

УДК 544.228+544.22.022.342+543.572.3

Study of Mobile Oxygen in Ordered/Disordered Nonstoichiometric Sr-Gd-Cobaltate by Simultaneous Thermal Analysis

Sergei N. Vereshchagin^{*a},

Vyacheslav A. Dudnikov^b and Leonid A. Solovyov^a

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"

50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^bKirensky Institute of Physics SB RAS

50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Received 20.03.2017, received in revised form 14.06.2017, accepted 03.09.2017

Simultaneous thermal analysis (DSC/TG/mass-spectroscopy) under variable pressure was applied to study properties of mobile oxygen in cubic disordered and tetragonal A-site ordered Sr-Gd-cobaltate (Sr/Gd=4). It was shown that A-site cation ordering results in a decrease of an enthalpy of oxygen elimination, predominant localization of created anion vacancies only at one of four nonequivalent crystallographic O-sites and depletion of amount of mobile oxygen, which can be removed at a reduced pressure. The observed properties of mobile oxygen and catalytic activity in reaction of methane deep oxidation for ordered/disordered perovskite phases are discussed in connection with a local environment of O²⁻ crystallographic sites with a different number of Gd³⁺ cations nearby.

Keywords: disordered perovskite, cobaltate, DSC, TG, crystal structure, mobile oxygen.

DOI: 10.17516/1998-2836-0031.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: snv@icct.ru

Изучение подвижного кислорода в упорядоченном/разупорядоченном нестехиометрическом кобальтате Sr-Gd методом синхронного термического анализа

С.Н. Верещагин^а, В.А. Дудников^б, Л.А. Соловьев^а

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

^б*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН*

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/38

Методом синхронного термического анализа (ДСК/ТГ/масс-спектрометрия) при переменном парциальном давлении кислорода изучены разупорядоченная кубическая и упорядоченная по А-позициям тетрагональная фазы Sr-Gd-кобальтата (Sr/Gd=4). Показано, что упорядочение А-катионов приводит к снижению энтальпии отщепления O₂, преимущественной локализации образовавшейся вакансии в одной из четырёх неэквивалентных позиций аниона O²⁻ и снижению количества подвижного кислорода, удаляемого при изменении парциального давления O₂. Наблюдаемые различия в свойствах мобильного кислорода и каталитической активности в реакции глубокого окисления метана для упорядоченной/разупорядоченной фазы перовскита обсуждены с позиций изменения доли анионов O²⁻ с различным локальным окружением, содержащим от 0 до 4 катионов гадолиния.

Ключевые слова: разупорядоченный перовскит, кобальтат, ДСК, ТГ, кристаллическая структура, подвижный кислород.

Введение

Замещенные редкоземельные кобальтаты $M_xLn_{1-x}CoO_{3-\delta}$ (M – щелочноземельный металл, Ln – лантаноид) со структурой перовскита – перспективные системы для применения в каталитических реакциях глубокого и парциального окисления углеводородов [1]. Общепринято, что энергия связи кислорода играет определяющую роль в окислительном катализе, а определение факторов, влияющих на характер и энергию связи поверхностного кислорода, является важным этапом целенаправленного синтеза активных катализаторов окислительных превращений углеводородов и регулирования их селективности. Для рассматриваемых перовскитных систем $M_xLn_{1-x}CoO_{3-\delta}$ свойства поверхностного кислорода и его подвижность в решетке определяются рядом факторов, таких как химическая природа катионов в А и В позициях структуры перовскита ABO_3 , наличие и количество кислородных вакансий [2], легкость удаления кислорода с поверхности или из решетки [3], структура электронных уровней вблизи уровня Ферми, заселенность и электронная конфигурация d-уровня переходного В-металла [4], степень ковалентности связи переходного В-металла

с кислородом [5], а также особенностями микродоменной структуры в приповерхностных слоях перовскитов [6].

