

CHAPTER «CHEMICAL SCIENCES»

SYNTHESIS OF CERIUM OXIDE-BASED NANOMATERIALS DOPED WITH LANTHANUM OXIDE (REVIEW)

ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦЕРІЮ ЛЕГОВАНОГО ОКСИДОМ ЛАНТАНУ (ОГЛЯД)

Olesia Pavlenko¹

Abstract. The *purpose of the paper* is to analyse the synthesis methods, structural characteristics, and functional applications of lanthanum-doped cerium oxide (La-CeO₂) nanomaterials, which have gained increasing attention due to their enhanced catalytic, ionic, and oxygen storage properties. By evaluating the impact of La³⁺ doping, this study aims to highlight improvements in thermal stability, redox behavior, and ionic conductivity, making these materials highly relevant for various technological applications. *The methodology* employed in this study includes a comprehensive review of state-of-the-art synthesis techniques, such as sol-gel, co-precipitation, hydrothermal, and microemulsion methods. These methods allow precise control over particle morphology, crystallinity, and oxygen vacancy formation. Advanced characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectroscopy, are discussed to assess the structural and chemical properties of La-CeO₂. Additionally, both computational modeling and experimental studies are reviewed to understand the role of La³⁺ ions in modifying the electronic structure and defect chemistry of CeO₂. The *key findings* suggest that La-doped CeO₂ exhibits superior catalytic activity due to the increased formation of oxygen vacancies, which enhance oxygen mobility and redox reactions. This property is particularly beneficial in applications such as three-way catalytic converters, solid oxide fuel cells

¹ Ph.D. in Chemistry, Senior Research Scientist,
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine
DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-531-0-6>

(SOFCs), and oxygen storage materials. Furthermore, the study highlights the potential of La-CeO₂ in biomedical applications, including oxidative stress mitigation and targeted drug delivery, due to its unique antioxidant properties. However, challenges remain in achieving homogeneous doping and maintaining phase stability under varying operational conditions. *Value/ originality.* This paper provides a comprehensive evaluation of La-doped CeO₂ nanomaterials, emphasizing their multifunctional applications in energy, catalysis, and biomedicine. By integrating insights from different synthesis approaches and material characterization studies, this research contributes to the development of advanced nanomaterials with enhanced performance and stability. The findings presented here serve as a valuable reference for further investigations into rare-earth-doped oxides and their potential in next-generation technologies.

1. Вступ

Оксид церію (CeO₂) є одним із найширше досліджуваних оксидів рідкісноземельних металів завдяки його унікальним окисно-відновним властивостям, високій здатності до зберігання кисню та значній каталітичній активності. Завдяки цим характеристикам CeO₂ є ключовим матеріалом для різних технологічних застосувань, включаючи каталіз, паливні елементи, газові сенсори та системи екологічного захисту. Проте ефективність чистого CeO₂ часто обмежується низькою іонною провідністю та стабільністю фази за високих температур. Для подолання цих обмежень активно досліджується легування CeO₂ іншими рідкісноземельними елементами, зокрема лантаном (La³⁺), що дозволяє значно покращити його функціональні властивості.

Легований лантаном оксид церію (La-CeO₂) привертає значну увагу завдяки покращеній термічній стабільності, збільшеній рухливості кисню та вищій каталітичній ефективності. Включення йонів La³⁺ у кристалічну ґратку CeO₂ спричиняє структурні зміни, такі як утворення кисневих вакансій, які відіграють важливу роль у покращенні електронних і транспортних характеристик матеріалу. Такі вдосконалення роблять La-CeO₂ перспективним матеріалом для використання у трикомпонентних каталізаторах, твердооксидних паливних елементах (SOFC) та пристроях для зберігання енергії. Крім того, нещодавні дослідження вказують на потенціал La-CeO₂ у біомедичних застосу-

ваннях, зокрема в антиоксидантних та системах таргетної доставки лікарських засобів.

Попри значні переваги, успішне застосування La-CeO₂ у передових технологіях вимагає точного контролю над процесом синтезу, мікроструктурою та розподілом легуючих домішок. Для цього було розроблено різні методи синтезу, включаючи золь-гель, гідротермальний та мікроемульсійний, які дозволяють отримувати матеріали з гомогенним легуванням та заданими характеристиками. Проте залишаються виклики, пов'язані з оптимізацією цих методів для забезпечення відтворюваності та можливості масштабування в промислових умовах.

Ця стаття має на меті надати всебічний огляд методів синтезу, структурних властивостей і функціональних застосувань наноматеріалів La-CeO₂. Аналізуючи останні досягнення у цій галузі, дослідження прагне розкрити роль легування лантаном у покращенні характеристик оксиду церію та його перспективи для майбутніх технологічних розробок.

2. Отримання наноматеріалів на основі оксиду церію

Церій є найпоширенішим серед рідкісноземельних металів (приблизно 0,0046 мас.% земної кори) і належить до ряду лантанодів, будучи найбільш реакційноздатним елементом у цьому ряді [1–5]. На рис. 1 [6] наведено співвідношення різних рідкісноземельних елементів у земній корі. Його більше, ніж олова або свинцю, і майже так само, як цинку. Церій має змінну електронну структуру: енергія внутрішнього рівня 4f майже така ж, як і рівня 6s. Церій має два ступені окиснення – Ce³⁺ і Ce⁴⁺ та утворює дві хімічні сполуки Ce₂O₃ і CeO₂, відповідно. Ступінь окиснення Ce⁴⁺ зазвичай вважається більш стійким, ніж Ce³⁺, оскільки електронна структура Ce⁴⁺[Xe]f⁰ є більш стабільним станом, ніж [Xe]f¹ для Ce³⁺ [1–5].

Функціональні матеріали на основі рідкоземельних елементів представляють широкий технологічний інтерес, і синтез наноструктурних рідкоземельних оксидів, зокрема, таких як наноструктурний лантан і оксид церію, привертає все більшу увагу в останні роки [7–10]. Наприклад, було показано, що наноструктурний лантан є гарним абсорбентом для H₂S [11; 12] (широко регульований забруднювач

повітря і сильна отрута для типових металевих каталізаторів [13; 14], тоді як церій широко досліджується для покращення дії каталізатора для благородних металів у ряді реакцій [15–19]. Крім чистих оксидів, зростаючий інтерес зосереджується на матеріалах на основі оксиду церію допованого різними рідкоземельними оксидами [106; 20–23]. Доповані наночастинки лантану представляють інтерес як хімічно стабільні фотолюмінесцентні матеріали [24], а легований діоксид церію демонструє значно покращені характеристики в якості каталізатора та компоненту для зберігання кисню в таких системах, як контроль вихлопу автомобіля [10; 26–28].

