

Научная статья

УДК 544.6

DOI: 10.15372/KhUR2025633

EDN: МТКААФ

## Композиционные материалы на основе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Е. В. ШУБНИКОВА<sup>✉</sup>, О. В. ЧЕРЕНДИНА, М. О. ХОХЛОВА, О. А. БРАГИНА, А. П. НЕМУДРЫЙ

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

E-mail: shubnikova@solid.nsc.ru<sup>✉</sup>, cheredina@solid.nsc.ru, khokhlova@solid.nsc.ru, bragina@solid.nsc.ru, nemudry@solid.nsc.ru

### Аннотация

Выполнены высокотемпературные исследования строения композиционного материала состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF64-SDC) и изучена кислородная проницаемость микротрубчатых мембран на его основе. С помощью *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции проведено исследование фазового состава композита LSCF64-SDC. Определено, что при 700 °С в условиях вакуума в оксиде LSCF64 происходит структурный переход в высокотемпературную кубическую фазу. Установлена зависимость кислородной проницаемости микротрубчатых мембран на основе LSCF64-SDC от парциального давления кислорода и температуры. Вычислена эффективная энергия активации процесса кислородного транспорта. Изучено влияние атмосферы  $\text{CO}_2$  на величину кислородных потоков через микротрубчатые мембраны на основе LSCF64-SDC.

**Ключевые слова:** кислородпроницаемые мембраны, композиционные материалы, перовскиты, микротрубчатые мембраны, кислородная проницаемость

**Финансирование:** работа выполнена при поддержке проекта Научно-образовательного центра “Север: территория устойчивого развития” № П23 от 15.09.2023 и в рамках государственного задания Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № 075-03-2022-424/3).

**Для цитирования:** Шубникова Е. В., Черендина О. В., Хохлова М. О., Брагина О. А., Немудрый А. П. Композиционные материалы на основе  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 1. С. 85–92. DOI: 10.15372/KhUR2025633. EDN: МТКААФ.

Original article

## Composite materials based on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Е. В. SHUBNIKOVA<sup>✉</sup>, О. В. CHERENDINA, М. О. KHOKHLOVA, О. А. BRAGINA, А. П. NEMUDRY

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

E-mail: shubnikova@solid.nsc.ru<sup>✉</sup>, cheredina@solid.nsc.ru, khokhlova@solid.nsc.ru, bragina@solid.nsc.ru, nemudry@solid.nsc.ru

### Abstract

High-temperature studies of the structure of a composite material with the composition  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF64-SDC) have been carried out, and the oxygen permeability of microtubular membranes based on it was investigated. The phase composition of LSCF64-SDC composite was analysed using *in situ* high-

temperature X-ray diffraction. It has been determined that at 700 °C under vacuum conditions, a structural transition to the high-temperature cubic phase occurs in LSCF64 oxide. The dependence of the oxygen permeability of microtubular membranes based on LSCF64-SDC on the partial pressure of oxygen and temperature has been established. The effective activation energy of the oxygen transport process was calculated. The effect of the CO<sub>2</sub> atmosphere on the values of oxygen flows through the microtubular membranes based on LSCF64-SDC was studied.

**Keywords:** oxygen-permeable membranes, composite materials, perovskites, microtubular membranes, oxygen permeability

## ВВЕДЕНИЕ

Перовскиты на основе ферритов/кобальтитов лантана-стронция обладают смешанной кислород-электронной проводимостью. Большой интерес представляет их применение в качестве кислород-проницаемых мембран для процессов каталитического окисления углеводородов, а также катодов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1–4]. В многочисленных работах [5–8] продемонстрированы превосходные электрохимические характеристики ячеек ТОТЭ при использовании оксида состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF64, где цифры показывают десятые доли лантана и стронция в оксиде) в качестве катодного материала. Например, в работе [9] показано, что LSCF64 обладает высокой электронной проводимостью на уровне ~250 См/см при 800 °C, сохраняя при этом хорошую ионную проводимость. Тем не менее при рабочей температуре ТОТЭ наблюдается взаимодействие с материалом электролита – взаимная диффузия катионов приводит к образованию изолирующих непроводящих фаз, которые со временем отрицательно влияют на электрохимические характеристики топливной ячейки [10].

