

УДК 544.228

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ПРОВОДНИКОВ $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ¹⁾

© 2018 г. А. И. Иванов*, В. А. Колотыгин, М. В. Патракеев¹,
А. А. Марков¹, С. И. Бредихин, В. В. Хартон

Институт физики твердого тела РАН
132432, Черноголовка, Московская обл., ул. академика Осипьяна, 2, Россия

¹Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Россия

*e-mail: aliv@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.09.2017 г.

Подписана в печать 12.01.2018 г.

Работа посвящена анализу кислородной нестехиометрии и электропроводности флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1–0.2$), исследованных в интервале парциальных давлений кислорода $10^{-19} – 0.35$ атм при $1023–1223$ К. Подтверждено, что доминирующую роль в окислительной и восстановительной атмосферах играют редокс-пары $\text{Pr}^{4+/3+}$ и $\text{Ce}^{4+/3+}$ соответственно, которые определяют концентрацию электронных носителей заряда p - и n -типа. Зависимости электропроводности от концентрации носителей заряда в этих условиях являются практически линейными. Увеличение содержания празеодима приводит к значительному росту дырочной проводимости и расширению интервала изменений кислородной нестехиометрии при высоких давлениях кислорода. В восстановительных условиях, где катионы празеодима становятся трехвалентными, наблюдаются обратные тенденции.

Ключевые слова: замещенный диоксид церия, кислородные вакансии, смешанная проводимость, дефектообразование, термодинамическая стабильность.

DOI: 10.7868/S0424857018060063

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время флюоритоподобные твердые растворы $(\text{Ce}, \text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$, где Ln-катион редкоземельного металла, находят применение в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (TOTЭ), мембран для генераторов кислорода, электрохимических датчиков и катализаторов окисления [1–10]. Существенный практический и научный интерес представляют системы $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$, благодаря широкой области гомогенности по кислороду в сочетании со смешанной ионно-электронной проводимостью, высокой скорости кислородного обмена, а также термодинамической стабильности при редокс-циклизации [7, 9, 10–17]. Согласно литературным данным [3, 11–14], основным механизмом дефектообразования

в $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ и их структурных аналогах является образование вакансий кислорода. В области высоких парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$) вакансии статистически распределены в кислородной подрешетке, а переход в область с низким $p(\text{O}_2)$ может приводить к образованию ассоциатов дефектов различных типов и упорядочению решетки [3, 11, 13, 14, 18–20]. Электронный транспорт в таких системах осуществляется посредством поляронов малого радиуса между парами $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, которые доминируют в окислительной и восстановительной области соответственно [13, 14, 17, 21, 22]. Системы с двойным допированием, в частности $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr})\text{O}_{2-\delta}$, обладают потенциалом для применения в качестве электрохимически активных защитных слоев в ТОТЭ [17]. Наличие катионов празеодима обеспечивает электронный транспорт в катодных (окислительных) условиях ТОТЭ, а также увеличивает каталитическую активность в реакциях с участием молекулярного кислорода. С другой стороны, частичное замещение церия

¹⁾ Публикуется по материалам IV Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Сузdalь, 2017.

лантаном (40 ат. %) вблизи предела растворимости в CeO_2 [23] обеспечивает высокую химическую стабильность [24–28].

Настоящая работа является продолжением предыдущего исследования [17] и направлена на анализ кислородной нестехиометрии $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1$ – 0.2) и оценку зависимостей транспортных свойств от концентрации кислородных вакансий в широком интервале давлений кислорода при 973–1223 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

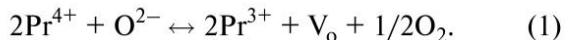
Однофазные порошки $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ для исследования кислородной нестехиометрии получали с помощью глицин-нитратного метода; условия синтеза подробно описаны ранее [17]. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при комнатной температуре на дифрактометре Siemens D–500–Braun X02–1787 (Siemens, Германия) (CuK_α -излучение, шаг 0.02° , интервал углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Обработку рентгенограмм и определение параметров кристаллической решетки проводили с помощью программного пакета PowderCell (версия 2.4). Изменения нестехиометрии по кислороду измеряли методом кулонометрического титрования в диапазоне $p(\text{O}_2)$ 10^{-19} – 0.35 атм при $T = 1023$ – 1223 К с шагом 50 К в газовой системе CO_2 – CO – O_2 ; методика и аппаратура описаны в работе [29]. В качестве справочного содержания кислорода использовали значение $\delta = 0.2 + x/2$, которое отвечает номинальной степени окисления церия и празеодима +4 и +3 соответственно. Предполагая, что признаком данного состояния служит перегиб изотерм титрования при смене доминирующего равновесия дефектов, точное значение соответствующего парциального давления кислорода при 1223 К определяли по экстремуму производной $\partial\delta/\partial(\lg p(\text{O}_2))$. Точку с определенными таким образом координатами ($p(\text{O}_2)$, T , δ) использовали для привязки результатов кулонометрического титрования к абсолютным значениям нестехиометрии. Газоплотную керамику для исследования электрических свойств прессовали в виде дисков диаметром 27 мм и толщиной 2.5–3 мм при ~ 100 МПа, и спекали при 1723 К в течение 10 ч на воздухе со средней скоростью нагрева/охлаждения не более 2.5 К/мин. Из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольного параллелепипеда ($10 \times 2 \times 2$ мм 3) для измерений удельной электропроводности (σ_t) и в форме дисков (диаметр 11 мм, толщина 1 мм) для оценки чисел ионного переноса (t_o). Проводимость измеряли стандартным 4-зондовым методом на постоянном токе. Методика измерений электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода и температуры описана ранее [30]. Числа ионного переноса определяли из электродвижущей силы (ЭДС) концентрационных ячеек,