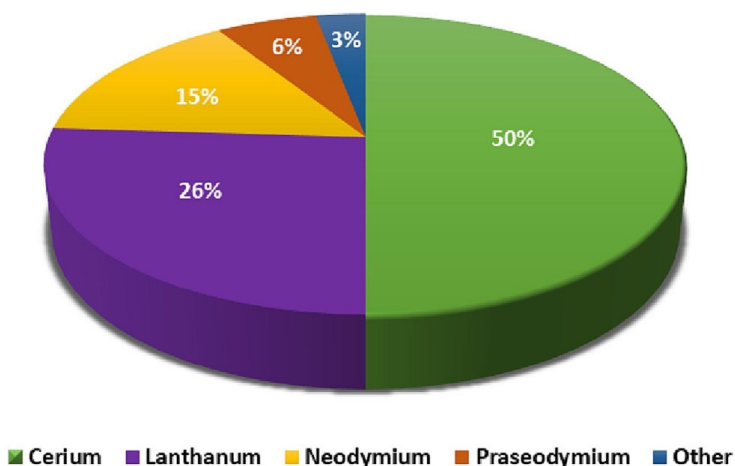


Рис. 1. Наявність різних рідкоземельних елементів у земній корі [6]

Наночастинки CeO_2 можна синтезувати різними методами, основні з яких це: метод співосадження, гідротермальний метод, мікроемulsійний метод, золь-гель, реакція горіння тощо. Досягнення контролюваної морфології та підвищення ефективності люмінесценції частинок наноцерію є дуже важливими для майбутнього потенційного використання. Крім того, наноцерій почали активно включати до біомедичних дослідженнях (лікування ретинопатії, в якості біосенсорів в аспектах

лікування раку), оскільки він окрім всього характеризується низькою токсичністю [7–11].

Як, відомо, для технологічного застосування доцільним є легування діоксиду церію оксидами рідкісноземельних елементів. Відомості, що існують в літературі щодо діаграм стану багатокомпонентних оксидних систем на основі діоксиду церію свідчать про існування значних областей гомогенності кубічних твердих розчинів [26–47], що стабільні в широкому температурному інтервалі, що дає змогу варіювати властивостями матеріалів.

Чистий та легований оксид церію має високі каталітичні, кисневообмінні та транспортні характеристики. Оксид церію легко обмінює кисень з атмосферою та зазнає циклів окислення-відновлення на основі окислювально-відновної пари $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, що робить CeO_2 корисним для багатьох каталітичних процесів, особливо в наноструктурованій формі, для максимізації відношення поверхні до об'єму. З іншого боку, легування нижчими валентними катіонами (наприклад, тривалентними рідкісноземельними катіонами, RE^{3+}) знижує концентрацію Ce^{3+} і вводить величезну кількість кисневих вакансій (VOs), тому збільшуючи коефіцієнт дифузії, відкриваючи шлях до високої іонної провідності при значеннях температури 500–700°C. Отже, леговані тверді розчини CeO_2 є кандидатами для застосування в якості електродів та/або електролітів у твердооксидних паливних елементах (SOFC) та електролізних елементах (SOEC) [48].

Тим не менш, легування вносить велику кількість дефектів, які формують складні та ієрархічні архітектури залежно від природи та кількості допантів, розміру кристалітів і навіть методики синтезу. Архітектура дефектів глибоко впливає на структуру матеріалу з неочевидними наслідками для фізичних властивостей. Схематично процес легування діоксиду церію представлено на рис. 2. Типову дифрактограму кубічної структури типу флюориту діоксиду церію наведено на рис. 3.

Оксид церію відіграє важливу активну роль як накопичувач кисню та матеріал для перенесення кисню в окислювально-відновних реакціях, заснованих на легкому перетворенні між Ce^{4+} і Ce^{3+} на поверхні оксиду. Було показано, що легування оксиду церію ще більше покращує цю продуктивність завдяки підвищеній відновлюваності та ємності зберігання кисню. Наприклад, обчислювальні дослідження пока-

зали, що легування оксиду церію катіонами Zr^{+} або Th^{+} знижує енергію відновлення і збільшує рухливість кисню [9]. Останні результати свідчать, що легування оксидом лантану є навіть більш ефективними у сприянні процесу відновлення Ce^{4+}/Ce^{3+} , ніж інші тривалентні легуючі домішки, такі як Sc^{3+} , Mn^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} і що цей ефект посилюється зі збільшенням вмісту La^{3+} [10]. Незважаючи на такий інтерес, зокрема, до композиту La^{3+}/Ce^{4+} , синтез стабільних гомогенних композитних матеріалів все ще становить серйозну проблему.

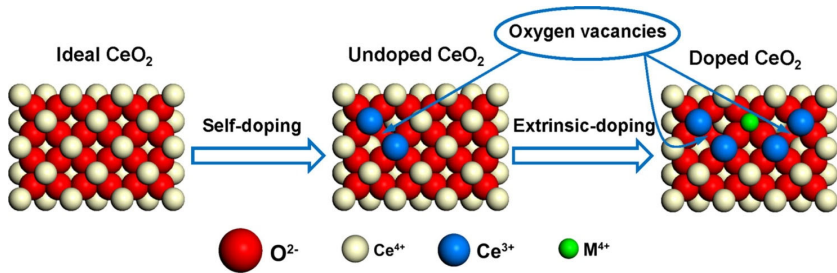


Рис. 2. “ $3 \times 2 \times 1$ ” **supercell** solid-sphere models of **ceria** projected along the $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ direction (a) stoichiometric **oxide** CeO_2 in a perfect **fluorite** structure, this structure is unstable and transforms into (b) a nonstoichiometric oxide $CeO_{2-x/2}$ through the formation of Ce^{3+} and **oxygen vacancies**; and (c) doping of smaller cations (M^{4+}) into CeO_2 decreases r_{cation}/r_{anion} and produces Ce^{3+} together with more **oxygen vacancies**, finally forming $Ce_{1-m}M_mO_{2-x/2-y}$ [49]

Слід окремо виділити синтез наноструктурних композитних матеріалів на основі La_2O_3/CeO_2 та систематичне дослідження співвідношення іонів церію та лантану. Зворотній синтез з мікроемulsії дозволяє легко контролювати характеристики отримуваних речовин [50–51]. Відсутність критичного обмеження синтезу матеріалів у нанорозмірних міцелах не тільки дозволяє регулювати розмір частинок, але також контролює швидкість гідролізу різних попередників для змішаних оксидів і дозволяє контролювати синтез гомогенних оксидних наноматеріалів зі значною термостабільністю [52; 53].

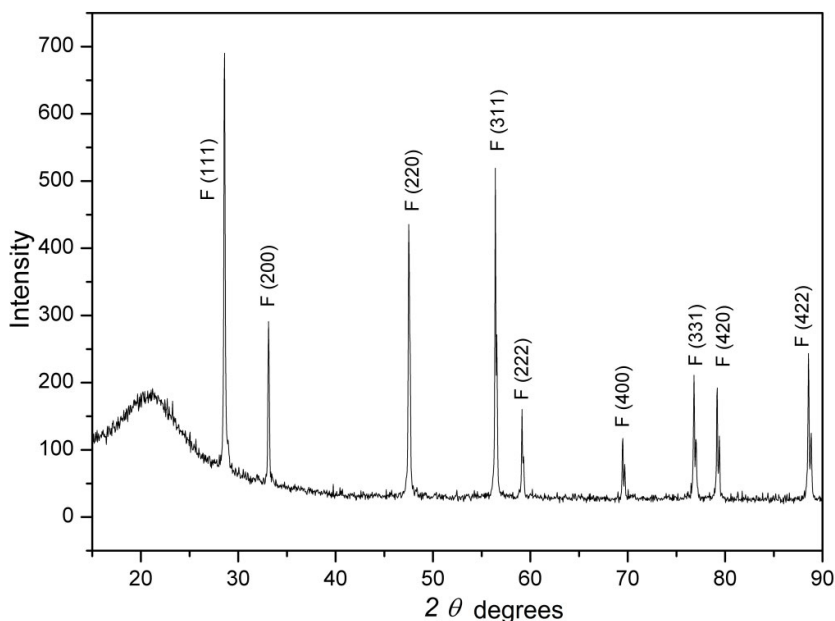


Рис. 3. Дифрактограма зразка складу 95 мол. % CeO_2 – 5 мол. % Sm_2O_3 після термообробки за 1100 °C [30]

Завдяки таким контрольованим умовам синтезу можна синтезувати композити на основі оксидів $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у всьому діапазоні співвідношення церію та лантану. Отримані оксиди характеризуються високою площею поверхні і, що більш важливо, винятковою стабільністю без фазового поділу до температур понад 1000°C. Це можливо за умови якщо не утворюються тверді розчини на основі вихідних компонентів. Повний контроль складу, крім того, дозволяє точно налаштувати відновлюваність матеріалів.

