

УДК 548.734.032:548.736.442.6:542.973:546.42'654'722-31:539.89

ПОДВИЖНАЯ ФОРМА КИСЛОРОДА И ЕЕ РОЛЬ В СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ © 2008 А.Н. Надеев^{1*}, С.В. Цыбуля^{1,2}, В.Д. Беляев¹, И.С. Яковлева¹, Л.А. Исупова¹¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 20 февраля 2008 г.

В работе методами термогравиметрии, масс-спектрометрии и высокотемпературной рентгенографии исследованы образцы серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), представляющие собой твердые растворы со структурой перовскита. Показано, что потеря образцами кислорода при нагревании на воздухе ($0 \leq x \leq 1$) и в вакууме ($x < 0,75$) до 1200 °С не приводит к структурной перестройке твердых растворов, но сопровождается увеличением параметров решетки. Для составов $x \geq 0,75$ при нагреве в вакууме образуются вакансионно-упорядоченные фазы. Наблюдаемые структурные изменения (увеличение параметра решетки и вакансионные упорядочения) обратимы, и при реокислении (в процессе охлаждения на воздухе или при повторном нагреве "вакуумных" образцов в атмосфере воздуха) исходные параметры оксидов восстанавливаются. Количество кислорода, выделяющееся при нагревании, возрастает в вакууме и атмосфере гелия по сравнению с воздухом и с увеличением содержания стронция, но в условиях эксперимента не достигает максимально возможного ($\delta = x/2$).

Ключевые слова: перовскит, подвижная форма кислорода, термогравиметрия, высокотемпературная рентгенография.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы на основе феррита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ вызывают повышенный интерес благодаря своим уникальным свойствам. Материалы на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при высоких температурах имеют смешанную ионную и электронную проводимость [1—3] и могут использоваться в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как газовые датчики, кислородпроницаемые мембраны и электроды твердотельных топливных элементов [4—6]. Они также могут использоваться в качестве катализаторов для процессов газоочистки, в том числе в реакциях полного окисления [7, 8].

Фазовый состав и особенности структуры и микроструктуры образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, синтезированных механохимическим методом, были описаны нами ранее в работах [9, 10]. Согласно данным рентгенофазового анализа образцы серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в области морфотропного фазового перехода (ОМП, составы $0,3 \leq x \leq 0,4$) являются двухфазными при комнатной температуре, одновременно присутствуют ромбическая и кубическая модификации перовскита [10]. Рентгенографически однофазными образцами в серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, относящимися к ромбической модификации, являются составы $0 \leq x \leq 0,2$; образцы составов $0,5 \leq x \leq 1,0$ относятся к кубической модификации.

Анализ известных литературных данных о нестехиометрии по кислороду для серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ показывает, что для однофазных образцов при комнатной температуре δ близко

* E-mail: nadeev@catalysis.ru

к нулю [7, 11]. При нагревании образцов на воздухе наблюдается потеря веса, которую обычно связывают с частичной потерей слабосвязанного кислорода; в ходе обратного процесса понижения температуры образца происходит увеличение веса, т.е. образец реокисляется [11]. Обратимый характер потери и присоединения кислорода при нагреве на воздухе требует проведения структурных исследований этих образцов *in situ* с использованием высокотемпературной рентгенографии. Однако влияние содержания слабосвязанной формы кислорода на структурные особенности образцов всей серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ детально не изучено. Не установлены характерные температуры, при которых идет процесс потери именно слабосвязанного кислорода, а не адсорбированных молекул, не выяснено, связан ли он с регулярной кристаллической структурой или локализован в микрогетерогенных границах. Наконец, не вполне ясно, связана ли стабильность твердых растворов с содержанием в них слабосвязанного кислорода. Хорошо известно, например, что для феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ изменение количества слабосвязанного кислорода может приводить к существенным структурным перестройкам [12]. Следовательно, можно предположить, что содержание именно слабосвязанного кислорода является одним из основных факторов, определяющих стабильность структуры перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, а это, в свою очередь, определяет пределы применимости этих материалов в зависимости от температуры и атмосферы.

