

USO DEL ÓXIDO DE CERIO DOPADO CON PRASEODIMIO EN SOFC

Cruz Pacheco, Andrés Felipe

Maestría en Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115. Tunja, Boyacá, Colombia.

andresfelipe.cruz@uptc.edu.co

<u>PALABRAS CLAVE</u>	<u>RESUMEN:</u>
Dióxido de cerio	La estructura cristalina tipo fluorita, relativamente abierta, que presenta el dióxido de cerio, le otorga al material, propiedades: estructurales, morfológicas, magnéticas y eléctricas únicas, que lo hacen de gran interés para ser usado en el diseño de componentes para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Estas propiedades se ven mejoradas cuando al CeO_2 se le modifican en diversas proporciones los cationes Ce por elementos que posean estados de oxidación similares a este. Uno de los elementos que presenta esta característica es el praseodimio, el cual presenta dos estados de oxidación estables el Pr^{3+} y Pr^{4+} , y al sustituir estos cationes en la estructura cubica del dióxido de cerio, las vacancias de oxígeno aumentan debido a la interconversión de sus estados de oxidación, provocando que la conductividad iónica y electrónica crezcan considerablemente, volviendo a estos materiales más interesantes para ser aplicado en este tipo de tecnologías.
Conductividad mixta	
Praseodimio	
SOFC	

USE OF PRASEODYMIUM DOPED CERIUM OXIDE IN SOFC

KEYWORDS

Cerium dioxide
Mixed conductivity
Praseodymium
SOFC

ABSTRACT: The relatively open, fluorite type crystalline structure which presents cerium dioxide, gives the material unique structural, morphological, magnetic and electrical properties, which make it of great interest to be used in the design of components for solid oxide fuel cells (SOFC). These properties are enhanced when CeO_2 is modified in various proportions the cations Ce by elements possessing oxidation states similar to this. One of the elements that presents this characteristic is praseodymium, which presents two stable oxidation states Pr^{3+} and Pr^{4+} , and replacing these cations in the cubic structure of cerium dioxide, oxygen vacancies increase due to the interconversion of their oxidation states, causing the ionic and electronic conductivity to grow considerably, making these materials more interesting to be applied in this type of technology.

INTRODUCCION

Desde el año 2000 hasta la fecha, la tecnología de las SOFC, va dirigida hacia la disminución de las temperaturas de operación, y para lograr este objetivo, las investigaciones se centraron en desarrollar técnicas de producción de películas delgadas y de nanocompuestos, así como, establecer las mejores configuraciones para apilar y conectar las celdas [1-4].

Las celdas de combustible de óxido sólido se suelen clasificar como celdas de combustible de alta temperatura, ya que, desde sus inicios y debido a los sistemas empleados, operan entre 850 y 1000 °C [5,6]. No obstante, para ampliar el campo de aplicación y disminuir el costo de KWh generado, se han desarrollado pilas de combustible eficientes que trabajan a temperaturas intermedias entre 650 - 850 °C y a bajas temperaturas que operan en el rango de 400 a 650 °C, las cuales al disminuir la temperatura de operación reducirán la degradación de los componentes, aumentando la vida útil de la celda y facilitando el arranque [7-8].

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), se han convertido en uno de los tipos de pilas más investigados en los últimos años, debido a que presentan una ventaja incomparable con respecto a las demás, y es la posibilidad de emplear materiales anódicos electrocatalizadores económicamente más ventajosos, basados en óxidos cerámicos, así como la posibilidad de utilizar una amplia gama de combustibles para la obtención de hidrógeno sin elevados niveles de procesamiento [9].

En un modo simplificado, una pila de combustible de óxido sólido está

formada por un electrolito y dos electrodos porosos, un ánodo y un cátodo. El electrolito separa a los dos electrodos y genera un flujo de iones equivalente a un flujo de electrones. El ánodo y el cátodo están conectados eléctricamente a un circuito externo, que transporta electrones al ser sometidos a un combustible que generalmente es hidrógeno. Los criterios generales para seleccionar los componentes de la celda son los siguientes:

- i. Alta conductividad eléctrica y iónica.
- ii. Coeficientes de expansión térmica similares.
- iii. Mínima reactividad e interdifusión entre los componentes para evitar la degradación.
- iv. Adecuada estabilidad química y estructural a alta temperatura de operación.