Известно, что для кислород-проницаемых мембран на основе LSCF-оксидов характерны низкие значения кислородных потоков, что ограничивает их применение в каталитических процессах [11]. А наличие кобальта в структуре LSCF-оксидов снижает фазовую и химическую стабильность материалов [12]. Так, было показано [13], что мембраны на основе LSCF-оксидов не стабильны в атмосфере CO<sub>2</sub>, что проявляется в деградации материала мембраны и снижении потоков кислорода более чем вдвое.

В настоящее время одним из способов улучшения транспортных свойств и стабильности материалов на основе LSCF-оксидов является изготовление композиционных двухфазных материалов типа “перовскит – флюорит”. В данных системах одна фаза является в основном электронным проводником, а вторая – в основ-

ном кислород-ионным проводником, а скорость процессов кислородного обмена в таких материалах определяется вкладами обеих фаз.

Согласно работам [14–17], двухфазные системы “перовскит – флюорит” обладают улучшенной фазовой, термической и химической стабильностью в сравнении с однофазными материалами. При этом мембраны на их основе имеют высокую механическую прочность при эксплуатации [18].

Ранее было продемонстрировано, что при модификации проницаемой стороны микро-трубчатой (МТ) мембраны состава  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF55-SDC, где  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} = \text{SDC}$  (samarium doped ceria)) с помощью нанесения серебра удается увеличить кислородный поток более чем вдвое [11]. Кроме того показано, что полученные композитные МТ-мембраны проявляют большую стабильность в восстановительной атмосфере CO<sub>2</sub> в сравнении с мембраной на основе LSCF. Согласно работам [9, 10], увеличение содержания лантана в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  должно приводить к повышению электропроводности материалов. Таким образом, интересной задачей является определение влияния содержания лантана в рассматриваемых композитах состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  на транспортные свойства мембран на их основе.

Данная работа посвящена высокотемпературному исследованию фазового состава композиционного материала LSCF64-SDC, а также изучению кислородной проницаемости МТ-мембран на его основе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF64) был синтезирован керамическим методом из смеси карбоната стронция и соответствующих оксидов металлов в стехиометрических соотношениях [11]. Композиционный материал состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF64-SDC)

был получен в результате смешения оксида LSCF64 (65 мас. %) и оксида SDC (35 мас. %) (Неохим, Россия) в среде этилового спирта с одновременным диспергированием в вакуумном диссольтере DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия) с установленной бисерной мельницей в течение 30 мин. Полученный композит был высушен до полного удаления этилового спирта при 60 °С в течение 6 ч.

Микротрубчатые мембраны на основе композита LSCF64-SDC были изготовлены с помощью метода фазовой инверсии. Предварительно была приготовлена паста путем смешения порошка LSCF64-SDC в качестве твердой фазы, полисульфона (квалификация “х. ч.”) в качестве полимера и 1-метил-2-пирролидона (квалификация “х. ч.”) в качестве растворителя в соотношении 9 : 3 : 1 соответственно. Перемешивание выполняли в вакуумном диссольтере с чередованием скорости вращения фрезы 800/2000 об/мин в течение 1 ч. Затем проводилась дегазация полученной пасты в условиях вакуума. В качестве внутреннего и внешнего коагулянтов использовали дистиллированную воду. Полученные МТ-мембраны выдерживались в дистиллированной воде в течение 3 ч до полного выхода растворителя в воду. Спекание МТ-мембран осуществлялось при температуре 1300 °С с выдержкой при 600 °С в течение 1 ч для выгорания полимера. Подробная методика изготовления МТ-мембран представлена в [11].

Кристаллическую структуру двухфазной системы LSCF64-SDC исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с высокоскоростным детектором LynxEye ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Наборы данных регистрировали в режиме пошагового сканирования в диапазоне 10–70° по 2 $\theta$  со скоростью нагрева 0.5 °С/с и временем накопления сигнала 20 мин. *In situ* высокотемпературные дифракционные исследования проводились в высокотемпературной камере Anton Paar НТК-1200. Уточнение параметров элементарной ячейки образцов осуществляли методом Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2 (Bruker, Германия) и базы данных ICDD PDF-4+ (2011 г.).

Исследование морфологии и микроструктуры МТ-мембран проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония).

