

УДК 544.228

СМЕШАННАЯ ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ¹

© 2022 г. А. И. Иванов^a, *, С. И. Бредихин^a, В. В. Хартон^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 15.10.2020 г.

После доработки 02.04.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Исследованы зависимости удельной электропроводности флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.29-0.40$, $y = 0-0.14$) от парциального давления кислорода ($p(\text{O}_2)$) в интервале $10^{-20}-0.5$ атм при 973–1223 К. Показано, что твердые растворы $(\text{Ce},\text{La})\text{O}_{2-\delta}$ в окислительной области являются анионными проводниками с числами ионного переноса свыше 0.99 во всем температурном интервале. Снижение парциального давления кислорода приводит к росту электронной проводимости n -типа. С помощью регрессионного анализа изотерм проводимости в восстановительной области, при $p(\text{O}_2) = 10^{-20}-10^{-8}$ атм, оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, рассчитаны параметры электропереноса и концентрации точечных дефектов. Установлено, что увеличение степени допирования приводит к уменьшению концентрации электронов, локализованных на катионах церия, их подвижности и, соответственно, парциальной электронной проводимости n -типа. Отмечено, что ионная проводимость и подвижность кислородных вакансий уменьшаются с ростом суммарной концентрации La^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} . Это может быть связано с образованием кластеров точечных дефектов, включающих Ln^{3+} и анионные вакансии, вероятность которого с увеличением содержания Ln^{3+} растет.

Ключевые слова: легированный диоксид церия, смешанная проводимость, дефектообразование, подвижность ионов

DOI: 10.31857/S0424857022020050

ВВЕДЕНИЕ

Флюоритоподобные твердые растворы на основе $(\text{Ce},\text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$, где Ln – катион трехвалентного редкоземельного металла, являются перспективными материалами для применения в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для генераторов кислорода, электрохимических датчиков и катализаторов окисления [1–8]. Среди данного семейства материалов особый интерес представляет состав $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$, вследствие его использования для защитных подслоев среднетемпературных ТОТЭ с твердым электролитом на основе галлата лантана, обладающим высокой величиной анионной проводимости. Экспериментально было установлено, что замещение церия лантаном (40 ат. %) вблизи предела растворимости в CeO_2 [9] обеспечивает высокую химическую ста-

бильность оксида по отношению к галлату [10–12]. Недостатком $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ и его производных является низкая электронная проводимость p -типа в окислительных (катодных) условиях функционирования ТОТЭ [2, 13–19]. Было показано, что умеренное со-легирование $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ празеодимом может улучшить транспортные свойства в окислительной среде [20, 21]. В таких условиях наличие редокс-пары $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ обеспечивает электронную проводимость p -типа и каталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода [8, 13, 19–24].

Согласно литературным данным, дырочная проводимость Pr-замещенных $\text{CeO}_{2-\delta}$ реализуется по прыжковому механизму. Дефектная структура, коэффициент Зеебека и химическое расширение Pr-содержащих твердых растворов на основе $\text{CeO}_{2-\delta}$ успешно описываются в рамках модели поляронов малого радиуса [8, 13, 19–26]. Переход в область низких парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$) приводит к появлению электронной

¹ Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2020.

проводимости n -типа вследствие частичного восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} [1–3]. В умеренно восстановительной атмосфере зависимость электронной проводимости для материалов $(\text{Ce}, \text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$ пропорциональна $p(\text{O}_2)^{-1/n}$, где n – целое число, принимающее значения 4 или 6 в зависимости от доминирующего процесса дефектообразования [13–18, 23, 24, 27]. При высоких температурах в сильновосстановительной среде наблюдается изменение характера зависимости электропроводности от $p(\text{O}_2)$, приводящее к отклонению от степенного закона [24].

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований [12, 20, 21] и направлена на анализ удельной электропроводности $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.29-0.40$, $y = 0-0.14$) и оценку процесса образования и переноса точечных дефектов в восстановительных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез однофазных высокодисперсных порошков $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ проводили с использованием глицин-нитратного метода; условия синтеза подробно описаны ранее [20]. Затем из полученных порошков сложных оксидов методом одноосного гидравлического прессования (~ 100 МПа) формировали образцы в виде дисков диаметром 27 мм и толщиной до 2–3 мм, которые спекали на воздухе при 1723 К в течение 10 ч со средней скоростью нагрева/охлаждения не более 2.5 К/мин. Из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольного параллелепипеда ($10 \times 1.5 \times 1.5$ мм³) для измерений удельной электропроводности и в форме дисков (диаметр 11 мм, толщина 1 мм) для оценки чисел ионного переноса. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что все исследуемые образцы являлись полностью однофазными и имели флюоритоподобную кристаллическую структуру; примеры дифрактограмм, а также микроструктуры порошков и керамики $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ опубликованы ранее [12, 20, 21]. Относительная плотность керамики составляла 90–96%.

Удельную электропроводность измеряли стандартным 4-зондовым методом на постоянном токе в интервале $p(\text{O}_2)$ от 10^{-20} до 0.5 атм при $T = 973-1223$ К (шаг 50 К). Для изготовления токовых и потенциальных зондов на образцах использовали платиновую проволоку диаметром 0.3 мм. На участки соединения зондов с образцом для улучшения контакта наносили мелкодисперсную платиновую пасту, которую припекали при 1173 К в течение 1 ч. В процессе измерений образцы находились в изолированной электрохимической ячейке, оснащенной датчиком давления кислорода и кислородным насосом на основе стабилизированного диоксида циркония с платиновыми

электродами [28]. Перед началом измерения ячейку вакуумировали, а затем заполняли газовой смесью 50% $\text{CO}_2-50\%$ O_2 . Далее с помощью электрохимического насоса производили откачивание/накачивание кислорода из/в установки. Кислородный датчик использовался для независимого контроля $p(\text{O}_2)$ в системе. Измерения проводились в режиме полного уравнивания образца с газовой фазой; в качестве критерия равновесия принимали изменение производной логарифма полной проводимости $d(\lg\sigma)/dt < 0.0001$ мин⁻¹. В зависимости от температуры и $p(\text{O}_2)$ время уравнивания составляло 1–7 ч. Достоверность полученных значений оценивали с помощью воспроизводимости данных при термо- и редоксциклировании. Ток на образец и кислородный насос подавали, используя программируемый источник Yokogawa GS200; напряжение на образце и ЭДС датчика измеряли с помощью вольтметра Fluke 45.

