

УДК 544.653.3+546.05

DOI: 10.15372/KhUR2024599

EDN: HXWNMI

Изучение высокотемпературного процесса выделения кислорода из оксида со структурой двойного перовскита состава $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в квазиравновесном режиме

М. П. ПОПОВ, М. И. ГОНГОЛА, Р. Д. ГУСЬКОВ, И. В. КОВАЛЕВ, А. П. НЕМУДРЫЙ

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: popov@solid.nsc.ru

(Поступила 02.06.2024; после доработки 28.06.2024; принята к печати 30.08.2024)

Аннотация

Приведены результаты по изучению процесса высокотемпературной десорбции кислорода из оксида состава $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в квазиравновесном режиме. Описана процедура приготовления оксида твердофазным синтезом, способы и методы его аттестации. Получены данные измерения образца методом квазиравновесного выделения кислорода, позволяющие достоверно описать процессы десорбции кислорода из оксида и вычислить изменение его содержания в оксиде. Определено содержание кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ как непрерывная функция температуры и парциального давления кислорода в диапазонах 600–900 °С и $0.2\text{--}10^{-5}$ атм соответственно. Проведенные исследования позволяют выявить условия фазовых переходов в оксиде и выделить области стабильности проводящей фазы, что необходимо для разработки катодных материалов твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: катодные материалы твердооксидных топливных элементов, катод, перовскиты, YBC, твердофазный синтез, квазиравновесное выделение кислорода

ВВЕДЕНИЕ

Реализация “зеленой” технологии распределенной генерации энергии на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) особо актуальна для России, поскольку две трети российских территорий малопригодны для централизованной энергетики [1–10]. Коммерциализация ТОТЭ сдерживается высокой стоимостью вырабатываемой ими электроэнергии наряду с недостаточной эффективностью разрабатываемых в настоящее время катодных материалов, характеристики которых не соответствуют практическим требованиям [11–20]. Ранее при анализе свойств катодных материалов ТОТЭ были

разработаны инновационные методы по изучению процессов кислородного обмена с газовой фазой в нестехиометрических оксидах со смешанной ионно-электронной проводимостью [21–25]. В данных работах вектор исследования направлен в сторону оксидов $\text{ABO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита. Изучение механизмов твердофазных процессов и факторов, определяющих реакционную способность оксидов этого типа, позволило разработать и успешно апробировать теоретические модели, в полной мере описывающие их кинетику и термодинамику кислородного обмена с газовой фазой. Однако в процессе развития теоретических и экспериментальных методик закономерно возникал вопрос о приме-

нимости этих методов для соединений другого структурного типа. С данной точки зрения большой интерес представляют двойные перовскитные и слоистые оксиды ввиду наличия у них достаточно широкого диапазона кислородной нестехиометрии.

Оксид $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (YBC) – представитель семейства кобальтитов $\text{MBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где М – редкоземельный металл), в последнее время привлекает все больше внимания многих ученых благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая оксидно-ионная и электронная проводимость, а также достаточно эффективные показатели использования в качестве катодов ТОТЭ [26, 27]. Очевидно, что знание пределов термодинамической стабильности оксидных материалов имеет ключевое значение для понимания их свойств и, следовательно, успешного применения этих соединений в электрохимических устройствах для преобразования и накопления энергии. Необходимо отметить, что термодинамическая стабильность YBC изучена в ряде работ [28–30], тем не менее привлечение новых методов позволит расширить знания о свойствах данного соединения.

Цель работы – изучение высокотемпературной десорбции кислорода из оксида состава YBC с помощью метода квазиравновесного выделения кислорода (КРВК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Исследуемое соединение YBC синтезировано классическим твердофазным методом. Для этого стехиометрическую смесь реагентов Y_2O_3 , BaCO_3 и Co_3O_4 квалификации “ч.” (АО “Вектон”, Россия) перемешивали с добавлением этилового спирта в планетарной шаровой мельнице в течение 20 с для получения однородной смеси. Высушенную смесь прокаливали при 1000 °С в течение 6 ч, затем, предварительно измельчив в ступке, повторно гомогенизировали в мельнице.