измеренных в зависимости от внешней нагрузки, и результатов импедансной спектроскопии [31]. В процессе измерений с помощью модифицированного метода ЭДС [31] образцы находились под перепадом парциальных давлений кислорода 1.0/0.21 атм и 0.21/0.021 атм при 1023–1223 К. Данный перепад создавали при подаче потоков кислорода, воздуха и смеси воздуха с аргоном на платиновые электроды. Экспериментальная методика определения чисел переноса была описана в работах [15, 31].

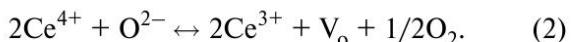
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, синтезированные материалы являлись однофазными (рис. 1) и имели флюоритоподобную кристаллическую структуру с параметрами элементарных ячеек 0.5535 и 0.5541 нм для $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ соответственно.

На рис. 2а, 2б приведены изотермические зависимости кислородной нестехиометрии от $\lg p(\text{O}_2)$. Полученные $p(\text{O}_2)$ – T – δ диаграммы являются типичными для Pr- и La-замещенных оксидов церия [3, 11–14, 32]. В окислительной области при уменьшении $p(\text{O}_2)$ наблюдается увеличение δ вследствие восстановления Pr^{4+} до Pr^{3+} :



В интервале $p(\text{O}_2) = 10^{-8}$ – 10^{-10} атм происходит выход на плато, соответствующее полному восстановлению празеодима до Pr^{3+} . Стоит отметить, что увеличение содержания празеодима приводит к увеличению δ в образцах и одновременно к расширению диапазона изменений δ . При дальнейшем уменьшении $p(\text{O}_2)$ происходит смена механизма образования вакансий:



В умеренно восстановительной среде присутствуют аномалии при $\delta \approx 0.255$ для $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ и $\delta \approx 0.305$ для $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, отмеченные стрелками на рис. 2. Такие изломы отсутствуют на $p(\text{O}_2)$ – T – δ диаграммах $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ с уровнем допирования $x \leq 40\%$ [3, 11–14, 18, 20, 32]. Для выяснения возможных причин образцов восстанавливали в газовой смеси 7% H_2 – Ar при 973 и 1223 К. Дифрактограммы восстановленных образцов и соответствующие $p(\text{O}_2)$ показаны на рис. 1. Для $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ изменений фазового состава не обнаружено, в то время как для $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ наблюдается образование следовых количеств фазы C-типа Ln_2O_3 . Необходимо подчеркнуть, что восстановленный Ce_2O_3 также образует фазу C-типа. Таким образом, аномалии $p(\text{O}_2)$ – T – δ диаграмм могут быть связаны с сегрегацией доменов с преобладающим содержанием La^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} . С другой стороны, содержание примеси C-типа