Числа ионного переноса оценивали модифицированным методом ЭДС [19]. Эксперименты проводили используя электрохимическую ячейку, содержащую трубчатый датчик $p(\text{O}_2)$ на основе YSZ. С помощью высокотемпературного стеклокерамического клея цилиндрические образцы с нанесенными платиновыми электродами герметично приклеивались на торец YSZ-трубки. В процессе измерения образцы находились под перепадом $p(\text{O}_2)$ 1/0.21 атм при 1023–1223 К, который создавали при подаче потоков кислорода и воздуха на платиновые электроды. Экспериментальная методика определения чисел переноса была описана в работах [19, 29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости удельной электропроводности от парциального давления кислорода для $(\text{Ce}, \text{La})\text{O}_{2-\delta}$ показаны на рис. 1а и 1б. Такой характер зависимости является типичным для большинства оксидов церия, допированных акцепторными примесями [3, 27, 30–32]. В окислительной области электропроводность практически не зависит от $p(\text{O}_2)$. Числа ионного переноса, полученные в этих условиях, принимают значения свыше 0.99 (вставка на рис. 1а). Это означает, что в этой области электропроводность носит практически ионный характер. Затем в восстановительной среде с уменьшением $p(\text{O}_2)$ наблюдается рост проводимости вследствие появления электронных носителей заряда n -типа за счет частичного восстановления ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} . Так как доминирующим процессом дефектообразования для Pr-содержащих оксидов в интервале низких $p(\text{O}_2)$ также является восстановление ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} , зависимости проводимости от $p(\text{O}_2)$ для

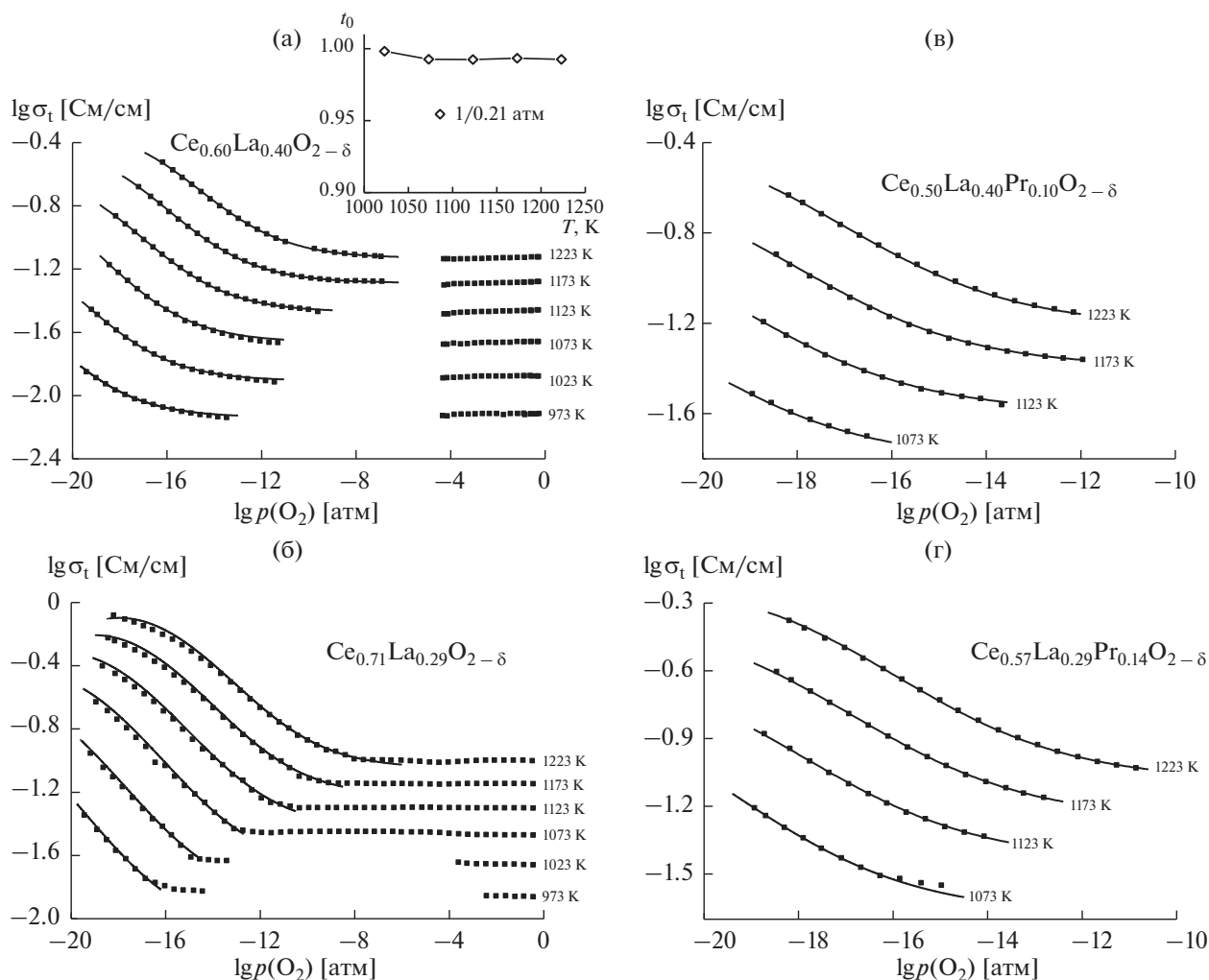
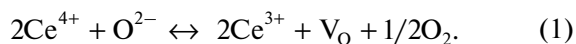


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ от парциального давления кислорода; точки – экспериментальные данные, линии – расчет по модели II. Вставкой на графике 1а показаны числа кислород-ионного переноса для $Ce_{0.60}La_{0.40}O_{2-\delta}$.

Pr-замещенных материалов носят идентичный характер (рис. 1в и 1г).