Дифракционные исследования

Фазовый состав и структуру оксида YBC изучали методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку проводили с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия) на CuK_α -излучении с использованием позиционно-чувствительного высокоскоростного детектора LynxEye (угол захвата 3°) в геометрии Брегга–

Брентано. Уточнение структуры исследованных соединений проводили с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

Йодометрическое титрование

Исходное содержание кислорода в исследуемом соединении определяли методом йодометрического титрования. Для этого брали 50 мг вещества и растворяли в конических колбах в 20 мл 0.7 М HCl в присутствии 1.5 г KI в токе инертного газа (Ar). В процессе растворения образца начинает образовываться I_2 , раствор окрашивается в коричневый цвет. Образующийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до окрашивания раствора в лимонно-желтый цвет, в результате чего яркоокрашенный I_2 переходит в бесцветный ион I^- . После этого добавляется несколько капель раствора крахмала, образующего с оставшимся йодом ярко-фиолетовый комплекс. Тиосульфат натрия добавляют до точки эквивалентности, которая фиксируется в момент полного обесцвечивания раствора.

Объем затраченного на титрование раствора тиосульфата натрия пропорционален количеству выделившегося в ходе реакции йода и содержанию катионов металлов в анализируемой пробе:

$$6 - \delta = 5.5 + x/2 \quad (1)$$

где δ – нестехиометрия по кислороду; $(6 - \delta)$ – стехиометрия по кислороду; x – доля Co^{4+} .

$$NV = (1 + x) \frac{m_{\text{пробы}}}{M(\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_{5.5}) + 8x} \quad (2)$$

Решением системы уравнений (1) и (2) будет:

$$6 - \delta = 5.5 + \frac{NV \cdot M(\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_{5.5}) - m_{\text{пробы}}}{m_{\text{пробы}} - 8NV} \quad (3)$$

где N – молярная концентрация титранта, моль/л; V – объем титранта, мл; $m_{\text{пробы}}$ – масса навески, г; $M(\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_{5.5})$ – молярная масса вещества при $x = 0$.

Термический анализ

Для определения абсолютных значений содержания кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, необходимых для количественного определения равновесной фазовой диаграммы “стехиометрия кислорода – парциальное давление кислорода – температура” (“ $(6 - \delta) - p\text{O}_2 - T$ ”), использовали метод термогравиметрии (ТГ).

Термогравиметрические измерения выполняли с помощью термического анализатора STA 449 F1 (Netzsch, Германия) при температурах

до 1100 °С. Измерения осуществляли в тигле (90 % Pt – 10 % Rh) в атмосфере, содержащей 20 об. % кислорода. Скорость нагрева 5 °С/мин.

Полученные значения массы пересчитывали в значения кислородной стехиометрии ($6 - \delta_i$) по следующей формуле:

$$6 - \delta_i = \frac{\left[M(\text{AB}_2\text{O}_{6-\delta_0}) \frac{m_i}{m_0} - M(\text{AB}_2) \right]}{M(\text{O})} \quad (4)$$

где m_0 , m_i – масса образца начальная и при температуре T_i соответственно, г; $M(\text{AB}_2\text{O}_{6-\delta_0})$ – молярная масса оксида с начальным содержанием кислорода, которое определяется с помощью йодометрического титрования, г/моль; $M(\text{AB}_2)$ – молярная масса оксида без учета кислорода, г/моль; $M(\text{O})$ – молярная масса кислорода, равная 15.999 г/моль.

Высокотемпературная десорбция кислорода в квазиравновесном режиме

Эксперимент по изучению высокотемпературной десорбции кислорода из оксида YBC был проведен на оригинальной установке КРВК [21]. Для изучения десорбции кислорода из порошка оксида YBC при помощи соответствующих сит удаляли крупную (>60 мкм) и мелкую (<50 мкм) фракции, наличие которых может повлиять на квазиравновесный режим выделения и нежелательное спекание порошка соответственно. Полученный порошок фиксировали керамической ватой в центре кварцевой трубки. Для уменьшения свободного объема системы и равномерного прогрева поступающего газа свободный объем трубки заполняли кварцевыми вставками. Реактор с образцом помещали в печь таким образом, чтобы образец целиком находился в изотермической области печи.

Эксперимент заключался в насыщении образца кислородом в искусственной газовой смеси (кислород/гелий в соотношении 1 : 4) в изотермических условиях до достижения образцом равновесного состояния, за которое принималось значение парциального давления кислорода $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ атм (время выхода в равновесный режим ~ 60 мин) с последующей ступенчатой сменой смеси на чистый гелий и регистрации кислорода на выходе из реактора.