Недавно нами было показано [7, 8], что на уровень каталитической активности соединений $\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ существенное влияние оказывает характер распределения каталитически “неактивных” катионов Sr/Gd в А-позициях перовскитной структуры. На основании литературных данных [9] было предположено, что существенное увеличение каталитической активности разупорядоченного по А-позициям перовскита по сравнению с образцом с упорядоченным распределением А-катионов связано с изменением подвижности кислорода в решетке. Однако до настоящего времени в литературе не опубликованы экспериментальные исследования, посвященные влиянию упорядочения катионов в А-позиции на характеристики подвижного кислорода в Sr-Gd-кобальтатах. Традиционно одним из наиболее мощных методов получения полной информации о поверхностных кислородных формах и кинетических свойствах поверхностного и объемного кислорода является изотопный обмен с использованием $^{18}\text{O}_2$, однако этот метод трудоемкий и дорогостоящий. Высокая мобильность кислорода, присутствующего в исследуемой системе, позволяет надеяться на то, что его свойства могут быть исследованы прямыми методами термического анализа с получением информации об энтальпии процессов и количествах подвижного кислорода.

Цель настоящей работы – адаптация метода синхронного термического анализа для получения количественных характеристик подвижного кислорода на примере хорошо окристаллизованных образцов $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ с упорядоченным/разупорядоченным распределением Sr/Gd, а также анализ структурных особенностей этих перовскитов для выявления возможных причин различий в каталитической активности.

Экспериментальная часть

Поликристаллический образец $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ был получен по стандартной керамической технологии на воздухе при температуре 1473 К из оксидов Gd_2O_3 , Co_3O_4 (чистота 99.9 %) и карбоната стронция SrCO_3 (чистота 99 %), детали синтеза подробно описаны ранее [10]. Образец с упорядоченным распределением катионов Sr/Gd (y-S8G2) получен медленным охлаждением (2°мин^{-1}) на воздухе таблеток $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ от 1473 К до комнатной температуры; образец с разупорядоченным распределением катионов (p-S8G2) – закалкой от 1473 К ($\sim 100^\circ\text{с}^{-1}$). Для стабилизации содержания кислорода образцы дополнительно выдерживались 6 ч на воздухе при 773 К.

Синхронный термический анализ проводился на приборе Netzsch STA Jupiter 449C с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS403C в потоке газовой смеси $\text{O}_2\text{-Ar}$ ($100\text{ см}^3\text{мин}^{-1}$), общее давление в ДСК/ТГ ячейке составляло около 100 кПа. Измерения проводились в платиновых тиглях, для анализа использовалась фракция 0.1-0.16 мм; масса образца 27.00 мг. Коэффициент чувствительности сенсора определялся из теплоемкости стандартного сапфирового диска по методу [11], ошибка определения ΔH составляла 4 %.

Содержание кислорода в исходных перовскитах $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ определено из убыли массы образца при его восстановлении водородом по методике [12], погрешность определения нестехиометрии δ составляла ± 0.01 . Вариации δ в экспериментах со сменой составов смесей рассчитаны на основании изменения массы образца.

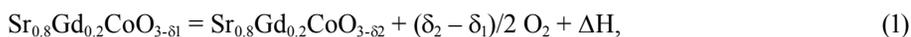
Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы γ -S8G2 и ρ -S8G2 перовскитов проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert PRO (CoK α) в интервале углов 2θ 10–140°. Обработка результатов проведена с применением полнопрофильного анализа поликристаллических веществ по методу Ритвелда и методу минимизации производной разности [13].

Удельная поверхность образцов определялась по многоточечному методу БЭТ из данных по низкотемпературной сорбции азота.

Каталитические свойства при превращении метана в присутствии кислорода определялись в микрокаталитической проточной установке BiCatFlow в кварцевом микрореакторе со стационарным слоем катализатора (фракция 0.1-0.2 мм, 100 мг) при атмосферном давлении с использованием хроматографического анализа продуктов (многоколоночный хроматограф Agilent). Состав реакционной смеси (здесь и далее об. %) CH₄ : O₂ : He = 27 : 13 : 60.

Результаты и обсуждение

Как было продемонстрировано ранее [14], при нагревании нестехиометрического двойного перовскита Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3- δ} в потоке 20 %O₂-Ar при температурах выше 773 К наблюдалось заметное выделение кислорода из образца вследствие протекания реакции (1), которая в обозначениях Крёгера и Винка для кобальтатов может быть записана как образование анионной (кислородной) вакансии V^{••}_O (1a).



где обозначения Co[•]_{Co}, Co[×]_{Co} и O[×]_O соответствуют ионам Co⁴⁺, Co³⁺ и O²⁻ на позициях кобальта и кислорода кристаллической структуры соответственно.