Для анализа изотерм проводимости использовались две модели, описанные ниже. В соответствии с литературными источниками [3, 20–27, 33, 34] в восстановительной области основной вклад в формирование дефектов вносит реакция обмена оксида с газовой фазой с образованием электронов (Ce^{3+}) и кислородных вакансий (V_O):



Константа равновесия данной реакции, K_{eq} , может быть записана как:

$$K_{eq} = \frac{p(O_2)^{1/2} [V_O] [Ce^{3+}]^2}{[O^{2-}] [Ce^{4+}]^2}. \quad (2)$$

Полагая, что проводимость p -типа $(Ce,La)O_{2-\delta}$ является пренебрежимо малой, общая проводимость σ_t состоит из вкладов электронной проводимости n -типа σ_n и ионной проводимости σ_v :

$$\sigma_t = \sigma_n + \sigma_v. \quad (3)$$

Аналогичное предположение принимается для Pr-содержащих оксидов, так как в данных условиях доля Pr^{4+} близка к нулю и, соответственно, концентрация восстановленной формы – Pr^{3+} является практически постоянной. Тогда в рамках стандартной степенной модели [14–18, 24, 27, 35] выражение зависимости σ_t от $p(O_2)$ будет иметь следующий вид (модель I):

$$\sigma_t = \sigma_n^0 p(O_2)^{-1/4} + \sigma_v, \quad (4)$$

где σ_n^0 – парциальная электронная проводимость при $p(O_2) = 1$ атм; ионная проводимость считается независимой от $p(O_2)$.

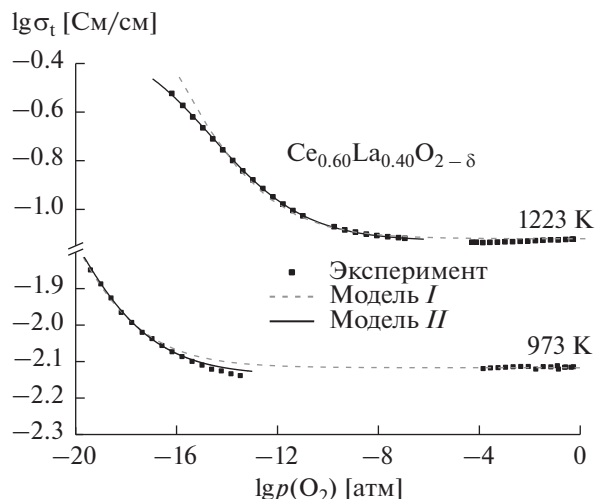


Рис. 2. Примеры результатов регрессионного анализа, полученных с использованием различных моделей.

В модели II используются уравнения для прыжкового механизма электронного переноса и вакансионного механизма миграции ионов [20, 22, 24, 35]:

$$\sigma_n = k_n [\text{Ce}^{3+}] [\text{Ce}^{4+}], \quad (5)$$

$$\sigma_v = k_v [\text{V}_\text{O}] [\text{O}^{2-}], \quad (6)$$

где k_n и k_v – константы при фиксированной температуре. Вводя обозначения для концентраций дефектов в соответствии с химической формулой $\text{Ce}_{1-x-y-n}^{4+} \text{Ce}_x^{3+} \text{La}_y^{3+} \text{Pr}_y^{3+} \text{O}_{2-\delta}$, условие сохранения структуры и электронейтральности кристаллической решетки может быть записано как:

$$4(1-x-y-n) + 3n + 3x + 3y = 2(2-\delta), \quad (7)$$

где $[\text{Ce}^{4+}] = (1-x-y-n)$, $[\text{Ce}^{3+}] = n$, $[\text{La}^{3+}] = x$, $[\text{Pr}^{3+}] = y$, $[\text{V}_\text{O}] = \delta$ и $[\text{O}^{2-}] = 2-\delta$. С учетом выражений (5)–(7) формулы для констант равновесия (2) и полной проводимости (3) могут быть преобразованы:

$$K_{\text{eq}} = \frac{p(\text{O}_2)^{1/2} (0.5x + 0.5y + 0.5n)n^2}{(2 - 0.5x - 0.5y - 0.5n)(1 - x - y - n)^2}, \quad (8)$$

$$\sigma_t = k_n n (1 - x - y - n) + k_v (0.5x + 0.5y + 0.5n) \times (2 - 0.5x - 0.5y - 0.5n). \quad (9)$$

Комбинируя формулы (8) и (9), можно получить теоретические зависимости модели II в виде функций $\lg p(\text{O}_2) = f(\sigma)$, которые использовались для нелинейного регрессионного анализа с параметрами K_{eq} , k_n и k_v . Необходимо отдельно отметить, что в модели II используется приближение идеального раствора. Это означает, что энтальпия и энтропия реакции (1) являются постоянными, а активности всех точечных дефектов приравниваются к их равновесным концентрациям. В модели II также не учитываются процессы образо-

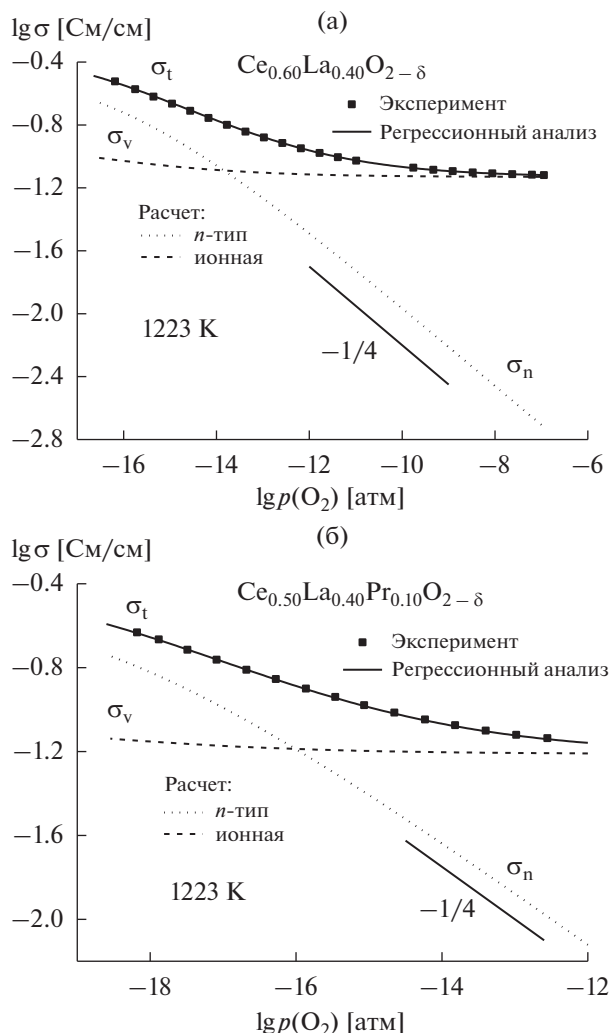


Рис. 3. Зависимости полной (σ_t), n -типа (σ_n) и ионной (σ_v) проводимостей от парциального давления кислорода для $\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.40}\text{Pr}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$ (расчет по модели II).

