

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Голодухина Светлана Владимировна

**Сложные антимонаты РЗЭ и Fe/Co/Ni
в реакции окисления CO**

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

научный руководитель
д.х.н. Егорышева А.В.

Оглавление

Введение	7
Глава 1. Обзор литературы.....	12
1.1. Реакция окисления CO	12
1.1.1. Механизмы гетерогенной реакции окисления CO	12
1.1.2. Катализаторы окисления CO.....	16
1.1.3. Каталитические свойства оксидов переходных металлов в реакции окисления CO	17
Шпинели.....	17
Перовскиты	19
1.2. Применение оксидов в качестве носителей частиц металлов, активных в каталитических реакциях	20
1.2.1. Методы нанесения частиц Pd на поверхность оксидов	21
1.3. Каталитические свойства антимонатов	22
1.4. Фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$).....	23
1.4.1. Известные фазы сложных Fe-, Co- и Ni-содержащих антимонатов РЗЭ	24
Соединения со структурой розиаита AB_2O_6 : $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	24
Соединения со структурой пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$	25
Соединения со структурой перовскита $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	27
1.4.2. Сведения о соединениях в двойных граничных системах	28
Полиморфизм простых оксидов сурьмы, кобальта и никеля	28
Система Ni-Sb-O.....	30
Система Co-Sb-O	30
Системы La-Co-O и La-Ni-O.....	30
Система La-Sb-O	32
1.5. Известные методы синтеза сложных антимонатов	33
Твердофазный метод синтеза	33

Синтез в расплаве солей	34
Цитратный метод синтеза	34
Соосаждение и гидротермальный метод	35
1.6. Выводы из обзора литературы	36
Глава 2. Экспериментальная часть	38
2.1. Методы синтеза образцов	38
2.1.1. Твердофазный метод синтеза	38
2.1.2. Цитратный метод синтеза	38
2.1.3. Метод соосаждения в растворе NH_3 с последующим отжигом	39
2.1.4. Метод соосаждения в растворе NaOH с последующими гидротермальной обработкой и отжигом	39
2.1.1. Синтез в расплаве солей – $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	40
2.1.2. Нанесение частиц PdO_x на поверхность носителей $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и Al_2O_3	41
2.2. Характеризация синтезированных образцов	41
2.2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)	41
2.2.2. Решение кристаллической структуры соединений по данным порошковой дифракции	41
2.2.3. Решение структуры монокристаллов $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ и $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$	42
2.2.4. XANES	42
2.2.5. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ	42
2.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия	42
2.2.2. Спектроскопия диффузного отражения	43
2.2.3. Определение каталитической активности	43
2.2.4. ИК-спектроскопия диффузного отражения in situ	44
2.2.5. РФЭС	44
2.2.6. Измерение удельной поверхности	44

2.2.7. Температурно-программируемая адсорбция кислорода	45
2.2.8. Определение содержания Pd в катализаторах методом рентгенофлуоресцентного анализа.	45
Глава 3. Разработка методов синтеза сложных Fe, Co, Ni-содержащих антимонатов РЗЭ	46
3.1. Твердофазный синтез $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	46
3.2. Цитратный метод синтеза $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	48
3.3. Разработка метода синтеза $\text{LaM}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (M=Fe, Al, Ga) методом соосаждения в NH_3 с последующим отжигом.....	50
3.4. Особенности синтеза $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ методом соосаждения с последующим отжигом.....	51
Глава 4. Сложные антимонаты в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (M = Fe, Co, Ni)	56
4.1. Соединения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$	56
4.2. Соединения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$	57
4.3. Соединения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (Ln = La – Tb)	58
4.3.1. Соединения со структурой розиаита $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La – Sm)	58
4.3.2. Соединения со структурой пирохлора $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{SbFeO}_7$ (Ln = Pr – Tb)	60
4.4. Сложные антимонаты в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ (M = Co, Ni)	61
4.4.1. Фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ (M = Co, Ni).....	61
4.4.2. Уточнение кристаллических структур LaM_2SbO_6 , $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (M = Co, Ni)	65
Решение структур LaM_2SbO_6 (M = Co, Ni).....	66
Структуры $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ (M = Co, Ni)	68
Решение структур $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	71
Выводы из главы 4	71
Глава 5. Каталитические свойства антимонатов в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ (M = Co, Ni)	72
5.1. Сравнение каталитической активности Fe-содержащих антимонатов разного состава	72

