

УДК 66.081;546.302

КИСЛОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ ($M = Fe, Ga, Al; 0 < x < 1$) ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ НА ВОЗДУХЕ¹

© 2023 г. Д. И. Туркин¹*, К. С. Толстов¹, М. В. Юрченко¹, А. Ю. Сунцов¹, В. Л. Кожевников¹¹Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: turkin@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Исследовано поведение твердых растворов $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ в процессах циклического поглощения/выделения кислорода при вариациях температуры в интервале 350–580°C на воздухе. Максимальное поглощение кислорода 0.52 мас. % (325 мкмоль О/г) обнаружено для состава $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$. Показано, что введение кальция и железа в структуру кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ способствует смещению кислородного обмена в область повышенных температур и увеличению кислородной емкости.

Ключевые слова: нестехиометрические оксиды, кислородный обмен, термоциклирование**DOI:** 10.31857/S0002337X23100123, **EDN:** CDCLCA

ВВЕДЕНИЕ

Сложные нестехиометрические оксиды переходных металлов привлекают внимание в связи с потребностями развития ряда энергоэффективных технологий, например, для разделения газовых смесей, в качестве термохимических систем хранения энергии, твердооксидных топливных элементов и т.д. [1–7]. Актуальной научной задачей в данной области является поиск и разработка новых материалов на основе доступных и безопасных химических соединений, демонстрирующих высокие значения кислородной емкости, достаточно быструю кинетику процессов кислородного обмена и низкие рабочие температуры. В этой связи в качестве материалов для хранения кислорода интенсивно исследуются твердые растворы на основе кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ [8–10]. Данные оксиды демонстрируют способность к обратимому поглощению кислорода в интервале температур 200–400°C. Так, незамещенный кобальтит $YBaCo_4O_{7+\delta}$ может быть насыщен кислородом до состава $\delta = 1.5$. При этом величина кислородной емкости составляет около 2600 мкмоль О/г, что более чем на 70% превышает емкость стандартных широко распространенных материалов на основе оксида церия [11, 12]. К сожалению, это рекордное значение может быть достигнуто лишь при

повышенных давлениях кислорода [13]. С точки зрения практических применений более интересны возможности вариации содержания кислорода в оксиде при изменениях температуры. В этом случае отсутствие энергетических затрат на компримирование и 100%-ная селективность по кислороду открывают широкие перспективы дизайна технологий, основанных на утилизации сбросового тепла химических, металлургических и других высокотемпературных производств. В частности, большой интерес представляет разработка решений для получения высокочистого азота и других защитных газов при проточной очистке воздуха/газовых смесей от кислорода. В этой связи исследование особенностей кислородного обмена в допированных производных кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ имеет непосредственное практическое значение.

В литературе имеются сведения о влиянии допирования подрешеток Y, Ba и Co на способность кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$ к кислородному обмену в диапазоне 200–400°C. Обычно используется экспериментальный подход, основанный на оценках вариации массы образцов при нагревании в потоке кислорода [14–17]. В ряде работ представлены данные о вариациях кислородной нестехиометрии в условиях циклического переключения газовой среды между кислородом и азотом [18–20]. При этом имеющиеся в литературе сведения о кислородном обмене производных оксида $YBaCo_4O_7$ на воздухе довольно ограничены. В частности, немногочисленные исследования термических свойств

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0002337X23100123 для авторизованных пользователей.