К аналогичным результатам приводило также снижение парциального давления кислорода в смеси при постоянной температуре. Для изучения возможности использования ТГ/ДСК-метода для характеристики подвижного кислорода в перовскитной структуре были проведены эксперименты по ступенчатому изменению парциального давления P_{O₂} в газовой фазе. На рис. 1 приведен типичный профиль концентрации кислорода в ТГ/ДСК ячейке при ступенчатом изменении P_{O₂} и происходящие при этом изменения массы (ТГ) и теплового потока (ДСК). Как следует из данных рис. 1a при замене смеси 13 %O₂-Ar на аргон с остаточным содержанием кислорода 0.01 % наблюдалось быстрое снижение массы образца вследствие протекания эндотермической реакции (1), причем постепенное выделение кислорода происходило и после стабилизации P_{O₂} в течение 20 мин. Суммарное изменение массы составило -0.46 %, что соответствует конечной величине нестехиометрии $\delta_2=0.35$ ($\Delta\delta=0.06$).

Обратное переключение смеси с 0.01 %O₂-Ar на 13 %O₂-Ar приводило к резкому эндотермическому набору массы до исходного значения (рис. 1a). Форма пиков ДСК кривых восстановления и реокисления образца существенно различаются, что указывает на более быстрое протекание процесса поглощения O₂ по сравнению с его удалением в используемых условиях. Очевидно, что данное проведение процесса (13 %O₂ => 0.01 %O₂) затруднительно использовать для количественной характеристики подвижного кислорода, поскольку в течение длительно-

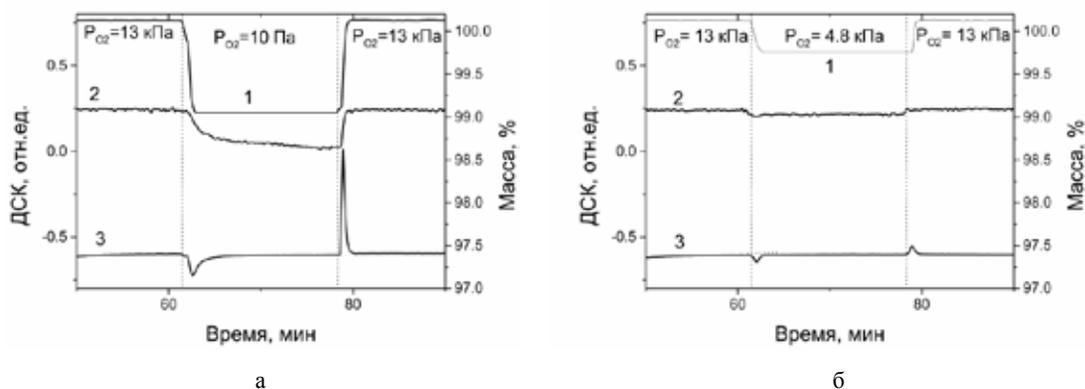


Рис. 1. Профили парциального давления кислорода (1), изменение ТГ (2) и ДСК (3) сигналов при ступенчатом изменении состава газовой смеси, моменты переключения обозначены вертикальными линиями. Образец p-S8G2, 773 К

Fig. 1. Partial pressure of oxygen (1), TG (2) and DSC (3) signals under abrupt change of mixture composition. Vertical lines designate time of switching. p-S8G2, 773 K

го времени наблюдается постоянный дрейф массы, не позволяющий строго определить как количество удаленного кислорода, так и энтальпию процесса. Кроме того, вследствие значительного изменения нестехиометрии следует принимать во внимание возможное изменение энтальпии процесса (1) со снижением величины δ .

На рис. 1б приведены результаты эксперимента по ступенчатому изменению состава смесей в последовательности 13 %O₂-Ar \Rightarrow 4.8 %O₂-Ar \Rightarrow 13 %O₂-Ar. В этом случае после снижения концентрации O₂ наблюдалось быстрая стабилизация массы, а ДСК пики окисления-восстановления имели близкую форму. Однако общие изменения массы и энтальпии были невелики ($\Delta m = 0.048$ %, $\Delta \delta = 0.01$) и находились вблизи предела чувствительности используемой аппаратуры ТГ/ДСК. Большая ошибка определения Δm и δ приведет к значительной неопределенности в расчетных значениях удельной энтальпии отщепления кислорода (реакции (1)), особенно в случае образцов с более низким содержанием подвижного кислорода по сравнению p-S8G2 (в частности, y-S8G2).