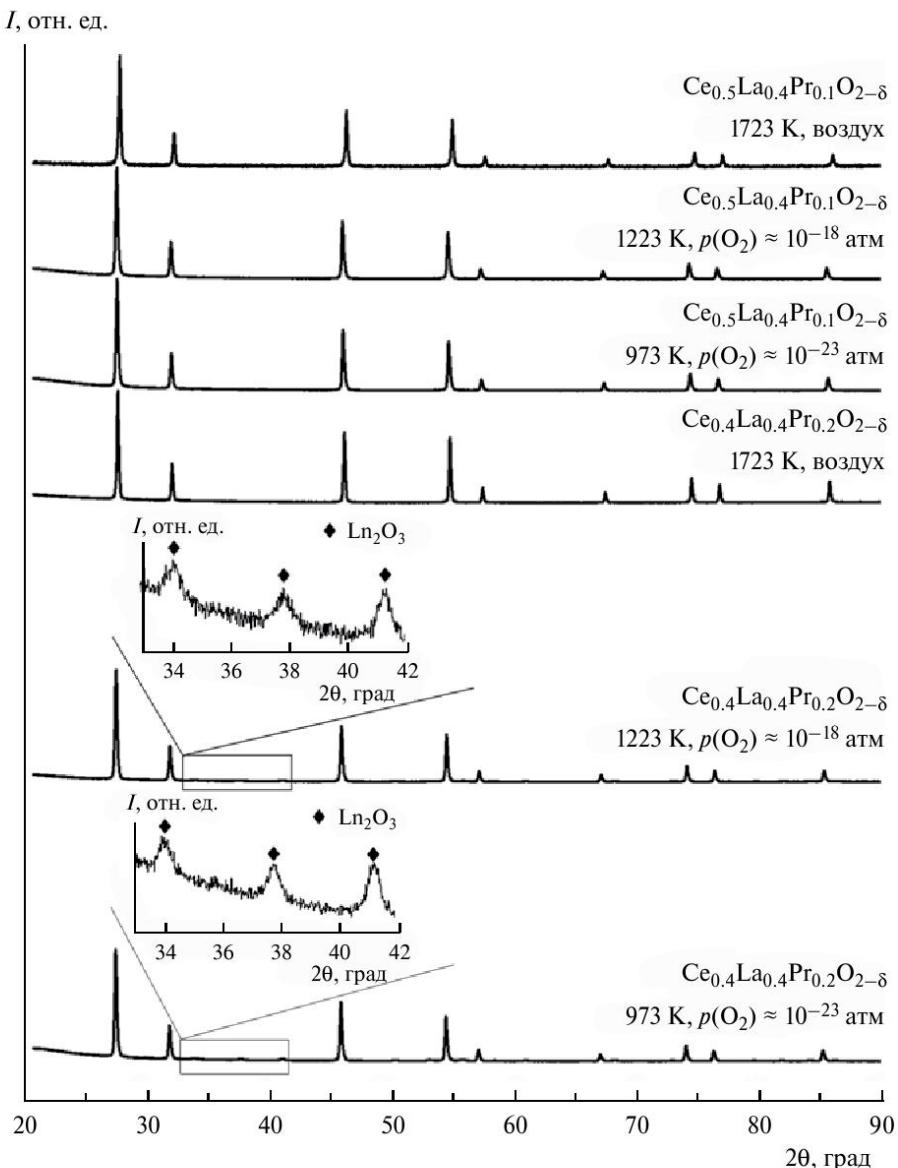


Рис. 1. Дифрактограммы керамики $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ после спекания на воздухе и отжига в восстановительной среде.

в восстановленном $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ составляло менее 1% при 973–1223 К. Поэтому наблюдаемые аномалии могут также указывать на возникновение дополнительного типа равновесия дефектов, связанного с образованием кластеров кислородных вакансий и Ln^{3+} при относительно высокой кислородной нестехиометрии.

С помощью полученных $p(\text{O}_2)-T-\delta$ диаграмм были определены изменения химического потенциала кислорода ($\Delta\mu_{\text{o}}$):

$$\Delta\mu_{\text{o}}(\delta, T) = \frac{1}{2}RT\ln p(\text{O}_2), \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Поскольку $\Delta\mu_{\text{o}}(\delta, T)$ при фиксированных значениях

δ линейно зависит от температуры для каждого состава, были рассчитаны парциальная мольная энталпия $\Delta\bar{H}_{\text{o}}(\delta)$ и энтропия $\Delta\bar{S}_{\text{o}}(\delta)$ входа кислорода в решетку:

$$\Delta\mu_{\text{o}}(\delta, T) = \Delta\bar{H}_{\text{o}}(\delta) - T\Delta\bar{S}_{\text{o}}(\delta). \quad (4)$$

Зависимости парциальных мольных термодинамических функций кислорода от δ в $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ приведены на рис. 3а–3г. Эти зависимости имеют немонотонный характер с двумя обрывами функции, связанными со сменой доминирующих механизмов дефектообразования, как обсуждалось выше. Наблюданное поведение однозначно показывает, что модели идеального или регулярного раствора