Температуру печи регулировали термпарой (хромель-алюмель, тип К) при помощи ПИД-регулятора (пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор) “Термодат 14Е-5” (ООО НПП “Системы контроля”, Россия). В качестве газа-носителя использовали кислород и

гелий марки А. Скорость газов регулировали при помощи смесителя газов УФПГС-4 (ООО “СоЛО”, Россия). Концентрацию выделяемого/поглощаемого кислорода регистрировали при помощи датчика кислорода на основе стабилизированного оксида циркония YSZ.

Парциальное давление кислорода ($p\text{O}_2$) на выходе из реактора определяли согласно уравнению Нернста

$$\ln(p\text{O}_2/p\text{O}_2^0) = -\frac{4F}{RT}(E - E_t) \quad (5)$$

где $p\text{O}_2$ – парциальное давление кислорода на выходе из реактора, атм; $p\text{O}_2^0$ – парциальное давление кислорода на воздухе, атм; E – напряжение на кислородном датчике, мВ; E_t – термо-электродвижущая сила (термо-ЭДС) датчика, мВ; T – температура датчика кислорода, К; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная.

Температуру кислородного датчика поддерживали ПИД-регулятором при $T = 650$ °С. Напряжение на кислородном датчике измеряли при помощи милливольтметра с точностью до 0.1 мВ.

Модель квазиравновесного выделения кислорода в проточном реакторе

Изучение изотермической десорбции кислорода в квазиравновесном режиме проводят с применением теоретической модели выделения кислорода в проточном реакторе. Предполагая идеальное перемешивание газа в небольшой области вокруг образца (эффективный объем реактора, $V_{\text{эф}}$, мл), скорость изменения парциального давления кислорода на выходе из реактора ($p\text{O}_2$) может быть описана в виде баланса масс между входящим потоком кислорода ($J_{\text{вх}}$, мл/мин), выходящим потоком кислорода ($J_{\text{вых}}$, мл/мин) и скоростью выделяющегося кислорода из образца (dQ/dt , мл/мин):

$$V_{\text{эф}} = \frac{p}{RT} \frac{dp\text{O}_2/p}{dt} = J_{\text{вх}} p\text{O}_2/p - J_{\text{вых}} p\text{O}_2/p + \frac{dQ}{dt} \quad (6)$$

где p – абсолютное давление газовой смеси (1 атм). Разница между $J_{\text{вх}}$ и $J_{\text{вых}}$ связана с количеством выделяемого кислорода (Q , мл) из оксида:

$$J_{\text{вых}} = J_{\text{вх}} \frac{dQ}{dt} \quad (7)$$

а количество кислорода в свою очередь равно:

$$Q(t) = W \frac{\delta(t) - \delta(0)}{2} \quad (8)$$

где W – количество образца в реакторе, моль.

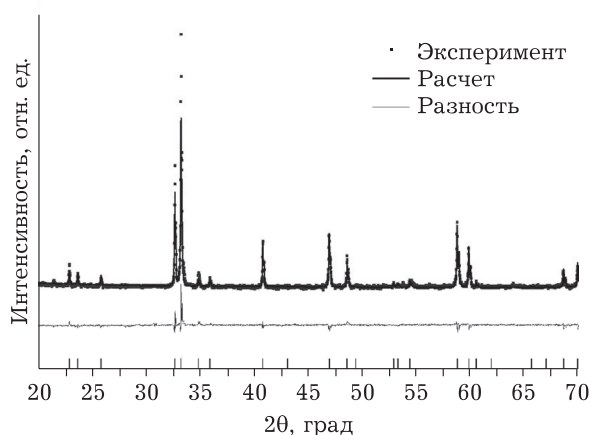


Рис. 1. Рентгенограмма порошка $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученная при комнатной температуре.

Решением системы уравнений (6), (7) и (8) для кислородной нестехиометрии (δ) как функции от времени (t , с) будет:

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{2}{W} \left\{ J_{\text{вх}} \int_0^t \frac{p\text{O}_2(t) - p\text{O}_{2\text{вх}}(t)}{p - p\text{O}_2(t)} dt - \frac{V_{\text{эф}} p}{RT} \ln \frac{p - p\text{O}_2(t)}{p - p\text{O}_2(0)} \right\} \quad (9)$$

При известных параметрах $J_{\text{вх}}$, $p\text{O}_{2\text{вх}}$, которые задаются в ходе эксперимента, и $V_{\text{эф}}$, становится возможным определение непрерывной зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода.