Технические характеристики используемой аппаратуры термического анализа (Netzsch STA Jupiter 449C в комплекте с приставкой дозирования потоков PulseTA) не давали возможности варьировать концентрации смесей в широком интервале, поэтому была применена методика с “импульсной” дозировкой Ar. Для этого измерительной ячейке поток смеси 13 %O₂-Ar на 1 мин. заменялся эквивалентным этого в потоком аргона. В связи со значительным объемом измерительной части и подводящих газовых потоком аргона коммуникаций входной и выходной фронты аргона уширялись, а результирующий профиль концентрации кислорода был близок по форме к гауссовой кривой (рис. 2, кривая 1); минимальное значение содержания O₂ (определенное по масс-спектральному анализу отходящих газов) составляло около 1.3 %.

Симбатно изменению содержания кислорода наблюдалось снижение/возрастание массы образца и вариация теплового потока (рис. 2, кривые 2-5), причем соответствующие изменения происходили практически одновременно с P_{O₂}. Величины Δm и площади под кривой ДСК четко

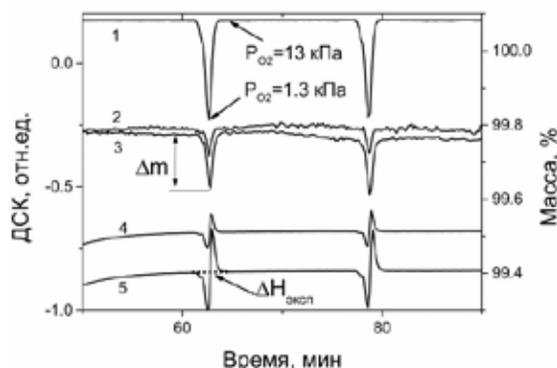


Рис. 2. Профиль концентрации кислорода (1), ТГ (2,3) и ДСК (4,5) сигналы при импульсном изменении состава газовой смеси (ТГ- и ДСК-кривые сдвинуты для удобства восприятия). 2,4 – у-Sr8G2; 3,5 – p-Sr8G2

Fig. 2. Partial pressure of oxygen (1), TG (2,3) and DSC (4,5) signals under “pulse” change of mixture composition. TG and DSC curves are shifted for convenience. 2,4 – y-Sr8G2; 3,5 – p-Sr8G2

фиксировались, обеспечивая относительную ошибку воспроизводимости менее 4 % для наименьшего из полученных пиков.

Описанный “импульсный” подход был использован для определения удельной энтальпии удаления O_2 и сопоставления относительного количества подвижного кислорода для упорядоченной и разупорядоченной структур (рис. 2).

В качестве характеристик подвижного кислорода рассчитывались значения:

Δn – рассчитанное на основании Δm (рис. 2) количество ($\mu\text{г-атом O г}^{-1}$) кислорода, удаляемого в “импульсном” эксперименте;

N_m – число удаляемых монослоев кислорода в предположении, что емкость монослоя составляет $0.225 \cdot 10^{-5}$ г-атом $O \text{ г}^{-1}$, при величине удельной поверхности $S_{\text{уд}} = 0.1 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$;

$\Delta H = \Delta H_{\text{эксп}}/\Delta n$ – энтальпия отщепления кислорода ($\text{кДж г-атом}^{-1} O$).

На рис. 2 приведены экспериментальные ТГ- и ДСК-кривые для образцов p-Sr8G2 и y-Sr8G2, а в табл. 1 – рассчитанные величины Δn , N_m и ΔH . Дополнительно приведены также значения константы скорости k_{773} реакции полного окисления метана (2), изученной ранее [7].



Полученные значения ΔH находятся в диапазоне, отмеченном в работе [15] для расчетной энтальпии реакции отщепления кислорода из соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Однако в отличие от них приведенные в табл. 1 значения определены экспериментально, не требуют знания энтальпии образования исходных соединений и свободны от допущений о неизменности теплоемкости с вариацией δ .