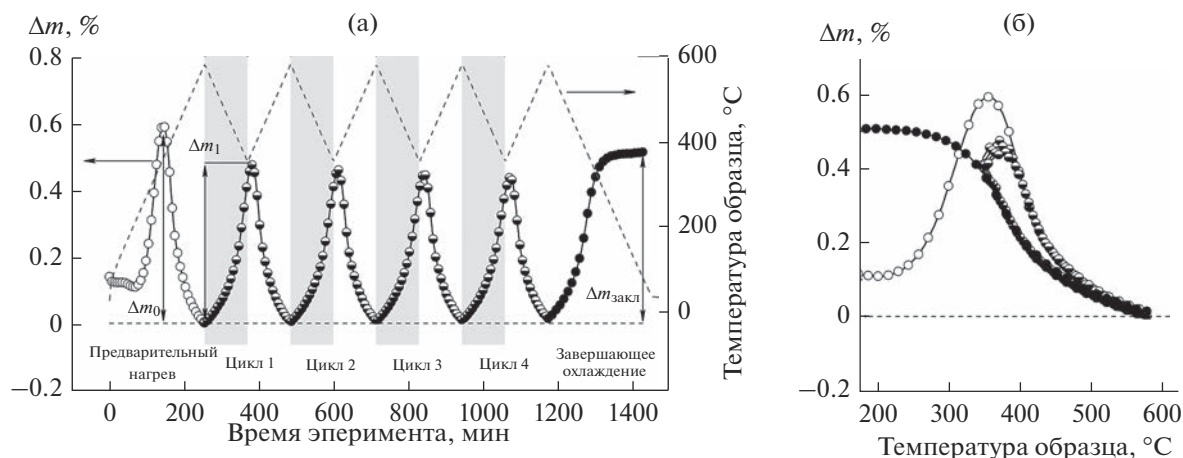


Рис. 1. Изменение массы образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ в процессе термоциклирования на воздухе в интервале 350–580°C в зависимости от времени эксперимента (а) и температуры образца (б): пустые, полузаполненные и заполненные символы соответствуют стадиям первичного нагрева/охлаждения, термоциклирования и завершающего охлаждения соответственно.

показывают, что вариации парциального давления кислорода в газовой среде оказывают существенное влияние на сорбционное поведение, что отражается в изменениях динамики процесса сорбции, максимальных объемов поглощенного кислорода и фазовой стабильности материалов [18, 21]. Между тем, в практическом отношении именно поведение при нагревании на воздухе представляет наибольший интерес. Поэтому основные усилия в данной работе были направлены на выявление особенностей кислородного обмена твердых растворов $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ в атмосфере воздуха. Установлено, что частичное замещение Y и Co на Ca и Fe соответственно приводит к смещению границ кислородной сорбции в сторону повышенных температур и, таким образом, позволяет достичь больших величин кислородной емкости в условиях термоциклирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза оксидов $Y_{1-y}Ca_yBaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$, где $M = Fe, Ga$ и Al , был использован золь–гель процесс. В качестве исходных реагентов применялись оксиды и карбонаты Y_2O_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, Ga_2O_3 квалификации “ос. ч.”, порошки карбонильного железа и кобальта, а также металлический алюминий (ПВЧ). Процедура и условия синтеза подробно описаны в работе [21]. Заключительная термообработка проводилась при температуре 1150°C с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Далее образцы подвергали термообработке в токе аргона при 600°C в течение 5 ч. Применение данной процедуры позволяет удалить избыток сверхстехиометрического кислорода и получить образцы, соответствующие составу $7 + \delta = 7 \pm 0.05$ [12, 22, 23].

Для фазового анализа и структурной аттестации образцов использовали порошковый рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 с фокусировкой по Брэггу–Брентано (CuK_{α} -излучение, 2θ 10°–90°, шаг сканирования 0.03°, время выдержки 5 с). Уточнение структурных параметров проводили с применением метода Ритвельда (программный пакет FullProf2016 [24]).

Процессы кислородного обмена изучали методом термогравиметрии с помощью термоанализатора Setaram Evolution-7000. Исследования проводили с использованием дисперсных образцов массой 175 ± 25 мг при скорости воздушного потока 20 см³/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы $YBaCo_4O_7$, $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_7$, $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{3.8}M_{0.2}O_7$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3Fe_{0.8}M_{0.2}O_7$, где $M = Fe, Ga$ и Al , являются однофазными оксидами с гексагональной структурой (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$). Уточненные структурные параметры образцов, подвергнутых пост-синтетической термообработке в Ar, хорошо согласуются с разницей ионных радиусов допантов (табл. 1). Для изучения обратимых процессов выделения и поглощения кислорода использовали циклический протокол нагрева/охлаждения со скоростью 2°C/мин в интервале температур 350–580°C. Все исследованные образцы характеризуются схожими профилями циклирования, пример которого для образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$ приведен на рис. 1.