Морфологію чистого La_2O_3 , синтезованого за допомогою методу мікроемульсій [54] показано на TEM зображеннях на рис. 4 (а і б). На знімках видно мезопористу структуру оксиду, утворену агрегацією щільних наночастинок розміром близько 10-20 нм.

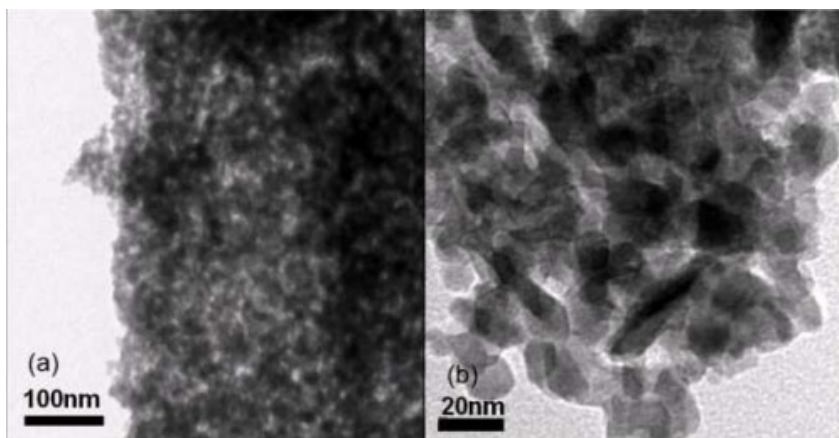


Рис. 4. ТЕМ-зображення кристалізованого La_2O_3 після прожарювання при 450 °С і 750 °С відповідно [54]

На рис. 5 наведено ТЕМ зображення разом із ізотермою IV типу з петлею гістерезису типу H_2 для матеріалу $\text{La}^{3+}:\text{Ce}^{4+} = 1:1$ після термообробки при 450 °С. Як і очікувалося, композит не демонструє явної різниці в морфології і структурі в порівнянні з будь-яким чистим оксидом, оскільки при зазначеному співвідношенні спостерігається утворення гетерогенного зразка.

Матеріали на основі оксидів церію та лантану, в тому числі і леговані, вважаються перспективними матеріалами через їх широке застосування в каталізі, абсорбції та суміжних областях. Отже, існує потреба в розробці ретельно контрольованих методів синтезу для таких композитів та встановлення чітких кореляцій між структурою, складом та активністю.

У дослідженні [53] продемонстровано синтез мезопористих чистих і змішаних оксидів лантану і церію за допомогою методу мікроемульсій, що призвело до отримання матеріалів з чітко визначеною наноструктурою і площею поверхні до $\sim 110 \text{ м}^2/\text{г}$ при 450°С. Найважливішим є те, що ретельно контрольоване середовище мікроемульсії дозволило синтезувати дуже однорідну суміш оксидів $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ у всьому діапазоні складу. Цікаво, що композит $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-0,5x}$ кристалізується у структурі типу флюориту навіть при вмісті La^{3+} до 90%.

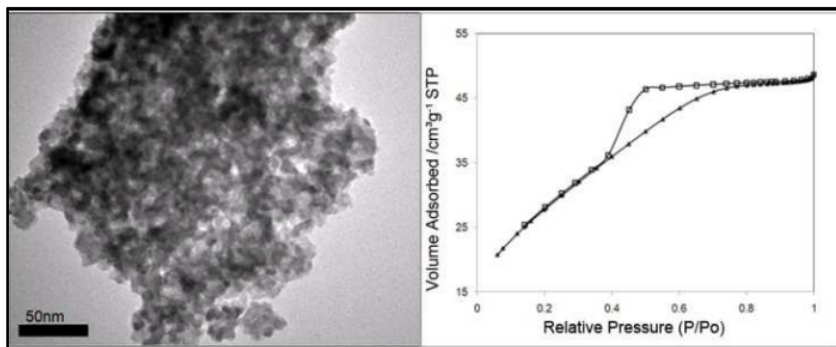


Рис. 5. ТЕМ зображення та ізоТЕРми адсорбції-десорбції азоту для $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.55}$ після проведення термообробки при 450°C [53]

При застосуванні іншої методології синтезу автори роботи отримали нанопорошки з різним вмістом легуючих домішок лантану та диспросію, що характеризуються утворенням зерен з розміром від 24–48 нм. Під час термообробки зерна утворюють м'які агломерати з розміром від 75 до 230 нм, як показано на рис. 6 [55]. Напевно, при застосуванні механоактивації при зазначеній методології синтезу можливо отримати окремі наночастинки.

На додаток до структурних властивостей, таких як параметр ґратки та розмір частинок, зміна вмісту La^{3+} також дозволяє точно налаштувати відновлюваність зразків за рахунок утворення кисневих вакансій при включенні La^{3+} в ґратку оксиду церію. Контрольований розподіл розміру пор разом із регульованою відновлюваністю забезпечує перспективний шлях для спеціально розроблених матеріалів для технології каталізу.

Залежність фотолюмінесцентних властивостей наночастинок оксиду церію від вмісту лантану приведено у роботі [54]. Досліджено структурні та фотолюмінесцентні властивості при кімнатній температурі частинок CeO_2 та La-легованого оксиду CeO_2 . Отримані частинки синтезували гідротермальним методом за допомогою мікрохвиль (МАН) при різному вмісті лантану. У дослідженні [54] встановлено, що збільшення вмісту La^{3+} збільшує вакансії кисню за рахунок розширення ґратки. Ультрафіолетова спектроскопія показала наявність проміжних

енергетичних рівнів у забороненій зоні досліджуваних порошків. Додавання оксиду лантану до оксиду церію створює кисневі вакансії та змінює фотолюмінесценцію (ФЛ) в діапазоні низьких енергій, що призводить до інтенсивного випромінювання ФЛ.