Estos requisitos abren la oportunidad de investigar en diversos materiales para ser aplicados en pilas tipo SOFC. Uno de los materiales que en la actualidad ofrece todos los requisitos anteriormente mencionados, es el dióxido de cerio (CeO_2), ya que presenta conductividad iónica y electrónica aceptable en atmósferas reductoras, debido a la reducción de Ce^{+4} a Ce^{+3} [9-10].

La propiedad más significativa de este compuesto es la formación de vacancias de oxígeno, la cual se produce por la conversión de iones cerio de Ce^{+4} a Ce^{+3} . La formación de vacantes en el dióxido de cerio se puede

considerar un proceso dinámico ya que la cantidad de estas vacancias puede cambiar de forma espontánea o en respuesta a algún cambio físico como la temperatura, presión parcial de oxígeno o el dopaje con otros iones [12]. Las vacantes de oxígeno que se originan en esta conversión pueden aumentarse mediante el dopaje del dióxido de cerio con lantánidos trivalentes, en donde el praseodimio es uno de los más favorables por su parentesco de radio iónico (Ce^{4+} (0.970 Å) y Pr^{4+} (0.960 Å) y debido a que son los dos únicos elementos de las tierras raras que son estables en los estados de oxidación +3 y +4.

En este contexto, el presente trabajo aporta una visión de las características que se generan en el dióxido de cerio, cuando se sustituye en diferentes concentraciones, los cationes cerio por praseodimio, así como, de los variados métodos de síntesis que han logrado esta sustitución en estos materiales para ser aplicados en pilas de combustible de óxido sólido.

DISCUSIÓN

El cerio (Ce) es uno de los diecisiete elementos definidos por la IUPAC como metales de las tierras raras. De acuerdo a datos presentados en el 2012 por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), la abundancia de los elementos de las tierras raras en la corteza terrestre, disminuye conforme el número atómico aumenta, estos resultados se muestran en la figura 1, y permiten establecer que el cerio es el miembro más abundante de esta serie [12-13].

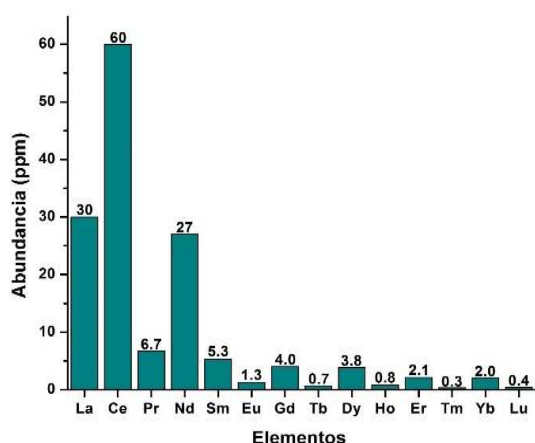


Figura 1. Abundancia de los elementos de las tierras raras en la corteza terrestre para el año 2012 según EPA (tomado de [13]).

La configuración electrónica del metal de cerio puro es $Xe 4f^7 6s^2 5d^1$ [15]. Esta estructura electrónica puede dividirse en tres partes; la primera de ellas es el paquete de electrones que completan la capa de valencia del xenón, los cuales intervienen en algunas mediciones espectroscópicas en donde se utilizan fotones de alta energía. Los electrones de la banda de conducción ($6s5d$)² le otorgan las fuerzas de cohesión al metal, y los electrones $4f$ son los responsables de las propiedades magnéticas [16].