Из данных табл. 1, следует, что наблюдаются заметные отличия упорядоченного и разупорядоченного перовскитов как по количеству подвижного кислорода, так и по энтальпии его удаления. Хотя в ходе экспериментов вариация нестехиометрии δ была невелика, изменения затрагивали значительную часть твердого тела (44 и 19 монослоев для p- и y-Sr8G2 соответственно), что соответствует очень высокой подвижности кислорода. Эти данные подтверж-

Таблица 1. Нестехиометрия (δ), параметры структуры перовскита $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ в различных состояниях, количество и свойства подвижного кислородаTable 1. Non-stoichiometry (δ), crystal structure parameters of ordered/disordered $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, amount and properties of mobile oxygen

	Разупорядоченный	Упорядоченный
Код образца	p-S8G2	y-S8G2
δ^*	0.29	0.37
Структура (при 298 К)	Кубическая <i>Pm3m</i>	Тетрагональная <i>I4/mmm</i>
a, Å	3.8342(1)	7.6920(26)
c, Å		15.321(8)
Δm , % ($\Delta\delta$)**	0.148 (0.03)	0.073 (0.01)
Δn , мкг-атом O г ⁻¹	98.8	43.8
N_m (монослой)	44	19
ΔH , кДж г-атом ⁻¹ O	46.5	43.3
$k_{773} \cdot 10^8$, моль г ⁻¹ с ⁻¹ атм ⁻¹ ,***	39.3	6.4

* – после выдержки на воздухе при 773 К и охлаждении до 298 К (по данным ТГ);

** – изменение массы (нестехиометрии) в “импульсном эксперименте”;

*** – константы скорости реакции (2) при 773 К.

дают ранее высказанное предположение [7, 8], что более высокая каталитическая активность p-S8G2 ($39.3 \cdot 10^{-8}$ против $6.4 \cdot 10^{-8}$ моль г⁻¹с⁻¹атм⁻¹ для y-S8G2, табл. 1) обусловлена большим количеством подвижного кислорода. Примечательно, что величина ΔH для p-S8G2 превосходит соответствующее значение для y-S8G2, что может свидетельствовать о различном характере центров, из которых удаляется кислород, и отличиях в энергетике стабилизации возникающих вакансий в y- и p-S8G2.

Для выяснения возможных причин влияния распределения катионов в А-позиции $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ на подвижность кислорода в объеме перовскита были проанализированы структуры упорядоченной и разупорядоченной фазы с точки зрения отличий в локальном окружении анионов O²⁻.

На рис. 3 показано основанное на результатах рентгеноструктурного анализа расположение катионов в разупорядоченной кубической и упорядоченной тетрагональной фазах. В кубическом p-S8G2 все А-позиции равноценны и заняты статистически распределенными катионами Sr²⁺/Gd³⁺, анионы O²⁻ и анионные вакансии равномерно заполняют эквивалентные позиции в вершинах октаэдров (рис. 3а). Структура тетрагонального y-S8G2 аналогична структуре двойных кобальтатов стронция с редкоземельными металлами [16], в которой А-катионы частично упорядочены в “колоннах” [17]. В этой структуре имеются три неэквивалентных позиции А-катиона, две из которых заняты ионами Sr²⁺; третья позиция заполняется случайно выбранными катионами Sr²⁺ или Gd³⁺ (рис. 3б). В структуре присутствуют четыре неэквивалентные позиции кислорода (рис. 3в, позиции O1-O4), причем в соответствии результатами наших исследований при 298 К анионные вакансии в образце y-S8G2 локализованы исключительно в позиции O2, что согласуется с литературными данными [16]; заполнение соответствующей позиции, полученное при обработке порошковых