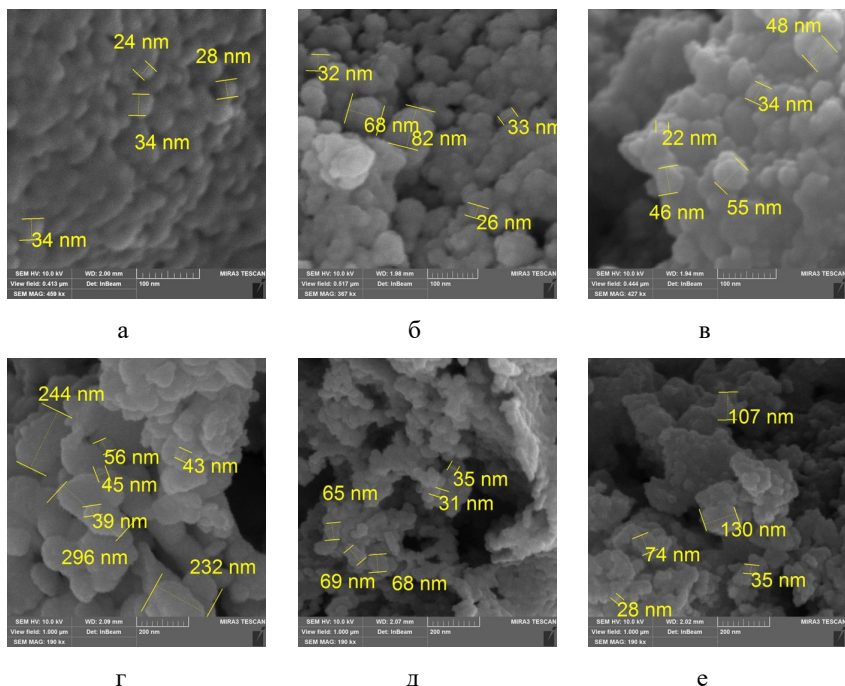


Рис. 6. СЕМ зображення нанопорошку складів $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ з масовим вмістом компонентів: а – $\text{CeO}_2(95)\text{-Dy}_2\text{O}_3(5)$; б – $\text{CeO}_2(90)\text{-La}_2\text{O}_3(5)\text{-Dy}_2\text{O}_3(5)$; в – $\text{CeO}_2(80)\text{-La}_2\text{O}_3(10)\text{-Dy}_2\text{O}_3(10)$; г – $\text{CeO}_2(70)\text{-La}_2\text{O}_3(15)\text{-Dy}_2\text{O}_3(15)$; д – $\text{CeO}_2(60)\text{-La}_2\text{O}_3(20)\text{-Dy}_2\text{O}_3(20)$; е – $\text{CeO}_2(80)\text{-La}_2\text{O}_3(15)\text{-Dy}_2\text{O}_3(5)$ після термообробки за температури 600 °C [55]

Нанокompозитні матеріали на основі оксидів церію та рідкоземельних елементів широко досліджувались як важливі функціональні матеріали завдяки чудовим властивостям, таким як підвищена термічна та

хімічна стабільність, висока іонна провідність, здатність зберігати або вивільняти кисень та сильне поглинання УФ-променів [56–62].

Морфологією та розподілом нанокристалів церію можна делікатно керувати шляхом регулювання шляхів реакцій та їх кінетичних параметрів. Золь-гель синтез та інші методики отримання (синтезу) матеріалів з розчинів дають змогу формувати частинки «наноцерію» з контрольованими параметрами. Після легування певної кількості рідкоземельних іонів інтенсивність люмінесценції «наноцерію», як припускає автор [63], може бути підвищена до тієї, що одержується в «традиційних» твердотільних реакціях.

Як вже зазначалось вище, наноструктури CeO_2 – перспективні матеріалами завдяки їх здатності до сильного поглинання УФ-випромінювання та потенційному збудженню легованих оптично активних іонів шляхом передачі енергії. У роботі [64] нанокристалічні порошки CeO_2 , леговані іонами La^{3+} , були отримані за допомогою модифікованого золь-гель процесу. Синтезовані зразки мають кубічну кристалічну структуру типу флюориту. Середній розмір кристалітів, оцінений методом Рітвельда, був у діапазоні 7–14 нм для модифікованого золь-гель синтезу. Дослідження скануючої (SEM) та атомно-силової мікроскопії (ACM) виявили зернисту структуру всіх отриманих зразків порошку. Розмір зерен коливався в межах 50–500 нм. У зразках спостерігали різноманітну форму зерна. Основне поглинання світла чистим і легованим CeO_2 лежить в області, близькій до ультрофіолетової, за рахунок сильного перенесення заряду від іонів O^{2-} до Ce^{4+} . Досліджені зразки можуть знайти майбутнє застосування, наприклад, для виявлення УФ-світла та як матеріали з ефективним перенесенням енергії (в УФ-області) до легованих рідкоземельних іонів.

У літературі показано, що La^{3+} значно покращує каталітичну активність CeO_2 щодо окислення сажі O_2 [65]. Найкращі результати були отримані з каталізатором La^{3+} 5 мас.% як в умовах вільного, так і щільного контакту. Це покращення пов'язане зі збільшенням площі поверхні BET, що покращує взаємодію O_2 – каталізатор зі зміною окислювально-відновних властивостей каталізатора. Експерименти, проведені з міченим O_2 , демонструють, що газова фаза O_2 замінює атоми кисню на ґратці каталізатора.

У роботі [66] було систематично досліджено зв'язок між структурою дефектів та магнітною поведінкою наночастинок CeO_2 легованих оксидом лантану. Скануюча просвічуюча електронна мікроскопія в поєднанні зі спектроскопією характеристичних втрат енергії електронами (STEM - Scanning transmission electron microscopy/EELS- electron energy loss spectroscopy) показала, що в наночастинках, легованих La^{3+} , як легуюча домішка La^{3+} , так і Ce^{4+} , розподілені досить однорідно всередині наночастинок, що відрізняється від інших матеріалів церію легованих наприклад, ітрієм та самарієм, де наявна сильна взаємодія між поверхнею, тривалентним церієм і допантом. Чіткий розподіл дефекту пояснюється більшим іонним радіусом La^{3+} та природою пов'язаної з лантаном кисневої вакансії.

Діоксид церію є перспективним анодним матеріалом завдяки його здатності окислювати паливо, що містить вуглець [67; 68], при цьому демонструючи розширену електрохімічно активну область. Хоча нелегований CeO_2 не є хорошим іонним провідником, легування нижчими валентними оксидами, такими як, наприклад, лантан, збільшує провідність іонів кисню завдяки механізму стрибка вакансій [69–74].

Толерантність аноду до сірки є важливою властивістю, оскільки сірка, що міститься в паливі SOFC у вигляді природного газу та біогазу, є шкідливою отрутою [75]. Щоб подолати цю проблему та підвищити толерантність до сірки твердооксидних паливних елементів (SOFCs), $\text{Cu/CeO}_2/\text{YSZ}$ (цирконій, стабілізований оксидом ітрію) були додані на поверхню композитного анода [75–76].

Висновки

У ході дослідження було розглянуто методи отримання наноматеріалів на основі оксиду церію, легованого оксидом лантану. Аналіз сучасних підходів до синтезу таких наноструктур продемонстрував, що використання методів осадження, гідротермального синтезу та золь-гель технологій дозволяє отримувати матеріали з високою однорідністю, контрольованими розмірами частинок і покращеними функціональними властивостями.

Застосування оксиду лантану як легуючої домішки до оксиду церію сприяє зміні структурних та фізико-хімічних властивостей матеріалу, що позитивно впливає на його каталітичну активність, стійкість до

високих температур і здатність до зберігання кисню. Виявлено, що введення La_2O_3 у структуру CeO_2 приводить до зниження енергії активції дифузії кисню, що робить матеріал перспективним для застосування в паливних елементах, каталізаторах очищення вихлопних газів та сенсорах.

Дослідження морфології та фазового складу отриманих матеріалів показали, що рівномірний розподіл іонів лантану в матриці оксиду церію забезпечує стабільність структури та підвищену термічну стійкість. Оптимізація співвідношення $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ дозволяє досягти найкращих характеристик, необхідних для конкретних технологічних застосувань.

Перспективними напрямками подальших досліджень є розширення методів синтезу для отримання наноматеріалів із заданими характеристиками, вивчення механізмів взаємодії з іншими оксидами металів, а також тестування отриманих зразків у реальних умовах експлуатації. Окрему увагу слід приділити вдосконаленню методів модифікації поверхні наночастинок, що дозволить ще більше покращити їхні експлуатаційні властивості.