La pequeña diferencia de energía entre los electrones internos $4f$ y los electrones de valencia exteriores, permite dos estados de oxidación estables: El primero y más común es el Ce^{4+} nombrado cérico $Xe 4f^0$, y el Ce^{3+} llamado cerio $Xe 4f^1$ [17]. c

Al ser demasiado reactivos los elementos de las tierras raras con el oxígeno del ambiente, la forma más estable de encontrarlos es en forma de óxido. El dióxido de cerio, es la forma más estable en la que se encuentra este elemento. Del mismo modo el cerio puede formar otros óxidos en ciertas condiciones de temperatura y presión parcial de *A.F.Cruz Pacheco / Inv. Jov. 4 (1) (2017) 18-22*

oxígeno, como es el caso del óxido de cerio (III) (Ce_2O_3), el cual presenta una estructura cristalina trigonal y se encuentra a una temperatura de 300 °C y a una presión de oxígeno ($\text{PO}_2 = 10^{-93}$ atm). Y la forma menos común de encontrar al Ce, es en óxidos sub estequiométricos CeO_{2-x} (siendo x la deficiencia de oxígeno) los cuales se hallan cuando se oxida el Ce_2O_3 aproximadamente a una presión de oxígeno ($\text{PO}_2 = 10^{-40}$ atm) [18,19].

El dióxido de cerio posee una estructura cristalina cubica del tipo fluorita, AB_2 , con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y red cúbica FCC, la cual es estable en un intervalo amplio de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión que es de 2477 °C [20]. En esta estructura el catión Ce^{4+} está coordinado con ocho aniones de oxígeno formando un cubo y a su vez los aniones de oxígeno se coordinan con cuatro cationes de Ce (IV) formando un tetraedro. La representación gráfica de esta estructura puede observarse en la figura 2, en donde se muestra la celda unitaria del sistema cristalino tipo fluorita asociada al CeO_2 [21].

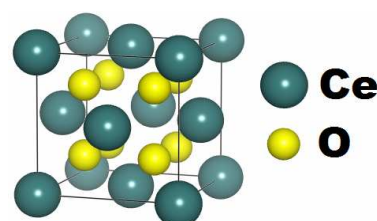


Figura 2. Representación esquemática de la estructura cristalina tipo fluorita del óxido de cerio (Elaboración propia obtenida con el software VESTA).

El dióxido de cerio puede presentar defectos intrínsecos o extrínsecos. La formación de defectos intrínsecos puede ocurrir debido a la agitación o debido a la exposición de atmósferas reductoras. Los defectos extrínsecos, a su vez, generalmente son formados por impurezas o por la introducción de dopantes aliovalentes en la red cristalina [22].

Los defectos intrínsecos de tipo Schottky o Frenkel generados por agitación térmica, ocurren en concentraciones muy pequeñas y no provoca considerables cambios en la estequiometría del óxido de cerio. Sin embargo, un número de defectos intrínsecos pueden ser generados cuando el CeO_2 es expuesto a atmósferas reductoras. En estas condiciones el óxido de cerio tiende a perder átomos de oxígeno por el ambiente, formando vacancias en la red cristalina e induciendo a la reducción del estado de oxidación Ce^{4+} a Ce^{3+} , para mantener la neutralidad eléctrica de la red cristalina [23]. Esto se basa en un principio termodinámico, en el cual, la generación de defectos dará como resultado el incremento de la entropía del sistema y por tanto, la energía libre de Gibbs disminuirá, mejorando la estabilidad del material [24].

El dopaje del óxido de cerio con metales divalentes o trivalentes, ocasiona que la red cristalina presente impurezas, formando pequeños defectos extrínsecos. Cuando elementos con valencia ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) son insertados a la red del óxido de cerio, estos sustituyen a los cationes de Ce^{4+} e inducen a la formación de vacancias de oxígeno [25]. Este fenómeno puede verse en la figura 3, en donde se presenta la variación de los cationes y las vacancias de oxígeno que se generan en el proceso.

De otro lado una disminución del tamaño de las nanopartículas de óxido de cerio se ha relacionado con un aumento de las constantes de celda lo cual se ve asociado con un aumento en el contenido de vacancias de oxígeno.