вания кластеров дефектов в кристаллической решетке, возникающие вследствие взаимодействия положительно заряженных кислородных вакансий и катионов акцепторного типа с эффективным отрицательным зарядом [35].

На рис. 2 приведены примеры теоретических кривых, полученных с помощью регрессионного анализа изотерм проводимости для материала $\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$. Видно, что степенная модель удовлетворительно описывает экспериментальные значения только при пониженных температурах. Наиболее хорошо массив экспериментальных данных был описан моделью II (рис. 1, 2). В дальнейшем модель II была использована для расчета параметров электропереноса и равновесных концентраций точечных дефектов.

Парциальные ионная и электронная проводимости при 1223 К, рассчитанные с помощью мо-

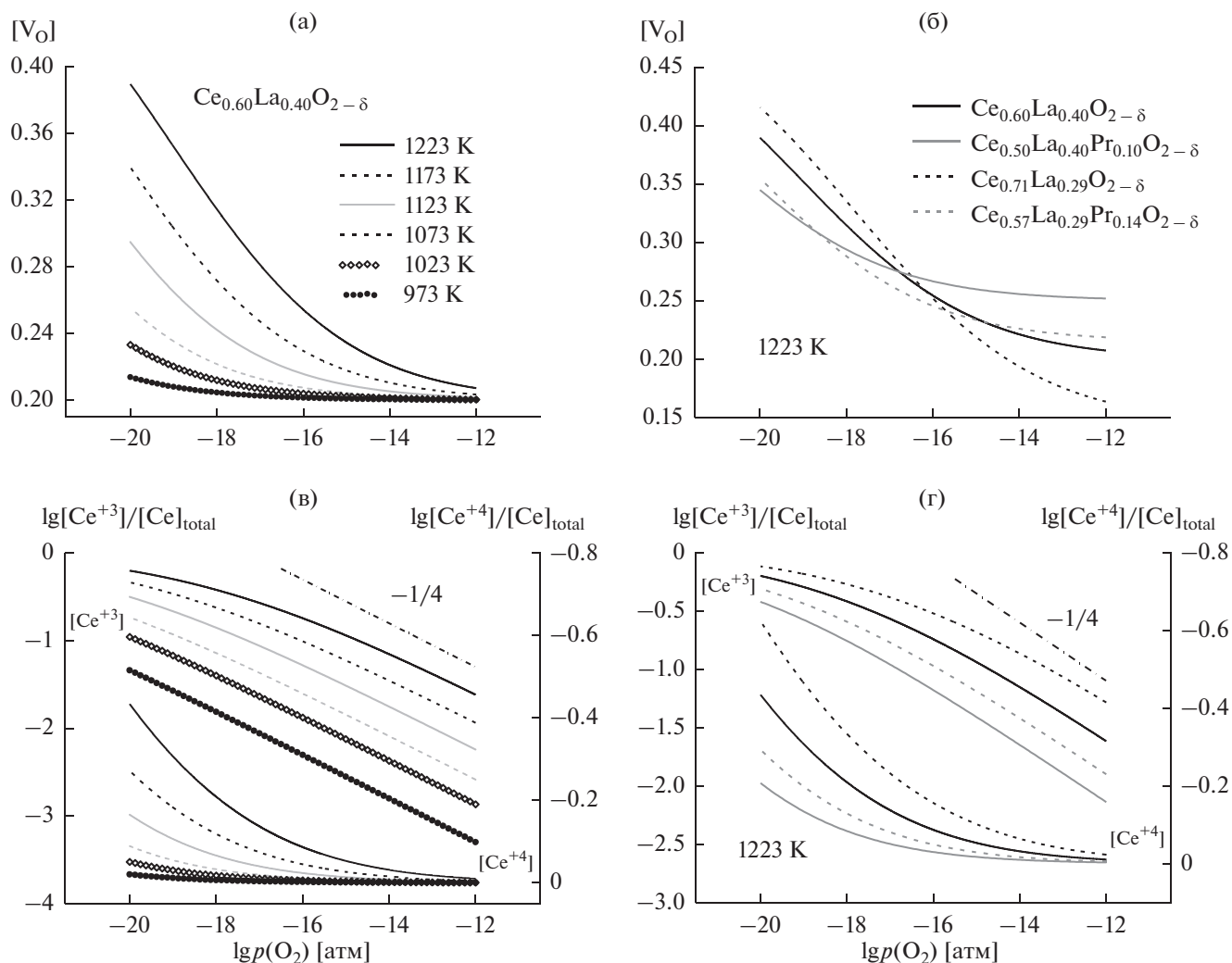


Рис. 4. Рассчитанные по модели II равновесные концентрации кислородных вакансий и ионов церия в $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

дели II, показаны на рис. 3а и 3б. С уменьшением $p(O_2)$ наблюдается небольшой рост ионной проводимости, так как происходит увеличение концентрации ионных носителей заряда – кислородных вакансий (рис. 4а, 4б). При этом, одновременно с ростом $[V_O]$ снижается число позиций, доступных для миграции V_O , т.е. ионов кислорода, что приводит к уменьшению подвижности вакансий (рис. 5а). Согласно с степенной моделью, в умеренно восстановительной среде равновесная концентрация Ce^{3+} (рис. 4в, 4г) и, соответственно, электронная проводимость пропорциональны $p(O_2)^{-1/4}$. В сильно восстановительных условиях при больших концентрациях Ce^{3+} наблюдается отклонение от степенного закона, при этом электронная проводимость начинает доминировать над ионной (рис. 3а, 3б). Следует отметить, что, как и в случае с подвижностью кислородных вакансий, с увеличением $[Ce^{3+}]$ снижает-

ся количество позиций, доступных для прыжка электронов – $[Ce^{4+}]$ (рис. 4в, 4г), что также приводит к падению подвижности электронных носителей (рис. 5б).

