

УДК 546.302

## ОСОБЕННОСТИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА И МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА СЛОЖНЫМИ ОКСИДАМИ СО СТРУКТУРОЙ СВЕДЕНБОРГИТА

© 2025 г. Д. И. Туркин<sup>1,\*</sup>, О. Г. Резниčkih<sup>1</sup>, академик РАН В. Л. Кожевников<sup>1</sup>

Поступило 13.12.2024 г.

После доработки 04.03.2025 г.

Принято к публикации 06.03.2025 г.

Методами термогравиметрического неизотермического анализа впервые исследована кинетика сорбции кислорода оксидами  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}Fe_xO_{7+\delta}$ , ( $x = 0, 1$ ) на воздухе. Значения энергии активации получены с использованием безмоделных методов Фридмана, Старинка и Вязовкина. Для определения кинетической функции, описывающей механизм процесса, использован обобщенный графический анализ и метод Коутса–Редферна. В оксидах  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$  значения энергии активации и частотного фактора составляют 189 и 197 кДж моль<sup>-1</sup> и  $4.7 \times 10^{13}$  и  $2.3 \times 10^{14}$  мин<sup>-1</sup> соответственно. Показано, что процесс кислородной сорбции лимитируется случайным образованием и ростом зародышей окисленной фазы в структурных слоях типа кагоме.

**Ключевые слова:** кобальтиты, кислородный обмен, кинетический анализ

**DOI:** 10.31857/S2686953525010036, **EDN:** AWJMSS

### ВВЕДЕНИЕ

Сложные нестехиометрические оксиды переходных металлов привлекают значительное внимание исследователей в связи с возможностями их применения для разделения газовых смесей, в термохимических системах хранения энергии, твердооксидных топливных элементах и т.д. [1–3]. Важной задачей в данном направлении является поиск и разработка новых материалов из экологически дружелюбного и доступного химического сырья, одновременно демонстрирующих быструю кинетику кислородного обмена, высокие значения кислородной емкости и низкие рабочие температуры.

В этой связи кобальтит  $YBaCo_4O_7$  со структурой сведенборгита и его допированные производные как материалы, отвечающие вышеуказанным условиям, интенсивно исследуются в качестве сорбентов и носителей кислорода [4, 5]. Необычной особенностью оксида  $YBaCo_4O_7$  является способность к обратимому поглощению больших объ-

емов кислорода из газовой среды в температурном интервале 200–400°C с образованием сверхстехиометричной структуры  $YBaCo_4O_{7+\delta}$ . Нестехиометрия, т.е. избыточное содержание кислорода  $\delta$  в расчете на элементарную ячейку, может достигать 1.5 [6], что соответствует кислородной емкости 2600 мкмоль(O) г<sup>-1</sup> и более, что на 70% превышает соответствующее значение для традиционных геттеров на основе оксида церия [7, 8]. Необходимо заметить, что столь высокое значение кислородной емкости достигается в условиях термообработки при повышенных давлениях кислорода [9]. Однако компримирование газовых сред является энергозатратным и дорогостоящим методом. Поэтому в ряде случаев, например, при получении защитного азота из воздуха, более интересной представляется возможность циклического изменения содержания кислорода в оксиде при вариациях температуры. Такие особенности термоактивируемой сорбции, как 100% селективность по кислороду, отсутствие стадии компримирования и паров летучей органики в получаемом азоте, открывают перспективы применения оксидных геттеров для обеспечения потребностей в защитном азоте промышленных процессов производства и обработки специальных сплавов и сталей, химических технологий и т.д.

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620077 Екатеринбург, Россия

\*E-mail: turkin@ihim.uran.ru

Структура сведенборгита отличается большой изоморфной емкостью, что позволяет варьировать химический состав кобальтита  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  в широких пределах и существенно модифицировать его свойства. На текущий момент накоплен большой объем экспериментальных данных о влиянии замещений в подрешетках Y, Ba и Co на способность материала к кислородному обмену [10, 11]. В большинстве исследований используются термогравиметрические измерения в атмосфере кислорода, и лишь в отдельных случаях рассматриваются свойства в условиях циклического переключения газовой среды между кислородом и азотом. Однако для оценки возможностей практического применения в первую очередь необходимы сведения о сорбционных характеристиках на воздухе. Между тем, сведения о сорбционных свойствах твердых растворов на основе  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  в атмосфере воздуха крайне немногочисленны, хотя известно, что вариации парциального давления кислорода в газовой фазе оказывают заметное влияние как на важнейшие особенности кислородного обмена с газовой фазой, среди которых объемы поглощенного кислорода и динамика процесса сорбции, так и на термическую стабильность [12, 13].

Ранее нами было установлено, что замещение Y на Ca и Co на Fe благоприятно сказывается на термической стабильности оксида и позволяет увеличить кислородную емкость в условиях термоциклирования на воздухе за счет существенного подавления гистерезиса термограмм нагрева и охлаждения [13, 14]. Другим аспектом изучения возможностей практического использования этого кобальтита и его производных является исследование кинетики поглощения кислорода. Однако, несмотря на большой объем имеющихся экспериментальных данных, механизм и кинетические параметры процесса поглощения кислорода данными материалами в настоящее время остаются неизвестными.