5.2. Влияние метода синтеза на каталитическую активность $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в реакции окисления CO	75
5.3. Сравнение каталитической активности Co и Ni-содержащих антимоноатов Ln различной структуры	81
5.3.1. Каталитическая активность соединений в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5$..	81
5.3.2. каталитическая активность соединений в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$..	85
Выводы к главе 5	90
Глава 6. Изучение поверхности розиантов и установление механизма каталитического окисления CO	91
6.1. Изучение поверхности методом РФЭС	91
6.2. Изучение поверхности методом ТПД	98
6.3. Изучение поверхности антимоноатов методом ИК спектроскопии	100
6.4. Механизм окисления CO на поверхности розиантов	104
Глава 7. Использование соединений со структурой розианта в реакции полного окисления метана.	107
7.1. Синтез и каталитическая активность образцов с нанесенными частицами Pd	107
7.1.1. Частицы палладия на поверхность $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	108
7.1.2. Влияние температуры и времени синтеза на каталитическую активность Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	109
7.1.3. Зависимость каталитической активности Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ от содержания Pd	112
7.1.4. Влияние состава носителя на активность Pd-содержащего катализатора.	114
7.2. Исследование образцов катализаторов с нанесенными частицами Pd	115
7.2.1. Исследование поверхности Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)	115
7.2.2. Исследование поверхности Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом ИК-спектроскопии	118
7.2.3. Исследование поверхности Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом температурно-программируемой десорбции ТПД - O_2	120

7.2.4. Процесс полного окисления CH_4 на поверхности $\text{Pd/LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. ..	121
Выводы к главе 7	124
Выводы	126
Список литературы	128
Приложения	145

Введение

Исследование и усовершенствование гетерогенных катализаторов дожигания CO и полного окисления CH_4 имеет продолжительную историю. На сегодняшний день наибольшее распространение получили катализаторы, содержащие благородные металлы, как например, Pt и Pd. Однако из-за их высокой стоимости и ограниченности ресурсов задача уменьшения содержания платиновых металлов в катализаторах или полного отказа от них продолжает быть актуальной. В качестве альтернативы благородным металлам активно изучаются каталитические свойства оксидов d-элементов различного состава и структуры. Наибольшее внимание привлекают соединения Fe, Co и Ni, которые могут быть как самостоятельными катализаторами окисления, так и носителями, промотирующими активность частиц платиновых металлов на их поверхности. Характерными особенностями активных оксидных катализаторов, является возможность окислительно-восстановительных процессов с участием d-элементов и высокая концентрация кислородных вакансий на поверхности. Поэтому задача создания катализаторов окисления требует изучения влияния на их активность многих факторов, в том числе структуры соединения, морфологии частиц и условий синтеза.

Гораздо меньшее число работ посвящено созданию катализаторов окисления на основе соединений p-элементов, к которым относятся и сложные оксиды сурьмы. Антимонат VSbO_4 уже зарекомендовал себя в качестве катализатора окислительного аминирования пропана. Катализаторы MSb_2O_6 ($\text{M} = \text{Mn} - \text{Ni}$) могут использоваться при электрохимическом восстановлении кислорода и хлора. К их преимуществам можно отнести низкую энергию связывания кислорода, термическую фазовую стабильность и негигроскопичность. Каталитическую активность антимонатов в этих реакциях связывают возможностью окислительно-восстановительных превращений $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$. Однако, до начала представленной работы возможность использования антимонатов в окислительном катализе практически не исследовалась. Было изучено только одно соединение FeSbO_4 и показано, что оно проявляет каталитическую активность в реакции окисления CO и может являться активным носителем частиц Pd [1].

Таким образом, дальнейшее изучение каталитических свойств сложных антимонатов d-элементов представляет несомненный интерес. В то же время, в настоящий момент отсутствует понимание роли сурьмы в процессах окислительного катализа. Данное исследование целесообразно проводить на модельной реакции окисления CO, т.к. ее механизм на поверхности простых оксидов переходных металлов изучен достаточно подробно. При этом для объективной оценки влияния сурьмы на

каталитические свойства необходимо изучить широкий круг соединений с различным соотношением катионов и структурой. В частности, перспективным направлением работы является исследование антимонатов, реализующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Однако имеющиеся в литературе сведения о составах и кристаллических структурах фаз сложных антимонатов d- и f-элементов фрагментарны. Поэтому данное исследование носит комплексный характер и включает в себя разработку методик синтеза, изучение фазовых равновесий и поиск новых тройных антимонатов, анализ каталитических свойств антимонатов в зависимости от состава и условий получения, а также установление механизма каталитического окисления CO.