Таким чином, результати дослідження підтверджують, що легування оксиду церію оксидом лантану є ефективним підходом до покращення його функціональних характеристик, що відкриває нові можливості для використання цих матеріалів у високотехнологічних галузях, таких як енергетика, екологічний контроль і електроніка.

Список літератури:

1. Lide D. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 88th ed. Boca Raton: CRC Publishing Co, 2007.
2. Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ion.* 2000. Vol. 129. P. 63–94.
3. Kilbourn B.T. Cerium and Cerium Compounds. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley and Sons, 2003.
4. Haxel G.B., Hedrick J.B., Oris G.J. Rare Earth Elements Critical Resources for High Technology. USGS, 2002.
5. O'Neil N.J. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biological. 13th ed. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co, 2003.
6. Atran A.A., Ibrahim F.A., Hamdy M.S. Functionalization and applications of the versatile CeO_2 nanoparticles: A review. *Inorganic Chemistry Communications.* 2024. Vol. 163. Article 112359. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112359.

7. Yan Z.G., Yan C.H. Controlled synthesis of rare earth nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*. 2008. Vol. 18. P. 5046-5059.
8. Zhang D., Yoshioka F., Ikeue K., Machida M. Synthesis and Oxygen Release/Storage Properties of Ce-Substituted La-Oxysulfates, $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_2\text{SO}_4$. *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20. P. 6697-6703.
9. Balducci G., Islam M.S., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. Bulk Reduction and Oxygen Migration in the Ceria-Based Oxides. *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12. P. 677-681.
10. Balducci G., Islam M.S., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. Reduction Process in CeO_2 -MO and CeO_2 - M_2O_3 Mixed Oxides: A Computer Simulation Study. *Chemistry of Materials*. 2003. Vol. 15. P. 3781-3785.
11. Flytzani-Stephanopoulos M., Sakbodin M., Wang Z. Regenerative adsorption and removal of H_2S from hot fuel gas streams by rare earth oxides. *Science*. 2006. Vol. 312. P. 1508-1510.
12. Wang Z., Flytzani-Stephanopoulos M. Cerium Oxide-Based Sorbents for Regenerative Hot Reformate Gas Desulfurization. *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 2089-2097.
13. Balducci G., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M., Islam M.S. Surface and Reduction Energetics of the CeO_2 - ZrO_2 Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Vol. 102. P. 557-561.
14. Hosono E., Kujiyara S. Fabrication and photoluminescence of chemically stable $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ - $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ core-shell-structured nanoparticles. *Chem. Comm.* 2004. P. 2062-2063.
15. Morris B.C., Flavell W.R., Mackrodt W.C., Morris M.A. Lattice parameter changes in the mixed-oxide system $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$: a combined experimental and theoretical study. *Journal of Materials Chemistry*. 1993. Vol. 3. P. 1007-1013.
16. Belliere V., Joorst G., Stephan O., de Groot F.M.F., Weckhuysen B.M. Phase Segregation in Cerium-Lanthanum Solid Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. Vol. 110. P. 9984-9990.
17. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayir A. Phase relation studies in the CeO_2 - La_2O_3 system at 1100-1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 1277-1283.
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Gorodov V.S. Phase relations in the CeO_2 - Sm_2O_3 system at 1500 °C. *Current Problems of Physical Material Science*. 2008. Vol. 17. P. 25-29.
19. Andrievskaya E.R., Gusarov V.V., Kornienko O.A., Sameljuk A.V. Interaction of ceria and erbia at 1500 °C. *Proceedings of Bereznyi Institute for Refractories*. 2012. Vol. 112. P. 133-140.
20. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bohatyriova Z.D. Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500-600 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39. P. 2930-2935.
21. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayir A. Phase relation studies in the CeO_2 - Eu_2O_3 system at 600 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40. P. 751-758.

22. Kornienko O.A., Yushkevych S.V., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M., Zamula M.V. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ system at temperature of 1500 °C. *Materials Today Communications*. 2023. Vol. 35. Article 105789.

23. Andrievskaya O.R., Kornienko O.A., Yurchenko Yu.V. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 to 600 °C in air. *Research & Development in Material Science*. 2020. Vol. 12(4). P. 1308-1314.

24. Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M., Yushkevych S.V. Phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1250 and 1500 °C. *International Research Journal of Multidisciplinary Technovation*. 2021. Vol. 3(4). P. 17-31.

25. Kornienko O.A., Yushkevych S.V., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M., Zamula M.V. Phase equilibrium in binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42. P. 5820-5830.

26. Andrievskaya O.R., Kornienko O.A., Bykov O.I., Chudinovic O.V., Spasonova L.N. The interaction between cerium dioxide, lanthanum and europium oxides at 1500 °C. *Processing and Application of Ceramics*. 2021. Vol. 15(1). P. 32-39. 35-40.

27. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Gorodov V.S. Phase relations in the $\text{CeO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *Current Problems of Physical Material Science*. 2008. Vol. 17. P. 25–29.

28. Andrievskaya E.R., Gusarov V.V., Kornienko O.A., Sameljuk A.V. Interaction of ceria and erbia at 1500 °C. *Proceedings of Bereznyi Institute for Refractories*. 2012. Vol. 112. P. 133–140.

29. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameliuk A.V., Bohatyriova Z.D. Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39. P. 2930–2935.

30. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayir A. Phase Relation Studies in the $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ System at 600 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40(3). P. 751-758.

31. Andrievska O.R., Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameliuk A.V., Bohatyriova Z.D. Interaction of ceria and erbia in air within temperature range 1500–600 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40(8). P. 3098-310. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.002.

32. Kornienko O.A., Yushkevych S.V., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Yu.M., Zamula M.V. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ system at temperature of 1500 °C. *Materials Today Communications*. 2023. Vol. 35. Article 105789. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105789.

33. Andrievska O.R., Kornienko O.A., Yurchenko Yu.V. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 to 600 °C in air. *Research & Development in Material Science*. 2020. Vol. 12(4). P. 1308-1314. DOI: 10.31031/RDMS.2020.12.000795.

34. Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M., Yushkevych S.V. Phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1250 and

1500 °C. *International Research Journal of Multidisciplinary Technovation*. 2021. Vol. 3(4). P. 17–31. DOI: 10.34256/irjmt2143.

35. Корнієнко О. А., Биков О. І., Самелюк А. В., Барщевська Г. К. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500 °C. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29. No. 2. P. 200–210. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.230369>

36. Kornienko O., Yushkevych S., Bykov O., Samelyuk A., Bataiev Y. Phase Equilibrium in the Ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ System at 1500 °C. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 331. P. 159–172. DOI: 10.4028/p-4000g3.

37. Kornienko O.A., Yushkevych S.V., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Yu.M., Zamula M.V. Phase equilibrium in binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42. P. 5820–5830. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.045.

38. Andrievskaya O.R., Kornienko O.A., Bykov O.I., Chudinovic O.V., Spasonova L.N. The interaction between cerium dioxide, lanthanum and europium oxides at 1500°C. *Processing and Application of Ceramics*. 2021. Vol. 15(1). P. 32–39. DOI: 10.2298/PAC2101032A.

39. Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Bykov O.I., Yurchenko Yu.V., Barshchevskaya A.K. Phase Relation Studies in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ System at 1500°C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40(12). P. 4184–4190. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.042.

40. Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameliuk A.V., Yurchenko Yu.V. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1250°C. *Український хімічний журнал*. 2020. Том 86(3). P. 35–47. DOI: 10.33609/0041-6045.86.3.2020.35-47.