Поэтому задача настоящей работы заключалась в изучении кинетики кислородной сорбции оксидами  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_{7+\delta}$  при охлаждении на воздухе. В качестве основного метода исследования использовали термогравиметрические измерения в сочетании с безмодельными, изоконверсионными подходами к кинетическому анализу экспериментальных данных при различных скоростях нагрева. Данная методология позволила получить полный набор кинетических данных (энергия активации, частотный фактор, кинетическая модель), представляющих интерес для разработки и моделиро-

вания технологических решений с применением твердых растворов на основе  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  в качестве кислородного поглотителя.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

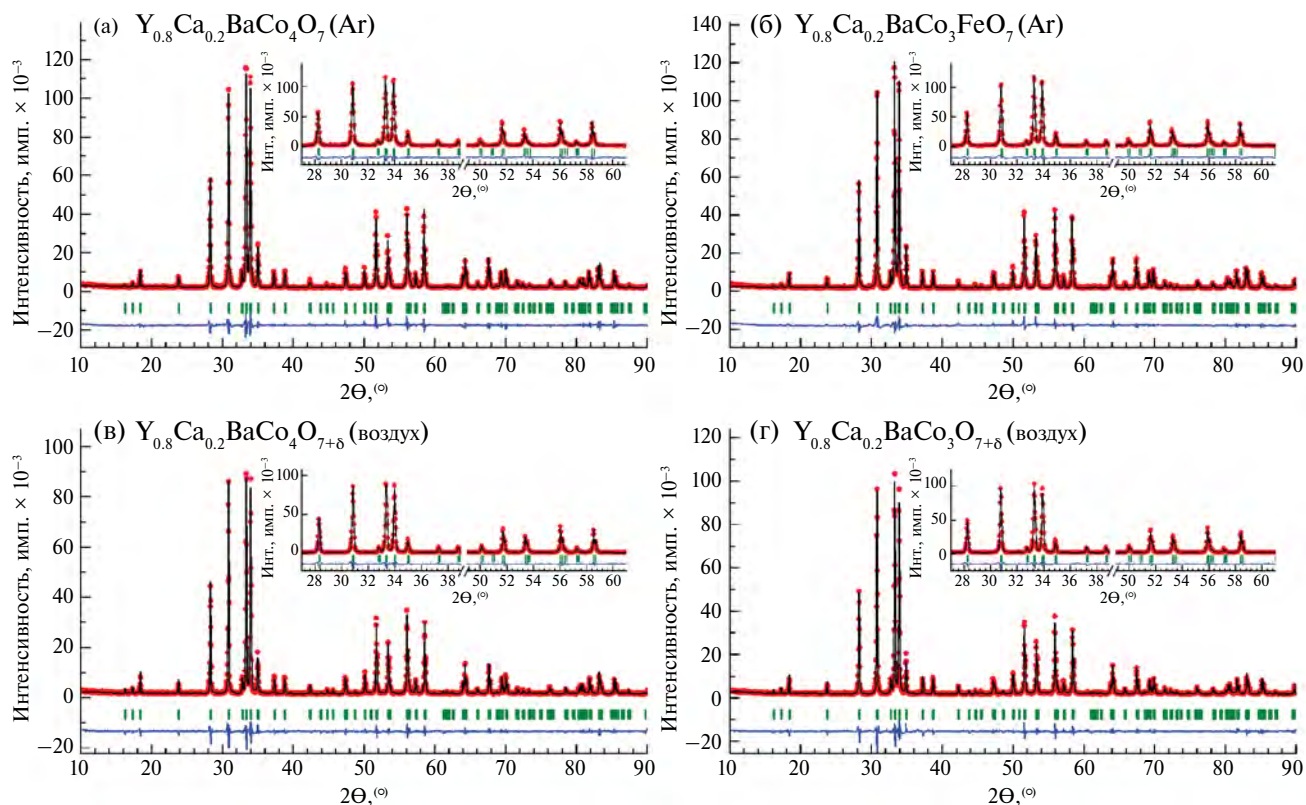
Образцы  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_7$  были синтезированы с применением золь-гель процесса. В качестве исходных реагентов использованы оксид иттрия, карбонаты кальция и бария квалификации “ос. ч.”, а также порошки карбонильного кобальта и железа. Заключительная термообработка проводилась при температуре  $1150^\circ\text{C}$  с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Далее образцы подвергали термообработке в токе аргона при  $600^\circ\text{C}$  в течение 5 ч для удаления избытка сверхстехиометрического кислорода. Процедура и условия синтеза подробно описаны в работе [13].

Фазовый анализ и структурная аттестация проведены методом порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония), в режиме фокусировки по Брэггу–Брентано, с применением  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в угловом интервале  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  с шагом сканирования  $0.03^\circ$  и временем выдержки 5 с. Уточнение структурных параметров проведено с применением метода Ритвелда в программном пакете FullProf2016 [15].

Термограммы сорбции в условиях охлаждения получены с помощью термоанализатора Netzsch STA 449 F3 (Германия). Образцы нагревали до температуры  $650^\circ\text{C}$ , выдерживали при этой температуре до достижения постоянной массы и далее охлаждали до  $200^\circ\text{C}$  со скоростями 2, 6 и  $20\text{ K мин}^{-1}$ . Все измерения проводились в токе воздуха ( $20\text{ мл мин}^{-1}$ ) с использованием платиновых тарельчатых тиглей и порошковых образцов массой около 80 мг, распределенных по тиглю слоем толщиной около 1 мм. По данным микроскопических наблюдений, характерный размер частиц в порошках составлял 3–5 мкм. Расчеты кинетических параметров проведены в программном пакете Matlab на основе рекомендаций [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_7$  были охарактеризованы как однофазные оксиды с гексагональной структурой сведенборгита, пр. гр.  $P6_3mc$  (рис. 1). Стоит



