

УДК 541.8+544.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ -ОКСИДОВ¹

© 2024 г. Е. В. Шубникова^{a, *}, О. А. Брагина^a, А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: artimonovalena@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.02.2023 г.

После доработки 09.03.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Представленная статья посвящена исследованию стабильности микротрубчатых мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ -оксидов, полученных методом фазовой инверсии. В работе показано, что МТ-мембраны состава BSCFMx проявляют долговременную стабильность и устойчивость к термоциклированию в градиенте воздух/гелий. Максимальные кислородные потоки были достигнуты при использовании МТ-мембраны состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{JO}_2 = 7.6 \text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ при $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_{2.1}} = 0.21 \text{ атм}$). В работе получена детальная равновесная фазовая диаграмма для BSCFM5-оксида. Продemonстрировано отсутствие нежелательных фазовых переходов.

Ключевые слова: кислород-проницаемые мембраны, микротрубчатые мембраны, электродные материалы, твердооксидные топливные элементы, твердооксидные электролизеры

DOI: 10.31857/S0424857024010071, EDN: GJMEPP

INVESTIGATION OF THE STABILITY OF MICROTUBE MEMBRANES BASED ON $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ OXIDES

© 2024 г. E. V. Shubnikova^{a, *}, O. A. Bragina^a, A. P. Nemudry^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630128, Novosibirsk, Russia

*e-mail: artimonovalena@yandex.ru

The present article is devoted to the study of the stability of microtubular membranes based on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxides obtained by the phase inversion method. The work shows that MT membranes of the composition BSCFMx exhibit long-term stability and resistance to thermal cycling in an air/helium gradient. The maximum oxygen fluxes were achieved using an MT membrane of composition $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{JO}_2 = 7.6 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ at $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ and $p_{\text{O}_{2.1}} = 0.21 \text{ atm}$). In this work, a detailed equilibrium phase diagram for the BSCFM5 oxide has been obtained. The absence of unwanted phase transitions has been demonstrated.

Keywords: oxygen permeable membranes, microtubular membranes, electrode materials, solid oxide fuel cells, solid oxide electrolyzers

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Второй школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 28–30 октября 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Перовскиты, имеющие состав $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), являются перспективными электродами для создания твердооксидных электролизеров (ТОЭ), топливных элементов (ТОТЭ), а также мембран для очистки кислорода в каталитических реакторах [1, 2]. На сегодняшний день электродные материалы для ТОТЭ из перовскитов BSCF, в сравнении с другими электродами, имеют наилучшие значения по объемному и поляризационному сопротивлению, а мембраны демонстрируют одни из самых высоких значений кислородной проницаемости. Тем не менее экспериментально доказано, что при $T \geq 850^\circ\text{C}$ для BSCF-оксида характерен фазовый переход с образованием гексагональной структуры [3, 4]. А это, в свою очередь, сопровождается значительным снижением транспортных характеристик материалов: согласно долгосрочным исследованиям, кислородный поток BSCF-оксида при $T = 750^\circ\text{C}$ уменьшился в два раза по сравнению с исходным спустя ~ 250 ч [4].

Очевидно, что подобные фазовые превращения, сопровождающиеся уменьшением кислородной подвижности, снижают целесообразность применения BSCF в качестве электродного материала для ТОТЭ, а также как материала в каталитических мембранных реакторах, где необходима химическая устойчивость и стабильность процессов кислородного транспорта.

В работах [5–8] продемонстрировано, что введение в BSCF высокочarged катионов Mo/W позволяет подавлять фазовые переходы за счет образования специфической микроструктуры, состоящей из структурно различных доменов нестехиометрического перовскита и двойного перовскита. Также, согласно работам [5, 6, 8], допирование BSCF высокочarged катионами W^{6+} и Mo^{6+} приводит к стабилизации кислородных потоков на воздухе и в атмосфере CO_2 .