41. Hrovat M., Holc J., Bernik S., Makovec D. Subsolidus phase equilibria in the NiO--CeO_2 and $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ systems. *Materials Research Bulletin*. 1998. Vol. 33(8). P. 1175–1183. DOI: 10.1016/S0025-5408(98)00103-2.

42. Ivas T., Povoden-Karadeniz E., Grundy N.S., Jud-Sierra E., Grässlin J., Gauckler L.J. Experimental Phase Diagram Determination and Thermodynamic Assessment of the $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ System. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96. P. 613–626. DOI: 10.1111/jace.12004.

43. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Barshchevskaya H.K. Phase relations in the system ternary based on ceria, zirconia and ytterbia at 1500°C. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2020. No. 2. P. 142–152. DOI: 10.15421/082015.

44. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sayir A., Vasylyuk O.O., Sakka Y. Phase relation studies in the $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ system at 1500°C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94(6). P. 1911–1919. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04316.x.

45. Kornienko O.A., Bykov A.I., Andrievskaya E.R. et al. Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ System at 1100°C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020. Vol. 59. P. 342–349. DOI: 10.1007/s11106-020-00167-0.

46. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R. Phase equilibria in the Systems with ZrO_2 , CeO_2 and Dy_2O_3 . Innovative Scientific Researches: European Development

Trends and Regional Aspect. 4th ed. Riga, Latvia: Baltija Publishing, 2020. 260 p. DOI: 10.30525/978-9934-588-38-9-58.

47. Wang Z., Flytzani-Stephanopoulos M. Cerium Oxide-Based Sorbents for Regenerative Hot Reformate Gas Desulfurization. *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 2089-2097.

48. Małecka M.A., Burkhardt U., Kaczorowski D., Marcus P.S. Structure and phase stability of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2-8}$ (Ln = Yb, Lu) in oxidizing and reducing atmosphere. *Journal of Nanoparticle Research*. 2009. Vol. 11. P. 2113–2124.

49. Pan M., Zhang S., Xu Y., Li R. Enhanced oxygen storage capacity of CeO_2 with doping-induced unstable crystal structure. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 448. P. 435-443.

50. Fanun M. Microemulsions. Properties and Applications. CRC Press, Boca Raton. 2009. 560 p.

51. Pileni M.P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir*. 1997. Vol. 13. P. 3266-3276.

52. Zarur J., Ying J.Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *Nature*. 2000. Vol. 403. P. 65-67.

53. Liang S., Broitman E., Wang Y., Cao A., Veser G. Highly stable, mesoporous mixed lanthanum–cerium oxides with tailored structure and reducibility. *Journal of Materials Science*. 2011. Vol. 46(9). P. 2928-2937.

54. Deus R.C., Cortés J.A., Ramirez M.A. et al. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. *Materials Research Bulletin*. 2015. Vol. 70. P. 416-423.

55. Lavrynenko O.M., Zahornyi M.M., Korniienko O.A., Korichev S.F., Atamanchuk A.R. Visible light active fluorite-type nanocomposites formed in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024. Vol. 32(4).

56. Fernández-García M., Martínez-Arias A., Hanson J.C., Rodriguez J.A. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. *Chemical Reviews*. 2004. Vol. 104. P. 40-63.

57. Wang L.H., Liu H., Liu Y., Chen Y., Yang S.Q. Influence of preparation method on performance of Ni-CeO₂ catalysts for reverse water-gas shift reaction. *Journal of Rare Earths*. 2013. Vol. 31. P. 559.

58. Song Y.J., Wei W.L., Qu X.G. Colorimetric biosensing using smart materials. *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23. P. 4215.

59. Wang M., Shen M.Q., Wang J.Q., Wei G.X., Li H., Wang J. Cerium based shell with palladium cores encapsulated: an efficient catalyst for carbon monoxide oxidation. *Journal of Rare Earths*. 2014. Vol. 32. P. 11-14.

60. Chen J.P., Patil S., Seal S., McGinnis J.F. Rare earth nanoparticles prevent retinal degeneration induced by intracellular peroxides. *Nature Nanotechnology*. 2006. Vol. 1. P. 142.

61. Babu S., Schulte A., Seal S. Defects and symmetry influence on visible emission of Eu doped nanocerium. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. P. 112-123.

62. Karakoti A.S., Monteiro-Riviere N.A., Aggarwal R., Davis J.P., Narayan R.J., Self W.T., McGinnis J., Seal S. Nanoceria as antioxidant: synthesis and biomedical applications. *JOM*. 2008. Vol. 60. P. 33.
63. Liying H.E., Yumin S.U., Lanhong J., Shikao S.H.I. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. *Journal of Rare Earths*. 2015. Vol. 33(8). P. 791-799.
64. Michalska M., Lemański K., Sikora A. Spectroscopic and structural properties of CeO₂ nanocrystals doped with La³⁺, Nd³⁺ and modified on their surface with Ag nanoparticles. *Heliyon*. 2021. Vol. 7(5).
65. Bueno-López A., Krishna K., Makkee M., Moulijn A. Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal of Catalysis*. 2005. Vol. 230. P. 237–248.
66. Lee W., Chen S.-Y., Tseng E., Gloter A., Chen C.-L. Study of defect structure in ferromagnetic nanocrystalline CeO₂: effect of ionic radius. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120. P. 14874–14882.
67. Park S., Craciun R., Vohs J.M., Gorte R.J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell: I. methane oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999. Vol. 146. P. 3603–3605.
68. McIntosh S., Gorte R.J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chemical Reviews*. 2004. Vol. 104. P. 4845–4866.
69. Koettgen J., Grieshammer S., Hein P., Grope B.O.H., Nakayama M., Martin M. Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: trapping and blocking. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20. P. 14291–14321.
70. Zhu W.Z., Deevi S.C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A*. 2003. Vol. 362. P. 228–239.
71. Nakamura T., Kobayashi T., Yashiro K., Kaimai A., Otake T., Sato K., et al. Electrochemical behaviors of mixed conducting oxide anodes for solid oxide fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155. P. B563–B569.
72. DeCaluwe S.C., Grass M.E., Zhang C., El Gabaly F., Bluhm H., Liu Z., et al. In situ characterization of ceria oxidation states in high-temperature electrochemical cells with ambient pressure XPS. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. P. 19853–19861.
73. Chueh W.C., Hao Y., Jung W., Haile S.M. High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria–Pt and ceria–Ni composite anodes. *Nature Materials*. 2011. Vol. 11. P. 155–161.
74. Papaefthimiou V., Shishkin M., Niakolas D.K., Athanasiou M., Law Y.T., Arrigo R., et al. On the active surface state of nickel-ceria solid oxide fuel cell anodes during methane electrooxidation. *Advanced Energy Materials*. 2013. Vol. 3. P. 762–769.
75. Riegraf M., Hoerlein M.P., Costa R., Schiller G., Friedrich K.A. Sulfur poisoning of electrochemical reformat conversion on nickel/gadolinium-doped ceria electrodes. *ACS Catalysis*. 2017. Vol. 7. P. 7760–7771.
76. He H., Gorte R.J., Vohs J.M. Highly sulfur tolerant Cu-Ceria anodes for SOFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005. Vol. 8. P. A279–A280.