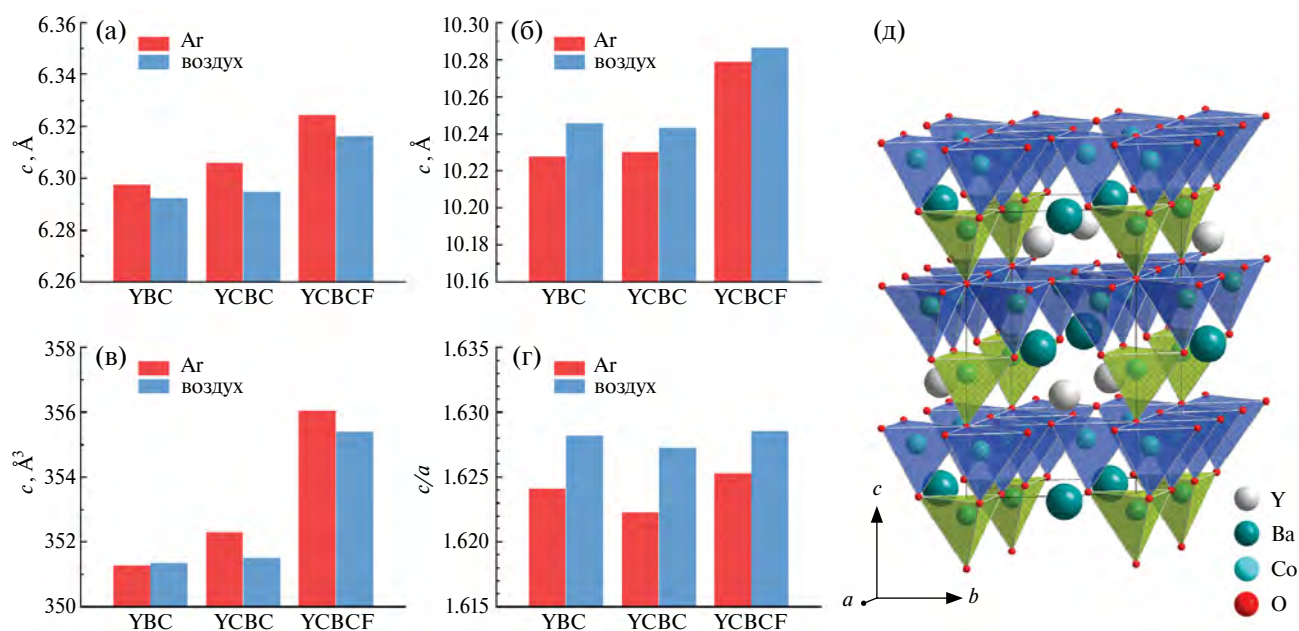
**Рис. 1.** Спектры рентгеновской дифракции образцов  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_{7+\delta}$  для обедненных (а, б) и обогащенных (в, г) по кислороду фаз наряду с результатами полнопрофильного анализа (пр. гр.  $P6_3mc$ ); на вставках показаны увеличенные фрагменты дифрактограмм в области основных пиков гексагональной структуры без видимых следов структурных искажений.

отметить, что на дифрактограммах образцов не наблюдается признаков структурного перехода, характерного для  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  с предельными значениями кислородного индекса ( $1.0 < \delta < 1.5$ ) [10, 17].

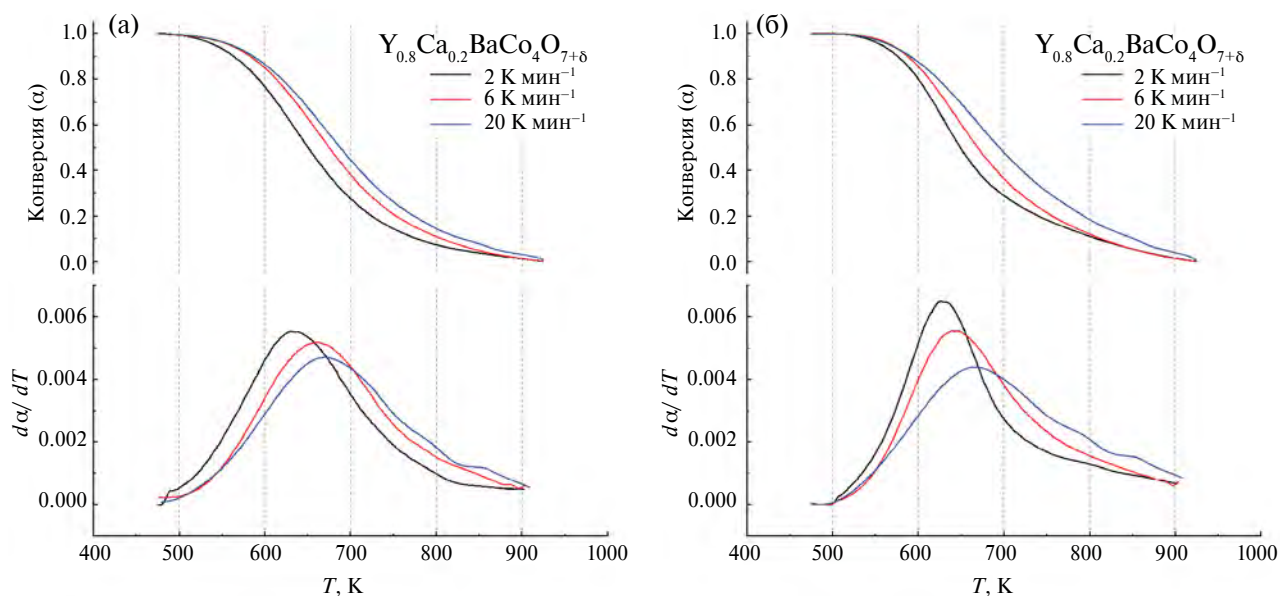
Существенные структурные изменения, характерные для глубоко окисленной фазы, ограничивают вариации нестехиометрии в используемых экспериментальных условиях. В частности, вариации кислородного индекса в процессе охлаждения на воздухе от 580 до 350°C составляют  $\Delta\delta = 0.13$  и 0.14 на формульную единицу  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_{7+\delta}$  соответственно. Значения структурных параметров образцов приведены на рис. 2. Вариации параметров кристаллической решетки хорошо согласуются с разницей ионных радиусов допантов  $R(\text{Ca}^{2+}) > R(\text{Y}^{3+})$  и  $R(\text{Fe}^{3+}) > R(\text{Co}^{2+})$ . Также можно видеть значительные анизотропные искажения кристаллической решетки после интеркаляции в структуру дополнительных атомов кислорода в ходе охлаждения от 650°C на воздухе. При этом наблюдается тенденция к росту параметра  $c/a$  при одновременном небольшом уменьшении объема элементарной ячейки. Наблюдаемые ва-