На термограммах можно выделить три стадии, включая первоначальный нагрев до 580°C, циклирование в диапазоне 350–580°C и завершающее охлаждение до комнатной температуры. На этапе первоначального нагрева, отмеченного не-

Таблица 1. Уточненные параметры элементарной ячейки (пр. гр. $P6_3mc$) для образцов $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$ ($M = Fe, Ga, Al$) в зависимости от термической предыстории

Образец	Термическая предыстория	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$
$YBaCo_4O_7$	Ar, 600°C*	6.2975(1)	10.2276(2)	351.27(1)	6.59	9.52
	Воздух, 580°C**	2.2926(1)	10.2455(2)	351.34(2)	6.06	8.02
$Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_7$	Ar, 600°C	6.3060(1)	10.2300(1)	352.30(2)	7.85	10.8
	Воздух, 580°C	6.2948(1)	10.2433(2)	351.50(2)	6.68	8.94
$Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{3.8}M_{0.2}O_7$						
$M = Fe$	Ar, 600°C	6.3150(1)	10.2510(3)	354.04(1)	7.43	9.31
	Воздух, 580°C	6.3031(1)	10.2570(2)	352.91(1)	5.82	7.63
$M = Ga$	Ar, 600°C	6.3125(1)	10.2473(2)	353.62(1)	7.06	8.67
	Воздух, 580°C	6.2992(1)	10.2496(2)	352.21(1)	6.76	8.78
$M = Al$	Ar, 600°C	6.3038(1)	10.2356(2)	352.24(1)	7.28	9.44
	Воздух, 580°C	6.2927(1)	10.2349(2)	350.98(1)	6.56	8.73
$Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3Fe_{0.8}Me_{0.2}O_7$						
$M = Fe$	Ar, 600°C	6.3243(1)	10.2789(2)	356.05(1)	6.52	8.78
	Воздух, 580°C	6.3163(1)	10.2863(2)	355.40(1)	6.06	8.00
$M = Ga$	Ar, 600°C	6.2365(1)	10.2795(2)	356.31(1)	7.27	9.37
	Воздух, 580°C	6.3151(1)	10.2785(2)	354.99(1)	6.88	9.13
$M = Al$	Ar, 600°C	6.3163(1)	10.2638(2)	354.62(1)	7.83	9.85
	Воздух, 580°C	6.3064(1)	10.2626(2)	353.46(1)	7.11	9.37

* Постсинтетическая термообработка в токе аргона при 600°C в течение 5 ч с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры.

** Термоциклирование на воздухе в интервале 350–580°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

заполненными символами на рис. 1а, можно видеть небольшое снижение массы в интервале до 200°C, указывающее на удаление поверхностных сорбатов. Последующий интенсивный набор массы с максимумом в интервале 350–400°C связан с интеркаляцией кислорода в структуру оксида $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_7$ и образованием сверхстехиометрического состава $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_3FeO_{7+\delta}$. При дальнейшем нагреве до 580°C наблюдается снижение массы образца до минимальных значений, что соответствует высвобождению поглощенного сверхстехиометричного кислорода [13, 18, 22]. Таким образом, простейшим вариантом реализации процесса удаления кислорода из газовой среды может быть вариация температуры между стадиями поглощения и высвобождения кислорода. Данный процесс был реализован на следующем этапе термогравиметрического эксперимента и обозначен на рис. 1а полузаполненными символами.

Видно, что при охлаждении до 350°C наблюдается поглощение кислорода, а при нагреве до 580°C – выход кислорода из кристаллической решетки в газовую фазу. При практическом приме-

нении важной особенностью исследуемых материалов является расхождение термогравиметрических кривых поглощения и высвобождения кислорода. Этот эффект хорошо наблюдается на рис. 1б. Максимальные значения разницы массы, достигнутые в ходе первоначального нагрева от 25 до 580°C, на рис. 1а для всех образцов превышают значения, которые удалось достичь в рамках последующего циклического переключения температуры между 350 и 580°C. Заключительный этап циклирования, обозначенный заполненными символами на рис. 1а, отражает охлаждение от 580°C до комнатной температуры. На данном этапе можно наблюдать процесс формирования сверхстехиометрических составов, где значение кислородной нестехиометрии соответствует разнице массы $\Delta m_{\text{закл}}$ и находится в интервале 0.1–0.2 моля О на формульную единицу. Полученные из термограмм величины изменения массы образцов $\Delta m_0, \Delta m_1, \Delta m_{\text{закл}}$ показаны на рис. 2 и суммированы в табл. П1. Следует заметить, что термогравиметрические кривые существенно изменяются при вариациях химического состава образцов. Например, максимальное