В последнее время значительный интерес вызывают мембраны на основе BSCF оксида микротрубочатой (МТ) формы [9, 10]. Микроструктура МТ-мембраны состоит из тонкого газоплотного слоя, который расположен между пористыми слоями. Это обеспечивает механическую стабильность мембраны, а развитые поверхности пористых слоев и малая толщина газоплотного слоя могут приводить к значительному увеличению кислородных потоков. В работе [7] продемонстрировано, что МТ-мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ -оксидов

обладают высокими значениями кислородных потоков, которые в несколько раз превышают потоки кислорода МТ-мембраны на основе BSCF. Актуальными задачами являются определение границ фазовой устойчивости материалов на основе BSCFMx, а также исследование термической и долговременной стабильности МТ BSCFMx-мембран.

Целью данной работы является синтез МТ-мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFMx, $x = 0; 2; 5; 10\%$ ат.) с помощью метода фазовой инверсии, а также исследование термоциклической и долговременной стабильности полученных материалов в градиенте воздух/гелий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды состава BSCFMx, $x = 0; 2; 5; 10$ ат. %, были синтезированы твердофазным методом из смеси карбонатов бария/стронция и соответствующих оксидов металлов в стехиометрических соотношениях [7]. МТ-мембраны состава BSCFMx были изготовлены с помощью метода фазовой инверсии. Полисульфон (PESf), N-метил-2-пирролидон (NMP) использовали в качестве связующего и растворителя соответственно. В качестве внутреннего и внешнего коагулянтов использовали воду. Подробная методика изготовления МТ-мембран представлена в работе [7].

Кристаллическую структуру материалов BSCFMx исследовали на дифрактометре BrukerD8 Advance с высокоскоростным детектором LynxEye (CuK_α -излучение). Наборы данных записывали в режиме пошагового сканирования в диапазоне 2θ $10\text{--}80^\circ$ с интервалами $0,02^\circ$. Высокотемпературные дифракционные исследования проводились в высокотемпературной камере Anton Paar HTK-1200. Для изменения парциального давления в высокотемпературной камере использовали смесь газов O_2/He в различных соотношениях, контролируемых с помощью газового смесителя УФПГС-4. Общий поток газовой смеси составлял 200 мл/мин. Качественный фазовый анализ выполнен с использованием базы данных ICDDPDF-4+ (2011). Уточнение параметров элементарной ячейки образцов BSCFMx проводили методом Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2 (Bruker, Германия) и базы данных ICDDPDF-4+ (2011 г.).

Исследование морфологии и микроструктуры МТ-мембран проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе HITACHI S3400N

(разрешающая способность 3 нм; ускоряющее напряжение 30 кВ).

Эксперименты по кислородной проницаемости МТ BSCFMx-мембран проводили с помощью резистивного нагрева МТ-мембран пропусканием через них переменного электрического тока [11]. Со стороны высокого парциального давления кислорода $p_{O_{2,1}}$ МТ-мембрана обдувалась воздушной смесью O_2/N_2 со скоростью 150 мл/мин; со стороны низкого давления кислорода $p_{O_{2,2}}$ — гелием со скоростью 90 мл/мин. Расход газов контролировали с помощью газового смесителя УФПГС-4. Входные каналы были соединены с МТ-мембраной с помощью полимерных трубок. Серебряные контакты обеспечивали надежный контакт между МТ-мембраной и источником питания переменного тока. Температуру МТ-мембраны определяли с точностью до 0.1° с помощью инфракрасного пирометра IMPACIGA 300 через разрез в корпусе реактора, который герметизировали жаростойкой полимерной пленкой. Регулятор переменного тока, связанный с пирометром, позволил осуществлять контролируемый нагрев образца. Калибровку эксперимента проводили относительно воздуха.

Фазовая диаграмма $3-\delta-lgpO_2-T$ для BSCFMx ($x = 0.05$) в интервале температур 600–900 °С получена методом квазиравновесного выделения кислорода, подробно описанном в работах [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Структурные исследования МТ-мембран

На рис. 1 показаны данные сканирующей электронной микроскопии для микротрубчатых BSCFM5-мембран, полученных методом фазовой инверсии. Исследуемая мембрана имеет асимметричную структуру, которая состоит из центрального газоплотного слоя толщиной 20–50 мкм, расположенного между слоями с порами овальной формы длиной 60–170 мкм. Микрофотография поверхности МТ-мембраны после испытаний представлена на рис. 1г. Как можно увидеть, морфология и микроструктура поверхности МТ-мембраны после измерения кислородной проницаемости сохраняются.