Эксперименты по изучению кислородной проницаемости МТ-мембран выполняли в модель-

ном реакторе, принципиальная схема которого представлена в работе [11]. Микротрубчатая мембрана соединялась с помощью керамического герметика с трубками на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Перед экспериментами газоплотность собранной ячейки тестировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 200 (Stanford Research Systems, США), отслеживая количество азота и кислорода в потоке продувочного газа (аргона). Для всех измерений натекание воздуха составляло менее 1 %. На внешнюю сторону мембран подавалась смесь  $\text{O}_2/\text{N}_2$  в различных соотношениях со скоростью потока 150 мл/мин. Аргон высокой чистоты подавался на внутреннюю поверхность мембраны со скоростью потока 50 мл/мин. Потоки газов, подаваемых на мембрану, формировались с помощью газового смесителя УФПГС-4 (СОЛЮ, Россия). Состав газа на выходе из мембранного реактора контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 200.

Величину удельного кислородного потока рассчитывали согласно уравнению:

$$J(\text{O}_2) = \left[ C(\text{O}_2) - \frac{0.21}{0.78} C(\text{N}_2) \right] \cdot \frac{F}{S} \quad (1)$$

где  $J(\text{O}_2)$  – кислородный поток через мембрану, мл/(мин · см<sup>2</sup>);  $C(\text{O}_2)$  и  $C(\text{N}_2)$  – измеряемые концентрации кислорода и азота на выходе из реактора соответственно, моль/мл;  $F$  – скорость потока аргона, мл/мин;  $S$  – геометрическая площадь поверхности мембраны, см<sup>2</sup>.

Измерения стабильности кислородных потоков через МТ-мембрану LSCF64-SDC в атмосфере  $\text{CO}_2$  проводились при фиксированном давлении кислорода с внешней стороны мембраны ( $p(\text{O}_{2,1}) \sim 0.21$  атм) и постоянном составе газовой смеси (50%  $\text{CO}_2$ /50% Ar), подаваемой на внутреннюю сторону мембраны ( $p(\text{O}_{2,2})$ ) со скоростью 50 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для разработки электродов ТОТЭ и материалов кислородпроницаемых мембран необходима информация об их высокотемпературном поведении, т. е. о фазовых и структурных превращениях при эксплуатации. В данной работе были проведены высокотемпературные исследования фазового состава композита LSCF64-SDC при пониженном содержании кислорода ( $p(\text{O}_2) \sim 10^{-4}$  атм).

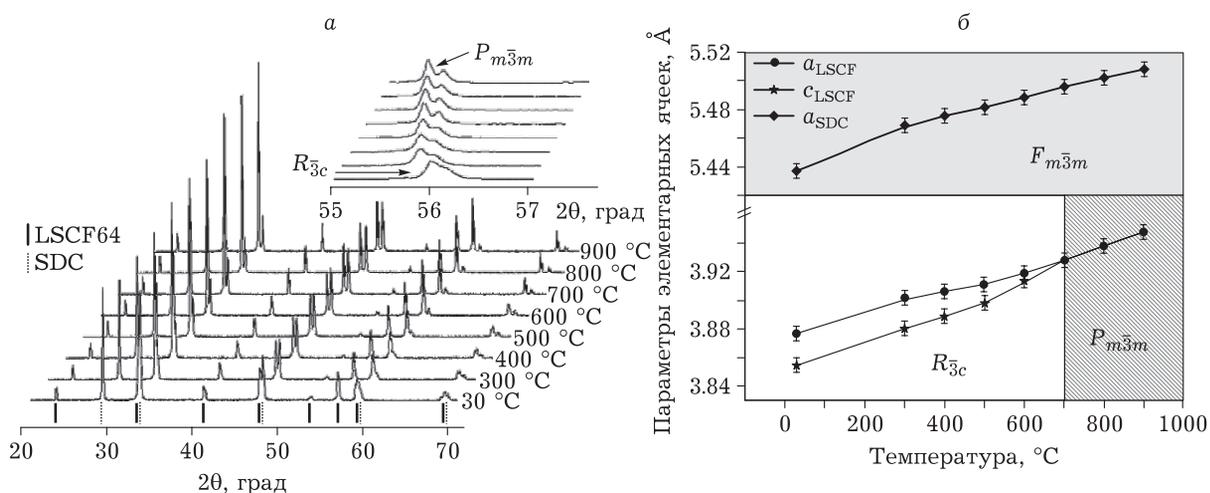


Рис. 1. Данные *in situ* высокотемпературной дифракции композита LSCF64-SDC (а), полученные при нагревании образца в динамическом вакууме (на врезке приведен увеличенный фрагмент спектра); температурные зависимости приведенных параметров элементарных ячеек композита LSCF64-SDC в вакууме (б). Здесь и на рис. 2–5: LSCF64-SDC =  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ ; LSCF55-SDC =  $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ .

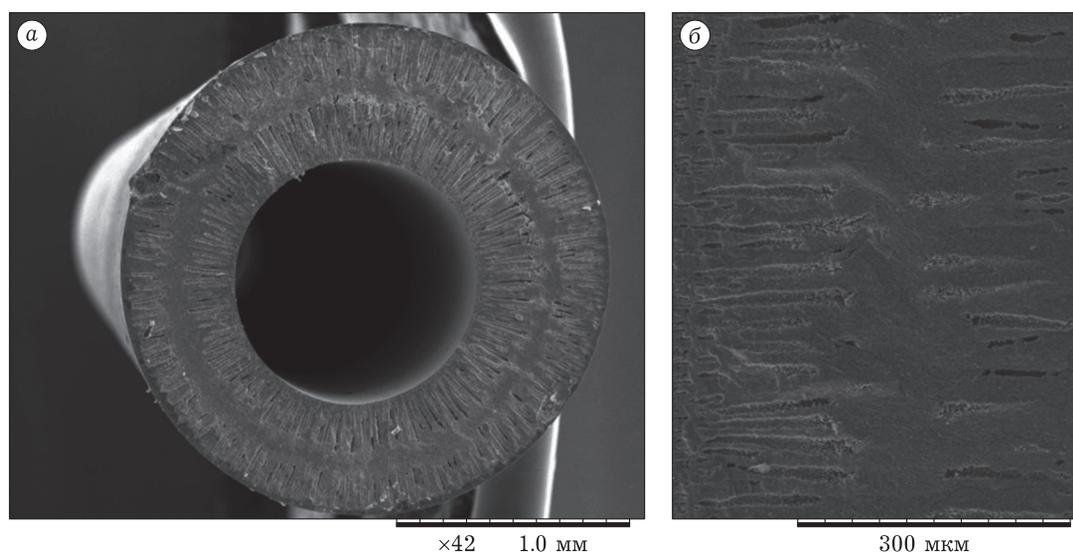


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного сечения микротрубчатой мембраны на основе композита LSCF64-SDC (а), увеличенный вид (б). Обозн. см. рис. 1.

Согласно результатам РФА (рис. 1, а), при температурах 30–600 °С в вакууме исследуемый композит состоит из фазы оксида LSCF64 с ромбоэдрической структурой  $R_{\bar{3}c}$  и фазы флюорита – оксида SDC с кубической структурой  $F_{m\bar{3}m}$ . При температуре ~700 °С для оксида LSCF наблюдается структурный фазовый переход из низкосимметричной фазы  $R_{\bar{3}c}$  в высокосимметричную псевдокубическую фазу  $P_{m\bar{3}m}$ . Это согласуется с данными, представленными в работах [11, 18, 19]. Следует отметить, что в исследуемом температурном интервале 30–900 °С в вакууме взаимодействие между компонентами композита не наблюдается. Также из рентгено-

грамм видно, что с увеличением температуры наблюдается характерный сдвиг рефлексов в область малых углов. Данная особенность связана с процессами термического расширения и химического расширения, обусловленного выделением кислорода из образца при нагревании [11]. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек композита LSCF64-SDC представлены на рис. 1, б. Приведенные параметры элементарной ячейки фазы LSCF сходятся в области температуры фазового перехода с образованием псевдокубической ячейки.