Таким образом, измеряя зависимость “ $p\text{O}_2 - t$ ” в квазиравновесных условиях при постоянной температуре можно для каждого давления $p\text{O}_2$ рассчитать кислородную стехиометрию образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифракционная картина синтезированного твердофазным методом оксида YBC приведена на рис. 1. В качестве модельной структуры была использована рентгенографическая база данных для оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PDF #047-0735) с тетрагональной структурой (ПГС $Pmmm$). Уточненные параметры структуры YBC (параметры ячейки $a = b = 3.8706(1) \text{ \AA}$, $c = 7.4964(2) \text{ \AA}$, $V = 112.4075(6) \text{ \AA}^3$) достаточно близки к значениям, полученным в работе [31].

Исходные данные термогравиметрического исследования оксида YBC представлены на рис. 2, а. Результаты обработки данных ТГ (согласно уравнению (2)) приведены в виде кривой зависимости содержания кислорода в оксиде YBC от температуры (см. рис. 2, б).

Общее изменение массы (1.065 %) при нагревании связано с выделением кислорода и соответствует изменению стехиометрии кислорода с 5.30 до 5.01. Полученные таким образом значения $6 - \delta_i$ в дальнейшем были использованы в качестве реперных точек при построении непрерывных фазовых диаграмм методом КРВК.

Исходные результаты изучения высокотемпературной десорбции представлены на рис. 3 в виде изотермических зависимостей парциального давления кислорода от времени.

Согласно [29] при низких парциальных давлениях кислорода происходит процесс разложения оксида YBC. Этим объясняется наблюдаемое активное выделение кислорода при температурах 650, 700 и 750 °С. Из релаксационных кривых рассчитывали зависимость кислородной

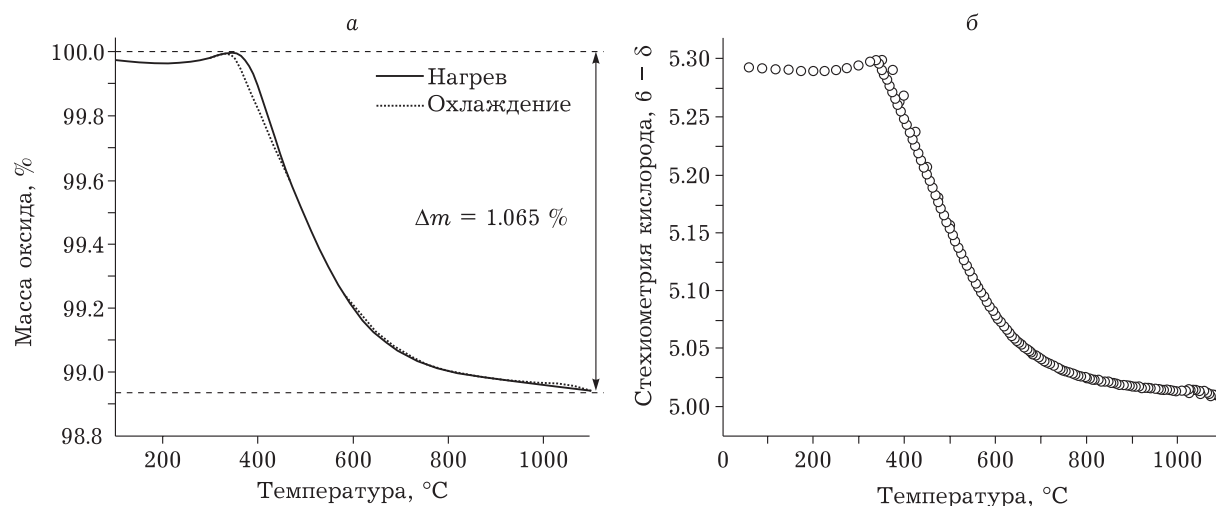


Рис. 2. Изменение массы (Δm) образца $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и содержания в нем кислорода (б) в зависимости от температуры в атмосфере воздуха.