риации объема ячейки объясняются увеличением средней степени окисления ионов переходного металла по мере увеличения кислородной нестехиометрии в  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\delta}$ . Анизотропное искажение структуры свденборгита, при котором сжатие решетки сопровождается ростом параметра  $c/a$ , отражает преимущественную локализацию геометрических изменений полиэдров металл–кислород в кристаллографическом слое кагоме [18]. Следует отметить, что при замещении кобальта на железо наблюдается обратная тенденция, т.е. рост  $c/a$  при увеличении объема элементарной ячейки. Этот эффект указывает на преимущественное замещение ионов кобальта большими по размеру ионами железа в позициях тригональных структурных слоев.

Анализ ТГ-кривых изменения степени превращения при охлаждении на воздухе с различными скоростями показал, что наблюдаемый процесс поглощения кислорода практически полностью завершается при 200°C (рис. 3). На всех дифференциальных кривых присутствует один максимум, что косвенно указывает на одностадийность процесса. Для пересчета первичных



**Рис. 2.** Зависимости уточненных структурных параметров при комнатной температуре образцов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (YBC),  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (YBCO) и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_{7+\delta}$  (YBCF) после термообработки в Ar при  $650^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения на воздухе (а)–(г); эскиз кристаллической структуры свденборгита (д): синим и зеленым цветом показаны тетраэдры кристаллографических кагоме и тригональных слоев соответственно.



**Рис. 3.** Термограммы поглощения кислорода оксидами  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  (а) и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_{7+\delta}$  (б) при охлаждении на воздухе.

термогравиметрических данных в степень превращения использовалось соотношение:

$$\alpha_T = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_1}, \quad (1)$$

где  $m_0$ ,  $m_1$  обозначают начальную и конечную массы образца соответственно, а  $m_T$  есть масса образца при температуре  $T$ . Основное кинетическое уравнение для изменения степени превра-

щения со временем в ходе химической реакции с участием твердотельных реагентов [19] может быть представлено в виде:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha), \quad (2)$$

где  $d\alpha/dt$  есть скорость реакции,  $k(T)$  – константа скорости реакции,  $f(\alpha)$  – дифференциальная

функция модели реакции,  $A$  — предэкспонента или частотный фактор ( $\text{с}^{-1}$ ),  $E$  — энергия активации ( $\text{кДж моль}^{-1}$ ),  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) и  $T$  — абсолютная температура ( $\text{К}$ ). В условиях неизотермического эксперимента, при линейном изменении температуры со временем  $\beta = dT/dt$  ( $\text{К с}^{-1}$ ), из уравнения (2) следует изменение степени превращения с температурой:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha). \quad (3)$$

Принимая начальную температуру эксперимента  $T_0 = 0$ , после разделения переменных кинетическое уравнение может быть представлено в интегральной форме:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \frac{AE}{\beta R} \int_0^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} P(x), \quad (4)$$

где  $g(\alpha)$  есть интегральная функция модели реакции,  $x = E/RT$  и  $P(x)$  — температурный интеграл:

$$P(x) = \int_\infty^\alpha -\frac{e^{-x}}{x^2} dx, \quad (5)$$

Температурный интеграл  $P(x)$  не имеет численного решения. Однако он может быть весьма точно аппроксимирован рядом аналитических приближений. В данной работе использовано приближение Сенума—Янга 4-го порядка [20]:

$$P(x) \approx \left(\frac{\exp(-x)}{x}\right) \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}\right). \quad (6)$$

Для  $x > 20$  абсолютная погрешность приближения не превышает  $10^{-5}\%$  [21].