Цель работы – синтез сложных антимонатов РЗЭ и переходных металлов, обладающих высокой активностью в реакции окисления CO и установление особенностей механизма окисления CO на их поверхности.

В качестве **объектов исследования** были выбраны ранее малоизученные сложные антимонаты различного состава и структуры, кристаллизующиеся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). В качестве модельной реакции для выявления каталитических свойств антимонатов РЗЭ и Fe, Co, Ni было рассмотрено окисление монооксида углерода. Анализ полученных в ходе работы образцов был осуществлен с использованием комплекса физико-химических методов: рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК-спектроскопии in situ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термопрограммируемой десорбции кислорода (ТПД O_2), низкотемпературной адсорбции азота.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- разработать методы синтеза сложных антимонатов РЗЭ и Fe/Co/Ni с различной морфологией;
- с целью увеличения числа объектов исследования с различным соотношением катионов и с различной структурой изучить фазовые равновесия в тройных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) и провести систематический поиск ранее неизвестных фаз;
- решить кристаллические структуры впервые обнаруженных тройных оксидов;
- провести сравнительный анализ каталитических свойств антимонатов, синтезированных одним и тем же методом и выявить наиболее перспективные составы для каталитического окисления CO;
- синтезировать различными методами антимонаты, проявившие наибольшую активность в реакции окисления CO, и установить зависимость влияния метода синтеза на их каталитическую активность;

- с помощью методов РФЭС, ТПД-О₂ и ИК-спектроскопии *in situ* изучить поверхность наиболее активных катализаторов, определить механизм протекания реакции окисления СО на их поверхности, уделив особое внимание установлению роли сурьмы в этом процессе;
- изучить возможность использования антимонатов РЗЭ и Fe/Co/Ni в качестве активного носителя PdO_x катализатора в реакции полного окисления метана.

Научная новизна работы:

1. Изучены фазовые равновесия систем La₂O₃-CoO-Sb₂O₅ и La₂O₃-NiO-Sb₂O₅ в субсолидусной области. Обнаружено 5 новых соединений, исследовано наличие фазовых превращений этих соединений при нагревании до 1350°C.
2. Решены структуры соединений LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (Ln = La – Sm), LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆, LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O₆, Ln_{1.8}Fe_{1.2}SbO₇ (Ln = Pr – Tb), La₂MSb₂O₉ и LaM₂SbO₆ (M = Co, Ni)
3. Разработаны новые методики синтеза сложных антимонатов La-M-Sb-O (M = Fe, Co, Ni) с различной морфологией на основе цитратного метода, синтеза в расплаве солей и метода соосаждения с последующим отжигом. Показано влияние метода синтеза на их каталитическую активность в реакции окисления СО.
4. Показано, что соединения в системах La₂O₃-M_xO_y-Sb₂O₅ (M = Fe, Co, Ni) соединения со структурой розиаита являются наиболее активными катализаторами в реакции окисления СО, при этом наилучшими характеристиками обладают LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ и LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆, синтезированные методом соосаждения с последующим отжигом;
5. Предложен механизм реакции окисления СО на поверхности антимонатов со структурой розиаита LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ и LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O₆. Показано, что способность к редокс-превращениям Sb³⁺ ↔ Sb⁵⁺ и M²⁺ ↔ M³⁺ является одним из факторов, способствующих высокой активности и устойчивости этих катализаторов.
6. Показано промотирующее влияние носителя LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ на каталитическую активность нанесенных частиц PdO_x в реакции полного окисления метана, предложен механизм реакции.

Практическая значимость.

1. Разработаны методы синтеза сложных антимонатов РЗЭ и Fe/Co/Ni заданного состава.
2. Построены изотермические сечения систем La₂O₃-MO-Sb₂O₅ (M = Co, Ni) и впервые синтезированы и структурно охарактеризованы фазы. Структурные данные впервые синтезированных фаз депонированы в международную базу данных FIZ Karlsruhe.
3. Показана перспективность использования антимонатов со структурой розиаита LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ и LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O₆ в качестве катализаторов окисления СО.