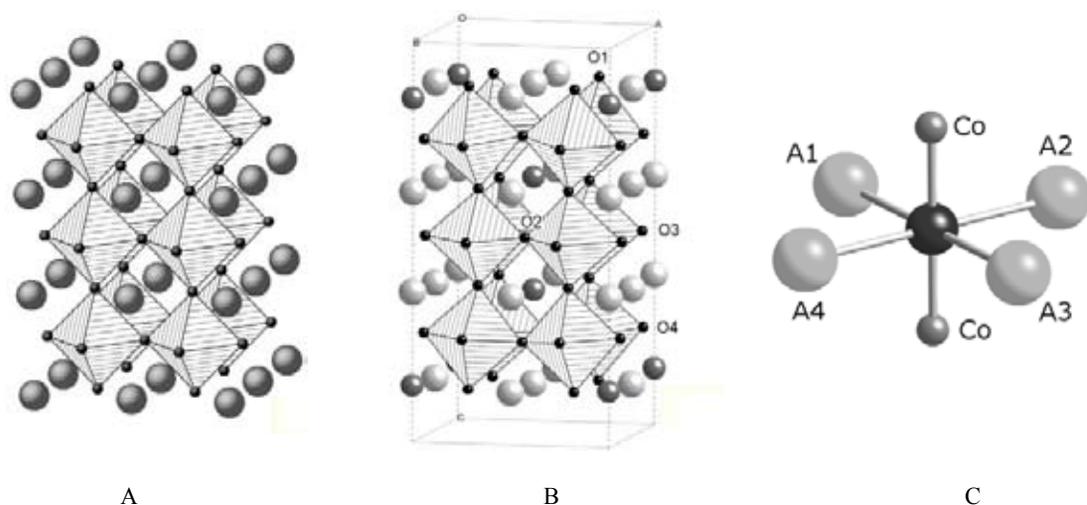


Рис. 3. Изображение кубической (А) и тетрагональной (В) структуры $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$. Октаэдры соответствуют катионам Co^{n+} , чёрные сферы соответствуют положению анионов O^{2-} /анионных вакансий, светло-серые – позициям Sr^{2+} , темно-серые – позициям катионов метками O1-O4 обозначены неэквивалентные позиции кислорода. (С) – локальное окружение аниона кислорода в структуре перовскита (A1-A4 – катионы $\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$)

Fig. 3. Cubic (A) and tetragonal (B) structure of $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$. Octahedra are Co^{n+} cations, black spheres – O^{2-} /anion vacancies, light-gray spheres are Sr^{2+} , dark-gray spheres are $\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$, O1-O4 are nonequivalent oxygen sites. (C) – local environment of perovskite oxygen, A1-A4 are $\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ cations

рентгенограмм по методу Ритвельда, составило 0.23. С учетом мультиплетности позиций кислорода для у-S8G2 это дает значение нестехиометрии $\delta=0.385$, которое удовлетворительно согласуется с величиной $\delta=0.37$, определенной методом ТГ при восстановлении водородом.

Для обоих типов рассматриваемых структур анионы O^{2-} окружены шестью катионами, образующими в общем случае искаженное октаэдрическое окружение: 2 катиона Co^{n+} на полюсах и четыре А-катиона A1-A4 ($\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$) в экваториальной плоскости (рис. 3с).

В разупорядоченном кубическом перовските все позиции кислорода кристаллографически эквивалентны, однако локальные окружения конкретных анионов O^{2-} будут отличаться. Это следует из того, что позиции A1-A4 занимают случайным образом выбранные катионы Sr^{2+} или Gd^{3+} , формируя все возможные наборы экваториальных катионов, от четырех Sr^{2+} до четырех Gd^{3+} , включая промежуточные варианты с одним, двумя и тремя катионами Gd^{3+} . Для используемой модели (рис. 3с) и в предположении о статистическом распределении Sr/Gd вероятность $p(x)$ образования центра, содержащего x атомов катиона А (например, Gd^{3+}) выражается формулой (3)

$$p(x) = \binom{n}{x} \alpha^x (1-\alpha)^{n-x}; \binom{n}{x} = \frac{n!}{x!(n-x)!}, \quad (3)$$

где n – число позиций; α – доля катиона А.

Более сложная ситуация реализуется для упорядоченного перовскита, поскольку в нем присутствуют четыре неэквивалентных позиции кислорода, окружение которых (A1-A4) в пер-

Таблица 2. Локальное окружение анионов кислорода в кубической и тетрагональной структуре (рис. 3)

Table 2. Local environment of oxygen anions in cubic and tetragonal structures. (Fig.3)

Позиция O ²⁻ (рис. 3А,В).	Доля центров	Заполнение (297 К)	Позиция А-катиона (рис. 3С)			
			А1	А2	А3	А4
Разупорядоченный (кубический)			Тип А-катиона			
О	1	0.903*	Sr/Gd	Sr/Gd	Sr/Gd	Sr/Gd
Упорядоченный (тетрагональный)						
О1	16/48	1	Sr/Gd	Sr	Sr	Sr
О2	8/48	0.23**	Sr/Gd	Sr/Gd	Sr	Sr
О3	8/48	1	Sr	Sr	Sr	Sr
О4	16/48	1	Sr/Gd	Sr	Sr	Sr

* – по данным ДСК; ** – по данным РСА.