Для определения кинетических параметров удобно использовать методы расчетов при постоянных значениях степени конверсии без использования каких-либо конкретных моделей реакционной зоны [16]. Так, широко распространенный метод Фридмана базируется на логарифмировании дифференциальной формы кинетического уравнения (2) [22]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT_\alpha}, \quad (7)$$

Зависимости  $\ln(d\alpha/dt)$  от  $1/RT_\alpha$  позволяют рассчитать величины энергии активации из угла наклона линейной интерполяции изоконверсионных данных. Следует отметить, что выражение (7) может быть использовано для процессов, протекающих при охлаждении ( $\beta < 0$ ). Однако

практическая реализация дифференциального метода часто бывает затруднительной вследствие существенных сложностей при получении точных значений скорости реакции. В этой связи методы, основанные на использовании интегральной формы кинетического уравнения (4), могут рассматриваться как более точные. В частности, в методе Старинка [23] используется аппроксимация

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^{1.92}}\right) = C - 1.0008 \frac{E}{RT_\alpha}, \quad (8)$$

которая может быть получена путем интегрирования уравнения (4). Формально интегральный подход Старинка не применим при  $\beta < 0$ , поскольку это приводит к отрицательным значениям  $g(\alpha)$ , что не имеет физического смысла. Однако, если кривые нагрева и охлаждения совпадают, как это происходит в случае оксидов  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_{7+\delta}$  [14], это замечание не является существенным и можно использовать абсолютную величину  $\beta$ .

Ограничения по знаку  $\beta$  полностью отсутствуют в интегральном методе Вязовкина [24], согласно которому величина энергии активации может быть определена из серии экспериментов с различными скоростями нагрева при минимизации функции:

$$\Omega(E) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E, T_{\alpha,i})}{I(E, T_{\alpha,j})} \cdot \frac{\beta_j}{\beta_i}, \quad (9)$$

где выражение для  $I(E, T_\alpha)$  имеет вид:

$$I(E, T_\alpha) \approx \int_{T_0}^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{E}{R} P(x). \quad (10)$$

Результаты, полученные при использовании методов Фридмана, Старинка и Вязовкина, а также рассчитанные значения энергии активации  $E$  при изменении степени превращения в диапазоне 0.2–0.8, представлены на рис. 4. Полученные значения  $E$  варьируются в пределах 20%, что, согласно [16], можно рассматривать как несущественное различие. Таким образом, неизменная величина  $E$  указывает на единый, одностадийный характер процесса поглощения кислорода при всех степенях превращения. Величины  $E$  для  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , полученные различными методами, хорошо сходятся между собой и также с литературными данными [25]. Средние значения кажущихся энергий активации для  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_3\text{FeO}_{7+\delta}$  составляют 189 и 197  $\text{кДж моль}^{-1}$ .



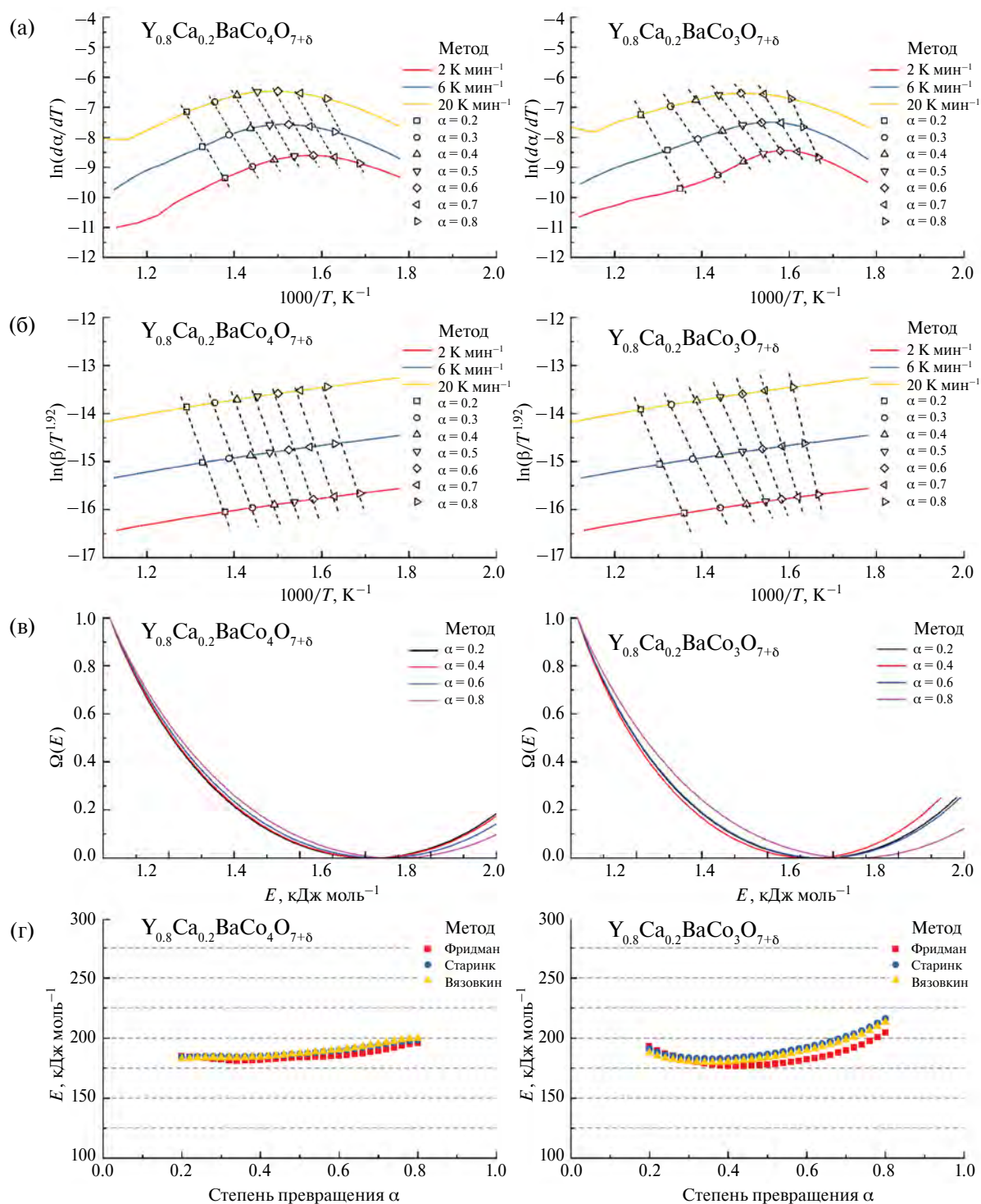


Рис. 4. Применение методов Фридмана (а), Старинка (б) и Вязовкина (в) для определения энергии активации и полученные зависимости  $E(\alpha)$  (г).