References:

1. Lide D. (2007) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed. Boca Raton, FL: CRC Publishing Co.
2. Mogensen M., Sammes N. M., Tompsett G. A. (2000) Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ion*, vol. 129, pp. 63–94.
3. Kilbourn B. T. (2003) Cerium and Cerium Compounds. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons.
4. Haxel G. B., Hedrick J. B., Oris G. J. (2002) Rare Earth Elements: Critical Resources for High Technology. USGS.
5. O'Neil N. J. (2003) The Merck Index: An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biological, 13th ed. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co.
6. Atran A. A., Ibrahim F. A., Hamdy M. S. (2024) Functionalization and applications of the versatile CeO₂ nanoparticles: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 163, 112359. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112359>.
7. Yan Z. G., Yan C. H. (2008) Controlled synthesis of rare earth nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 5046–5059.
8. Zhang D., Yoshioka F., Ikeue K., Machida M. (2008) Synthesis and Oxygen Release/Storage Properties of Ce-Substituted La-Oxysulfates, (La_{1-x}Ce_x)₂O₂SO₄. vol. 20, pp. 6697–6703.
9. Balducci G., Islam M. S., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. (2000) Bulk Reduction and Oxygen Migration in the Ceria-Based Oxides. *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 677–681.
10. Balducci G., Islam M. S., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. (2003) Reduction Process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ Mixed Oxides: A Computer Simulation Study. *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 3781–3785.
11. Flytzani-Stephanopoulos M., Sakbodin M., Wang Z. (2006) Regenerative adsorption and removal of H₂S from hot fuel gas streams by rare earth oxides. *Science*, vol. 312, pp. 1508–1510.
12. Wang Z., Flytzani-Stephanopoulos M. (2005) Cerium Oxide-Based Sorbents for Regenerative Hot Reformate Gas Desulfurization. *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 2089–2097.
13. Chang J. R., Chang S. L., Lin T. B. (1997) Gamma-Alumina-Supported Pt Catalysts for Aromatics Reduction – A Structural Investigation of Sulfur Poisoning Catalyst Deactivation. *Journal of Catalysis*, vol. 169, pp. 338–346.
14. Vaarkamp M., Miller J. T., Modica F. S., Lane G. S., Koningsberger D. C. (1992) Sulfur Poisoning of a Pt/BaK-LTL catalyst: A catalytic and structural study using hydrogen chemisorption and x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Catalysis*, vol. 138, pp. 675–685.
15. Nunan J. G., Robota H. J., Cohn M. J., Bradley S. A. (1992) Physicochemical properties of Ce-containing three-way catalysts and the effect of Ce on catalyst activity. *Journal of Catalysis*, vol. 133, pp. 309–324.

16. de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., Cavani F., Bini G. (1996) The effect of doping CeO_2 with zirconium in the oxidation of isobutene. *Applied Catalysis A: General*, vol. 139, pp. 161–173.
17. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. (1999) Use of CeO_2 -Based Oxides in the Three-Way Catalysis. *Catalysis Today*, vol. 50(35), pp. 285–298.
18. Fu Q., Weber A., Flytzani-Stephanopoulos M. (2001) Nanostructured Au-CeO_2 Catalysts for Low-Temperature Water–Gas Shift. *Catalysis Letters*, vol. 77, pp. 87–95.
19. Park J. B., Graciani J., Evans J., Stacchiola D., Ma S., Liu P., Nambu A., Sanz J. F., Hrbek J., Rodriguez J. A. (2009) High catalytic activity of $\text{Au/CeO}_x/\text{TiO}_2$ (110) controlled by the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, pp. 4975–4980.
20. Bae J. S., Choo W. K., Lee C. H. (2004) The crystal structure of ionic conductor $\text{La}_3\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1291–1294.
21. Balducci G., Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M., Islam M. S. (1998) Surface and Reduction Energetics of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 557–561.
22. Hosono E., Kujihara S. (2004) Fabrication and photoluminescence of chemically stable $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}\text{-La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ core-shell-structured nanoparticles. *Chemical Communications*, pp. 2062–2063.
23. Morris B. C., Flavell W. R., Mackrodt W. C., Morris M. A. (1993) Lattice parameter changes in the mixed-oxide system $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$: a combined experimental and theoretical study. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 3, pp. 1007–1013.
24. Belliere V., Joorst G., Stephan O., de Groot F. M. F., Weckhuysen B. M. (2006) Phase Segregation in Cerium–Lanthanum Solid Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 9984–9990.
25. Ryan K. M., McGrath J. P., Farrell R. A., O'Neill W. M., Barnes C. J., Morris M. A. (2003) Measurements of the lattice constant of ceria when doped with lanthana and praseodymia – the possibility of local defect ordering and the observation of extensive phase separation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, L49.
26. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Sameljuk A. V., Sayir A. (2011) Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ system at 1100–1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 1277–1283. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.024>.
27. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Gorodov V. S. (2008) Phase relations in the $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *Current Problems of Physical Material Science*, vol. 17, pp. 25–29.
28. Andrievskaya E. R., Gusarov V. V., Kornienko O. A., Sameljuk A. V. (2012) Interaction of ceria and erbia at 1500 °C. *Proceedings of Bereznyi Institute for Refractories*, vol. 112, pp. 133–140.
29. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Bykov O. I., Sameljuk A. V., Bohatyriova Z. D. (2019) Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature

range 1500–600 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 2930–2935.

30. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Sameljuk A. V., Sayir A. (2020) Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ system at 600 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40(3), pp. 751–758.

31. Andrievska 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. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40(8), pp. 3098–3110. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.002>.

32. Korniienko O. A., Yushkevych S. V., Bykov O. I., Samelyuk A. V., Bataiev Yu. M., Zamula M. V. (2023) Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ system at temperature of 1500 °C. *Materials Today Communications*, vol. 35, 105789. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105789>.

33. Andrievska O. R., Kornienko O. A., Yurchenko Yu. V. (2020) Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 to 600 °C in air. *Research & Development in Material Science*, vol. 12(4), pp. 1308–1314. DOI: 10.31031/RDMS.2020.12.000795.

34. Korniienko O. A., Bykov O. I., Sameljuk A. V., Bataiev Yu. M., Yushkevych S. V. (2021) Phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system at 1250 and 1500 °C. *International Research Journal of Multidisciplinary Technovation*, vol. 3, issue 4, pp. 17–31. Available at: <https://doi.org/10.34256/irjmt2143>.

35. Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Barshchevska H.K. (2021) Isothermal section of the phase diagram of the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *Journal of Chemistry and Technologies*. Vol. 29(2). P. 200–210. DOI: 10.15421/jchemtech.v29i2.230369.

36. Kornienko O., Yushkevych S., Bykov O., Samelyuk A., Bataiev Y. (2022) Phase Equilibrium in the Ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ System at 1500 °C. *Solid State Phenomena*, vol. 331, pp. 159–172. Available at: <https://doi.org/10.4028/p-4000g3>.

37. Korniienko O. A., Yushkevych S. V., Bykov O. I., Samelyuk A. V., Bataiev Yu. M., Zamula M. V. (2022) Phase equilibrium in binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, pp. 5820–5830. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2022.06.045>.

38. Andrievskaya O. R., Kornienko O. A., Bykov O. I., Chudinovic O. V., Spasonova L. N. (2021) The interaction between cerium dioxide, lanthanum and europium oxides at 1500°C. *Processing and Application of Ceramics*, vol. 15, issue 1, pp. 32–39. Available at: <https://doi.org/10.2298/PAC2101032A>.

39. Kornienko O. A., Sameljuk A. V., Bykov O. I., Yurchenko Yu. V., Barshchevska A. K. (2020) Phase Relation Studies in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ System at 1500°C. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, issue 12, pp. 4184–4190. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.042>.