Figura 3. Celda unitaria de CeO_2 y la variación de la celda unitaria durante el proceso de dopaje (Elaboración propia utilizando el software VESTA).

En este contexto el dopaje del CeO_2 con elementos trivalentes de las tierras raras como son el Sm, Nd, Er y Pr es favorable, debido a las bajas energías de activación que se generan entre los dopantes y el gran número de vacancias de oxígeno que pueden originarse [26].

Uno de los elementos más interesantes para la mejora de las propiedades que presenta el óxido de cerio es el praseodimio (Figura 3). La variación del óxido de cerio con este elemento exhibe inusuales e interesantes propiedades en las que se incluye: una presión parcial de oxígeno dependiente de la conductividad iónica, un gran coeficiente de expansión térmica y un significativo componente de conductividad electrónica debido a la generación de vacancias de oxígeno [27]. Estas importantes propiedades que toma el óxido de cerio dopado con praseodimio lo hace un material muy atractivo para diversas aplicaciones tecnológicas en las que se encuentran: La catálisis, la fotocatalisis [28], los absorbentes de radiación UV, los biomateriales, los sensores de oxígeno [29], y para potenciales aplicaciones en el diseño de electrodos para pilas de combustible de óxido sólido [30].

Las marcadas propiedades del dióxido de cerio de deben en gran medida a la estructura cristalina tipo fluorita, relativamente abierta, la cual garantiza la alta movilidad de iones oxígeno. Además de eso el dióxido de cerio tolera el dopaje con elementos trivalentes logrando aumentar sus vacancias de oxígeno [31]. La creación de defectos estructurales debido al dopaje puede promover el aumento de la energía potencial elástica y electrostática en la red cristalina [32]. En este sentido, la modificación de cationes de cerio por praseodimio en la estructura fluorita es efectiva ya que los dos elementos tienen radios iónicos similares y poseen dos estados de oxidación estables +3 y +4 [33]. Esta modificación aporta una significativa cantidad de vacancias de oxígeno que dan como resultado una muy buena conductividad eléctrica e iónica además de las excelentes propiedades electrocatalíticas reportadas por Jeyanthi et.al [34] que lo hace un prometedor componente anódico en las pilas de combustible de óxido sólido [35].

Balaguer. et.al [36], dopa al dióxido de cerio con un 10% de praseodimio y adicionándole una pequeña cantidad de cobalto, obtiene el sistema $\text{Co-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, el cual exhibe características de conductor mixto, y al ser sinterizado a 1000 °C, este material presenta una conductividad electrónica de $0.06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, debida al aumento en el tamaño del límite del grano. Estas características hacen a este material como un posible ánodo en pilas tipo SOFC a altas temperaturas. Del mismo modo, Tuller y colaboradores [27], adiciona cantidades estequiométricas de praseodimio a la estructura fluorita del dióxido de cerio, modificándola en un 10 y 20 %, demostrando características interesantes, relacionadas con la capacidad del ion Pr de reducirse en condiciones oxidantes y ser un conductor

electrónico favorable para pilas de combustible de óxido sólido a elevadas presiones parciales de oxígeno.

Para que los sólidos de cerio modificados con praseodimio presenten una mayor área superficial para realizar los procesos de oxidación de los combustibles. Se han investigado que las partículas que se vayan a utilizar en los ánodos sean de tamaño del orden nanométrico. En este sentido, una de las investigaciones más recientes que obtiene nanocristales de cerio modificados con praseodimio en diversas proporciones es la que ejecutó Paunović et.al [37], el cual al aumentar la concentración de praseodimio en el sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), este evoluciona desde un comportamiento ferromagnético hasta un comportamiento antiferromagnético debido a las vacancias que origina el ion Pr en la estructura. Otra forma de obtener nanocristales de cerio - praseodimio es realizando deposición sobre una película de Si. Aquí se depositan los óxidos mixtos de composición $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.6), en un sustrato de silicio por el método de co-evaporación de electrones, obteniendo materiales con tamaños de 15 nm en promedio [38].