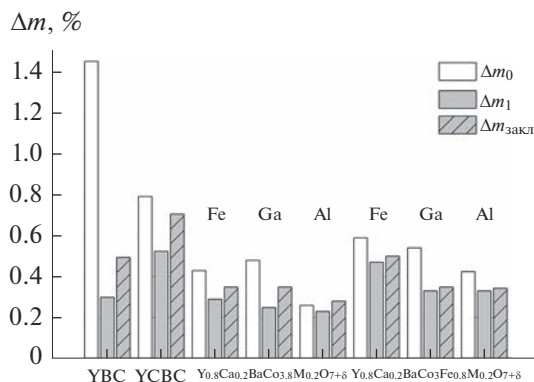


Рис. 2. Сравнение максимальных значений изменения массы Δm на различных этапах термоциклирования в интервале 350–580°C для образцов $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_{4-x}M_xO_{7+\delta}$, где $M = Fe, Ga$ и Al , а также для $YBaCo_4O_{7+\delta}$ (YBC) и $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ (YCBC); этапы термоциклирования: Δm_0 — первоначальный нагрев от 25 до 580°C, Δm_1 — первый цикл, $\Delta m_{\text{закл}}$ — заключительное охлаждение.

значение $\Delta m_0 = 1.45$ мас. % в ходе первоначального нагрева было зафиксировано для незамещенного исходного кобальтита $YBaCo_4O_{7+\delta}$. Замещение 20% ионов в подрешетке Y на Ca приводит к снижению Δm_0 до 0.79 мас. %. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [14, 18].

Кристаллическая структура соединений на базе $YBaCo_4O_7$ формируется чередованием сложенных из тетраэдров CoO_4 кристаллографических слоев двух типов, именуемых в литературе как кагоме- и тригональный слой [25] (рис. 3). При этом ионы Y и Ba размещены в октаэдрических (VI) и кубоктаэдрических (XII) пустотах соответственно.

Известно, что в структуре $YBaCo_4O_7$ [25] большая часть ионов кобальта находится в состоянии окисления 2+ и располагается в тетраэдрах, образующих структурные слои кагоме (рис. 4а). При этом четверть ионов кобальта, находящихся в состоянии окисления 3+, занимают позиции в слоях тригональных пирамид. Таким образом, наиболее вероятным результатом гетеровалентного замещения иттрия кальцием является окисление ионов Co^{2+} [14] и постепенное заполнение слоев кагоме полиэдрами ионов Co^{3+} (рис. 4б). Для сравнения на рис. 4в представлен также состав $CaBaCo_4O_7$, в котором полное замещение ионов подрешетки иттрия на кальций способствует размещению ионов Co^{3+} в каждом третьем тетраэдре CoO_4 кагоме-слоя [26]. Данный эффект, сопровождающийся снижением количества ионов Co^{2+} , которые принимают непосредственное участие в реакции поглощения кислорода из газовой среды, позволяет объяснить снижение максимальных значений Δm_0 для допированного оксида $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ в сравнении с исходным кобальтитом $YBaCo_4O_{7+\delta}$.

Следует также заметить, что вариации параметров элементарной ячейки в табл. 1 непосредственно отражают изменение энергии химических связей. Поэтому можно ожидать, что допирование должно сопровождаться изменениями не только интенсивности пиков сорбции/десорбции кислорода, но также их формы и положения на температурной шкале. Рассмотрим в качестве примера фрагменты термограмм нагрева $YBaCo_4O_{7+\delta}$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_4O_{7+\delta}$ (рис. 5). При нагреве в интервале 200–350°C образцы практически одновременно достигают точки максимального поглощения кислорода. При дальнейшем нагревании кобальтит $YBaCo_4O_{7+\delta}$ полностью теряет поглощенный кис-