На рис. 2, а представлена СЭМ-микрофотография МТ-мембраны на основе композита со-

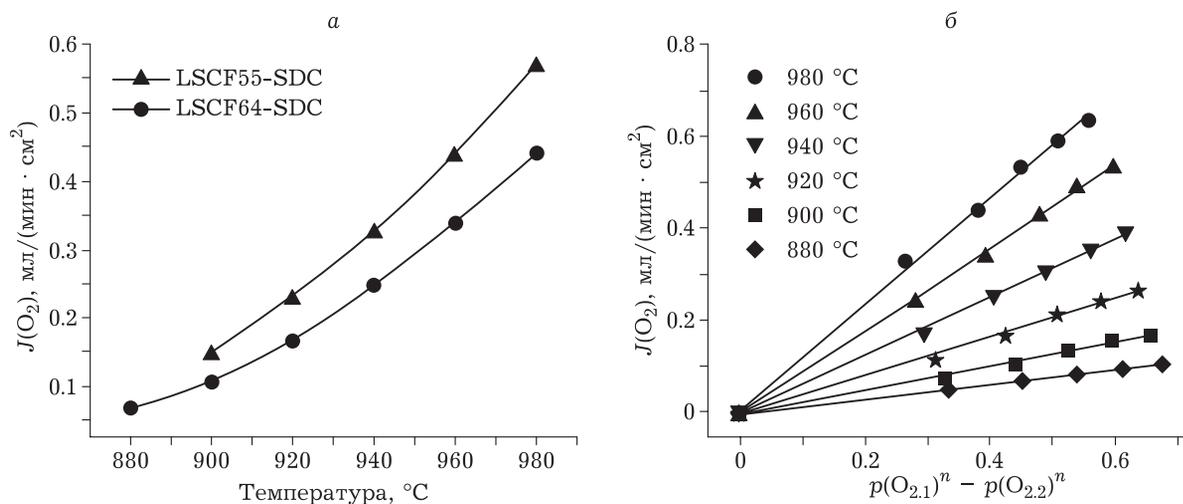


Рис. 3. Температурная зависимость удельного кислородного потока ( $J(\text{O}_2)$ ) через микротрубчатые мембраны на основе оксидов LSCF55-SDC [11] и LSCF64-SDC (а); линейаризация кислородных потоков в зависимости от температуры и парциального давления кислорода ( $p(\text{O}_{2.1})^n - p(\text{O}_{2.2})^n$ ) для оксида LSCF64-SDC (б). Обозн. см. рис. 1.

става LSCF64-SDC после спекания при 1300 °C. Видно, что МТ-мембрана, полученная методом фазовой инверсии, имеет асимметричную структуру: центральный газоплотный слой толщиной ~50 мкм расположен между пористыми пальцеобразными слоями (см. рис. 2, б). Согласно многим исследованиям [11, 12, 20, 21], наличие подобной развитой микроструктуры мембран может приводить к значительному увеличению транспортных свойств материалов при сохранении высокой механической прочности изделия.

На рис. 3, а показан график полученной температурной зависимости удельного кислородного потока через МТ-мембрану на основе LSCF64-SDC в градиенте воздух/Ar в сравнении с данными для МТ-мембраны состава  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF55-SDC), представленными в работе [11]. Значение кислородного потока через мембрану LSCF64-SDC составило 0.45 мл/(мин·см<sup>2</sup>) при 980 °C, что ниже, чем для мембраны на основе LSCF55-SDC [11]. В работе [19] выявлено, что структурные и транспортные свойства оксидов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  существенно зависят от содержания лантана в оксиде. При увеличении содержания лантана для компенсации избыточного положительного заряда происходит снижение концентрации кислородных вакансий, что приводит к уменьшению кислородных потоков через мембраны.

Для определения лимитирующей стадии процесса кислородного транспорта и вычисления значения кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) в данной работе проводили анализ зависимостей

кислородных потоков от температуры и парциального давления кислорода согласно следующему уравнению [11]:

$$J(\text{O}_2) = \beta(T)(p(\text{O}_{2.1})^n - p(\text{O}_{2.2})^n) \quad (2)$$

где  $J(\text{O}_2)$  – поток кислорода через мембрану, мл/мин;  $\beta(T)$  – температурный фактор;  $p(\text{O}_{2.1})$ ,  $p(\text{O}_{2.2})$  – парциальное давление кислорода с внешней и внутренней стороны мембраны соответственно, атм;  $n$  – степенной коэффициент, связанный с порядком реакции и зависящий от лимитирующей стадии процесса переноса кислорода.