Данная статья посвящена изучению влияния слабосвязанной (подвижной, удаляемой при нагревании образцов) формы кислорода в гетеровалентных твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на стабильность структуры перовскита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ были синтезированы из предварительно механоактивированной смеси исходных простых оксидов в шаровой мельнице с последующим прокаливанием при температуре 1200 °С. Время мехоактивации в центробежно-планетарной мельнице АПФ-5 составляло 3 мин, затем образцы прокаливали в течение 10 ч [10]. Особенностью этого метода является тщательное перемешивание реагентов и их частичное взаимодействие непосредственно в процессе механического воздействия, что дает возможность значительно уменьшить время синтеза [13].

Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре Bruker D8 (Германия) на излучении CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) сканированием по точкам с интервалом $0,05^\circ$ по 2θ и временем накопления сигнала в каждой точке 5 с. Высокотемпературные исследования проводили с использованием рентгеновской камеры НТК-16 (Anton Paar, Австрия). Дифрактометр оборудован зеркалом Гебеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок, дифрагированное излучение попадает в систему щелей Соллера, а затем в пропорциональный детектор. Параллельная геометрия позволяет избежать смещения дифракционных пиков, которое в обычной фокусирующей геометрии возникает при отклонении положения образца от оси гониометра, например, в процессе нагрева и связанной с ним деформации держателя, кюветы и пробы. Как следствие, в параллельной геометрии можно прецизионно определять параметры элементарной ячейки при высокотемпературных исследованиях без использования внутреннего эталона.

Для проведения высокотемпературных исследований как на воздухе, так и в вакууме (величина вакуума $5 \cdot 10^{-6}$ Бар) образец помещали на платиновый нагреватель.

Полуширина интегральных интенсивностей пиков и межплоскостные расстояния были определены с использованием программы Eva 10.0, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра Bruker D8. Уточнение параметров решетки проводили методом наименьших квадратов с помощью программы ПОЛИКРИСТАЛЛ [14], используя 8—10 пиков.

Термический анализ проводили при нагревании в токе воздуха с использованием дериватографа STA-449C Jupiter (NETZSCH, Германия) до температуры 1200 °С и в токе гелия до 1000 °С с использованием дериватографа STA-409 PC LUXX (NETZSCH, Германия). В послед-

нем случае выделившиеся при нагревании образца газы анализировали масс-спектрометром QMS-200 (Stanford Research Systems, Англия). Исходный вес образца составлял от 70 до 200 мг, скорость охлаждения и нагрева составляла 10 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным термического анализа, нагрев образцов исследуемой серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на воздухе приводит к потере веса, после охлаждения вес восстанавливается. В качестве примера приведем данные для образца состава $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 1) — твердого раствора с максимальным содержанием стронция. При 1200 °С этот образец теряет около 2,47 % исходного веса (70 мг). Существенная потеря веса, которую можно отнести к потере кислорода, начинается с 400 °С, что проявляется в виде перегиба на кривой ТГА (см. рис. 1). Потеря веса продолжается вплоть до температуры 1200 °С, которой был ограничен наш эксперимент. При охлаждении вес образца увеличивается до температуры 400 °С и далее практически не изменяется, не добирая при этом около 0,5 % исходного, что может быть связано с необратимыми потерями адсорбированных газов (H_2O и CO_2 и/или с неполным реокислением). Действительно, оценка количества адсорбированных молекул при монослойном покрытии частиц образца, с учетом того что удельная поверхность составляет около $1 \text{ м}^2/\text{г}$ [10], показывает, что адсорбированные на поверхности молекулы могут составлять до 0,4 % веса образца.

Данные масс-спектрометрии (при нагревании образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в токе гелия) позволяют подтвердить высказанные выше предположения о удалении воды и CO_2 при нагревании. Согласно этим данным при повышенных температурах из образцов выделяются три основных газа — H_2O , CO_2 и O_2 (рис. 2). Выделение H_2O и CO_2 происходит в области температур 100—400 °С, в то время как потеря кислорода для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ начинается лишь при температуре около 400 °С. Потери веса в области температур 100—400 °С, связанные в основном с адсорбированными H_2O и CO_2 , для обсуждавшегося выше образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ не превышают 0,4 % навески, что согласуется с приведенными ранее данными термического анализа и оценками монослойного покрытия поверхности адсорбированными молекулами.