4. Показана возможность использования $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в качестве активного носителя PdO_x катализаторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты изучения фазовых равновесий в субсолидусной области тройных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), состав и структуры впервые синтезированных тройных оксидов в этих системах;
2. Методики синтеза Fe-, Co- и Ni-содержащих антимонатов лантана с различной морфологией;
3. Результаты каталитических испытаний антимонатов различного состава с различной структурой и установление влияния метода синтеза на их каталитические свойства;
4. Результаты исследования поверхности сложных антимонатов со структурой розиита до и после каталитического окисления CO и установление роли редокс-превращений $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ в процессе реакции;
5. Установление промотирующего эффекта носителя $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ на активность нанесенных частиц PdO_x в реакции окисления CH_4 .

Личный вклад автора.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в ИОНХ РАН в период 2020-2024 гг. Анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментов по синтезу и физико-химическому исследованию полученных соединений происходили при непосредственном участии диссертанта. Автор обработал и совместно с научным руководителем и соавторами интерпретировал все полученные экспериментальные данные, подготовил их для представления на конференциях, научных семинарах и публикации в научных журналах.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов. 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Апробация работы.

Результаты работы были доложены на Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2020, 2021, 2022, 2024), VI междисциплинарном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020), XII Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Санкт-Петербург, 2022), VII Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, 2023), всероссийской конференции с международным участием «VIII Российский день редких земель (Нижний Новгород, 2024)

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 19 работах, в том числе в 10 статьях в российских и зарубежных научных журналах, 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях, а также 1 патенте.

Работа выполнялась в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья. Исследования проводились в рамках проектов РФФИ 18-03-00470 А и РНФ 23-23-00113.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, иллюстрирована 86 рисунками и 25 таблицами. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Реакция окисления CO

Монооксид углерода или угарный газ не имеет цвета, запаха и токсичен для человека. Отравление угарным газом вызывает ряд симптомов, среди которых наиболее распространенными являются тошнота, головная боль, одышка и тахикардия [2]. Монооксид углерода может выделяться при неполном сгорании топлива, и основным способом его нейтрализации является его окисление кислородом до углекислого газа CO_2 .

В то же время CO является реагентом во множестве промышленных каталитических процессов: реакции получения водорода при конверсии монооксида углерода водяным паром, синтезе Фишера-Тропша, реакциях гидроформилирования и многих других. Авторы обзора [3], подчеркивая важность исследования реакции окисления CO для изучения более сложных процессов, выделили несколько основных преимуществ изучения именно реакции $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ для характеристики гетерогенных катализаторов:

- 1) Образование в данной реакции только одного продукта исключает побочные химические реакции, которые могли бы значительно усложнить строгий механистический анализ. Дополнительно отметим, что побочная реакция диспропорционирования CO может протекать только в условиях недостатка кислорода в газовой смеси [4].
- 2) Благодаря продолжительному изучению процесса окисления CO изучены формы адсорбции молекулы CO на поверхности различных катализаторов.
- 3) Протекание каталитической реакции окисления CO включает одну лимитирующую стадию. Поскольку продукт реакции CO_2 обычно слабо взаимодействует с поверхностью катализаторов по сравнению с реагентом CO, то процесс десорбции CO_2 не влияет на каталитический процесс.

Перечисленные особенности дают возможность рассматривать вопрос изучения новых катализаторов окисления CO, не с точки зрения интереса непосредственно к этой реакции, но и как один из способов характеристики материалов, что выходит за рамки необходимости разработки катализаторов для очистки выхлопных газов

1.1.1. Механизмы гетерогенной реакции окисления CO

Протекание реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ в отсутствие катализатора затруднено и может протекать только при нагревании до температуры порядка 700°C , при которой

начинается диссоциация молекул газообразного O_2 [5]. В общем случае в механизме гетерогенной каталитической реакции рассматривают возможность адсорбции одного или нескольких реагентов и их взаимодействия с поверхностью катализатора [6]:

- А) Реакция происходит между двумя адсорбированными молекулами. При этом обычно подразумевают адсорбцию реагентов на соседних участках поверхности;
- Б) В реакции участвуют молекула, адсорбированная на поверхности катализатора, и молекула, находящаяся в газовой фазе;
- В) Реакция протекает между адсорбированной молекулой и близлежащими атомами самого катализатора.