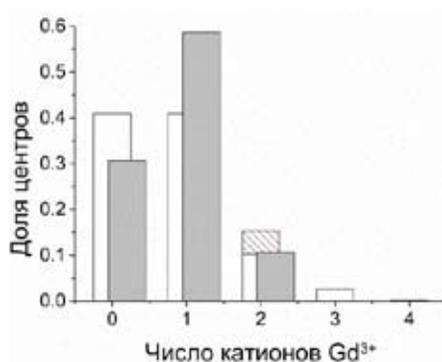


Рис. 4. Расчетная доля позиций кислорода с различным числом катионов Gd³⁺ для упорядоченного (серые столбцы) и разупорядоченного (белые столбцы) Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3.8}. Заштрихована часть, соответствующая центрам с двумя атомами гадолиния в транс-конфигурации

Fig. 4. Calculated fraction of oxygen positions with different number of Gd³⁺ cations for ordered (gray bars) and disordered (white bars) Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3.8}. A fraction of centers with two Gd³⁺ in trans-configuration is hatched

вую очередь зависит от положения аниона O²⁻ в кристаллической структуре и только частично определяется случайным выбором Sr или Gd (табл. 2).

С использованием формулы (3), мультиплетности центров О1-О4 и структурной информации о катионном окружении позиции кислорода (табл. 2) для упорядоченной и разупорядоченной структур состава Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO₃ были рассчитаны доли центров (O²⁻) с различным числом катионов Gd³⁺ (рис. 4). Расчет показал, что наблюдаются существенные отличия в распределении центров различного состава и конфигурации для исследуемых структур, причем *trans*-конфигурация с двумя атомами Gd (A1A2A3A4 = SrGdSrGd), а также центры с тремя и четырьмя катионами гадолиния присутствуют только в разупорядоченном образце.

Локализация анионной вакансии в упорядоченной структуре при 298 К исключительно в положении О2 (рис. 3, табл. 2) с *cis*-конфигурацией ближайшего окружения указывает на то, что именно эта позиция является энергетически наиболее выгодной для протекания реакции (1а). Аналогичная сильная зависимость энергии образования вакансий от локального окруже-

ния продемонстрирована DFT-расчетами на примере $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ($\delta=0.063-0.125$) при замене одного из четырех катионов Sr^{2+} на K^+ или Na^+ [18]. К сожалению, в данной работе не приводятся данные по энергетике образования вакансий при замене более чем одного атома Sr. В нашем случае повышение температуры и увеличение нестехиометрии δ приведут, скорее всего, к образованию анионных вакансий также на центрах с другим локальным окружением, однако, как показывают расчеты [19], при этом изменение абсолютной величины энергии образования вакансий в ряду структурно подобных соединений не меняет их качественной относительной стабильности. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые отличия в нестехиометрии и свойствах подвижного кислорода на p- и y-S8G2 образцах (табл. 1) обусловлены изменением *объёмной* концентрации анионов O^{2-} , имеющих различный состав и конфигурацию локального окружения A-катионами. Поверхностные координационно-ненасыщенные атомы кислорода, участвующие в каталитической реакции, также с высокой вероятностью будут дифференцированы по соотношению Sr/Gd в ближайшем окружении, а концентрация соответствующих *поверхностных* центров будет пропорциональна их концентрации в объёме, что и обуславливает отличия в каталитической активности p- и y-S8G2 образцов. Предложенный подход является, очевидно, очень упрощенным и требует дополнительной проверки на ряде упорядоченных/разупорядоченных систем с другими составами и A-катионами, а для количественного описания полученного эффекта, предсказания физико-химических свойств фаз с различной степенью упорядоченности и определения стабильности анионной вакансии в конкретном окружении необходимо квантово-химическое моделирование с учетом реальной структурной информации о строении локального окружения анионов O^{2-} .