Температурные зависимости полной, электронной и ионной проводимостей при $p(O_2) = 10^{-16}$ атм показаны на рис. 6а–6в. Как общая, так и парциальные проводимости хорошо описываются в рамках стандартной модели Аррениуса, применимой и для поляронного механизма электронного переноса, и для миграции вакансий. Необходимо подчеркнуть, что параметры регрессионного анализа – коэффициенты k_n и k_v и константа равновесия K_{eq} , также хорошо линейризуются в координатах Аррениуса и Вант-Гоффа соответственно (рис. 7а–7в).

Вклад электронной проводимости закономерно снижается с ростом суммарного содержания La и Pr, вследствие уменьшения подвижности и

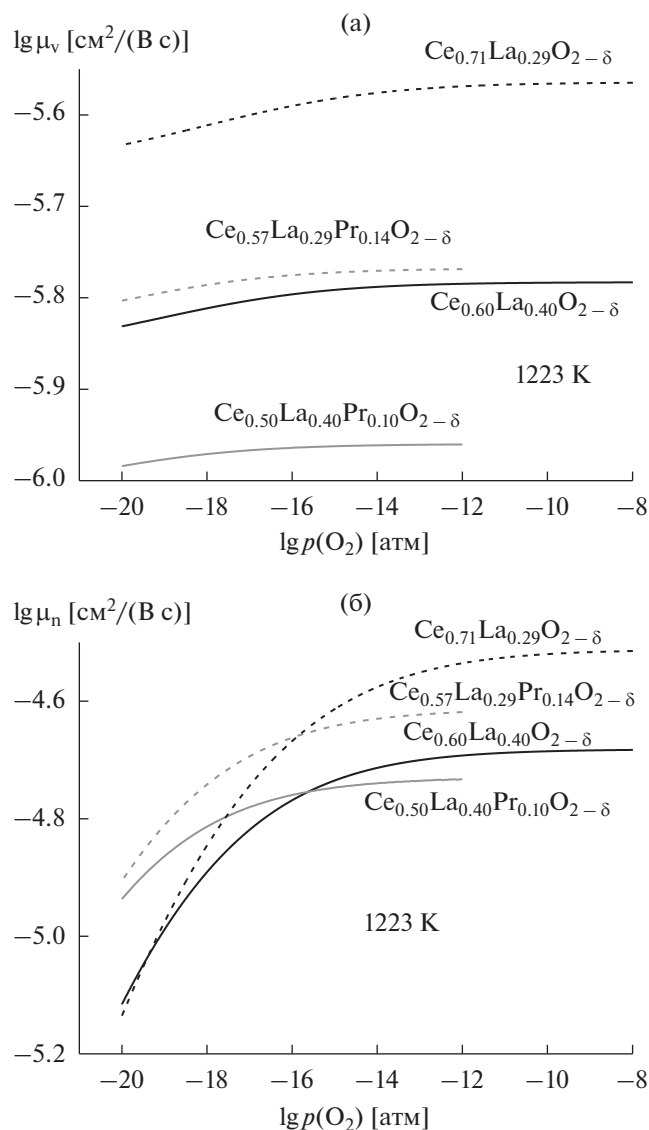


Рис. 5. Зависимости подвижностей кислородных вакансий (μ_v) и электронов (μ_n) $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ от парциального давления кислорода.

концентрации электронных носителей Ce^{3+} (рис. 4г и 5б). Полученные результаты качественно согласуются с выводами работ [33, 36], в которых наблюдалось уменьшение склонности к восстановлению оксидов $(\text{Ce}, \text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$ при увеличении уровня допирования. Энергия активации электронной проводимости находится в диапазоне 187–236 кДж/моль (табл. 1), что в пределах погрешности хорошо совпадает с E_a , полученной для большинства $(\text{Ce}, \text{Ln})\text{O}_{2-\delta}$ [16].

Аналогичное влияние степени допирования наблюдается для ионной проводимости (рис. 6в и 7в). Ионный вклад и подвижность вакансий уменьшаются с ростом суммарной концентрации La^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} (рис. 8), в результате, как было отмечено