Линейаризация кислородных потоков от температуры и парциального давления кислорода

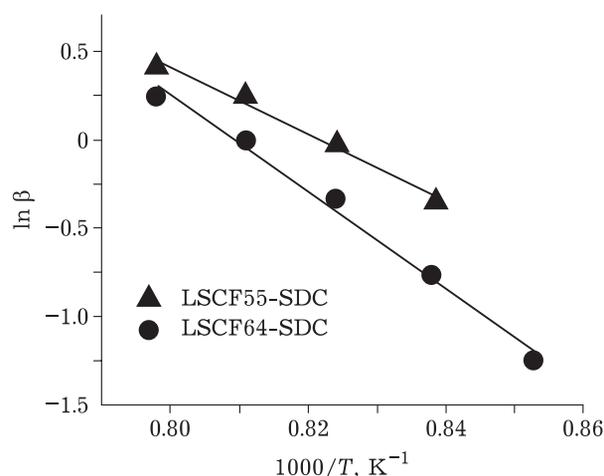


Рис. 4. Аррениусовская зависимость температурного фактора  $\beta(T)$ , полученного из экспериментальных данных по кислородной проницаемости микротрубчатых мембран.  $T$  – температура. Обозн. см. рис. 1.

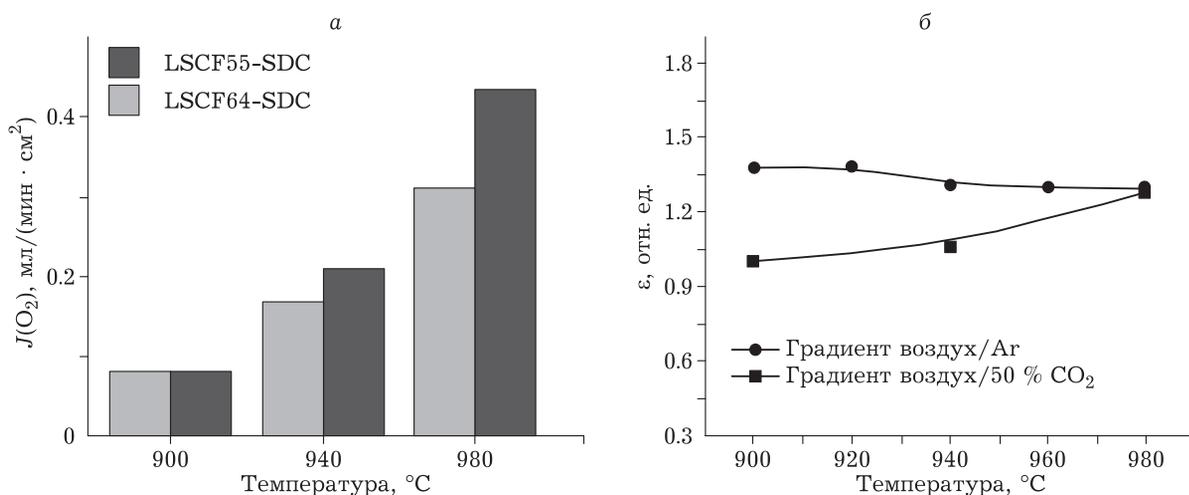


Рис. 5. Сравнительная диаграмма кислородных потоков (а) через микротрубчатые мембраны LSCF64-SDC и LSCF55-SDC в атмосфере, содержащей 50 %  $\text{CO}_2$ ; температурная зависимость коэффициента изменения кислородных потоков (б), рассчитанного по формуле:  $\varepsilon = J(\text{O}_2)(\text{LSCF55-SDC})/J(\text{O}_2)(\text{LSCF64-SDC})$ . Обозн. см. рис. 1.

была достигнута при степенном коэффициенте  $n = 0.5$  (см. рис. 3, б).

Из линеаризации экспериментальных данных по кислородной проницаемости по углу наклона прямой были определены величины температурного фактора  $\beta(T)$ . Аррениусовские зависимости температурного фактора  $\beta(T)$  для МТ-мембран на основе LSCF64-SDC и LSCF55-SDC представлены на рис. 4. Согласно расчетам, полученное значение энергии активации кислородного транспорта через мембрану состава LSCF64-SDC ( $E_a = 162 \pm 10$  кДж/моль) согласуется со значением, полученным для LSCF55-SDC мембраны. В работе [11], основываясь на результатах модификации поверхности МТ-мембраны LSCF55-SDC серебром, авторы отнесли такую величину энергии активации кислородного транспорта ( $E_a = 141 \pm 10$  кДж/моль) к лимитированию поверхностных реакций обмена на границе “газ – твердое”.

