi:10.1111/j.1365-2818.2009.03268.x
- [22] Mandal, B. P., Grover, V., Roy, M., Tayagi, A. K. (2007). X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- substituted CeO<sub>2</sub>. *J. of Amer. Soc.*, 90, 2961–2965. DOI:10.1111/j.1551-2916.2007.01826.x
- [23] Kornienko, O. A., Andrievskaya, O.R., Barshchetskaya, H.K. (2021). Phase relations in the system ternary based on ceria, zirconia and ytterbia at 1500° C. *J. of Chem. And Technol.*, 28, 142–152. <https://doi.org/10.15421/082015>
- [24] Ilatovskaia, M., Sun, S., Saenko, I., Savinykh, G., Fabrichnaya, O. (2020). Experimental Investigation of Phase Relations in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *J. of Phas. Equilib. And Diff.*, 41, 311–328. doi:10.1007/s11669-020-00790-9
- [25] Coutures, J., Rouanet, A., Verges, R., Foex, M. (1976). Etude a haute temperature des systems formes par le

- sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I: Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide). *J. Solid State Chem.*, 17, 172-182. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
- [26] Muller-Buschbaum Hk., Teske Chr. L. (1969). Zur Kenntnis der Kristallstruktur von LaYbO<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369, 255-264. <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690316>
- [27] Muller-Buschbaum Hk. (1969). Untersuchung am System La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem. Bd.*, 369, 249-254. <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690315>
- [28] Traverse J. P., Coutures J., Foex M. (1968). Thermal analysis. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 924-935.
- [29] Chudinivych O. V., Andrievskaya O.R., Bohatyriova Z. D. (2014). Interaction of lanthanum and ytterbia at 1600 °C 1500 °C. *Curr. Prob. of Phys. Mater. Sci.*, 23, 12-23.
- [30] Chudinovych, O. V., Bykov, O. I., Samelyuk, A. V. (2021). Phase relation studies in the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1500 °C. *J. Chem. and Techn.*, 29(4), 485-494. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i4.238943>
- [31] Chudinovych, O., Bykov, O., Samelyuk, A. (2021). Interaction of Lanthanum, Lutetium, and Ytterbium Oxides at 1600°C. *Powder Metall Met Ceram* 60, 337-345 <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00248-8>
- [32] Soloviova, A. E. (2010). Simulation of the formation and dissociation processes of solid solution in CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of nano- and electronic physics*, 1, 30-37.
- [33] Lavrynenko, O. M., Bykov, O. I., Bataiev, Y. M., Bataiev, M. M., Kornienko, O. A. (2020). Influence of temperature on the formation of structures in the CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Visnik Odes'kogo Nacional'nogo Universitetu: Himiâ*, 25, 3(75), 76-85. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).208388](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).208388)
- [34] Ito, K., Tezuka, K., Hinatsu, Y. (2001). Preparation, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat on Interlanthanide Perovskites ABO<sub>3</sub> (A =La-Nd, B = Dy - Lu). *J. Solid State Chem.*, 157, 173-179. DOI:[10.1006/jssc.2000.9071](https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9071)
- [35] Obukuro, Yu., Ninomiya, K., Arai, M., Okuyama, Yu., Sakai, G., Matsushima, Sh. (2017) First-principles study on LaYbO<sub>3</sub> as the localized f electrons containing system with MBJ-LDA + U approach. *Computational Materials Science*, 126, 7-11. doi:[10.1016/j.commatsci.2016.09.005](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.09.005)
- [36] Kasyanova, A. V., Lyagaeva, J. G., Vdovin, G. K., Murashkina, A. A., Medvedev, D. A. (2023). Transport properties of LaYbO<sub>3</sub>-based electrolytes doped with alkaline earth elements. *Electrochimica Acta*, 439, 141702. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141702>
- [37] Obukuro, Y., Ninomiya, K., Arai, M., Okuyama, Y., Sakai, G., Matsushima, S. (2017). First-principles study on LaYbO<sub>3</sub> as the localized f electrons containing system with MBJ-LDA + U approach. *Computational Materials Science*, 126, 7-11. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.09.005>
- [38] Su W., Yang L., Li B. (2011). Optical properties and thermal stability of LaYbO<sub>3</sub> ternary oxide for high-k dielectric application. *Applied Surface Science*, 257, 7, 2526-2530. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.016>
- [39] Kornienko O., Yushkevych S., Bykov O., Samelyuk A., Bataiev Y. (2022). Phase Equilibrium in the Ternary CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1500 °C. *Solid State Phenomena*, 331, 159-172 <https://doi.org/10.4028/p-4000g3>
- [40] Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Bykov O. I., Yurchenko Yu.V., Barshchevskaya A. K. (2020) Phase Relation Studies in the CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1500°C. *Journal of the European Ceramic Society*, 40, P. 4184-4190. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.042>
- [41] Xiang P., Ismail S. A., Guo Sh., Jiang L., Han D. (2024) Fluorite-based proton conducting oxides: structures, materials and applications. *Materials Advances*, 5, 12-29. doi: [10.1039/D3MA00367A](https://doi.org/10.1039/D3MA00367A)