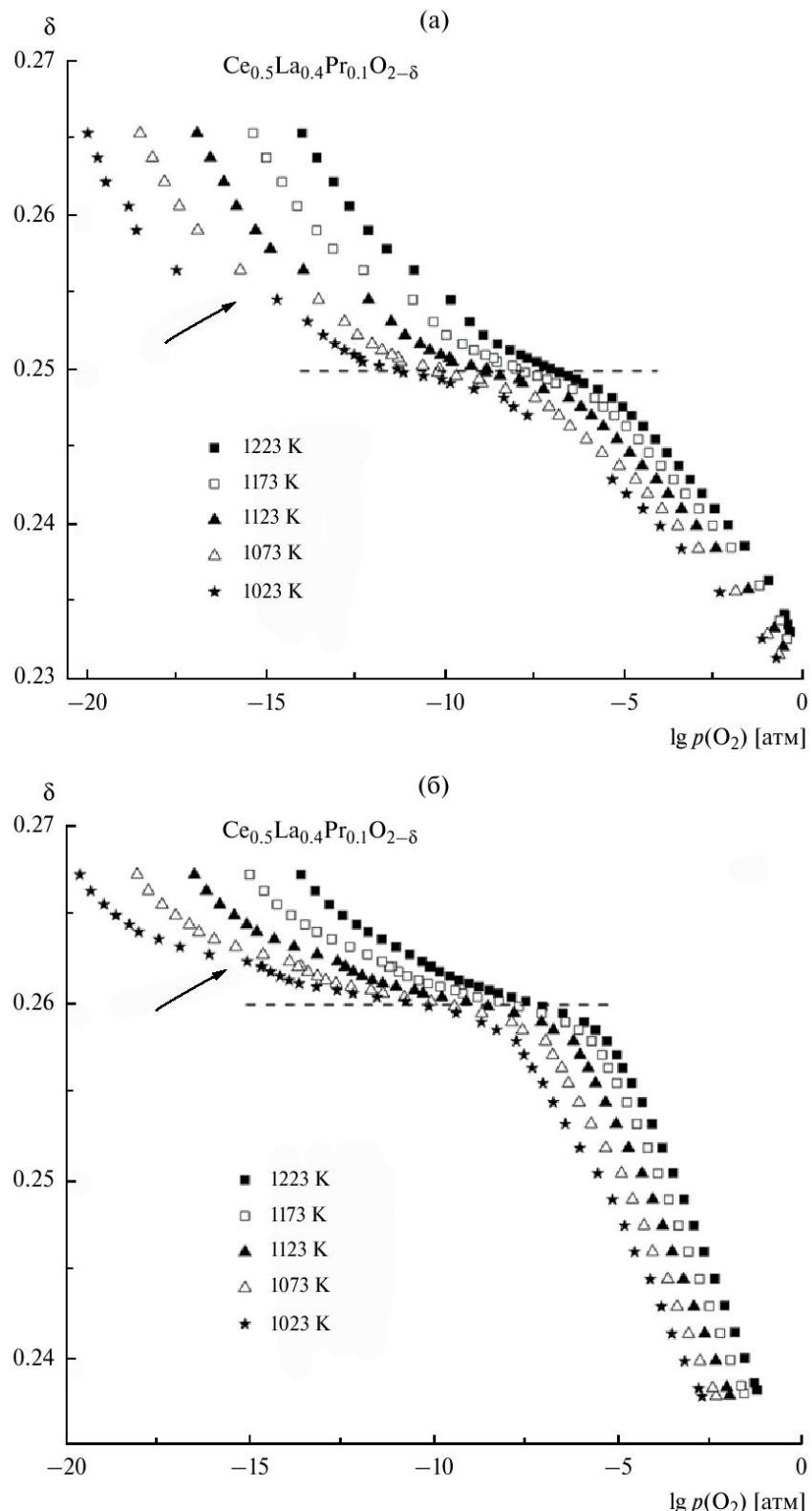


Рис. 2. Зависимости кислородной нестехиометрии $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ от парциального давления кислород. Пунктирной линией показано значение δ , соответствующее полному восстановлению празеодима до Pr^{3+} .

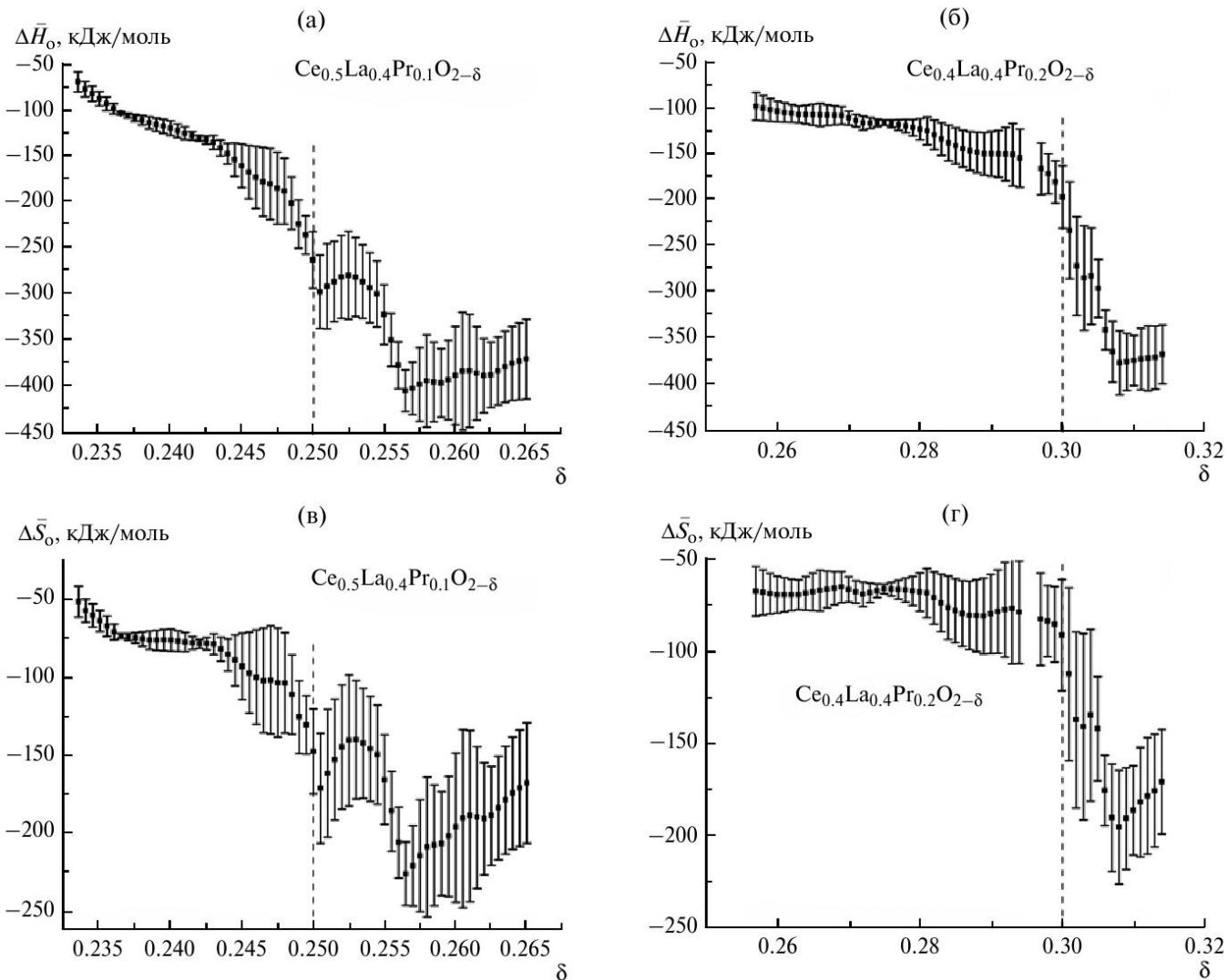


Рис. 3. Зависимости парциальных мольных энталпий (а, б) и энтропий (в, г) кислорода от нестехиометрии $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$.