Entre los variados métodos de síntesis para obtener óxidos nanoestructurados de cerio se destacan el hidrotérmico en el cual se obtienen nanopartículas de cerio a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, en presencia de etilendiamina e hidracina [39], del mismo modo se obtienen nano láminas de CeO_2 con forma hexagonal de 50 nm de espesor y 400 nm de largo, las cuales exhiben un comportamiento ferromagnético cuando se les aplica un campo magnético de 210 Oe [40]. El material $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$ se ha sintetizado por primera vez, mediante el uso de una ruta de síntesis con polioles obteniendo nanopartículas de 2.3 nm [41].

Se ha reportado que los conductores iónicos basados en cerio tienen elevada resistencia a la deposición de carbón, lo cual permite el suministro directo de hidrocarburo seco al ánodo. Sin embargo, el método más efectivo es la adición de algunos metales nobles como Ni, Co, Cu, Pt, Rh, Pd y Ru, los cuales son benéficos para las reacciones de reformado de los hidrocarburos, sobre todo para eliminar los enlaces C-H más fácilmente [41-44].

Algunos autores han estudiado electrolitos en películas delgadas basadas en óxido de cerio para SOFC, con un ánodo de Ru-Ni-GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$), operado directamente con hidrocarburos, incluyendo metano, etano y propano, a 600 °C. Se encontró que el Ru como catalizador en el ánodo promueve las reacciones de reformado de los hidrocarburos que no reaccionaron por la producción de vapor y CO_2 , lo cual evita interferencia del vapor y CO_2 en la difusión del gas de los combustibles. La densidad de potencia fue de $750 \text{ m}_x\text{W}_x\cdot\text{cm}^{-2}$ con metano húmedo, el cual se comparó con la densidad de potencia de hidrógeno (2.9% vol. H_2O) con un valor de $769 \text{ m}_x\text{W}_x\cdot\text{cm}^{-2}$ [46].

Además, se han realizado estudios de cerio dopado con Gadolinio $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) sin ningún metal, como ánodo a 900 °C en 5% de CH_4 . El resultado reveló que este material es resistente a la deposición de carbón, además, la velocidad de reacción se controló por adsorción lenta del metano [47]. También se ha investigado la actividad catalítica de nano partículas de $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ en la electro-oxidación del hidrógeno, utilizando YSZ como electrolito y nano-LSFS como cátodo, produciéndose densidades de corriente de $1.24 \text{ W}_x\cdot\text{cm}^{-2}$ a 800 °C. Este material se orienta como una nueva clase de ánodo libre de Ni [48].

Con respecto al reformado de metano como combustible, se ha estudiado los sólidos de cerio dopados con praseodimio con una pequeña cantidad de Ni y sin este metal noble. Cuando se tiene 5% de Ni soportado en

$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ se obtiene una conversión del 70% de metano a H_2 , con una alta resistencia a la deposición de carbono a una temperatura de 750 °C [49]. En tanto que, en el sistema $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ sin contenido de Ni, la conversión de CH_4 a H_2 fue del 50% con un bajo contenido de depósitos de carbono a una temperatura de 850 °C [50].

CONCLUSIONES

El dióxido de cerio, exhibe inusuales características eléctricas, magnéticas y estructurales, cuando es modificado con praseodimio. Estas características se generan de la relajación de los estados de oxidación +4 a +3, la cual provoca la formación de vacancias de oxígeno, que aumentan la conductividad eléctrica y iónica de los materiales. Dependiendo el método de síntesis de los sólidos de cerio modificados con praseodimio, dependerá el tamaño de los cristales. La síntesis por vía húmeda, es la mejor forma de obtener nanocristalitos, los cuales aumentan significativamente su área superficial, creándose más sitios activos en donde ocurran los procesos de reducción y oxidación de los combustibles, que se les suministren a las pilas de combustible de óxido sólido.