Подробные геометрические характеристики полученных МТ-мембран (состава BSCFMx, $x = 0$; 2; 5; 10 ат. %) суммированы в табл. 1.

На рис. 2 представлены рентгенограммы микротрубчатых BSCFMx-мембран до и после долговременных исследований. По данным

рентгенофазового анализа, BSCFMx-материалы являются однофазными и имеют структуру кубического перовскита $Pm\bar{3}m$. При увеличении количества допанта $Mo^{5+/6+}$ более 10% происходит формирование второй фазы двойного перовскита $(Ba/Sr)CoMoO_6$ с тетрагональной структурой $I4/m$, что согласуется с работой [5]. Согласно данным, представленным в работе [5], изоморфное замещение катионов $Co^{2+/3+}$ на катионы Mo^{6+} в структуре оксида состава BSCF приводит к образованию композиционного материала, состоящего из наноразмерных доменов двойного перовскита, равномерно распределенных в матрице нестехиометрического кубического перовскита. Авторами продемонстрировано, что подобные эффекты наноструктурирования приводят к повышению фазовой стабильности и значительному увеличению транспортных свойств материалов на основе BSCF [5, 7, 14, 15].

Из представленных результатов видно, что после испытаний МТ BSCFMx-мембран в градиенте воздух/Не в течение ~160 ч фазовый состав не меняется.

Исследование долговременной стабильности кислородных потоков МТ BSCFMx-мембран

На рис. 3 представлены исследования долговременной стабильности МТ BSCFMx-мембран в градиенте воздух/Не при температуре 850 °С. Согласно полученным данным, кислородные потоки через МТ BSCFMx-мембраны ($x = 2, 5, 10\%$) оставались стабильными в течение 160 ч в сравнении с BSCF-мембраной, где поток кислорода уменьшился в 1.3 раза в течение 100 ч. Как отмечалось ранее, оксид BSCF нестабилен при температурах ниже 850 °С в обогащенной кислородом атмосфере и претерпевает фазовый переход, приводящий к образованию гексагональной фазы. Этот переход сопровождается уменьшением скорости кислородного обмена оксида с газовой фазой, что приводит к деградации потоков кислорода [3, 4]. Согласно [5–8], допирование оксида BSCF высоkozарядными катионами приводит к подавлению фазового перехода “кубический-гексагональный перовскит”. Таким образом, введение в структуру BSCF-оксида катионов Mo^{6+} увеличивает долговременную производительность МТ-мембран в результате стабилизации кубической структуры перовскита. Следует также отметить, что среди МТ-мембран на основе BSCFMx-оксидов максимальные кислородные потоки были достигнуты при использовании МТ BSCFM5-мембраны ($JO_2 = 7.6 \text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ при $T = 850^\circ\text{C}$ и $p_{O_{2,1}} = 0.21 \text{ атм}$).