не подходят для описания процессов входа-выхода кислорода. По мере роста δ в $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ происходит значительное уменьшение $\Delta\bar{H}_o$ от -60 до -250 кДж/моль, указывающее, что выход кислорода из решетки становится все менее энергетически выгодным вследствие роста энергии связи. В узкой промежуточной области $0.250 < \delta < 0.255$ $\Delta\bar{H}_o$ слабо зависит от δ и находится в интервале от -275 до -295 кДж/моль. Далее с ростом нестехиометрии ($\delta > 0.255$) наблюдается практически линейный рост $\Delta\bar{H}_o$. В принципе, данная тенденция дает дополнительный аргумент в пользу роста дефектных кластеров и/или фазового перехода по доменному механизму. Для $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ в области, соответствующей восстановлению празеодима, можно выделить участок $0.257 < \delta < 0.280$, где $\Delta\bar{H}_o$ является практически постоянной (рис. 3б). Средняя величина $\Delta\bar{H}_o$ в этом интервале составляет 108 ± 9 кДж/моль, что в пределах погрешности хорошо совпадает с величиной $\Delta\bar{H}_o$,

полученной для $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при $\delta < 0.1$ [11]. Тенденции на других интервалах δ в $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ качественно подобны $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Средняя величина $= -366 \pm 31$ кДж/моль для $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ также достаточно хорошо совпадает с диапазоном $\Delta\bar{H}_o$ для $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (-340 ± 7 кДж/моль при $\delta > 0.1$ [11]).

Измерения чисел переноса показали, что твердые растворы $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ являются смешанными проводниками с доминирующим вкладом анионной проводимости (рис. 4). Снижение температуры приводит к уменьшению ионного вклада в электропроводность, в то время как увеличение концентрации празеодима приводит к существенному росту вклада электронной проводимости p -типа. Последнее также становится очевидным при анализе изотермических зависимостей электропроводности $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ от $p(\text{O}_2)$ (рис. 5). В окислительной области при снижении

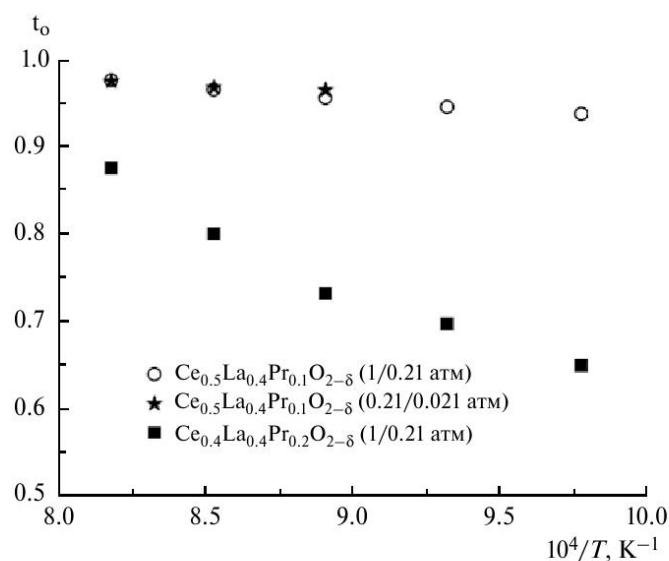


Рис. 4. Числа кислород-ионного переноса $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$, измеренные модифицированным методом ЭДС.

$p(\text{O}_2)$ происходит уменьшение дырочного вклада, обеспечиваемого редокс-парой $\text{Pr}^{4+/3+}$. В восстановительной области с уменьшением $p(\text{O}_2)$ наблюдается рост проводимости вследствие появления электронных носителей заряда n -типа за счет частичного восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} . С учетом $p(\text{O}_2)-T-\delta$ диаграмм экспериментальные данные по проводимости были пересчитаны в зависимости

вида $\sigma_t = f(\delta)_T$, которые показаны на рис 6а, 6б. Расчеты показали, что удельная электропроводность хорошо описывается в рамках стандартной модели Аррениуса при фиксированных значениях нестехиометрии. Энергия активации слегка увеличивается с ростом δ и находится в интервале от 96 до 128 кДж/моль.