Данные термического анализа позволяют определить содержание слабосвязанного кислорода в образцах при нагревании на воздухе и в гелии с учетом того, что, согласно данным работы [7], исходные образцы полностью окислены (величина δ близка к нулю). При расчетах δ учитывали необратимые (в ходе эксперимента) потери, связанные с десорбцией H_2O и CO_2 . Анализ данных, полученных на воздухе, показал увеличение количества слабосвязанного кислорода с увеличением содержания стронция в образцах (рис. 3). Тем не менее, при охлаждении, например, состава $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ не добирается около 0,5 % веса образца, что не может быть полностью отнесено к адсорбированным молекулам газов. Поскольку все исходные образцы были синтезированы при температуре 1200 °С этот недобор кислорода в ходе эксперимента, по-видимому, означает, что реокисление продолжается в течение некоторого времени после охлаждения образцов.

Зависимость количества слабосвязанного кислорода δ , теряющегося при нагреве на воздухе и в гелии, от степени замещения для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (x) не является линейной (см. рис. 3). При этом потери в атмосфере гелия заметно выше, чем в атмосфере кислорода (несмотря на более низкую конечную температуру прокалывания в гелии), что, очевидно, связано с парциальным давлением кислорода. Од-

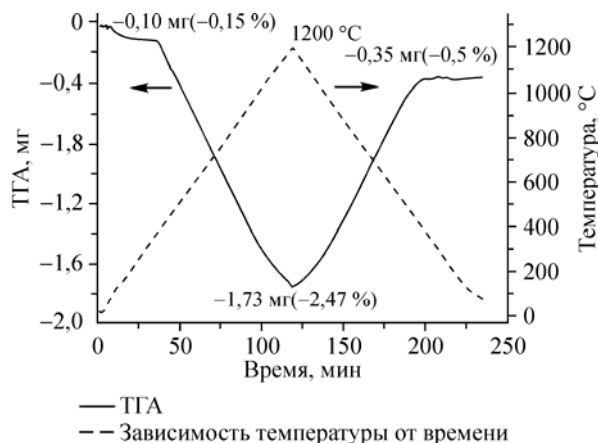


Рис. 1. Термический анализ образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ в токе воздуха