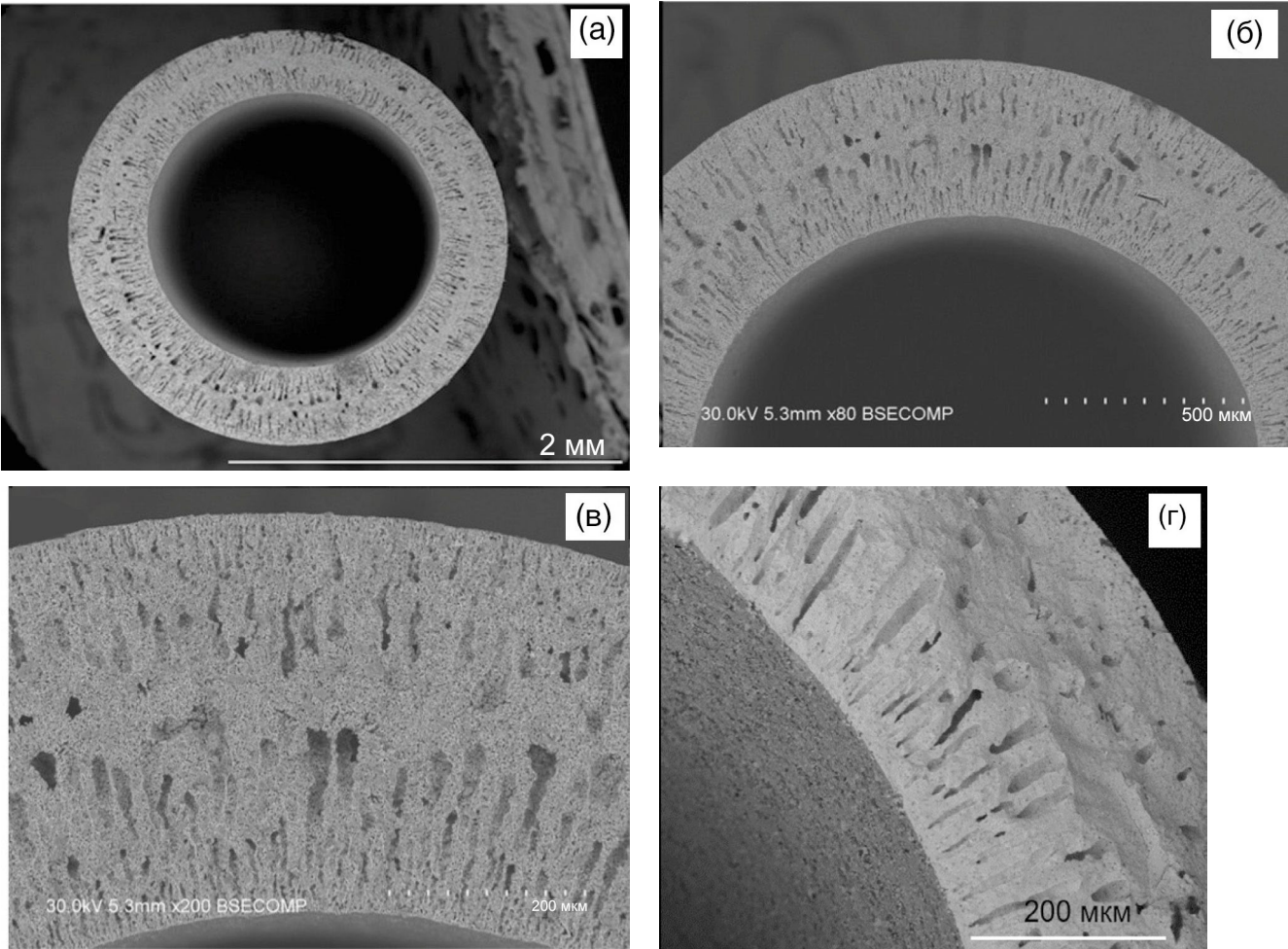


Рис. 1. а, б, в – СЭМ-изображения поперечного сечения МТ-мембраны BSCFM5, изготовленной с помощью метода фазовой инверсии; г – СЭМ-изображение МТ-мембраны BSCFM5 после испытаний.

Таблица 1. Геометрические параметры МТ-мембран

Параметры	BSCF	BSCFM2	BSCFM5	BSCFM10
Внутренний диаметр, мм	0.9±0.1	1.25	1.1	1.04
Внешний диаметр, мм	1.7±0.1	1.94	1.95	1.7
Длина, мм	25±5	25	30	22
Толщина газоплотного слоя, мкм	20–50	20–30	20–40	20–40
Рабочая область, см ²	0.74–0.85	0.64–0.68	0.77–0.80	0.72–0.83

Поэтому дальнейшие исследования были проведены для состава BSCFM5.