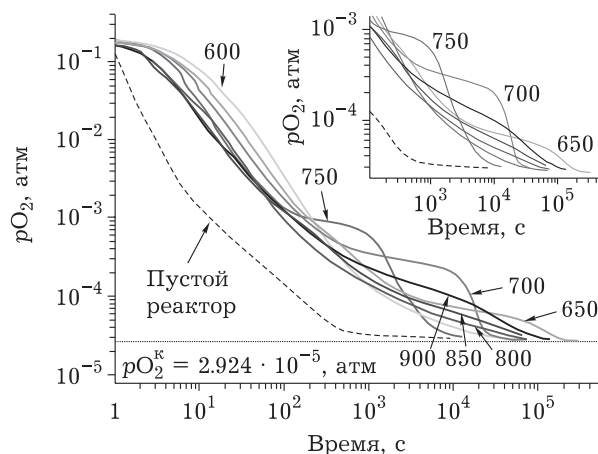


Рис. 3. Изотермические кривые зависимости парциального давления кислорода (p_{O_2}) от времени для образца $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Цифрами обозначена температура процесса, °C; $p_{O_2}^{\kappa}$ – конечное парциальное давление кислорода. На врезке – увеличенный фрагмент графика.

нестехиометрии $YBaCo_2O_{6-\delta}$ от p_{O_2} по уравнению (9), что позволило получить непрерывную зависимость “ $(6 - \delta) - p_{O_2} - T$ ”. Равновесные фазовые диаграммы в диапазоне температур 600–900 °C (при скорости потока газа носителя $J_{He} = 50$ мл/мин) вместе с данными ТГ и литературными данными [29] приведены на рис. 4.

Полученные зависимости в трехмерной проекции представлены на рис. 5, поскольку их анализ в двухмерной проекции затруднен. На диаграммах видны вертикальные фрагменты изменения содержания кислорода как при относительно высоких, так и низких значениях p_{O_2} , что указывает на существование верхнего и нижнего пределов термодинамической устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ соответственно. За пределами термодинамической устойчивости оксида протекают реакции разложения (реакции (1) и (2) в [29]). Участки же изотерм между этими вертикальными фрагментами относятся к изменению содержания кислорода в области гомогенности двойного перовскита. Как видно, эта область достаточно узкая и соответствует небольшому изменению степени окисления кобальта. Иными словами, даже незначительное изменение степени окисления переходного металла, будь то восстановление Co^{3+} или окисление Co^{2+} , приводит к разложению оксида. На первом участке кривых при $(6 - \delta) > 5.00$ данный оксид разлагается на $YCoO_3$ и $BaCoO_{3-\delta}$. При достижении значений $(6 - \delta) \sim 4.98$ наблюдается изгиб всех кривых. На данном этапе ок-

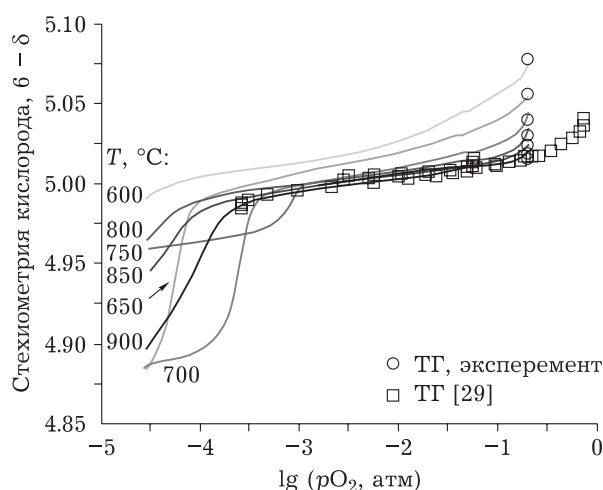


Рис. 4. Равновесные фазовые диаграммы “стехиометрия кислорода – парциальное давление кислорода – температура” “ $(6 - \delta) - p_{O_2} - T$ ” для оксида $YBaCo_2O_{6-\delta}$ при разных температурах. Также приведены экспериментальные данные термогравиметрии (ТГ) в качестве реперных точек и литературные данные [29].