Отдельно в восстановительной и окислительной областях, где механизмы дефектообразования и переноса являются сравнительно простыми, зависимость электропроводности от нестехиометрии может быть линеаризована с помощью упрощенной модели: $\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i$, где σ_i и σ_e – парциальные ионная и электронная (p -либо n -типа) проводимости. В рамках данной модели было принято предположение, что подвижности электронных и ионных носителей заряда не зависят от их концентрации. Тогда выражение для электропроводности в окислительной и восстановительной областях соответственно будет иметь вид: $\sigma_t = [\text{Pr}^{4+}]k_p + \delta k_i$ и $\sigma_t = [\text{Ce}^{3+}]k_n + \delta k_i$, где $[\text{Pr}^{4+}]$ и $[\text{Ce}^{3+}]$ – относительные концентрации дырок и электронов, локализованных на соответствующих катионах, а k_p , k_n и k_i – константы при постоянной температуре. В окислительных условиях, предполагая, что концентрация Ce^{3+} близка к нулю, условие электронейтральности кристаллической решетки можно записать в виде: $2\delta = [\text{Pr}^{3+}] + [\text{La}^{3+}]$; при этом $[\text{Pr}^{4+}] + [\text{Pr}^{3+}] = x$ и $[\text{La}^{3+}] = 0.4$. Аналогично в восстановительной области (считая, что произошло полное восстановление празеодима до Pr^{3+}): $2\delta = [\text{Pr}^{3+}] + [\text{La}^{3+}] + [\text{Ce}^{3+}]$, $[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{3+}] =$

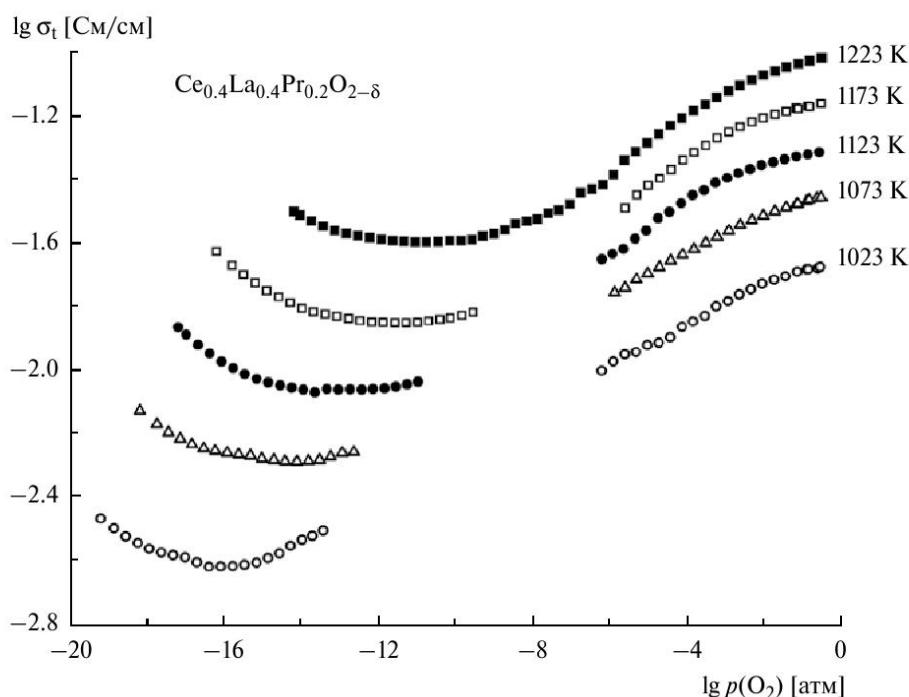


Рис. 5. Зависимости удельной электропроводности $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ от парциального давления кислорода.