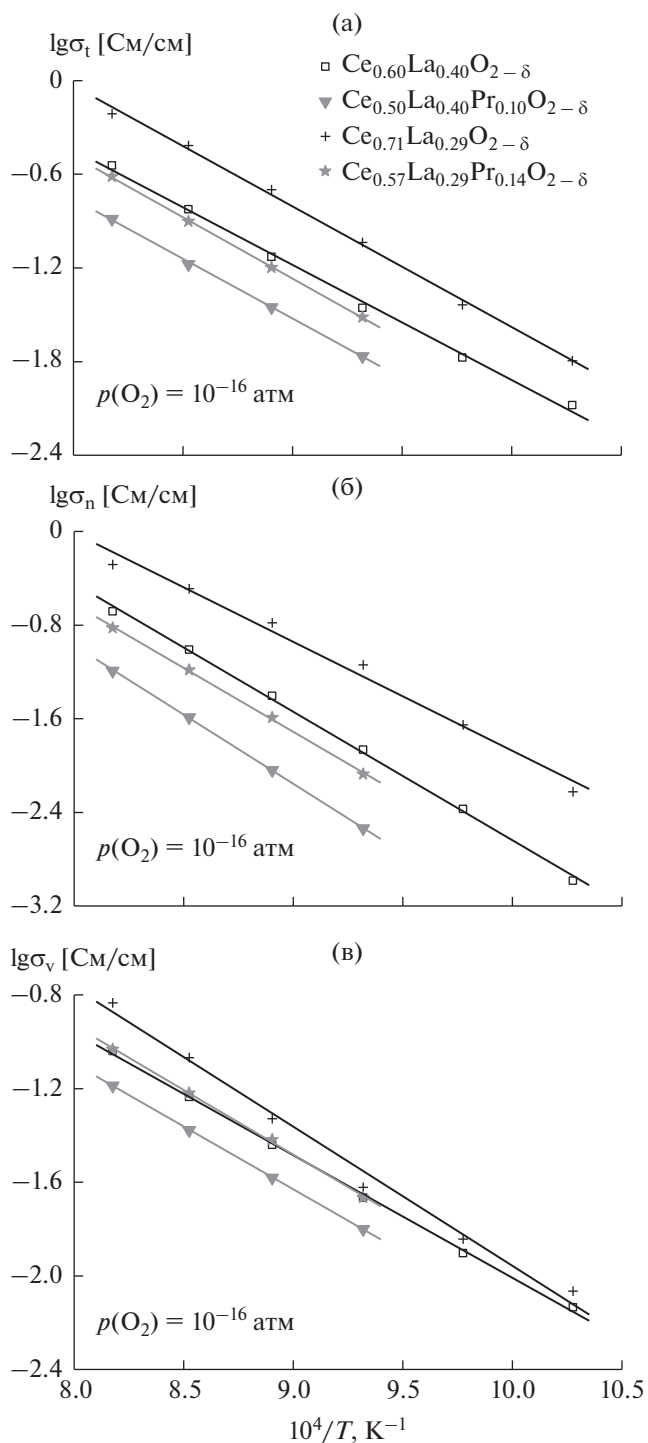


Рис. 6. Температурные зависимости полной (σ_t), n -типа (σ_n) и ионной (σ_v) проводимостей для $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ при $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ атм.

но выше, снижения числа позиций, доступных для миграции вакансий, а также возможного образования кластеров точечных дефектов [35]. Данный вывод согласуется с тем, что подвижности электронных и ионных носителей $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ на 2–

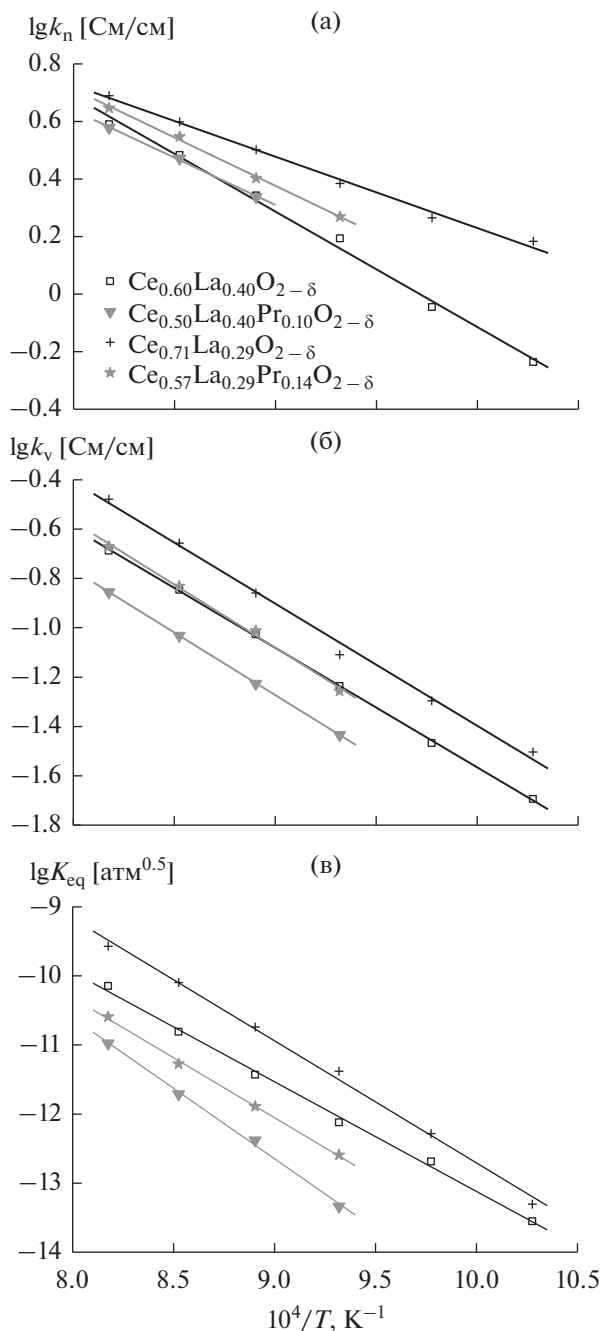


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов k_n и k_v и константы равновесия K_{eq} для $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

4 порядка меньше, чем подвижности, полученные для материалов $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ с уровнем допирования $x = 0.1-0.2$ [30, 37]. Стоит отметить, что энергии активации, рассчитанные для общей электропроводности, ионной проводимости и параметра k_v практически не зависят от катионного состава $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ (табл. 1, 2). Это может означать, что ионная проводимость $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ реа-

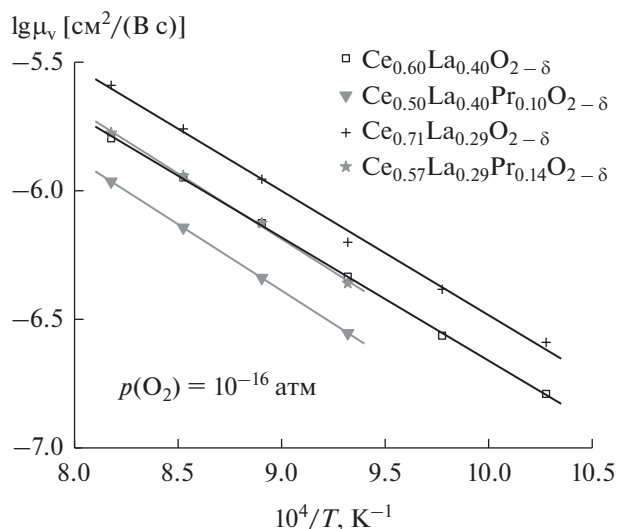


Рис. 8. Температурные зависимости подвижностей вакансий для $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

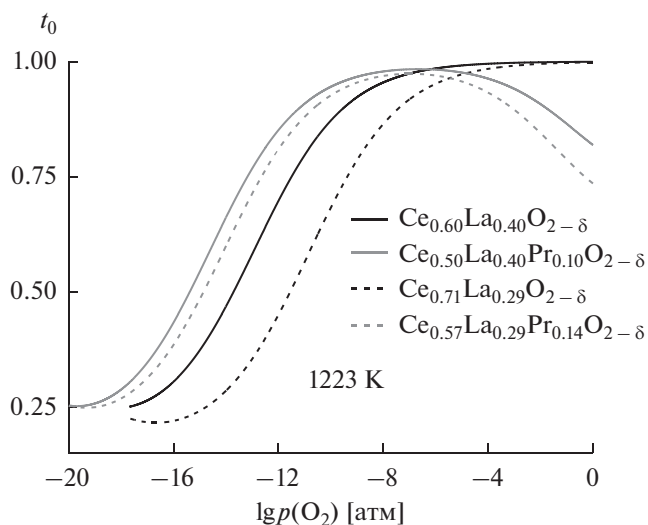


Рис. 9. Числа кислород-ионного переноса $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$.