Одним из важнейших условий при эксплуатации электродных материалов ТОТЭ и материалов для каталитических мембранных реакторов окисления углеводородов является их фазовая и химическая стабильность в атмосфере, содержащей  $\text{CO}_2$  [22–24]. Согласно литературным данным, кислородные потоки через МТ-мембраны на основе оксида LSCF64 значительно уменьшаются в восстановительных условиях [11, 22].

В данной работе были проведены высокотемпературные эксперименты кислородной проницаемости композиционных материалов в среде, содержащей 50 %  $\text{CO}_2$ . На рис. 5, а представлена сравнительная диаграмма температурных зависимостей удельного кислородного потока через

МТ-мембраны на основе оксидов LSCF64-SDC и LSCF55-SDC в градиенте воздух/50%  $\text{CO}_2$ . Из представленных данных следует, что при увеличении содержания лантана в композиционном материале LSCF-SDC кислородный поток через мембрану уменьшается в температурной области 940–980  $^\circ\text{C}$ . При этом необходимо отметить, что при 900  $^\circ\text{C}$  величины кислородных потоков через рассматриваемые композиты практически равны. На рис. 5, б приведена температурная зависимость коэффициента изменения кислородных потоков ( $\varepsilon$ ), который был рассчитан по формуле:  $\varepsilon = J(\text{O}_2)(\text{LSCF55-SDC})/J(\text{O}_2)(\text{LSCF64-SDC})$ . Коэффициент  $\varepsilon$  уменьшается в градиенте воздух/ $\text{CO}_2$  при температурах 900–940  $^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о большей стабильности композита состава LSCF64-SDC в данных условиях в сравнении с LSCF55-SDC. Это согласуется с выводами авторов [25] о том, что энергия стабилизации перовскита состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  увеличивается с повышением содержания лантана в данной системе и определяет высокую устойчивость оксида к  $\text{CO}_2$ .

Таким образом можно заключить, что при увеличении содержания лантана в композите LSCF-SDC наблюдается уменьшение кислородных потоков через МТ-мембраны на его основе, однако отмечается большая стабильность кислородного потока в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены исследования фазового состава и кислородной проницаемости композиционных материалов состава LSCF64-SDC.

Фазовый состав материала LSCF64–SDC при нагревании в вакууме изучен *in situ* методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Показано, что при 700 °С в оксиде LSCF64 происходит структурный переход из низкосимметричной ромбоэдрической фазы в высокосимметричную псевдокубическую фазу.

С помощью метода фазовой инверсии получены МТ-мембраны на основе композита LSCF64–SDC. Проведены исследования кислородной проницаемости полученных МТ-мембран в зависимости от температуры и давления кислорода. Определена эффективная энергия активации процесса кислородного транспорта, значение которой составило  $162 \pm 10$  кДж/моль.