REFERENCIAS

[1] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, "Ionic conductivity in oxide heterostructures: the role of interfaces", *Sci. Technol. Adv. Mater* 11, **2010**, 54503.

[2] B. Zhu, "Next generation fuel cell R&D", *Int. J. Energy Res* 30, **2006**, 895–903.

[3] X.X. Guo, I. Matei, J.-S. Lee, J. Maier, "Ion conduction across nanosized CaF_2/BaF_2 multilayer heterostructures", *Appl. Phys. Lett* 91, **2007**, 103102.

[4] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review", *Prog. Mater. Sci* 72, **2015**, 141–337.

[5] J.S.A. Carneiro, R.A. Brocca, M.L.R.S. Lucena, E. Nikolla, "Optimizing cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (SOFCs): Oxygen reduction on nanostructured lanthanum nickelate oxides", *Appl. Catal. B Environ* 200, **2017**, 106–113.

[6] Y. Ji, H. Wang, H. Zhang, " $Gd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}-Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Mater. Res. Bull* 85, **2017**, 30–34.

[7] C.-C. Yu, J.D. Baek, C.-H. Su, L. Fan, J. Wei, Y.-C. Liao, P.-C. Su, "Inkjet-Printed Porous Silver Thin Film as a Cathode for a Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, **2016**, 10343–10349.

[8] Z. Gao, L. V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett, "A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells", *Energy Environ. Sci* 9, **2016**, 1602–1644.

[9] M. Yari, A.S. Mehr, S.M.S. Mahmoudi, M. Santarelli, "A comparative study of two SOFC based cogeneration systems fed by municipal solid waste by means of either the gasifier or digester", *Energy* 114, **2016**, 586–602.

[10] N. V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, "Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria", *Phys. Rev. Lett* 89, **2002**, 166601.

[11] C. Sun, J. Sun, G. Xiao, H. Zhang, X. Qiu, H. Li, L. Chen, "Mesoscale Organization of Nearly Monodisperse Flowerlike Ceria Microspheres", *J. Phys. Chem. B* 110, **2006**, 13445–13452.

[12] C.E. Jeyanthi, R. Siddheswaran, R. Medlín, M.K. Chinnu, R. Jayavel, K. Rajarajan, "Electrochemical and structural analysis of the RE^{3+} : CeO_2 nanopowders from combustion synthesis", *J. Alloys Compd* 614, **2014**, A.F.Cruz Pacheco / Inv. Jov. 4 (1) (2017) 18-22

118–125.

[13] C. Sonich-Mullin, Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues, United States Environ. Prot. Agency. **2012**.
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P100EUBC.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2011+Thru+2015&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=>

[14] A. Kumari, R. Panda, M. Kumar, J.R. Kumar, J. Young, "Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review", *Miner. Eng* 79, **2015**, 102–115.

[15] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, "Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties", *Chem. Rev* 104, **2004**, 4063–4104.

[16] M. Ghose, S. Banerjee, S. Patra, K.K. Mukherjee, "Synthesis, structure and artificial protease activities of two cerium (III) complexes", *J. Lumin* 180, **2016**, 224–233.

[17] A. Fujimori, "Mixed-valent ground state of CeO_2 ", *Phys. Rev. B* 28, **1983**, pp. 2281–2283.

[18] Y. Wu, X. Liu, K. Ur-Rehman, S. Jiang, C. Zhang, C. Liu, X. Meng, H. Li, "Microstructure and ferromagnetism of Co-doped CeO_2 nano-octahedrons", *Materials Letters* 183, **2016**, 161–164.

[19] G. Accardo, C. Ferone, R. Cioffi, D. Frattini, L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, "Electrical and microstructural characterization of ceramic gadolinium-doped ceria electrolytes for ITSOFCs by sol-gel route", *J. Appl. Biomater. Funct. Mater* 14, **2016**, 35–41.

[20] N. Pannier, A. Guglielmetti, L. Van Brutzel, A. Chartier, "Molecular dynamics study of Frenkel pair recombinations in fluorite type compounds", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 267, **2009**, 3118–3121.