Выводы

Упорядочение A-катионов в кубическом перовските $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ со случайно распределенными катионами $\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ и анионными вакансиями приводит к образованию тетрагональной фазы, в которой кислородные вакансии локализованы преимущественно в одной из четырёх неэквивалентных позиций аниона O^{2-} . При этом параллельно с увеличением показателя нестехиометрии δ происходит снижение энтальпии отщепления O_2 и изменение количества подвижного кислорода. Показано, что метод синхронного термического анализа (параллельная запись сигналов ТГ, ДСК с масс-спектральной фиксацией состава газовой фазы) является эффективной экспресс методикой оценки свойств подвижного кислорода в динамических условиях при изменении парциального давления кислорода. Наблюдаемые различия в свойствах мобильного кислорода и каталитической активности в реакции глубокого окисления метана для упорядоченной и разупорядоченной структур перовскита могут быть объяснены изменением доли анионов O^{2-} с различным локальным окружением, содержащим от 0 до 4 катионов гадолиния.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект 16-43-240505 «р_а»), а также частично в рамках проекта фундаментальных исследований СО РАН V.45.3.3.

Список литературы

1. Pena M.A., Fierro J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101, P. 1981-2018.
2. Falcon H., Martinez-Lope M.J., Alonso J.A., Fierro J.L.G. Defect $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($\delta=0.05-0.45$) perovskites: Bulk and surface structures and their relevance in CO oxidation. *Appl. Catal. B: Environ.* 2000. Vol. 26, P. 131-142.
3. Jiang A., Peng Y., Geo K.W., Zhou P.Y., et al. The catalytic oxidation of CO on superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Catal. Lett.* 1989. Vol. 3, P. 235-245
4. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. *Adv. Catal.* 1989. Vol. 36, P.237-328.
5. Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N., Nakanishi H. et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nature Chemistry.* 2011. Vol. 3, P.546-550.
6. Yakovleva I.S., Isupova L.A., Rogov V.A. Oxygen species and their reactivity in the mechanochemically prepared substituted perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ ($x = 0-1$). *Kinetics and Catalysis.* 2009. Vol. 50, No 2, P. 275-283.
7. Vereshchagin S.N., Solovyov L.A., Rabchevskii E.V., Dudnikov V.A., Ovchinnikov S.G., Anshits A.G.. Methane oxidation over A-site ordered and disordered $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskites. *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, P. 6112-6115.
8. Vereshchagin S.N., Solov'ev L.A., Rabchevskii E.V., et al. New method for regulating the activity of ABO_3 perovskite catalysts. *Kinetics and Catalysis.* 2015. Vol. 56, No 5, P. 640-645. DOI: 10.1134/S0023158415040199.
9. Shiiba H., Bishop C.L., Rushton M.J.D. et al. Effect of A-site cation disorder on oxygen diffusion in perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.5}$. *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1, P. 10345-10352.
10. Vereshchagin S., Dudnikov V., Solovyov L. DSC+TG and XRD study of order-disorder transition in nonstoichiometric Sr-Gd-cobaltate. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2016. Vol. 3, No 9, P. 326-336/
11. Thermal analysis; differential thermal analysis; principles. DIN 51007:1994-06.
12. Conder. K., Pomjakushina E., Soldatov A., Mitberg E. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates. *Materials research bulletin.* 2005. Vol. 40, P. 257-263.
13. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *Journal of Applied Crystallography.* 2004. Vol. 37, P. 743-749.
14. Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Shishkina N.N., Solovyov L.A. Phase transformation behavior of $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite in the vicinity of order-disorder transition. *Thermochimica Acta.* 2017. Vol. 655, P. 34-41. DOI: 10.1016/j.tca.2017.06.003
15. Politov B.V., Suntsov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Kozhevnikov V.L. Thermodynamic analysis of defect equilibration in double perovskites based on $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ cobaltite. *Journal of Solid State Chemistry.* 2017. Vol. 249, P. 108-113.
16. James M., Cassidy D., Goossens D.J., Withers R.L. The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+}). *Journal of Solid State Chemistry.* 2004. Vol. 177, P. 1886-1895.

17. King G., Woodward P.M. Cation ordering in perovskites. *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, P. 5785–5796. DOI: 10.1039/b926757c.

18. Triggiani L., Muñoz-García A.B., Agostiano A., Pavone M. Promoting oxygen vacancy formation and p-type conductivity in SrTiO₃ via alkali metal doping: a first principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, P. 28951-28959 .

19. Ritzmann A.M., Muñoz-García A.B., Pavone M., Keith J.A., Carter E.A. Ab Initio DFT+U Analysis of Oxygen Vacancy Formation and Migration in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (x = 0, 0.25, 0.50). *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25, P. 3011-3019.