Также нами изучена кислородная проницаемость МТ-мембран в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Показано, что при увеличении количества лантана в рассматриваемом композите происходит снижение кислородной проницаемости через МТ-мембраны на его основе, однако отмечается стабильность кислородного потока в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yacou C., Leo A., Motuzas J., Smart S., Zhang S., Liu S., Diniz da Costa J. C. High oxygen production membranes by Ag catalytic surface modified BSCC perovskite // *Sep. Purif. Technol.* 2023. Vol. 317. Art. 123829.
2. Jiang S. P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells – a review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44, No. 14. P. 7448–7493.
3. 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.
4. Shao Z., Haile S. M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells // *Nature.* 2004. Vol. 431. P. 170–173.
5. Beckel D., Muecke U. P., Gyger T., Florey G., Infortuna A., Gauckler L. J. Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis // *Solid State Ionics.* 2007. Vol. 178, No. 5–6. P. 407–415.
6. Filonova E., Pikalova E. Overview of approaches to increase the electrochemical activity of conventional perovskite air electrodes // *Materials.* 2023. Vol. 16, No. 14. Art. 4967.
7. Monaco F., Ferreira-Sanchez D., Hubert M., Morel B., Montinaro D., Grolimund D., Laurencin J. Oxygen electrode degradation in solid oxide cells operating in electrolysis and fuel cell modes: LSCF destabilization and interdiffusion at the electrode/electrolyte interface // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46, No. 62. P. 31533–31549.
8. Liu M., Ding D., Blinn K., Li X., Nie L., Liu M. Enhanced performance of LSCF cathode through surface modification // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37, No. 10. P. 8613–8620.
9. Mineshige A., Izutsu J., Nakamura M., Nigaki K., Abe J., Kobune M., Fujii S., Yazawa T. Introduction of A-site deficiency into  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  and its effect on structure and conductivity // *Solid State Ionic.* 2005. Vol. 176, No. 11–12. P. 1145–1149.
10. Vibhu V., Vinke I. C., Zaravelis F., Neophytides S. G., Niazkolas D. K., Eichel R.-A., (Bert) de Haart L. G. J. Performance and degradation of electrolyte-supported single cell composed of Mo–Au–Ni/GDC fuel electrode and LSCF oxygen electrode during high temperature steam electrolysis // *Energies.* 2022. Vol. 15, No. 8. Art. 2726.
11. Cherendina O. V., Shubnikova E. V., Khokhlova M. O., Bragina O. A., Nemudry A. P. Dual-phase  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  hollow fiber membranes for oxygen separation // *J. Alloys Compd.* 2024. Vol. 972. Art. 172838.
12. Bragina O. A., Nemudry A. P. Cobalt-free  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskite hollow fiber membranes for oxygen separation // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. Vol. 43, No. 8. P. 3421–3426.
13. Han N., Chen R., Chang T., Li L., Wang H., Zeng L. A novel lanthanum strontium cobalt iron composite membrane synthesised through beneficial phase reaction for oxygen separation // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, No. 15. P. 18924–18930.
14. Joo J. H., Park G. S., Yoo C.-Y., Yu J. H. Contribution of the surface exchange kinetics to the oxygen transport properties in  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase membrane // *Solid State Ionics.* 2013. Vol. 253. P. 64–69.
15. Pham T. L., Yu J. H., Lee J.-S. Conductivity transitions of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  in  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  matrix for dual-phase oxygen transport membranes // *Crystals.* 2021. Vol. 11, No. 6. Art. 712.
16. Schiestel T., Kilgus M., Peter S., Caspary K. J., Wang H., Caro J. Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation // *J. Membr. Sci.* 2005. Vol. 258, No. 1–2. P. 1–4.
17. Zeng F., Malzbender J., Baumann S., Zhou W., Ziegner M., Nijmeijer A., Guillon O., Schwaiger R., Meulenber W. A. Mechanical reliability of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  dual phase membranes synthesized by one-step solid-state reaction // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104, No. 4. P. 1814–1830.
18. Kovalev I., Popov M., Guskov R., Sivtsev V., Bulina N., Nemudry A. Effects of niobium doping on perovskite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  structure // *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49, No. 14. P. 23689–23695.
19. Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp., 1992. 261 p.
20. Popov M. P., Bychkov S. F., Nemudry A. P. Direct AC heating of oxygen transport membranes // *Solid State Ionics.* 2017. Vol. 312. P. 73–79.
21. Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. Vol. 59. P. 242–250.
22. Schlehuder D., Wessel E., Singheiser L., Markus T. Long-term operation of a  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ –membrane for oxygen separation // *J. Membr. Sci.* 2010. Vol. 351, No. 1–2. P. 16–20.
23. Pei K., Zhou Y., Ding Y., Xu K., Zhang H., Yuan W., Sasaki K., Choi Y., Liu M., Chen Y. An improved oxy-

- gen reduction reaction activity and CO<sub>2</sub>-tolerance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> achieved by a surface modification with barium cobaltite coatings // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 514. Art. 230573.
24. Darvish S., Gopalan S., Zhong Y. Thermodynamic stability maps for the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3±δ</sub>-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system for application in solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 336. P. 351–359.
25. Zhang C., Sunarso J., Liu S. Designing CO<sub>2</sub>-resistant oxygen-selective mixed ionic-electronic conducting membranes: guidelines, recent advances, and forward directions // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, No. 10. P. 2941–3005.

Поступила в редакцию 21.03.2024

Одобрена после рецензирования 20.04.2024

Принята к публикации 20.05.2024