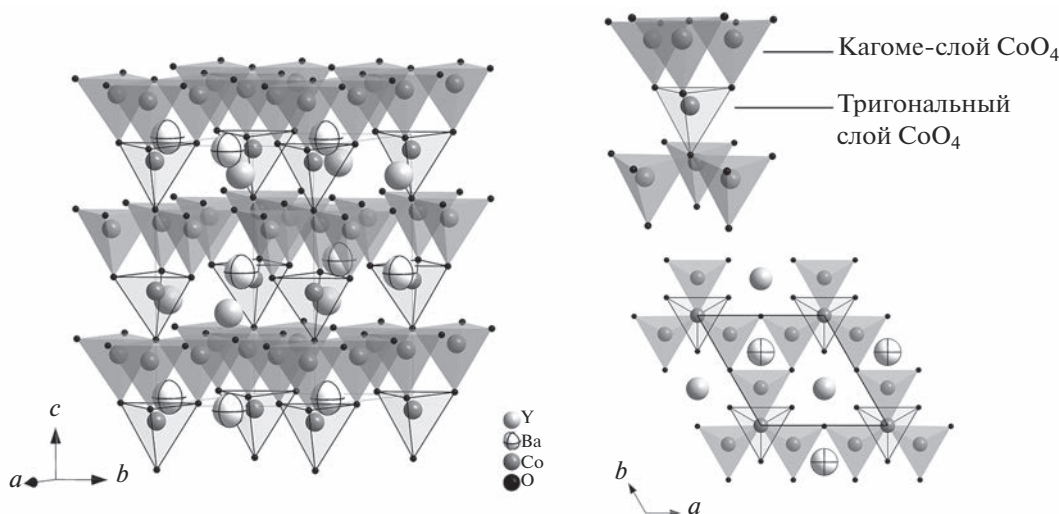


Рис. 3. Кристаллическая структура $YBaCo_4O_7$ и ее элементы.

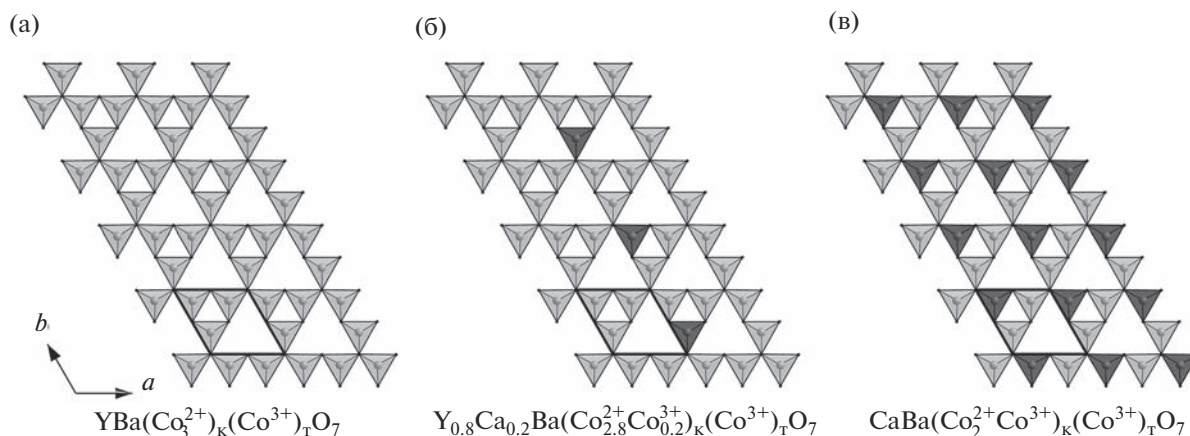


Рис. 4. Модель кристаллографического строения кагоме-слоя CoO_4 в структуре оксида YBaCo_4O_7 (а) (индексы “к” и “т” указывают на структурную принадлежность ионов $\text{Co}^{3+/2+}$ к кагоме- и тригональным слоям соответственно); темные тетраэдры в кагоме-слоях на рис. (б) и (в) центрированы ионами Co^{3+} , возникающими при 20 и 100 ат. % кальция, замещающего иттрий.

лород уже при 380°C . В то же время, кинетика деинтеркаляции кислорода из $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ является более медленной. Это приводит к сдвигу фронта деинтеркаляции в область более высоких температур и завершению процесса лишь при нагреве до 580°C (рис. 5).

Отмеченные изменения характера кислородного обмена хорошо воспроизводятся при последующем термоциклировании и в ходе финального охлаждения. Важно также заметить, что эффект “удержания” кислорода приводит к тому, что, несмотря на меньшую величину пиковой сорбции, кислородная емкость замещенного образца $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ при термоциклировании не уступает и даже несколько превосходит емкость исходного кобальтита.