Термоциклирование МТ-мембран на основе BSCFM5

В работах [11, 16] продемонстрирован новый способ нагрева МТ-мембран со смешанной кислород-электронной проводимостью до рабочей температуры пропусканием через них

переменного тока (АС). Показано, что в этом случае мембрана одновременно служит и самонагревателем, и сепаратором кислорода. Прямой нагрев МТ-мембран током обеспечивает адресный подвод тепла к газоплотному слою, в котором локализованы детерминирующие стадии, что приводит к повышению производительности и энергоэффективности процесса кислородной сепарации.

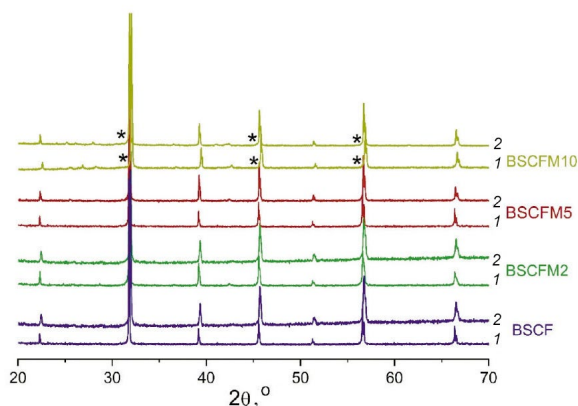


Рис. 2. Рентгенограммы MT-мембран состава BSCFM x ($x = 0; 2, 5, 10\%$) до (1) и после (2) испытаний, фаза двойного перовскита (Ba/Sr)CoMoO $_6$ обозначена *.

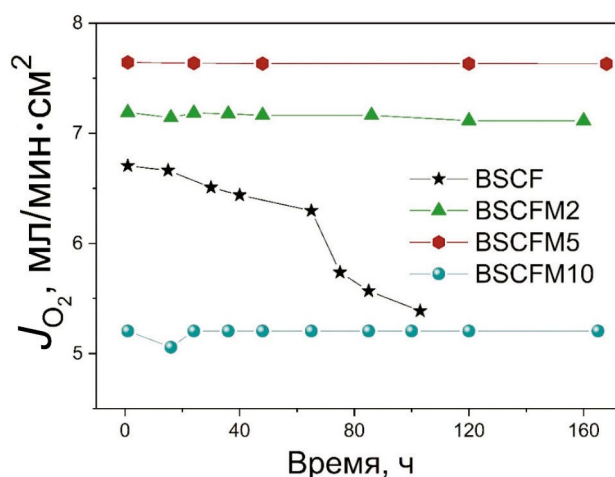


Рис. 3. Исследования долговременной стабильности: зависимость потоков кислорода через MT BSCFM x -мембраны от времени. Условия эксперимента: $T = 850\text{ °C}$; парциальное давление с внешней (питающей) стороны 0.21 атм.

Поскольку нагрев током позволяет осуществлять быстрый нагрев и охлаждение MT-мембран, в ходе работы были проведены эксперименты по термоциклированию. На рис. 4а и 4б приведены циклы нагрев–охлаждение MT-мембран состава BSCFM5 в течение ~52 ч со скоростью $V = 35^\circ/\text{мин}$. Как видно из представленных графиков, поток кислорода через MT-мембраны состава BSCFM5 оставался стабильным на протяжении всего эксперимента и составлял $7.4\text{--}7.6\text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ и $1.7\text{--}1.9\text{ мл см}^{-2}\text{мин}^{-1}$ при $T = 850$ и 600 °C соответственно.

Фазовая стабильность BSCFM5-оксида

Для исследования фазовой стабильности BSCFM5-материала была построена фазовая диаграмма “ $3 - \delta - p\text{O}_2 - T$ ” (рис. 5) с помощью

метода квазиравновесного выделения кислорода. В качестве опорных точек использовались данные, рассчитанные из термогравиметрического анализа. Как можно увидеть из рис. 5а, при температурах выше 750 °C на кривых наблюдаются характерные ступеньки. Подобные особенности были обнаружены ранее для BSCF-оксида [8] и отнесены к изосимметричному фазовому переходу из кубической фазы P_1 со структурой $Pm\bar{3}m$ в высокотемпературную фазу P_2 ($Fm\bar{3}c$).