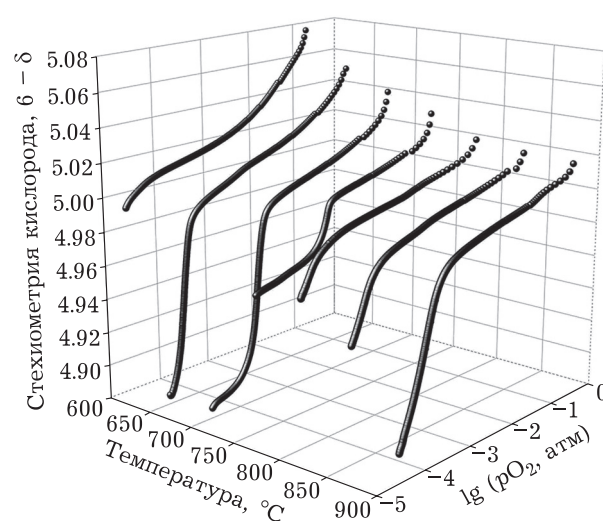


Рис. 5. Трехмерная равновесная фазовая диаграмма “стехиометрия кислорода – парциальное давление кислорода – температура” “ $(6 - \delta) - p_{O_2} - T$ ” для оксида $YBaCo_2O_{6-\delta}$.

сид $YBaCo_2O_{6-\delta}$ уже разлагается на соединения $YBaCo_4O_7$ и $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа в [27].

Детальное сравнение экспериментальных результатов метода КРВК по равновесным данным кислородной нестехиометрии $YBaCo_2O_{6-\delta}$ с литературными данными [29], полученными методом кулонометрического титрования, приведено на рис. 6. Более того, на рис. 7 показаны границы устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$, установленные как в данной работе (метод КРВК), так и в работе [29] (методы кулонометрического титро-

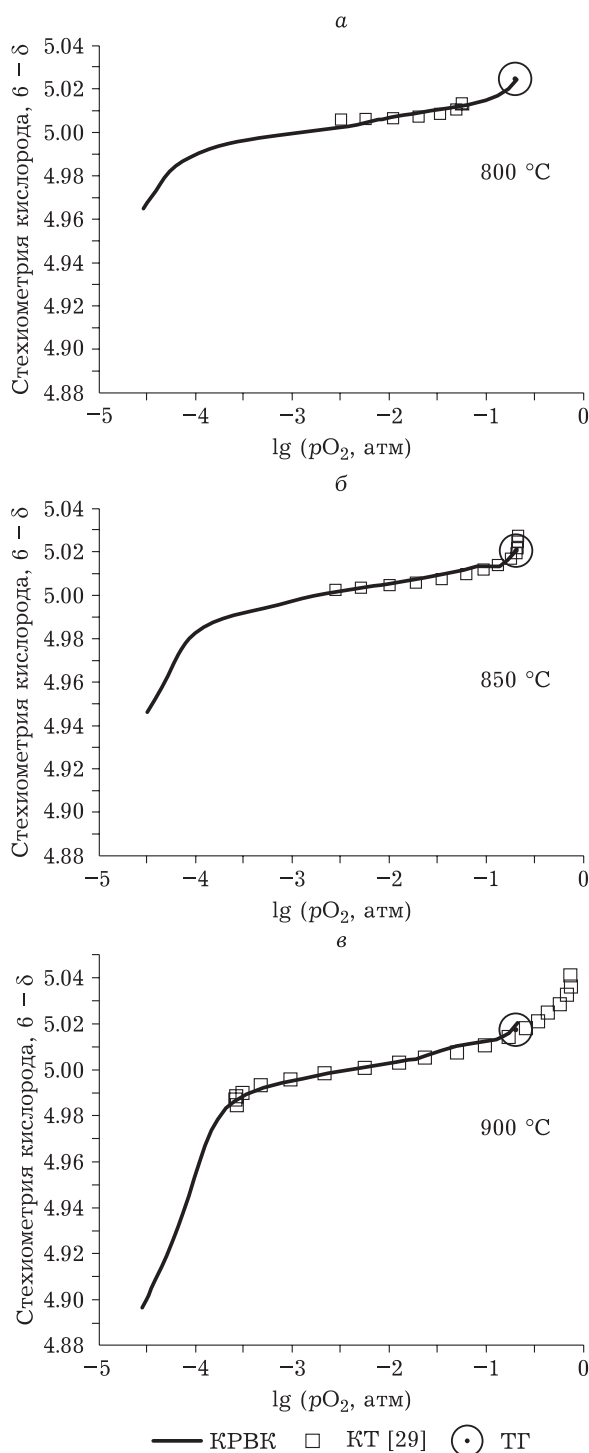


Рис. 6. Сравнительный анализ равновесных изотерм “стехиометрия кислорода – парциальное давление кислорода” ($(6 - \delta) - p_{O_2}$) для оксида $YBaCo_2O_{6-\delta}$ при разных температурах разложения. Методы исследования: КРВК – квазиравновесное выделение кислорода, ТГ – термогравиметрия. Для сравнения представлены литературные данные [29], полученные методом кулонометрического титрования (КТ).