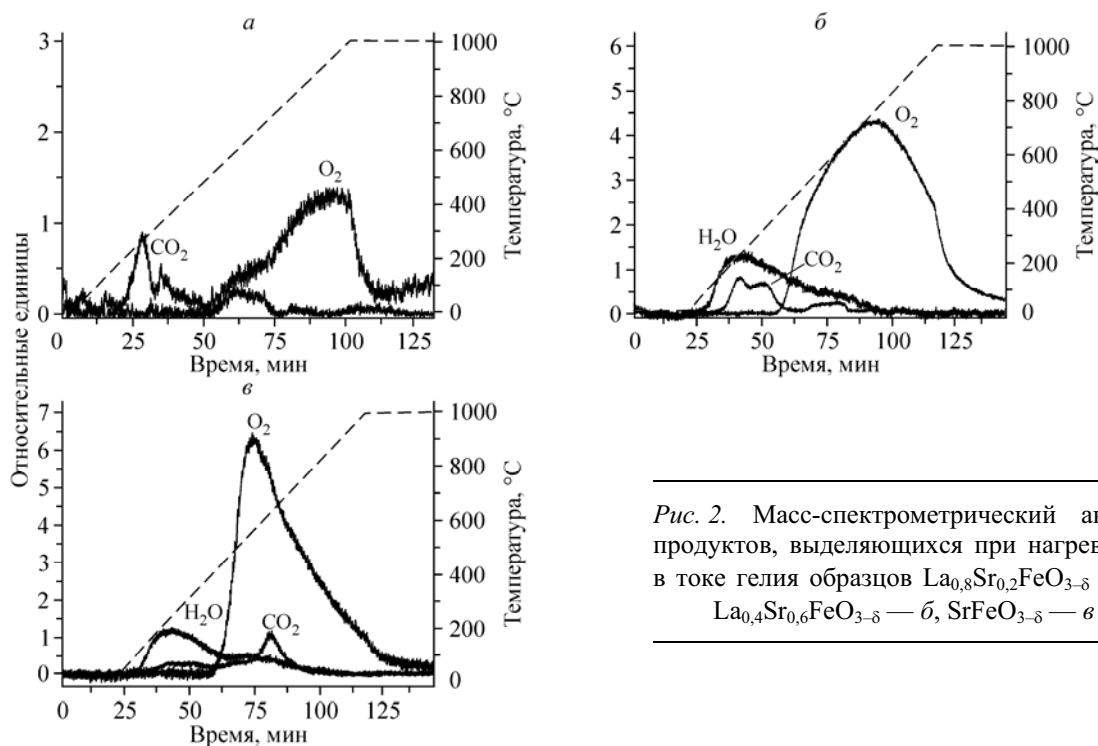


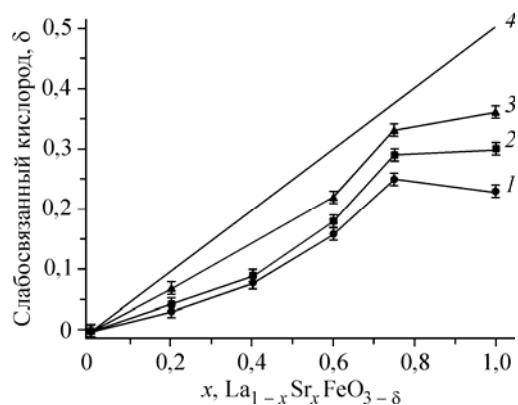
Рис. 2. Масс-спектрометрический анализ продуктов, выделяющихся при нагревании в токе гелия образцов $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ — а, $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$ — б, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ — в

нако даже при прокаливании в гелии образцы теряют меньше кислорода, чем можно было ожидать, исходя из максимально возможного по уравнению $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3 \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($\delta = x/2$) (см. рис. 3, 4).

Важно понять, распределен ли слабосвязанный кислород во всем объеме кристаллических частиц или он локализован в какого-либо рода дефектных местах: в межблочных границах, в приповерхностном слое (который может быть достаточно "толстым", так как частицы оксидов, согласно данным электронной микроскопии, имеют микронные размеры) и т.д. Очевидно, что в случае, если эта форма кислорода связана с регулярной кристаллической структурой, потеря кислорода и появление вакансий в регулярных позициях должны приводить к заметным структурным изменениям — к изменению параметров решетки, как минимум, и, возможно, к появлению вакансионно-упорядоченных структур.

Выполненные в высокотемпературной камере в атмосфере воздуха эксперименты показали, что, несмотря на потерю кислорода в процессе нагревания на воздухе, образцы серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ являются стабильными, структура перовскита сохраняется вплоть до температуры синтеза, т.е. 1200 °С. После охлаждения параметры решетки образцов незначительно увеличены, но увеличение не превышает 0,001 Å, что, вероятно, связано с неполным (за время экспе-

Рис. 3. Зависимость количества слабосвязанного кислорода для образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$: присоединившегося кислорода при охлаждении — 1 и выделившегося при нагревании на воздухе — 2, количество выделившегося кислорода при нагревании в токе гелия до 1000 °С — 3, предельное содержание слабосвязанного кислорода с учетом компенсации заряда — 4



Т а б л и ц а 1

Параметр кубической элементарной ячейки образца $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры при нагревании на воздухе и в вакууме

| Температура, °С | Кубическая группа симметрии $Pm\bar{3}m$ ($Z = 1$) | | | |
|----------------------|--|------------------------|-----------|------------------------|
| | На воздухе | | В вакууме | |
| | a , Å | V/Z , Å ³ | a , Å | V/Z , Å ³ |
| 30 | 3,881(1) | 58,46 | 3,881(1) | 58,46 |
| 1200 | 3,952(1) | 61,72 | 3,960(1) | 62,10 |
| 30, после охлаждения | 3,882(1) | 58,50 | 3,910(1) | 59,78 |

римента) реокислением образцов при охлаждении на воздухе. Этот результат экспериментов, выполненных на воздухе, не проясняет вопрос, где преимущественно локализован слабосвязанный кислород — только в дефектных местах, не затрагивая регулярной структуры, или мы имеем дело с обратимыми вследствие реокисления изменениями кристаллической структуры. Однозначно на этот вопрос можно ответить, проведя высокотемпературный эксперимент в условиях, исключающих процесс реокисления при охлаждении образцов, например, в вакууме.