Для более детального исследования изосимметричного фазового перехода из кубической фазы P_1 в высокотемпературную фазу P_2 были проведены *in situ* дифракционные эксперименты. На рис. 6 представлены зависимости параметров элементарной ячейки от давления кислорода при температурах $T = 850$ и 900 °C . На представленном графике можно выделить излом при $3 - \delta = 2.5$, который относится к изосимметричному фазовому переходу P_1 – P_2 . Полученные данные также указывают на отсутствие нежелательных фаз, таких как “браунмиллерит” или “гексагональный перовскит”. Это, в свою очередь, согласуется с данными, полученными в работе [5]. Таким образом, можно сказать, что при допировании BSCF-оксида катионами молибдена происходит увеличение фазовой стабильности материала за счет подавления нежелательных фазовых переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода фазовой инверсии BSCFM x ($x = 0; 2; 5; 10\%$) изготовлены MT-мембраны, имеющие ассиметричную структуру, которая состоит из газоплотного слоя толщиной $20\text{--}50\text{ мкм}$, расположенного между двумя пористыми слоями. Проведенные исследования кислородной проницаемости MT BSCFM x -мембран в градиенте воздух/гелий в течение 160 ч при $T = 850\text{ °C}$ показали, что исследуемые BSCFM x MT-мембраны обладают высокими кислородными потоками и долговременной стабильностью в данных условиях. Эксперименты по термоциклированию MT-мембран в градиенте воздух/гелий в температурном интервале $600\text{--}850\text{ °C}$ демонстрируют устойчивость MT BSCFM5-мембран к термошоку. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода получена непрерывная равновесная фазовая диаграмма оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. С помощью *in situ* высокотемпературной рентгенографии показано, что ступенька на кривых “ $3 - \delta - \lg(p\text{O}_2)$ ” обусловлена изосимметричным фазовым переходом