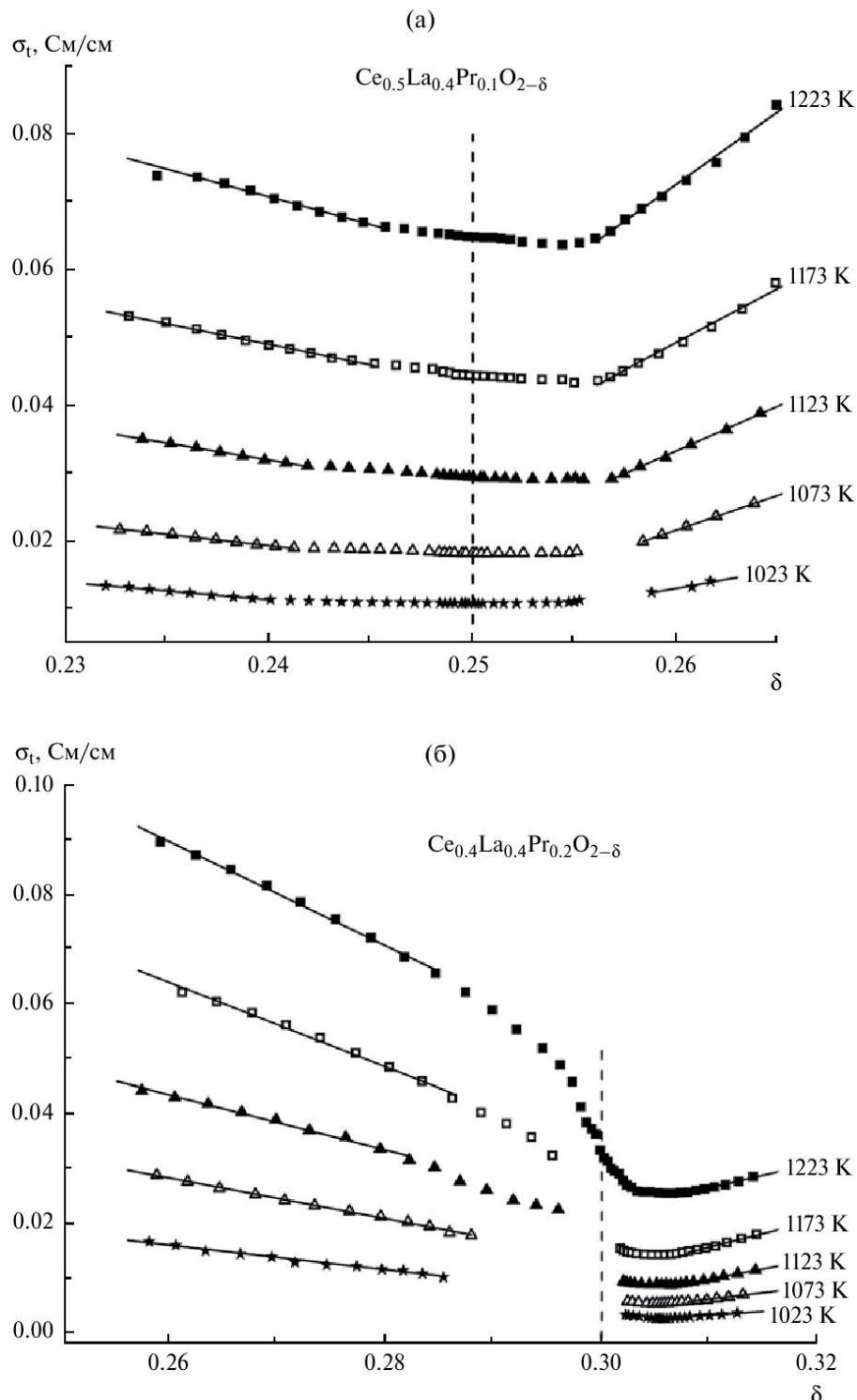


Рис. 6. Зависимости удельной электропроводности $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ от кислородной нестехиометрии. Прямые соответствуют упрощенной линейной модели (уравнения (5) и (6)).

$= (0.6 - x)$, $[\text{Pr}^{3+}] = x$. Комбинируя данные соотношения, можно получить:

$$\sigma_t = k_p(x - 2\delta + 0.4) + k_i\delta, \quad (5)$$

$$\sigma_t = k_n(2\delta - x - 0.4) + k_i\delta, \quad (6)$$

для окислительной и восстановительной областей соответственно. Результаты линейного регрессионного анализа зависимостей $\sigma_t = f(\delta)_T$ по уравнениям (5) и (6) проиллюстрированы на рис. 6а, бб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы зависимости кислородной нестехиометрии и удельной электропроводности флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1-0.2$) от парциального давления кислорода в интервале $10^{-19}-0.35$ атм при $1023-1223$ К. На основании равновесных $p(\text{O}_2)-T-\delta$ диаграмм были выполнены оценки парциальных мольных термодинамических функций процесса входа-выхода кислорода из кристаллической решетки. Подтверждено, что доминирующую роль в окислительной и восстановительных атмосферах играют редокс-пары $\text{Pr}^{4+/3+}$ и $\text{Ce}^{4+/3+}$ соответственно. Эти равновесия определяют как концентрацию электронных носителей заряда p - и n -типа, так и концентрацию кислородных вакансий и, следовательно, ионную проводимость. Линейность зависимостей электропроводности от нестехиометрии показывает, что подвижности всех типов носителей заряда являются независимыми либо слабо зависят от концентрации носителей. Вместе с тем, аномалии $p(\text{O}_2) - T - \delta$ диаграмм и изменений парциальных термодинамических функций кислорода в умеренно восстановительных условиях показывают наличие дополнительных процессов, предположительно связанных с массивированным образованием кластеров, сформированных кислородными вакансиями и трехвалентными катионами, либо высоко нестехиометрических доменов с кубической структурой C -типа. Установлено, что увеличение концентрации празеодима приводит к значительному росту электронной проводимости p -типа и расширению интервала изменений кислородной нестехиометрии в окислительных условиях. В восстановительных атмосферах, где преобладающей степенью окисления катионов празеодима является +3, наблюдаются обратные тенденции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30071). Экспериментальные методики и измерительные стенды, использованные при выполнении исследований, были разработаны при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор 14.B25.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kharton V.V., Figueiredo F.M., Navarro L., Naumovich E.N., Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Viskup A.P., Carneiro A., Marques F.M.B. and Frade J.R. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.*, 2001, vol. 36, p. 1105.
2. Trovarelli A., Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials. *Catal. Rev.*, 2006, vol. 38, p. 439.
3. Mogensen M., Sammes N.M., and Tompsett G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 129, p. 63.
4. Elyassi B., Rajabbeigi N., Khodadadi A., Mohajerzadeh S.S., and Sahimi M. An yttria-doped ceria-based oxygen sensor with solid-state reference. *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 103, p. 178.
5. Bernal S., Blanco G., Cauqui M.A., Corchado M.P., Larese C., Pintado J.M., and Rodriguez-Izquierdo J.M. Cerium–terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: a comparative study of Pt/CeTbO_x and Pt/CeO_2 model systems. *Catal. Today*, 1999, vol. 53, p. 607.
6. Zhao S., and Gorte R.J. A comparison of ceria and Sm-doped ceria for hydrocarbon oxidation reactions. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, vol. 277, p. 129.
7. Shuk P., and Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 116, p. 217.
8. Ramasamy D., Shaula A.L., Gómez-Herrero A., Kharton V.V., and Fagg D.P. Oxygen permeability of mixed-conducting $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ membranes: Effects of ceramic microstructure and sintering temperature. *J. Membrane Sci.*, 2015, vol. 475, p. 414.
9. Fagg D.P., Kharton V.V., Shaula A., Marozau I.P., and Frade J.R. Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of $\text{Ce}(\text{Pr}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 1723.
10. Fagg D.P., Marozau I.P., Shaula A.L., Kharton V.V., and Frade J.R. Oxygen permeability, thermal expansion and mixed conductivity of $\text{Gd}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $x = 0, 0.15, 0.2$. *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, p. 3347.
11. Chatzichristodoulou C., and Hendriksen P.V. Oxygen Nonstoichiometry and Defect Chemistry Modeling of $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B481.
12. Bishop S.R., Stefanik T.S., and Tuller H.L. Defects and transport in $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Composition trends, *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, p. 2009.
13. Bishop S.R., Stefanik T.S., and Tuller H.L. Electrical conductivity and defect equilibria of $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 10165.
14. Fagg D.P., Frade J.R., Kharton V.V. and Marozau I.P. The defect chemistry of $\text{Ce}(\text{Pr}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$. *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, p. 1469.
15. Kharton V.V., Viskup A.P., Figueiredo F.M., Naumovich E.N., Yaremchenko A.A., and Marques F.M.B. Electron–hole conduction in Pr-doped $\text{Ce}(\text{Gd})\text{O}_{2-\delta}$ by faradaic efficiency and emf measurements. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2879.
16. Schmale K., Grünebaum M., Janssen M., Baumann S., Schulze-Küppers F., Wiemhöfer H.-D. Electronic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ and influence of added CoO. *Phys. Status Solidi B*, 2011, vol. 248, p. 314.