Таким образом, вариации химического состава, вызывающие сдвиг температурных границ эффекта поглощения/высвобождения кислорода в сторону больших температур, являются важным фактором модификации материалов на базе YBaCo_4O_7 , особенно для приложений, ориентированных на газовые среды с низким давлением кислорода. В этой связи применение кальция для допирования иттриевой подрешетки можно рассматривать как перспективный подход, позволяющий не только достичь повышения кислородной емкости в циклических условиях, но и несколько улучшить экологию сорбционного процесса за счет уменьшения потребления дорогостоящего иттрия.

Помимо модификации подрешетки иттрия, дополнительные эффекты могут быть достигнуты при допировании подрешетки кобальта. Как можно видеть на рис. 2, замещение кобальта катионами галлия и алюминия приводит к уменьшению кислородной емкости в сравнении с образцом $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ как в ходе термоциклирования, так и при заключительном охлаждении.

По-видимому, это обусловлено замещением ионов Co^{3+} в позициях тригонального слоя, не принимающих непосредственного участия в процессе кислородного обмена, и сужением температурного интервала геттерного процесса. С другой стороны, частичное замещение кобальта недорогим алюминием может быть полезным, поскольку сопровождается повышением устойчивости материала к фазовому разложению [8]. Одновременно данные рис. 2 показывают, что увеличение концентрации железа в подрешетке кобальта благоприятно сказывается на величине кислородной емкости. Это является следствием сдвига температурных границ процесса поглощения кислорода в

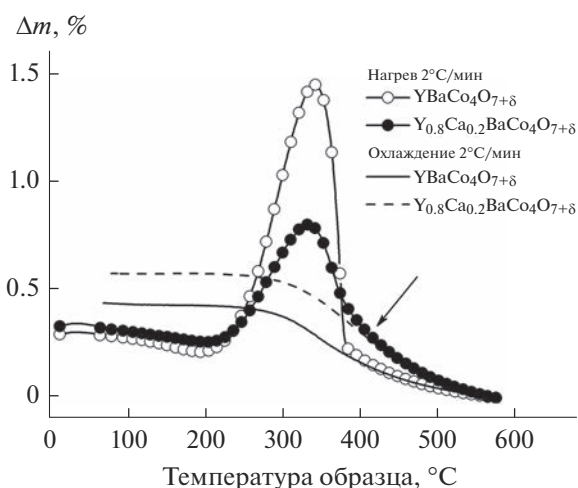


Рис. 5. Термограммы, полученные в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ на воздухе (стрелкой указан эффект сдвига деинтеркаляции кислорода в сторону больших температур при замещении иттрия на кальций).