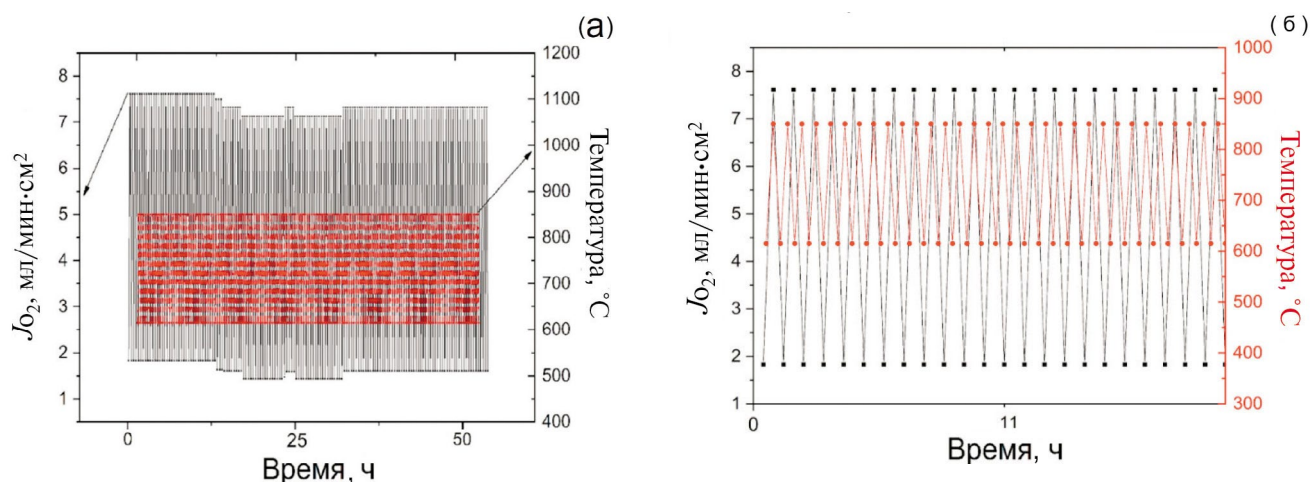


Рис. 4. Зависимость кислородных потоков BSCFM5-мембраны от времени в циклах нагрев–охлаждение в температурном интервале 600–850 °C (а), увеличенный фрагмент термоциклирования (б). Условия эксперимента: парциальное давление с внешней стороны 0.21 атм, скорость нагрева образца при циклировании 35°/мин; общий расход смеси кислорода и азота 150 мл/мин; расход гелия 90 мл/мин.

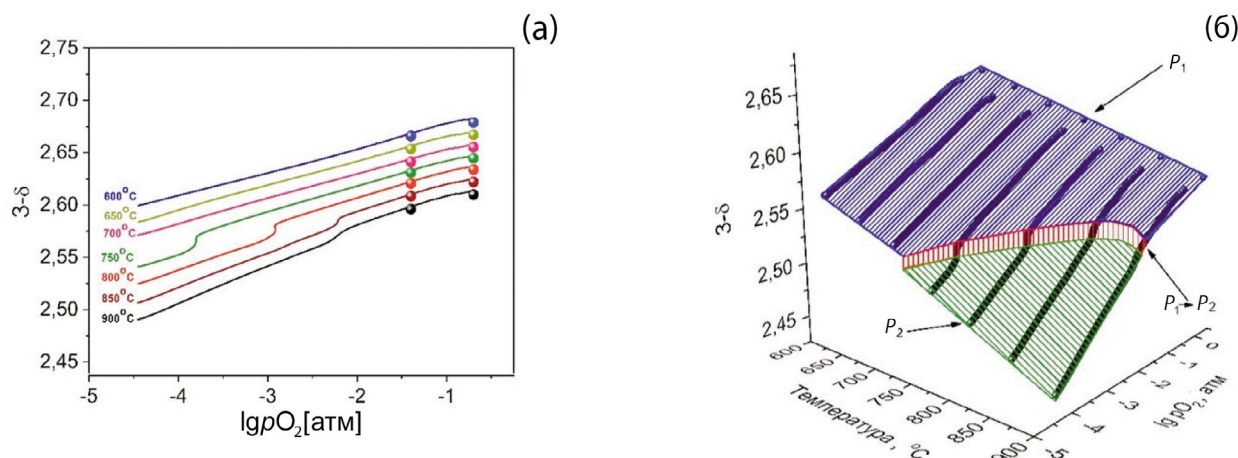


Рис. 5. Равновесная диаграмма “ $3-\delta - \lg(p_{O_2}) - T$ ” для BSCFM5-оксида. • — данные, полученные из термогравиметрических экспериментов (а). Трехмерная визуализация фазовой диаграммы “ $3-\delta - \lg(p_{O_2}) - T$ ” для BSCFM5 (б).

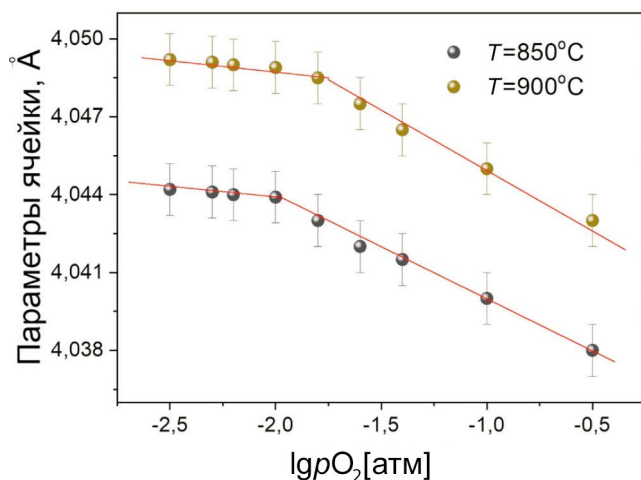


Рис. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки оксида BSCFM5 от парциального давления кислорода при $T = 850$ и 900 °C в области фазового перехода “ P_1 - P_2 ”.