17. Иванов А.И., Загитова А.А., Бредихин С.И., Хартон В.В. Синтез и смешанная проводимость $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ для катализически активных защитных подслоев твердооксидных топливных элементов. *Альтернативн. энергетика и экология*, 2014, № 20 (160), С. 15. [Ivanov A.I., Zagitova A.A., Bredikhin and S.I., Kharton V.V. Synthesis and mixed conductivity of $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ for catalytically active interlayers of solid oxide fuel cells. Al'ternativnaya Energetika I Ekologiya (in Russian), 2013, N. 20 (160), p. 15.]
18. Bishop S.R., Duncan K.L., and Wachsman E.D. Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 1436.
19. Shoko E., Smith M.F., and McKenzie R.H. Charge distribution and transport properties in reduced ceria phases: A review. *J. Phys. Chem. Solids*, 2011, vol. 72, p. 1482.
20. Otake T., Yugami H., Yashiro K., Nigara Y., Kawada T., and Mizusaki J. Nonstoichiometry of $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0.5x-\delta}$ ($X = 0.1, 0.2$). *Solid State Ionics*, 2003, vol. 161, p. 181.
21. Naik I.K., and Tien T.Y. Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, vol. 39, p. 311.
22. Tuller H.L., and Nowick A.S. Small polaron electron transport in reduced CeO_2 single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, vol. 38, p. 859.
23. Wei-ping G., Rui Z., and Zhong-sheng C. Thermo-dynamic modelling and applications of Ce-La-O phase diagram. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, vol. 21, p. 2671.
24. Wan J., Goodenough J.B., and Zhu J.H. $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, a mixed ionic/electronic conductor with interstitial oxygen, as a cathode material. *Solid State Ionics*, 2007, vol. 178, p. 281.
25. Huang K., Wan, J.-H., and Goodenough J.B. Increasing Power Density of LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cells Using New Anode Materials. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A788.
26. Wan J.-H., Yan J.-Q., and Goodenough J.B. LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cell with 1.4 W/cm^2 Power Density and 30 Day Long-Term Stability. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. A1511.
27. Kuritsyna I., Sinitsyn V., Melnikov A., Fedotov Yu., Tsipis E., Viskup A., Bredikhin S., and Kharton V. Oxygen exchange, thermochemical expansion and cathodic behavior of perovskite-like $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, p. 349.
28. Курицына И.Е., Синицын В.В., Федотов Ю.С., Бредихин С.И., Ципис Е.В., Хартон В.В. Стабильность и функциональные свойства $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ как катодного материала твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*, 2014. Т. 50. С. 795. [Kuritsyna I.E., Sinitsyn V.V., Fedotov, Yu.S., Bredikhin S.I., Tsipis E.V. and Kharton V.V. Stability and Functional Properties of $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ as Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells. *Russ. J. Electrochem.*, 2014, V. 50, p. 713.]
29. Patrakeev M.V., Leonidov I.A., and Kozhevnikov V.L. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 931.
30. Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Kharton V.V., Avdeev M., and Marques F.M.B. Oxygen Nonstoichiometry, Conductivity, and Seebeck Coefficient of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{2.65+\delta}$ Perovskites. *J. Solid State Chem.*, 2002, vol. 167, p. 203.
31. Kharton V.V., and Marques F.M.B. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. The e.m.f. method. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 140, p. 381.
32. Sato H., Hashimoto S., Nakamura T., Yashiro K., Amezawa K., and Kawada T. Oxygen Nonstoichiometry of $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$. *ECS Trans.*, 2013, vol. 57, p. 1125.