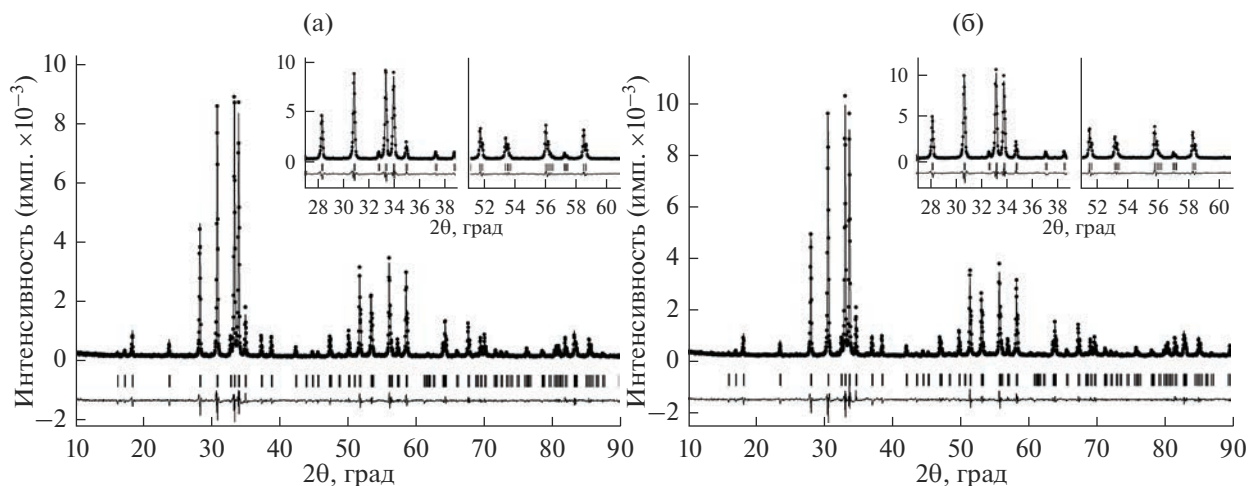


Рис. 6. Спектры рентгеновской дифракции для образцов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (а) и $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (б) после завершения термоциклирования и охлаждения; на вставках показаны увеличенные фрагменты дифрактограмм в области основных пиков гексагональной структуры ($P6_3mc$) без видимых следов расщепления.

сторону больших температур [14, 17]. В целом, повышение температур поглощения кислорода при частичном замещении кобальта на железо может рассматриваться как ценный эффект для использования при циклической очистке газовых сред от кислорода, поскольку несколько более высокие температуры начала процесса позволяют достичь поглощения больших объемов кислорода при охлаждении.

Дифрактограммы образцов после завершения термоциклирования и охлаждения демонстрируют набор пиков исходной структуры сведенборгита (пр. гр. $P6_3mc$) без наличия следов примесей, продуктов разложения или сверхструктурных рефлексов (рис. 6). Это указывает на структурную устойчивость исследованных оксидов в принятых условиях эксперимента и разупорядоченное состояние атомов сверхстехиометричного кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термогравиметрии исследованы свойства образцов $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$, где $\text{M} = \text{Fe}$, Ga и Al ; $0 < x < 1$, в процессах кислородного обмена при термоциклировании в атмосфере воздуха. Введение допантов в структуру кобальтита $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ сопровождается уменьшением массы поглощенного кислорода при первичном нагреве стехиометрических ($\delta = 0$) образцов и одновременно способствует смещению фронта деинтеркаляции кислорода в область повышенных температур.

Данный эффект, наиболее выраженный при допировании кальцием и железом, может быть использован для получения термически устойчивых материалов, обладающих повышенной кислородной емкостью при термоциклировании в интер-

вале 200–580°C, и разработки технологий утилизации сбросового тепла химических, металлургических и других высокотемпературных процессов с одновременным получением защитного азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vieten J., Bulfin B., Call F., Lange M., Schmücker M., Franke A., Roeb M., Sattler C.* Perovskite Oxides for Application in Thermochemical Air Separation and Oxygen Storage // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 35. P. 13652–13659. <https://doi.org/10.1039/C6TA04867F>
2. *Tescari S., Agrafiotis C., Breuer S., Oliveira, Neises-von Puttkamer M., Roeb M., Sattler C.* Thermochemical Solar Energy Storage Via Redox Oxides: Materials and Reactor/Heat Exchanger Concepts // *Energy Procedia*. 2014. V. 49. P. 1034–1043. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.111>
3. *Kodama T., Gokon N.* Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 10. P. 4048–4077. <https://doi.org/10.1021/cr050188a>
4. *Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.* Влияние содержания кобальта на физико-химические свойства твердых растворов $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 12. С. 1828–1835. <https://doi.org/10.31857/S0044453720120110>
5. *Головачев И.Б., Трушников А.А., Волкова Н.Е., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.* Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия твердых растворов $\text{Ba}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 6. С. 686–692. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060095>

6. Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Димитров В.М. Влияние давления кислорода на термодинамическую стабильность $\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1087–1091. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19100038>
7. Колотыгин В.А., Вискуп А.П., Пивак Е.В., Хартон Н.В. Смешанная ионно-электронная проводимость перовскитоподобных твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-z}\text{Ce}_z\text{O}_{3-\delta}$ // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 2. С. 119–126. <https://doi.org/10.31857/S0424857020020061>
8. Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., Fujita T., Motohashi T., Huang Y.-H., Valkeappa M., Fjellvag H. Oxygen Nonstoichiometry in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 2. P. 490–494. <https://doi.org/10.1021/cm0523081>
9. Hao H., Cui J., Chen C., Pan L., Hu J., Hu X. Oxygen Adsorption Properties of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\text{Type}}$ Compounds // Solid State Ionics. 2006. V. 177. № 7–8. P. 631–637. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.030>
10. Chen T., Hasegawa T., Asakura Y., Kakihana M., Motohashi T., Yin S. Improvement of the Oxygen Storage/Release Speed of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ Synthesized by a Glycine-Complex Decomposition Method // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 43. P. 51008–51017. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c15419>
11. Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T., Youhida S., Nonaka T., Okamoto T., Suda A., Sugiura M. X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Local Structure of $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ Mixed Oxides with the Same Composition Ratio ($\text{Ce/Zr} = 1$) // Catal. Today. 2002. V. 74. № 3–4. P. 225–234. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00025-1)
12. Kaspar J., Fornasiero P. Nanostructured Materials for Advanced Automotive De-pollution Catalysts // J. Solid State Chem. 2003. V. 171. № 1–2. P. 19–29. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00141-X)
13. Räsänen S., Yamauchi H., Karppinen M. Oxygen Absorption Capability of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // Chem. Lett. 2008. V. 37. № 6. P. 638–639. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.638>
14. Wang S., Hao H., Zhu B., Jia J., Hu X. Modifying the Oxygen Adsorption Properties of YBaCo_4O_7 by Ca, Al, and Fe Doping // J. Mater. Sci. 2006. V. 43. № 15. P. 5385–5389. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2806-8>
15. Zhang K., Zhu Z., Ran R., Shao Z., Jin W., Liu S. Layered Perovskite $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ as Ceramic Membranes for Oxygen Separation // J. Alloys Compd. 2010. V. 492. № 1–2. P. 552–558. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.173>
16. Parkkima O., Yamauchi H., Karppinen M. Oxygen Storage Capacity and Phase Stability of Various Substituted $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 4. P. 599–604. <https://doi.org/10.1021/cm3038729>
17. Hao H., He Q., Cheng Y., Zhao L. Oxygen Adsorption and Electronic Transport Properties of Fe-Substituted YBaCo_4O_7 Compounds // Mater. Res. Bull. 2014. V. 53. P. 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.042>
18. Motohashi T., Kadota S., Fjellvag H., Karppinen M., Yamauchi H. Uncommon Oxygen Intake/Release Capability of Layered Cobalt Oxides, $\text{REBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Novel Oxygen-Storage Materials // Mater. Sci. Eng. B. 2008. V. 148. № 1–3. P. 196–198. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.052>
19. Räsänen S., Parkkima O., Rautama E.-L., Yamauchi H., Karppinen M. Ga-for-Co Substitution in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Effect on High-Temperature Stability and Oxygen-Storage Capacity // Solid State Ionics. 2012. V. 208. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.028>
20. Räsänen S., Motohashi T., Yamauchi H., Karppinen M. Stability and Oxygen-Storage Characteristics of Al-Substituted $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 3. P. 692–695. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.010>
21. Turkin D.I., Yurchenko M.V., Tolstov K.S., Shalamova A.M., Suntsov A.Yu., Kozhevnikov V.L. Oxygen Exchange and Phase Stability of $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}$) // J. Solid State Chem. 2023. V. 326. P. 124194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124194>
22. Avci S., Chmaissem O., Zheng H., Hug A., Manuel P., Mitchell J.F. Oxygen Stoichiometry in the Geometrically Frustrated Kagomé System $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Impact on Phase Behavior and Magnetism // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 21. P. 4188–4196. <https://doi.org/10.1021/cm401710b>
23. Lai K.-L., Manthiram A. Phase Stability, Oxygen-Storage Capability, and Electrocatalytic Activity in Solid Oxide Fuel Cells of $(\text{Y}, \text{In}, \text{Ca})\text{BaCo}_{4-y}\text{Ga}_y\text{O}_{7+\delta}$ // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 24. P. 9077–9087. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04122>
24. Rodríguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction // Physica B. 1993. V. 192. № 1–2. P. 55–59. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
25. Valldor M., Andersson M. The Structure of the New Compound YBaCo_4O_7 with a Magnetic Feature // Solid State Sci. 2002. V. 4. № 7. P. 923–931. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01342-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01342-0)
26. Caignaert V., Pralong V., Hardy V., Ritter C., Raveau B. Magnetic Structure of $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$: Lifting of Geometrical Frustration towards Ferrimagnetism // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2010. V. 81. № 9. P. 094417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.094417>