Для образцов состава $0 \leq x \leq 0,6$ при нагреве в вакууме до температуры 1200 °С структура перовскита сохраняется. Значения параметров решетки при нагреве на воздухе и в вакууме существенно различаются, что можно видеть на примере образца $x = 0,6$ (см. табл. 1). Мы связываем это с различиями в количестве потерь кислорода из-за различного парциального давления кислорода в двух средах. После охлаждения в вакууме параметр решетки образца значительно больше исходного (см. табл. 1). Следовательно, слабосвязанный кислород покидает регулярные позиции, причем это затрагивает весь объем образца (объем частиц микронных размеров), так как сказывается на среднем параметре решетки. Таким образом, увеличение числа кислородных вакансий в структуре перовскита приводит к существенному увеличению параметра элементарной ячейки. Параметр решетки перовскита оказался очень чувствительным к стехиометрии по кислороду для образцов исследованной серии.

Опираясь на данные об изменении параметров элементарной ячейки с изменением содержания кислорода, можно определить из рентгенографического эксперимента температуру, при которой начинаются заметные потери кислорода из образцов. Чтобы исключить эффекты термического расширения, образцы последовательно нагревали в вакууме до определенной температуры, выдерживали при этой температуре в течение 2 ч, затем охлаждали его до комнатной температуры и определяли величину параметра решетки. Данные такого эксперимента, выполненные для образца состава $x = 0,6$, показывают, что при прогреве в вакууме с последующим охлаждением до 30 °С наблюдается постепенное увеличение параметра элементарной ячейки с увеличением температуры обработки (табл. 2). Значимое изменение параметра решетки начинается с температуры 400 °С. Поскольку методом масс-спектрометрии было показано, что при

Т а б л и ц а 2

Изменение параметра кубической элементарной ячейки после охлаждения при комнатной температуре $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры прокаливания в вакууме

| Температура прокаливания, °С | Кубическая группа симметрии $Pm\bar{3}m$ ($Z=1$) | | Температура прокаливания, °С | Кубическая группа симметрии $Pm\bar{3}m$ ($Z=1$) | |
|------------------------------|--|------------------------|------------------------------|--|------------------------|
| | a , Å | V/Z , Å ³ | | a , Å | V/Z , Å ³ |
| 30 | 3,881(1) | 58,46 | 600 | 3,889(1) | 58,82 |
| 300 | 3,881(1) | 58,46 | 800 | 3,905(1) | 59,55 |
| 400 | 3,884(1) | 58,59 | 1000 | 3,911(1) | 59,82 |
| | | | 1200 | 3,911(1) | 59,82 |

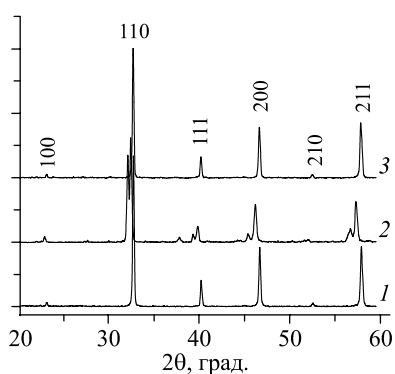


Рис. 4. Рентгенограммы исходного образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ — 1, прокаленного при 1200°C в вакууме — 2, и затем прогретого при 400°C на воздухе — 3