[21] C. Sun, H. Li, L. Chen, "Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications", *Energy Environ. Sci* 5, **2012**, 8475.

[22] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Solid State Ionics* 129, **2000**, 63–94.

[23] L. Ding, S. Hu, "Effect of nano- CeO_2 on microstructure and wear resistance of Co-based coatings", *Surf. Coatings Technol* 276, **2015**, 565–572.

[24] H.E. Liying, S.U. Yumin, J. Lanhong, S.H.I. Shikao, "Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review", *J. Rare Earths* 33, **2015**, 791–799.

[25] J.L. Sun, J.X. Wang, C.R. He, P. Shen, Q. Wang, H. Miao, W.G. Wang, "Synthesis and electrical properties of screen-printed doped ceria interlayer for IT-SOFC applications", *J. Alloys Compd* 628, **2015**, 450–457.

[26] S. Anirban, T. Paul, P.T. Das, T.K. Nath, A. Dutta, "Microstructure and electrical relaxation studies of chemically derived Gd–Nd co-doped nanocrystalline ceria electrolytes", *Solid State Ionics* 270, **2015**, 73–83.

[27] H.L. Tuller, S.R. Bishop, D. Chen, Y. Kuru, J. Kim, T.S. Stefanik, "Praseodymium doped ceria: Model mixed ionic electronic conductor with coupled electrical, optical, mechanical and chemical properties", *Solid State Ionics* 225, **2012**, 194–197.

[28] L.G. Rovira, J.J. Delgado, K. Elamrani, E. Rio, X. Chen, J.J. Calvino, F.J. Botana, "Synthesis of ceria-praseodymia nanotubes with high catalytic activity for CO oxidation", *Catal. Today* 180, **2012**, 167–173.