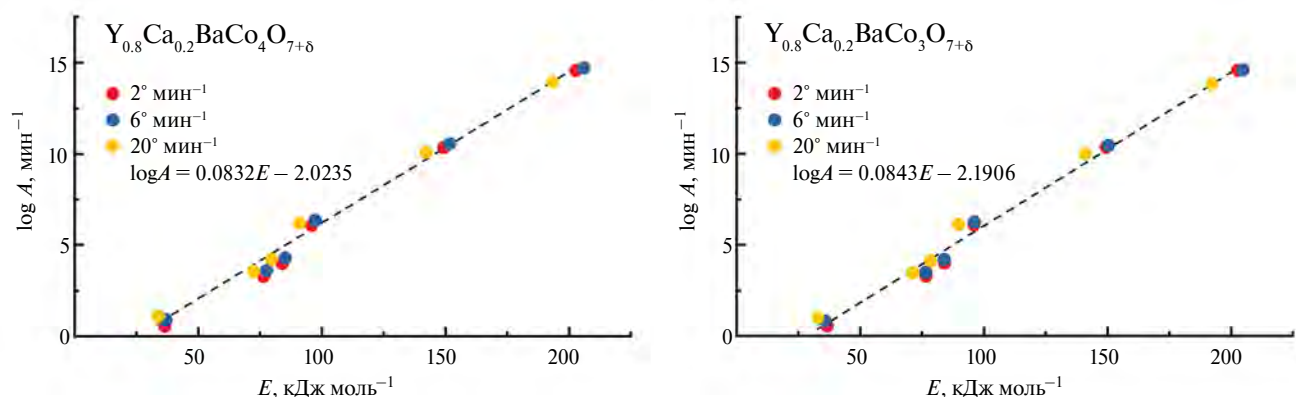
Другим важным параметром, определяющим абсолютную скорость реакции, является частотный фактор. Для его определения можно воспользоваться кинетическим компенсационным эффектом, который отражает линейную зависимость частотного фактора от энергии активации [26]:

$$\log A_i = aE_i - b. \quad (11)$$

Здесь  $a$  и  $b$  — компенсационные параметры. Набор значений  $E_i$ ,  $\log A_i$  может быть получен любым модельным методом. В данной работе мы использовали соотношение Коутса–Редферна [27]

**Таблица 1.** Наиболее часто используемые кинетические модели для описания химических реакций с участием твердофазных реагентов

Модель реакции	Условное обозначение	$g(\alpha)$
Реакция, лимитируемая процессом на границе раздела фаз (сжимающийся объем)	R3	$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Зародышеобразование (уравнение Джонсона–Мела–Аврами)	A4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
	A2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
	A1	$[-\ln(1 - \alpha)]$
Трехмерная диффузия (уравнение Яндера)	D3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Трехмерная диффузия (уравнение Гинстлинга–Бронштейна)	D4	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$

**Рис. 5.** Кинетический компенсационный эффект для образцов  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ .

для представленных в табл. 1 кинетических моделей:

$$\ln(g(\alpha)/T^2) = \ln(AR/\beta E) - E/RT. \quad (12)$$

Линейная аппроксимация зависимостей  $\log A_i$  от  $E_i$  на рис. 5 приводит к величинам частотного фактора  $4.7 \times 10^{13}$  и  $2.3 \times 10^{14} \text{ мин}^{-1}$  в  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$  соответственно. Можно заметить, что найденные величины заметно превышают характерные частоты,  $10^{11} - 10^{12} \text{ мин}^{-1}$ , оптических фононов в сложных оксидах переходных металлов, взаимодействие с которыми обеспечивает диффузионные пере-скоки ионов кислорода. Это наблюдение согласуется с высокими значениями энергии активации, 190–200 кДж моль $^{-1}$ , которые превосходят типичную величину энергии активации кислородной диффузии, 110–150 кДж моль $^{-1}$ , в оксидных соединениях.

Для полноценного понимания кинетики процесса поглощения кислорода необходимы сведения о возможном механизме реакции. Определение наиболее вероятного механизма сорбции может быть осуществлено при сравнении теку-

щих значений кинетического интеграла  $g(\alpha)$  со значениями при фиксированной степени превращения, например,  $g(0.5)$  [28]. Действительно, из (4) следует, что:

$$g(0.5) = \frac{AE}{\beta R} P(0.5), \quad (13)$$

здесь  $P(0.5) = E/RT_{0.5}$  есть расчетная величина температурного интеграла при температуре, соответствующей  $\alpha = 0.5$ . Из уравнений (4) и (13) следует, что

$$g(\alpha)/g(0.5) = P(x)/P(0.5). \quad (14)$$

Модели реакционной зоны в табл. 1 позволяют рассчитать зависимости  $g(\alpha)/g(0.5)$  от  $\alpha$ . Далее, используя уже полученные величины энергий активации, можно вычислить значения  $P(x)/P(0.5)$ :

$$\frac{P(x)}{P(0.5)} = \frac{T^2 \exp(-E/RT_\alpha)}{T_{0.5}^2 \exp(-E/RT_{0.5})}. \quad (15)$$