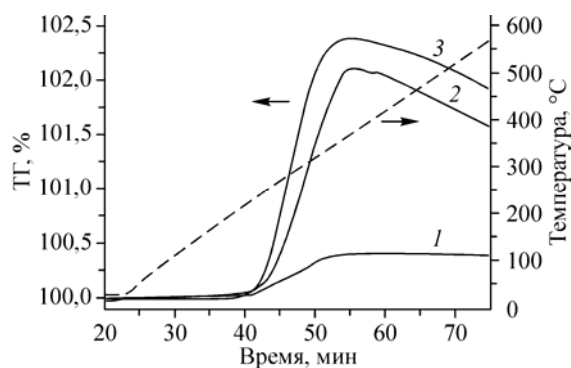


Рис. 5. Термический анализ в токе воздуха образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, предварительно прокаленных в гелии при 1000°C : $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ — 1, $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ — 2, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ — 3

этой температуре начинает выделяться кислород (см. рис. 3), то полученные данные высокотемпературной рентгенографии и масс-спектрометрии хорошо согласуются.

Для образцов состава $x = 0,75$ и $1,0$ потери кислорода в условиях нагрева в вакууме приводят к формированию вакансионно-упорядоченных структур. Прогрев образца состава $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1200°C в вакууме и последующее охлаждение приводят к упорядочению кислородных вакансий и формированию структуры типа фазы Гринье $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 3$) [15] ($\text{A} = \text{La}, \text{Sr}; \text{B} = \text{Fe}$) $\text{Sr}_{2,25}\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{O}_8$ (рис. 4, 2), что хорошо согласуется с известными литературными данными [16].

Образцы, охлажденные до комнатной температуры после высокотемпературных экспериментов в вакууме или в гелии, могут быть обратимо реокислены путем повторного нагрева на воздухе (рис. 5). Характерным является то, что кислород при повышении температуры начинает присоединяться не сразу, а лишь при температуре около 250°C , достигая максимального значения в области все той же температуры 400°C . В процессе реокисления образцов восстанавливается и их исходная структура. Так, для образцов, сохранивших после экспериментов в вакууме структуру перовскита, повторный нагрев на воздухе до температуры 400°C приводит к тому, что параметры решетки вновь становятся близки к исходным (совпадают в пределах ошибки определения). Последующий прогрев на воздухе при 400°C и охлаждение до комнатной температуры образцов с упорядоченными кислородными вакансиями, например, $\text{Sr}_{2,25}\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{O}_8$, приводят к перестройке в исходную структуру перовскита (см. рис. 4, 3), и параметр элементарной ячейки образца при комнатной температуре практически не отличается от исходного (табл. 3). Похожая ситуация наблюдается и для образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с упорядоченными кислородными вакансиями, относящегося к структурному типу браунмиллерита, который может быть получен при специальных условиях синтеза [12]. Так, нагревание на воздухе до 400°C и прогрев в течение нескольких часов образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ приводит к перестройке струк-

Т а б л и ц а 3

Параметры решетки образца состава $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$

| Состав | Ромбическая фаза $Pmma$ ($Z = 2$) | | | | | Кубическая фаза $Pm\bar{3}m$ ($Z = 1$) | |
|---|-------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------------|--|-------------------|
| | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | $(V/Z), \text{Å}^3$ | $a, \text{Å}$ | $V/Z, \text{Å}^3$ |
| $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ | — | — | — | — | — | 3,872(1) | 58,05 |
| $\text{Sr}_{2,25}\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{O}_8$ | 5,522(5) | 11,920(8) | 5,600(4) | 368,60 | 184,30 | — | — |
| $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ (после 400°C) | — | — | — | — | — | 3,873(1) | 58,10 |

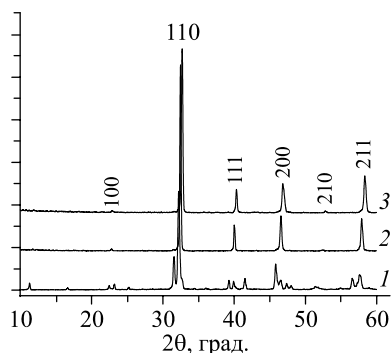


Рис. 6. Рентгенограммы исходного образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ структура браунмиллерита — 1, при 400°C на воздухе структура перовскита — 2, после охлаждения на воздухе — 3