40. Корнієнко О. А., Биков О. І., Самелюк А. В., Юрченко Ю. В. (2020) Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при темпера-

тирі 1250 °C. *Український хімічний журнал*, vol. 86, no. 3, pp. 35–47. Available at: <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.35-47>.

41. Hrovat M., Holc J., Bernik S., Makovec D. (1998) Subsolidus phase equilibria in the $\text{NiO}-\text{CeO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ systems. *Materials Research Bulletin*, vol. 33, issue 8, pp. 1175–1183. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00103-2](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00103-2).

42. Ivas T., Povoden-Karadeniz E., Grundy N. S., Jud-Sierra E., Grässlin J., Gauckler L. J. (2013) Experimental Phase Diagram Determination and Thermodynamic Assessment of the $\text{CeO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ System. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 613–626. Available at: <https://doi.org/10.1111/jace.12004>.

43. Kornienko O. A., Andrievskaya O. R., Barshchevskaya H. K. (2020) Phase relations in the ternary system based on ceria, zirconia and ytterbia at 1500 °C. *Journal of Chemistry and Technologies*, no. 2, pp. 142–152. Available at: <https://doi.org/10.15421/082015>.

44. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Sayir A., Vasylyuk O. O., Sakka Y. (2011) Phase relation studies in the $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 6, pp. 1911–1919. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04316.x.

45. Kornienko O. A., Bykov A. I., Andrievskaya E. R. et al. (2020) Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2-\text{Yb}_2\text{O}_3$ System at 1100°C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 59, pp. 342–349. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00167-0>.

46. Kornienko O. A., Andrievskaya O. R. (2020) Phase equilibria in the Systems with ZrO_2 , CeO_2 and Dy_2O_3 . In: Innovative Scientific Researches: European Development Trends and Regional Aspect, 4th ed. Riga, Latvia: Baltija Publishing, 260 p. ISBN: 978-9934-588-38-9. Available at: <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-38-9-58>.

47. Wang Z., Flytzani-Stephanopoulos M. (2005) Cerium Oxide-Based Sorbents for Regenerative Hot Reformate Gas Desulfurization. *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 2089–2097.

48. Małacka M. A., Burkhardt U., Kaczorowski D., Marcus P. S. (2009) Structure and phase stability of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) in oxidizing and reducing atmosphere. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, pp. 2113–2124.

49. Pan M., Zhang S., Xu Y., Li R. (2018) Enhanced oxygen storage capacity of CeO_2 with doping-induced unstable crystal structure. *Applied Surface Science*, vol. 448, pp. 435–443.

50. Fanun M. (2009) Microemulsions: Properties and Applications. Boca Raton: CRC Press, 560 p.

51. Pileni M. P. (1997) Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir*, vol. 13, pp. 3266–3276.

52. Zarur J., Ying J. Y. (2000) Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *Nature*, vol. 403, pp. 65–67.

53. Liang S., Broitman E., Wang Y., Cao A., Vesper G. (2011) Highly stable, mesoporous mixed lanthanum–cerium oxides with tailored structure and reducibility. *Journal of Materials Science*, vol. 46(9), pp. 2928–2937.
54. Deus R. C., Cortés J. A., Ramirez M. A. et al. (2015) Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. *Materials Research Bulletin*, vol. 70, pp. 416–423.
55. Lavrynenko O. M., Zahornyi M. M., Korniienko O. A., Korichev S. F., Atamanchuk A. R. (2024) Visible light active fluorite-type nanocomposites formed in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Chemistry and Technologies*, vol. 32(4).
56. Fernández-García M., Martínez-Arias A., Hanson J. C., Rodríguez J. A. (2004) Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 40–63.
57. Wang L. H., Liu H., Liu Y., Chen Y., Yang S. Q. (2013) Influence of preparation method on performance of Ni-CeO₂ catalysts for reverse water-gas shift reaction. *Journal of Rare Earths*, vol. 31, pp. 559.
58. Song Y. J., Wei W. L., Qu X. G. (2011) Colorimetric biosensing using smart materials. *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 4215.
59. Wang M., Shen M. Q., Wang J. Q., Wei G. X., Li H., Wang J. (2014) Cerium-based shell with palladium cores encapsulated: an efficient catalyst for carbon monoxide oxidation. *Journal of Rare Earths*, vol. 32, pp. 11–14.
60. Chen J. P., Patil S., Seal S., McGinnis J. F. (2006) Rare earth nanoparticles prevent retinal degeneration induced by intracellular peroxides. *Nature Nanotechnology*, vol. 1, pp. 142.
61. Babu S., Schulte A., Seal S. (2008) Defects and symmetry influence on visible emission of Eu-doped nanocerium. *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 112–123.
62. Karakoti A. S., Monteiro-Riviere N. A., Aggarwal R., Davis J. P., Narayan R. J., Self W. T., McGinnis J., Seal S. (2008) Nanocerium as antioxidant: synthesis and biomedical applications. *JOM*, vol. 60, pp. 33.
63. Liying H. E., Yumin S. U., Lanhong J., Shikao S. H. I. (2015) Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. *Journal of Rare Earths*, vol. 33(8), pp. 791–799.
64. Michalska M., Lemański K., Sikora A. (2021) Spectroscopic and structural properties of CeO₂ nanocrystals doped with La³⁺, Nd³⁺ and modified on their surface with Ag nanoparticles. *Heliyon*, vol. 7(5).
65. Bueno-López A., Krishna K., Makkee M., Moulijn A. (2005) Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal of Catalysis*, vol. 230, pp. 237–248.
66. Lee W., Chen S.-Y., Tseng E., Gloter A., Chen C.-L. (2016) Study of defect structure in ferromagnetic nanocrystalline CeO₂: effect of ionic radius. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 14874–14882.
67. Park S., Craciun R., Vohs J. M., Gorte R. J. (1999) Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell: I. methane oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 3603–3605.

68. McIntosh S., Gorte R. J. (2004) Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4845–4866.
69. Koettgen J., Grieshammer S., Hein P., Grope B. O. H., Nakayama M., Martin M. (2018) Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: trapping and blocking. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, pp. 14291–14321.
70. Zhu W. Z., Deevi S. C. (2003) A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A*, vol. 362, pp. 228–239.
71. Nakamura T., Kobayashi T., Yashiro K., Kaimai A., Otake T., Sato K. et al. (2008) Electrochemical behaviors of mixed conducting oxide anodes for solid oxide fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, pp. B563–B569.
72. DeCaluwe S. C., Grass M. E., Zhang C., El Gabaly F., Bluhm H., Liu Z. et al. (2010) In situ characterization of ceria oxidation states in high-temperature electrochemical cells with ambient pressure XPS. *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 19853–19861.
73. Chueh W. C., Hao Y., Jung W., Haile S. M. (2011) High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria–Pt and ceria–Ni composite anodes. *Nature Materials*, vol. 11, pp. 155–161.
74. Papaefthimiou V., Shishkin M., Niakolas D. K., Athanasiou M., Law Y. T., Arrigo R. et al. (2013) On the active surface state of nickel-ceria solid oxide fuel cell anodes during methane electrooxidation. *Advanced Energy Materials*, vol. 3, pp. 762–769.
75. Riegraf M., Hoerlein M. P., Costa R., Schiller G., Friedrich K. A. (2017) Sulfur poisoning of electrochemical reformate conversion on nickel/gadolinium-doped ceria electrodes. *ACS Catalysis*, vol. 7, pp. 7760–7771.
76. He H., Gorte R. J., Vohs J. M. (2005) Highly sulfur tolerant Cu-Ceria anodes for SOFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, pp. A279–A280.