Соответствие ряда наиболее популярных кинетических моделей  $g(\alpha)/g(0.5)$  с расчетными зависимостями  $P(x)/P(0.5)$  при различных

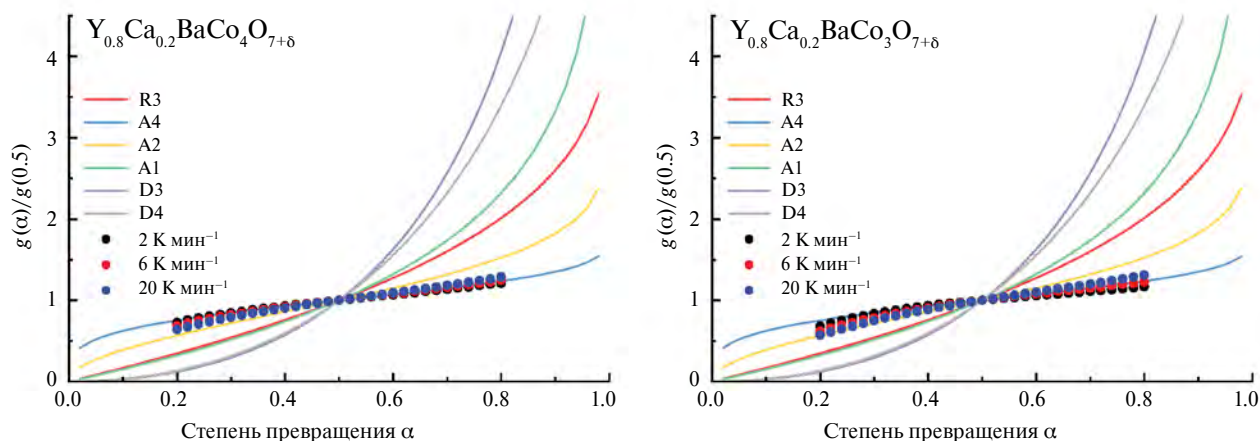


Рис. 6. Теоретические (сплошные линии) и экспериментальные (точки) зависимости отношения  $g(\alpha)/g(0.5)$  степени превращения  $\alpha$  для образцов  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ . Обозначения линий на графиках соответствуют моделям реакции из табл. 1.

скоростях нагрева в зависимости от степени превращения  $\alpha$  показано на рис. 6. Можно наблюдать, что для образцов  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$  наилучшую сходимость с экспериментальными данными обеспечивает реакционная модель Джонсона–Мела–Аврами (A4). Полученные результаты указывают на то, что сорбция кислорода оксидами  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$  ( $x = 0, 1$ ) лимитируется процессом образования зародышей новой насыщенной кислородом фазы  $YBaCo_{4-x}Fe_xO_{7+\delta}$  и их последующим ростом. Параметры модели Джонсона–Мела–Аврами (A4, A2, A1) связаны с размерностью процесса роста зародышей новой фазы. При этом значение A4 указывает на трехмерный характер роста [29]. Также стоит отметить, что модификация химического состава железом, которое встраивается в тригональные слои, не оказывает существенного влияния на характер экспериментальных зависимостей  $P(x)/P(0.5)$ . Следовательно, структурные слои кагоме являются местом локализации поглощенного кислорода и роста окисленной фазы. Этот вывод согласуется со значениями энергии активации, 190–200 кДж моль<sup>-1</sup>, которые заметно превышают характерные величины энергии активации подвижности кислорода, 100–150 кДж моль<sup>-1</sup>, в сложных оксидах переходных металлов. Иными словами, процесс поглощения кислорода сведенборгитами, типа  $YBaCo_4O_7$ , не лимитируется процессами кислородной диффузии, а скорее зависит от релаксации напряжений кристаллической решетки, вызванных ростом зародышей и локальной структурной перестройкой.

## ВЫВОДЫ

Методами термогравиметрического неизо-термического анализа проведено исследование сорбции кислорода оксидами  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$  в ходе охлаждения на воздухе. С помощью безмодельных подходов Фридмана, Старинка и Вязовкина показано, что поглощение кислорода является одностадийным процессом с энергией активации 190–200 кДж моль<sup>-1</sup>. Использование методов графического анализа и Коутса–Редферна показывает, что наиболее вероятный механизм развития реакционной зоны описывается кинетической моделью Джонсона–Мела–Аврами. Следовательно, процесс кислородной сорбции оксидами  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$  в интервале 200–600°C контролируется образованием и ростом зародышей окисленной фазы. Этот вывод подтверждается относительно высокими, не характерными для диффузии ионов кислорода, значениями энергии активации и частотного фактора. Частичное замещение кобальта железом не оказывает существенного влияния на параметры и механизм сорбции. Одновременно данные рентгеновской дифракции указывают на преимущественное расположение допированных атомов железа в тригональных слоях кристаллической структуры. Таким образом, поглощенные атомы кислорода и первичные зародыши окисленной фазы располагаются в основном в незатронутых допированием структурных слоях кагоме. При этом диффузия ионов кислорода, обычно управляющая скоростью высокотемпературного окисления нестехиометрических оксидов, в случае структуры сведенборгита не является лимитирующей



стадий и скорее зависит от процессов структурной релаксации сверхстехиометрических оксидов  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  и  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ .

### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00129).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vieten J., Bulfin B., Call F., Lange M., Schmücker M., Francke A., Roeb M., Sattler C. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 13652–13659. <https://doi.org/10.1039/C6TA04867F>
2. Tescari S., Agraftiotis C., Breuer S., de Oliveira L., Neises-von Puttkamer M., Roeb M., Sattler C. // Energy Procedia. 2014. V. 49. P. 1034–1043. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.111>
3. Kodama T., Gokon N. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4048–4077. <https://doi.org/10.1021/cr050188a>
4. Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., Fujita T., Motohashi T., Huang Y.-H., Valkeappa M., Fjellvag H. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 490–494. <https://doi.org/10.1021/cm0523081>
5. Hao H., Cui J., Chen C., Pan L., Hu J., Hu X. // Solid State Ion. 2006. V. 177. P. 631–637. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.030>
6. Chen T., Hasegawa T., Asakura Y., Kakihana M., Motohashi T., Yin S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 51008–51017. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c15419>
7. Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T., Youhida S., Nonaka T., Okamoto T., Suda A., Suqiura M. // Catal. Today. 2002. V. 74. P. 225–234. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00025-1)
8. Kaspar J., Fornasiero P. // J. Solid State Chem. 2003. V. 171. P. 19–29. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00141-X)
9. Rasanen S., Yamauchi H., Karppinen M. // Chem. Lett. 2008. V. 37. P. 638–639. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.638>
10. Parkkima O., Yamauchi H., Karppinen M. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 599–604. <https://doi.org/10.1021/cm3038729>
11. Parkkima O., Karppinen M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. № 25. P. 4056–4067. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402135>
12. Motohashi T., Kadota S., Fjellvag H., Karppinen M., Yamauchi H. // Mater. Sci. Eng. B. 2008. V. 148. P. 196–198. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.052>
13. Turkin D.I., Yurchenko M.V., Tolstov K.S., Shalamova A.M., Suntsov A.Yu., Kozhevnikov V.L. // J. Solid State Chem. 2023. V. 326. P. 124194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124194>
14. Turkin D.I., Tolstov K.S., Yurchenko M.V., Suntsov A.Yu., Kozhevnikov V.L. // Inorg. Mater. 2023. V. 59. P. 1104–1110. <https://doi.org/10.1134/S0020168523100126>
15. Rodríguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55–59. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
16. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. // Thermochim. Acta. 2011. V. 520. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
17. Alekseev A.V., Kamenewa M.Y., Kozeeva L.P., Lavrov A.N., Podbereskaya N.V., Smolentsev A.I., Shmakov A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2013. T. 77. № 2. C. 151–154. <https://doi.org/10.3103/S1062873813020044>
18. Cuartero V., Blasco J., Subías G., García J., Rodríguez-Velamazán J.A., Ritter C. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3360–3370. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00112>
19. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. Reactions in the Solid State. Amsterdam: Elsevier, 1980. 339 c.
20. Senum G., Yang R. // J. Thermal Anal. 1977. V. 11. P. 445–447. <https://doi.org/10.1007/BF01903696>
21. Pérez-Maqueda L.A., Criado J.M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 60. P. 909–915. <https://doi.org/10.1023/A:1010115926340>
22. Friedman H.L. // J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. 1964. V. 6. P. 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
23. Starink M.J. // Thermochim. Acta. 2003. V. 404. P. 163–176. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8)
24. Vyazovkin S., Dollimore D. // J. Chem. Inf. Comp. Sci. 1996. V. 36. P. 42–45. <https://doi.org/10.1021/ci950062m>
25. Hou L., Yu Q., Wang T., Wang K., Qin Q., Qi Z. // Korean J. Chem. Eng. 2018. V. 35. P. 626–636. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0332-6>
26. Vyazovkin S. // Molecules. 2021. V. 26. P. 3077. <https://doi.org/10.3390/molecules26113077>
27. Coats A.W., Redfern J.P. // Nature. 1964. V. 201. P. 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
28. Gotor F.J., Criado J.M., Malek J., Koga N. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 10777–10782. <https://doi.org/10.1021/jp0022205>
29. De Bruijn T.J.W., De Jong W.A., Van Den Berg P.J. // Thermochim. Acta. 1981. V. 45. P. 315–325. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(81\)85091-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(81)85091-5)

## **OXYGEN EXCHANGE AND MECHANISM OF OXYGEN INTAKE BY COMPLEX OXIDES WITH A SWEDENBORGITE STRUCTURE**

**D. I. Turkin<sup>a,#</sup>, O. G. Reznitskikh<sup>a</sup>, Academician of the RAS V. L. Kozhevnikov<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620077 Ekaterinburg, Russian Federation*

*<sup>#</sup>E-mail: turkin@ihim.uran.ru*

The kinetics of oxygen sorption from air by  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}Fe_xO_{7+\delta}$  ( $x = 0, 1$ ) is studied by nonisothermal thermogravimetric measurements. The activation energy is calculated by model-free methods of Friedman, Starink and Vyazovkin. The master plot and Coates–Redfern methods are applied to determine the mechanism of oxygen intake. The results show the activation energies and frequency factors are 189 and 197 kJ mol<sup>-1</sup> and  $4.7 \times 10^{13}$  and  $2.3 \times 10^{14}$  min<sup>-1</sup> in  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$  and  $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ , respectively. The arguments are given in proof of oxygen sorption determined by the volume random nucleation and growth of the oxygen-rich nuclei.

**Keywords:** cobaltites, oxygen exchange, kinetic analysis