лизуется по единому механизму, который не зависит от концентрации акцепторной примеси. Энтальпия квазихимической реакции (1) составляет 304–390 кДж/моль (табл. 2), что характерно для большинства замещенных оксидов церия [3, 33].

Поведение рассчитанных чисел ионного переноса (рис. 9) качественно соответствует общей картине зависимостей концентраций носителей зарядов и парциальных p - и n -типа и ионной проводимостей от $p(O_2)$. В сильно окислительных условиях значения t_0 для $(Ce,La)O_{2-\delta}$ близки 1, как и у большинства CeO_2 , допированных катионами акцепторного типа [2, 14, 15, 18, 19, 32]. С

Таблица 1. Энергия активации удельной электропроводности (σ_l) и парциальных электронной n -типа (σ_n) и ионной (σ_v) проводимостей $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ при $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$ атм

Материал	T , К	$E_a(\sigma_l)$, кДж/моль	$E_a(\sigma_n)$, кДж/моль	$E_a(\sigma_v)$, кДж/моль
$\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	150 ± 17	219 ± 16	109 ± 7
$\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.40}\text{Pr}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	156 ± 16	236 ± 9	112 ± 4
$\text{Ce}_{0.71}\text{La}_{0.29}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	157 ± 15	187 ± 41	123 ± 23
$\text{Ce}_{0.57}\text{La}_{0.29}\text{Pr}_{0.14}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	160 ± 11	219 ± 24	115 ± 13

Таблица 2. Энергия активации k_v и k_n (модель II), и энтальпия и энтропия квазихимической реакции (1) для $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$

Материал	T , К	$E_a(k_n)$, кДж/моль	$E_a(k_v)$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
$\text{Ce}_{0.60}\text{La}_{0.40}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	86 ± 11	102 ± 4	304 ± 33	53 ± 30
$\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.40}\text{Pr}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	$73 \pm 24^*$	107 ± 3	390 ± 81	109 ± 71
$\text{Ce}_{0.71}\text{La}_{0.29}\text{O}_{2-\delta}$	973–1223	57 ± 8	104 ± 14	339 ± 42	95 ± 39
$\text{Ce}_{0.57}\text{La}_{0.29}\text{Pr}_{0.14}\text{O}_{2-\delta}$	1073–1223	74 ± 13	107 ± 24	333 ± 51	69 ± 45

* Рассчитана в температурном интервале 1123–1223 К.

понижением $p(\text{O}_2)$ наблюдается уменьшение доли ионной проводимости, вследствие роста проводимости n -типа. В окислительной области Pr-содержащие оксиды являются смешанными проводниками с преобладающим вкладом ионной проводимости, при этом снижение $p(\text{O}_2)$ приводит к увеличению ее доли, вследствие уменьшения дырочной проводимости [20, 21, 23]. Затем в умеренно окислительной среде наблюдается максимум для t_0 и дальнейшее снижение t_0 с уменьшением $p(\text{O}_2)$. В области низких $p(\text{O}_2)$ чем больше концентрация церия (т.е. меньше содержание допирующих катионов), тем выше вклад электронной проводимости n -типа, что согласуется с большей концентрацией Ce^{3+} и, соответственно, повышенной склонностью к восстановлению материалов (рис. 4г). Следует также подчеркнуть, что увеличение степени допирования приводит к смещению критического $p(\text{O}_2)$, при котором $t_0 = 0.5$, в сторону более низких $p(\text{O}_2)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы зависимости удельной электропроводности флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.29-0.40$, $y = 0-0.14$) от парциального давления кислорода в интервале $10^{-20}-0.5$ атм при 973–1223 К. Показано, что твердые растворы $(\text{Ce}, \text{La})\text{O}_{2-\delta}$ в окислительной области являются анионными проводниками с числами ионного переноса свыше 0.99 во всем температурном интервале. Снижение парциального