из кубической фазы P_1 в высокотемпературную фазу P_2 . Продemonстрировано отсутствие нежелательных фазовых переходов. Таким образом, показано, что оксиды на основе BSCFMx ($x = 2; 5; 10\%$) обладают фазовой стабильностью, высокими значениями кислородной проницаемости, долговременной стабильностью и устойчивостью к термоциклированию и являются перспективными кислород-проницаемыми мембранами и электродными материалами ТОТЭ/ТОЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН по соглашению № 075-03-2022-424/3 (Молодежная лаборатория “Материалы и технологии водородной энергетики”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shao, Z., Yang, W., Cong, Y., Dong, H., Tong, J., and Xiong, G., Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Shao, Z.P. and Haile, S.M., A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells, *Nature*, 2004, vol. 431, p. 170. DOI: 10.1038/nature02863
2. Yaremchenko, A.A., Patrakeev, M.V., Naumovich, E.N., and Khalyavin, D.D. $\text{p}(\text{O}_2)$ - T stability domain of cubic perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, p. 4442. DOI: 10.1039/C7CP07307K
3. Efimov, K., Xu, Q., and Feldhoff, A., Transmission Electron Microscopy Study of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5866. DOI: 10.1021/cm101745v
4. Shubnikova, E.V., Bragina, O.A., and Nemudry, A.P., Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials, *J. Industrial and Engineering Chem.*, 2017, vol. 59, p. 242. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.10.029
5. Gasparyan, H., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M.J., Oxygen permeation and stability of Mo-substituted BSCF membranes, *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. 3, p. 18265. DOI: 10.1039/C5TA04046A
6. Shubnikova, E.V., Popov, M.P., Bychkov, S.F., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes, *Chem. Engineering J.*, 2019, vol. 372, p. 251. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.126
7. Popov, M.P., Starkov, I.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 469, p. 88. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.06.022
8. Wan, Z., Kathiraser, Y., Soh, T., and Kawi, S., Ultra-high oxygen permeable BaBiCoNb hollow fiber membranes and their stability under pure CH_4 atmosphere, *J. Membrane Sci.*, 2014, vol. 465, p.151. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.04.025
9. Leo, A., Motuzas, J., Yacou, C., Liu, S., Serra, J.M., Navarrete, L., Drennan, J., Julbe, A., and Diniz da Costa, J.C., Copper oxide - perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 526, p. 323. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.12.035
10. Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 312, p. 73. DOI: 10.3390/en13010030
11. Starkov, I.A., Bychkov, S.F., Chizhik, S.A., and Nemudry, A.P., Oxygen release from grossly nonstoichiometric $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite in isostoichiometric mode, *Chem. Mat*, 2014, vol. 26(6), p. 2113. DOI: 10.1021/cm4040775
12. Chizhik, S.A. and Nemudry, A.P., Nonstoichiometric oxides as a continuous homologous series: linear free-energy relationship in oxygen exchange, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, p. 18447. DOI: 10.1039/C8CP02924E
13. Demont, A., Sayers, R., Tsiamtouri, M.A., Romani, S., Chater, P.A., Niu, H., Martí-Gastaldo, C., Xu, Z., Deng, Z., Bréard, Y., Thomas, M.F., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M. J., Single sublattice endotaxial phase separation driven by charge frustration in a complex oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 10114. DOI: 10.1021/ja403611s
14. Shin, F., Xu, W., Zanella, M., Dawson, K., Savvin, S.N., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M. J., Self-assembled dynamic perovskite composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Nature Energy*, 2017, vol. 2, p. 1624. DOI: 10.1038/nenergy.2016.214
15. Popov, M.P., Bychkov, S.F., Bulina, N.V., and Nemudry, A.P., In situ high-temperature X-Ray diffraction of hollow fiber membranes under operating conditions, *J. European Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, p. 1717. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.008