- [29] M.B. Kolli, N.D.P.K. Manne, R. Para, S.K. Nalabotu, G. Nandyala, T. Shokuhfar, K. He, A. Hamlekhan, J.Y. Ma, P.S. Wehner, L. Dornon, R. Arvapalli, K.M. Rice, E.R. Blough, "Cerium oxide nanoparticles attenuate monocrotaline induced right ventricular hypertrophy following pulmonary arterial hypertension", *Biomaterials* 35, **2014**, 9951–9962.
- [30] H. Taguchi, R. Chiba, T. Komatsu, H. Orui, K. Watanabe, K. Hayashi, "LNF SOFC cathodes with active layer using Pr₆O₁₁ or Pr-doped CeO₂", *J. Power Sources* 241, **2013**, 768–775.
- [31] T. Masui, R. Nagai, N. Imanaka, "Effect of the introduction of oxide ion vacancies into cubic fluorite-type rare earth oxides on the NO decomposition catalysis", *J. of solid State Chemistry* 220, **2014**, pp.181–184.
- [32] V. Ramasamy, G. Vijayalakshmi, "Effect of Zn doping on structural, optical and thermal properties of CeO₂ nanoparticles", *Superlattices Microstruct* 85, **2015**, 510–521.
- [33] E.Y. Gerasimov, L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, "Microstructural features of the La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} solid solutions prepared via Pechini route", *Mater. Res. Bull* 70, **2015**, 291–295.
- [34] C. Esther Jeyanthi, R. Siddheswaran, P. Kumar, M. Karl Chinnu, K. Rajarajan, R. Jayavel, "Investigation on synthesis, structure, morphology, spectroscopic and electrochemical studies of praseodymium-doped ceria nanoparticles by combustion method", *Mater. Chem. Phys* 151, **2015**, 22–28.
- [35] A. Kaddouri, B. Béguin, "Methane steam reforming in the absence and presence of H₂S over Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-δ}, Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ} and Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} SOFCs anode materials", *Catalysis Communications* 46, **2014**, 22–27.
- [36] M. Balaguer, C. Solís, S. Roitsch, J.M. Serra, "Engineering microstructure and redox properties in the mixed conductor Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_{2-δ} + Co 2 mol%", *Dalt. Trans* 43, **2014**, 4305–4312.
- [37] N. Paunović, Z. Dohčević-Mitrović, R. Scurtu, S. Aškračić, M. Prekajski, B. Matović, Z. V. Popović, "Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO₂ nanocrystals", *Nanoscale* 4, **2012**, 5469.
- [38] G. Niu, M.A. Schubert, F. d'Acapito, M.H. Zoellner, T. Schroeder, F. Boscherini, "On the local electronic and atomic structure of Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} epitaxial films on Si", *J. Appl. Phys* 116 **2014**, 123515.
- [39] F. Meng, C. Zhang, Z. Fan, J. Gong, A. Li, Z. Ding, H. Tang, M. Zhang, G. Wu, "Hydrothermal synthesis of hexagonal CeO₂ nanosheets and their room temperature ferromagnetism", *J. Alloys Compd* 647, **2015**, 1013–1021.
- [40] M. Panahi-Kalamuei, S. Alizadeh, M. Mousavi-Kamazani, M. Salavati-Niasari, "Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles via hydrothermal route", *J. Ind. Eng. Chem* 21, **2015**, 1301–1305.
- [41] I. Ruiz de Larramendi, N. Ortiz-Vitoriano, B. Acebedo, D. Jimenez de Aberasturi, I. Gil de Muro, A. Arango, E. Rodríguez-Castellón, J.I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo, "Pr-doped ceria nanoparticles as intermediate temperature ionic conductors", *Int. J. Hydrogen Energy* 36, **2011**, 10981–10990.
- [42] K. Mudiyansele, I. Al-Shankiti, A. Foulis, J. Llorca, H. Idriss, "Reactions of ethanol over CeO₂ and Ru/CeO₂ catalysts", *Appl. Catal. B Environ* 197, **2016**, 198–205.
- [43] E. Varga, K. Baán, G.F. Samu, A. Erdőhelyi, A. Oszkó, Z. Kónya, J. Kiss, "The Effect of Rh on the Interaction of Co with Al₂O₃ and CeO₂ Supports", *Catal. Letters* 146, **2016**, 1800–1807.
- [44] A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, L. Pino, M. Laganà, V. Recupero, "Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane: Part I: Catalytic activity of Pt/CeO₂ catalysts in optimized bed configuration", *Appl. Catal. B Environ* 199, **2016**, 350–360.
- [45] V. Sariboga, M.A. Faruk Öksüzömer, "Cu-CeO₂ anodes for solid oxide fuel cells: Determination of infiltration characteristics", *J. Alloys Compd* 688, **2016**, 323–331.
- [46] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, "Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs", *Electrochim. Acta* 48, **2003**, pp. 2531–2537.
- [47] J.-H. Koo, K.-T. Lee, "The effect of firing conditions on electrical conductivity and electrochemical properties of Sr_{0.8}La_{0.2}TiO₃-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} composite anodes for solid oxide fuel cells", *Ceram. Int* 42, **2016**, 2209–2213.
- [48] X. Ji, X. Liu, X. Tong, T. Luo, H. Wu, X. Meng, Z. Zhan, "Enhanced activities of nano-CeO_{2-δ}@430L composites by zirconium doping for hydrogen electro-oxidation in solid oxide fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy* 41, **2016**, 11331–11339.
- [49] M.A. Vasilades, M.M. Makri, P. Djinović, B. Erjavec, A. Pintar, A.M. Efstathiou, "Dry reforming of methane over 5wt% Ni/Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} catalysts: Performance and characterisation of active and inactive carbon by transient isotopic techniques", *Appl. Catal. B Environ* 197, **2016**, 168–183.
- [50] A. Kaddouri, S. Bassil, B. Béguin, P. Gélín, "On the sol-gel synthesis and catalytic activity of Ce_{1-x}A_xO_{2-δ} (A = Pr, Sm, Gd) SOFCs anode materials for reforming of methane", *J. Sol-Gel Sci. Technol* 67, **2013**, 175–181.