вания и измерения электропроводности). Несмотря на принципиальное различие методик, результаты экспериментов согласуются с высокой

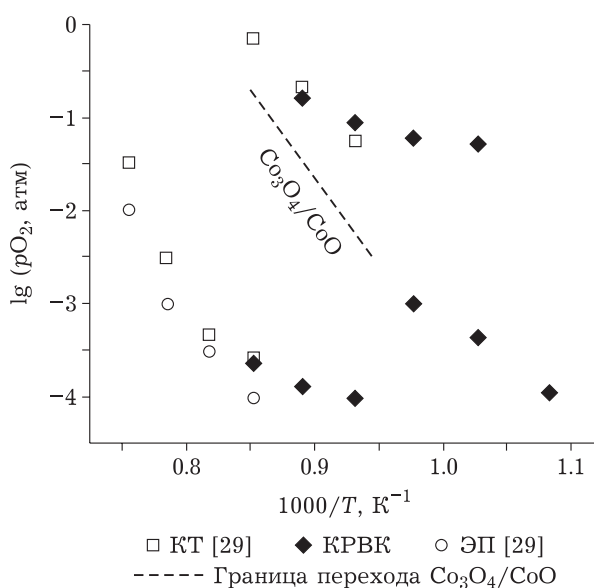


Рис. 7. Границы устойчивости оксида $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Данные получены методами: КТ – кулонометрического титрования [29], ЭП – измерения электропроводности [29] и КРВК – квазиравновесного выделения кислорода.

точностью (см. рис. 6 и 7), что может свидетельствовать о достоверности полученных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложный оксид состава $YBaCo_2O_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита изучен методом квазиравновесного выделения кислорода. Определено содержание кислорода в $YBaCo_2O_{6-\delta}$ как непрерывная, представленная в трехмерной проекции функция температуры и парциального давления кислорода в диапазонах 600–900 °C и $0.2-10^{-5}$ атм соответственно. Проведен сравнительный анализ полученных результатов в отношении равновесных данных и границ устойчивости оксида $YBaCo_2O_{6-\delta}$ с литературными значениями. Несмотря на принципиальную независимость методик, показано, что результаты экспериментов согласуются с высокой точностью, что может свидетельствовать о достоверности полученных данных.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ten Elshof J. E., van Hassel B. A., Bouwmeester H. J. M. Activation of methane using solid oxide membranes // Catal. Today. 1995. Vol. 25, No. 3–4. P. 397–402.