давления кислорода приводит к росту электронной проводимости n -типа. Установлено, что наиболее адекватно описывает экспериментальные данные модель, включающая прыжковый механизм переноса электронов и вакансионный механизм миграции ионов. На основе этой модели оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, рассчитаны парциальные ионная и электронная n -типа проводимости, подвижности носителей заряда, числа ионного переноса и концентрации точечных дефектов. Установлено, что увеличение степени допирования приводит к уменьшению концентрации электронов, локализованных на катионах Ce^{3+} , их подвижности и, соответственно, проводимости n -типа. Также установлено, что ионная проводимость и подвижность вакансий уменьшаются с ростом суммарной концентрации La^{3+} , Pr^{3+} и Ce^{3+} , что может быть связано с образованием кластеров точечных дефектов, вероятность которых с увеличением содержания Ln^{3+} растет.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30071).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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. Tsipis, E.V. and Kharton, V.V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 1039.
3. Mogensen, M., Sammes, N.M., and Tompsett, G.A., Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ion.*, 2000, vol. 129, p. 63.
4. Elyassi, B., Rajabbeigi, N., Khodadadi, A., Mohajezadeh, S.S., and Sahimi, M., An yttria-doped ceria-based oxygen sensor with solid-state reference, *Sens. Actuators B Chem.*, 2004, vol. 103, p. 178.
5. Trovarelli, A., Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catal. Rev.*, 2006, vol. 38, p. 439.
6. Bernal, S., Blanco, G., Cauqui, M.A., Corchado, M.P., Laese, 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/CeO₂ model systems, *Catal. Today*, 1999, vol. 53, p. 607.
7. 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.
8. Shuk, P. and Greenblatt, M., Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} solid solutions, *Solid State Ion.*, 1999, vol. 116, p. 217.
9. Wei-ping, G., Rui, Z., and Zhong-sheng, C., Thermodynamic modelling and applications of Ce-La-O phase diagram, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, vol. 21, p. 2671.
10. 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.
11. 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 Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-δ}, *Solid State Ion.*, 2014, vol. 262, p. 349.
12. Иванов, А.И., Зверькова, И.И., Ципис, Е.В., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ} как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 149. [Ivanov, A.I., Zver'kova, I.I., Tsipis, E.V., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Stability and Functional Properties of Fluorite-Like Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ} as Electrode Components for Solid Oxide Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 139.]
13. Cheng, Sh., Chatzichristodoulou, Ch., Søgaard, M., Kaiser, A., and Hendriksen, P.V., Ionic/Electronic Conductivity, Thermal/Chemical Expansion and Oxygen Permeation in Pr and Gd Co-Doped Ceria Pr_xGd_{0.1}Ce_{0.9-x}O_{1.95-δ}, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F1354.
14. Shimonosono, T., Hirata, Y., Ehira, Yu., Sameshima, S., Horita, T., and Yokokawa, H., Electronic conductivity measurement of Sm- and La-doped ceria ceramics by Hebb-Wagner method, *Solid State Ion.*, 2004, vol. 174, p. 27.
15. Shimonosono, T., Hirata, Y., and Sameshima, S., Electronic Conductivity of La-Doped Ceria Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 88, p. 2114.
16. Xiong, Yu., Yamaji, K., Horita, T., Sakai, N., and Yokokawa, H., Hole and Electron Conductivities of 20 mol %-REO_{1.5} Doped CeO₂ (RE = Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La), *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. A407.
17. Perez-Coll, D., Aguadero, A., Nunez, P., and Frade, J.R., Mixed transport properties of Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} system under fuel cell operating conditions, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, vol. 35, p. 11448.
18. Perez-Coll, D., Nunez, P., and Frade, J.R., Effect of samarium content on onset of minor p-type conductivity in ceria-based electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, vol. 227, p. 145.
19. 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 Ce(Gd)O_{2-δ} by faradaic efficiency and emf measurements, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2879.
20. Иванов, А.И., Загитова, А.А., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Синтез и смешанная проводимость Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-δ} для каталитически активных защитных подслоев твердооксидных топливных элементов. *Альтернат. энергетика и экология*. 2014. № 20(160). С. 15. [Ivanov, A.I., Zagitova, A.A., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Synthesis and mixed conductivity of Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-δ} for catalytically active interlayers of solid oxide fuel cells, *Alternativnaya Energetika I Ekologiya* (in Russian), 2014, no. 20(160), p. 15.]
21. Иванов, А.И., Колотыгин, В.А., Патракеев, М.В., Марков, А.А., Бредихин, С.И., Хартон, В.В. Кислородная нестехиометрия и транспортные свойства смешанных проводников Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ}. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 561. [Ivanov, A.I., Kolotygin, V.A., Patrakeeve, M.V., Markov, A.A., Bredikhin, S.I., and Kharton, V.V., Electrical Conductivity, Oxygen Nonstoichiometry and Transport Properties of Mixed-Conducting Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ}, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 486.]
22. Lenser, Ch., Gunkel, F., Sohn, Y.J., and Menzler, N.H., Impact of defect chemistry on cathode performance: A case study of Pr-doped ceria, *Solid State Ion.*, 2018, vol. 314, p. 204.
23. Bishop, S.R., Stefanik, T.S., and Tuller, H.L., Defects and transport in Pr_xCe_{1-x}O_{2-δ}: Composition trends, *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, p. 2009.
24. Fagg, D.P., Frade, J.R., Kharton, V.V., and Marozau, I.P., The defect chemistry of Ce(Pr, Zr)O_{2-δ}, *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, p. 1469.
25. Chatzichristodoulou, C. and Hendriksen, P.V., Oxygen Nonstoichiometry and Defect Chemistry Modeling of Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-δ}, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B481.
26. Bishop, S.R., Marrocchelli, D., Chatzichristodoulou, C., Perry, N.H., Mogensen, M.B., Tuller, H.L., and

- Wachsman, E.D., Chemical Expansion: Implications for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2014, vol. 44, p. 205.
27. Zamudio-García, J., Porras-Vázquez, J.M., Canales-Vázquez, J., Cabeza, A., Losilla, E.R., and Marrero-López, D., Relationship between the Structure and Transport Properties in the $Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2}$ System, *Inorg. Chem.*, 2019, vol. 58, p. 9368.
28. 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 $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{2.65+\delta}$ Perovskites, *J. Solid State Chem.*, 2002, vol. 167, p. 203.
29. 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 Ion.*, 2001, vol. 140, p. 381.
30. Wang, Sh., Kobayashi, T., Dokiya, M., and Hashimoto, T., Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 3606.
31. Mogensen, M., Lindegaard, Th., and Hansen, U.R., Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. 2122.
32. Yahiro, H., Eguchi, Y., Eguchi, K., and Arai, H., Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure, *J. Appl. Electrochem.*, 1988, vol. 18, p. 527.
33. Pérez-Coll, D., Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J.C., Núñez, P., Abrantes, J.C.C., and Frade, J.R., Reducibility of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ in prospective working conditions, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 291.
34. Schneider, D., Godickemeier, M., and Gauckler, L.J., Nonstoichiometry and Defect Chemistry of Ceria Solid Solutions, *J. Electroceram.*, 1997, vol. 2, p. 165.
35. Чеботин, В.Н. *Физическая химия твердого тела*. М.: Химия, 1982. 320 с. [Chebotin, V.N., *Fizicheskaya khimiya tverdogo tela*, М.: Khimiya (in Russian), 1982. 320 с.]
36. Kharton, V.V., Yaremchenko, A.Ya., Naumovich, E.N., and Marques, F.M.B., Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union, III. HfO_2 -, CeO_2 - and ThO_2 -based oxides, *J. Solid State Electrochem.*, 2000, vol. 4, p. 243.
37. Steele, B.C.H., Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, *Solid State Ion.*, 2000, vol. 129, p. 95.