Т а б л и ц а 4

Параметры решетки образца состава $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

| Состав | Ромбическая фаза $Ibmm$ ($Z = 4$) | | | | | Кубическая фаза $Pm\bar{3}m$ ($Z = 1$) | |
|--|-------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------------|--|-------------------|
| | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | $(V/Z), \text{Å}^3$ | $a, \text{Å}$ | $V/Z, \text{Å}^3$ |
| $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ | 5,568(1) | 15,587(4) | 5,527(1) | 479,68 | 119,92 | — | — |
| $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (при 400°C) | — | — | — | — | — | 3,895(1) | 59,09 |
| $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ | — | — | — | — | — | 3,867(1) | 57,83 |

туры и формированию перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (рис. 6, 2). Структура перовскита сохраняется и при охлаждении образца до комнатной температуры (см. рис. 6, 3), параметр элементарной ячейки образца $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (табл. 4), очевидно, зависит от величины δ , чем можно объяснить его незначительное отличие от данных, приведенных в работе [12].

Таким образом, стабильность структуры перовскита для серии образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания слабосвязанной формы кислорода. Так, для образца $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$ потеря этого кислорода приводит только к увеличению объема элементарной ячейки, а для составов $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ — к формированию структур с вакансионным упорядочением, фаз Гринье и браунмиллерита соответственно. В то же время реокисление образцов, присоединение слабосвязанного кислорода приводит к восстановлению исходной структуры даже для вакансионно-упорядоченных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием данных высокотемпературной рентгенографии, термического анализа и масс-спектрометрии образцов для серии образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ показано, что слабосвязанный (теряющийся при нагреве) кислород локализован в регулярной кристаллической структуре твердых растворов, относящихся к структурному типу перовскита. Выполненные исследования позволили определить условия стабильности твердых растворов для различных составов в области температур от комнатной до 1200°C в атмосфере воздуха и в условиях вакуума. Способность восстанавливать исходную структуру перовскита, присоединять слабосвязанный кислород при относительно невысоких температурах имеет практическое значение, так как может приводить к восстановлению функциональных характеристик материала, в том числе и к регенерации катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mizuzaki J., Sasamoto T., Cannon W.R., Bowen H.K. // J. Amer. Ceram. Soc. — 1983. — **66**, N 4. — P. 247 — 252.
2. ten Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verveij H. // Solid State Ionics. — 1995. — **81**. — P. 97 — 109.
3. ten Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verveij H. // Ibid. — 1996. — **89**. — P. 81 — 92.
4. Huang K., Lee H.Y., Goodenough J.B. // J. Electrochem. Soc. — 1998. — **145**. — P. 3220 — 3227.
5. Post M.L., Sanders B.W., Kennepohl P. // Sens. Actuators. B. — 1993. — **13**. — P. 272 — 275.

6. *Traversa E., Matsushima S., Okada G. et al.* // *Ibid.* – 1995. – **25**. – P. 661 – 664.
7. *Исупова Л.А., Яковлева И.С., Аликина Г.М. и др.* // *Кинетика и катализ.* – 2005. – **46**. – С. 773 – 779.
8. *Исупова Л.А., Яковлева И.С., Рогов В.А. и др.* // *Там же.* – 2004. – **45**. – С. 473 – 780.
9. *Yakovleva I.S., Isupova L.A., Tsybulya S.V. et al.* // *J. Mater. Sci.* – 2004. – **39**. – P. 5517 – 5521.
10. *Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Шмаков А.Н. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 6. – С. 1170 – 1174.
11. *Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi S., Fueki K.* // *J. Solid State Chem.* – 1985. – **58**. – P. 257 – 266.
12. *Takeda Y., Kanno K., Takada T. et al.* // *Ibid.* – 1986. – **63**. – P. 237 – 249.
13. *Аввакумов Е.Г.* *Механические методы активации химических процессов.* – Новосибирск: Наука, 1986.
14. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П.* // *Журн. структур. химии.* – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 382.
15. *Grenier J.-C., Pouchard M., Hagemuller P., Komornicky S.* // *Mat. Res. Bull.* – 1982. – **17**. – P. 55 – 61.
16. *Fossdal A., Menon M., Wærnhus I. et al.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – **87**, N 10. – P. 473 – 780.