- 2 Marques F. M. B., Kharton V. V., Naumovich E. N., Shaula A. L., Kovalevsky A. V., Yaremchenko A. A. Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177, No. 19–25. P. 1697–1703.
- 3 Sunarso J., Baumann S., Serra J. M., Meulenbergh W. A., Liu S., Lin Y. S. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 320, No. 1–2. P. 13–41.
- 4 Leo A., Liu S., Diniz da Costa J. C. Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery // *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2009. Vol. 3, No. 4. P. 357–367.
- 5 Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review // *Prog. Mater. Sci.* 2015. Vol. 72. P. 141–337.
- 6 Kendall K., Sales G. A rapid heating ceramic fuel cell // *Ceramics in Energy Applications: 2nd International Conference – Proceedings* / P. Kirkwood (Ed.). London: Pergamon, 1994. P. 55–63.
- 7 Lawlor V., Griesser S., Buchinger G., Olabi A. G., Cordiner S., Meissner D. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 193, No. 2. P. 387–399.
- 8 Jamil S. M., Othman M. H. D., Rahman M. A., Jaafar J., Ismail A. F., Li K. Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: a review // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35, No. 1. P. 1–22.
- 9 Wang W., Qu J., Julião P. S. B., Shao Z. Recent advances in the development of anode materials for solid oxide fuel cells utilizing liquid oxygenated hydrocarbon fuels: a mini review // *Energy Technol.* 2019. Vol. 7, No. 1. P. 33–44.
- 10 Aguadero A., Perez-Coll D., Alonso J. A., Skinner S. J., Kilner J. A new family of Mo-doped $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ perovskites for application in reversible solid state electrochemical cells // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24, No. 14. P. 2655–2663.
- 11 Buysse C., Kovalevsky A., Snijders F., Buekenhoudt A., Mullens S., Luyten J., Kretschmar J., Lenaerts S. Development, performance and stability of sulfur-free, macrovoid-free BSCF capillaries for high temperature oxygen separation from air // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 372, No. 1–2. P. 239–248.
- 12 Shao Z., Yang W., Cong Y., Dong H., Tong J., Xiong G. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane // *J. Membr. Sci.* 2000. Vol. 172, No. 1–2. P. 177–188.
- 13 Teraoka Y., Zhang H.-M., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides // *Chem. Lett.* 1985. Vol. 14, No. 11. P. 1743–1746.
- 14 Galloway K. V., Sammes N. M. Performance degradation of microtubular SOFCs operating in the intermediate-temperature range // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156, No. 4. Art. B526.
- 15 Zhao H., Shen W., Zhu Z., Li X., Wang Z. Preparation and properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 182, No. 2. P. 503–509.
- 16 Zhou W., Ran R., Shao Z. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 192, No. 2. P. 231–246.
- 17 Steele B. C. H., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies // *Nature*. 2001. Vol. 414, No. 6861. P. 345–352.
- 18 Zhao K., Kim B.-H., Norton M. G., Ha S. Y. Cathode optimization for an inert-substrate-supported tubular solid oxide fuel cell // *Front. Energy Res.* 2018. Vol. 6. Art. 87.
- 19 Sun C., Hui R., Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14, No. 7. P. 1125–1144.
- 20 Shao Z., Haile S. M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells // *Nature*. 2004. Vol. 431, No. 7005. P. 170–173.
- 21 Chizhik S. A., Kovalev I. V., Popov M. P., Bychkov S. F., Nemudry A. P. Study of the isobaric and isostoichiometric kinetic parameters of oxygen exchange reaction of $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ MIEC perovskite // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 445. Art. 136724.
- 22 Chizhik S. A., Popov M. P., Kovalev I. V., Bychkov S. F., Nemudry A. P. Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 450, Part 2. Art. 137970.
- 23 Popov M. P., Gongola M. I., Kovalev I. V., Guskov R. D., Chizhik S. A., Nemudry A. P. Effect of isosymmetric phase transition in MIEC perovskite on the kinetic parameters of its interaction with oxygen // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 475. Art. 146082.
- 24 Kovalev I., Guskov R., Gongola M., Popov M., Chizhik S., Nemudry A. Oxygen exchange kinetics on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ // *Ceram. Int.* 2024. Vol. 50, No. 7, Part B. P. 11855–11861.
- 25 Guskov R. D., Popov M. P., Gongola M. I., Kovalev I. V., Chizhik S. A., Nemudry A. P. Oxygen exchange in MIEC perovskite oxide $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$: kinetic and equilibrium parameters and their interrelation // *J. Phys. Chem. C*. 2024. Vol. 128, No. 12. P. 4997–5010.
- 26 Kim J.-H., Manthiram A. Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 48, No. 3. P. 24195–24210.
- 27 Xue J., Shen Y., He T. Double-perovskites $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, No. 8. P. 3729–3735.
- 28 Li M., Chen K., Hua B., Luo J., Rickard W. D. A., Li J., Irvine J. T. S., Jiang S. P. Smart utilization of cobaltite-based double perovskite cathodes on barrier-layer-free zirconia electrolyte of solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, No. 48. P. 19019–19025.
- 29 Sednev A. L., Zuev A. Yu., Tsvetkov D. S. Oxygen content and thermodynamic stability of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite // *Adater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 2018. Art. 1205708.
- 30 Yagovitin R. E., Tsvetkov D. S., Ivanov I. L., Malyshev D. A., Sereda V. V., Zuev A. Yu. Thermodynamics of formation and disordering of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite as a base for novel dense ceramic membrane materials // *Membranes*. 2023. Vol. 13, No. 1. Art. 10.
- 31 Pelosato R., Donazzi A., Dotelli G., Cristiani C., Sora I. N., Mariani M. Electrical characterization of co-precipitated $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34, No. 16. P. 4257–4272.