В случае гетерогенной каталитической реакции окисления CO рассмотрение механизма реакции обычно проводят в рамках одной из перечисленных выше схем, соответствующих одной из трех моделей (Рисунок 1): Ленгмюра-Хиншелвуда (Langmuir-Hinshelwood – а), Или-Райдилла (Eley-Rideal – б), а также Марса-ван Кревелена (Mars-van Krevelen – в).

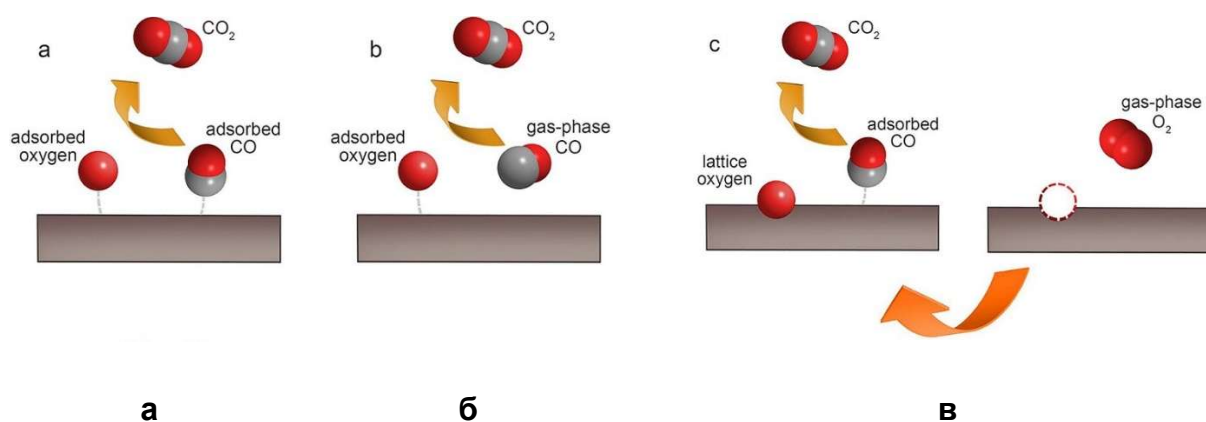
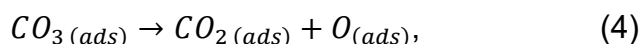
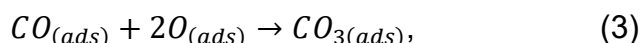
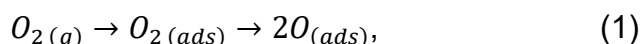


Рисунок 1. Схематическое изображение каталитических процессов по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда (а), по Или-Райдилла (б) и Марса-ван Кревелена (в) на примере реакции окисления CO [7]

В случае протекания реакции по механизму Ленгмюра-Хиншелвуда (Langmuir-Hinshelwood) реакция протекает через стадии диссоциативной адсорбции кислорода и адсорбции CO, их взаимодействия на поверхности катализатора и десорбции продукта. Скорость каталитической реакции в данной модели пропорциональна степени заполнения поверхности катализатора адсорбированными реагентами и продуктами реакции. Если катализатором является поверхность металла платиновой группы, при

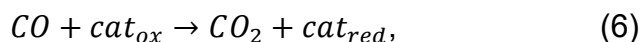
высокой концентрации СО происходит заполнение этими молекулами большинства активных центров на поверхности Pt, затрудняется сорбция O₂ и процесс окисления замедляется [8].

Если катализатором является оксид металла, то конкуренции связывания молекулы СО и O₂ может не наблюдаться. Например, из данных кинетических исследований порядка реакции и данных ИК-спектроскопии об образовании карбонатов в ходе реакции на катализаторе LaCoO₃ была предложена следующая схема реакции, в которой адсорбция СО и СО₂ возможна на одних участках поверхности (то есть может приводить к конкурентной адсорбции), а кислорода на других [9]:



Механизм Или-Райдила (Eley-Rideal) отличается от механизма Ленгмюра-Хиншелвуда тем, что один из реагентов химически адсорбирован на поверхности катализатора, а второй реагирует с ним непосредственно из газовой фазы. Данный механизм реакции позволяет объяснять отсутствие конкурентной адсорбции СО и O₂ на поверхности катализатора. Отдельно может быть выделен случай взаимодействия химически адсорбированного кислорода и физически адсорбированного СО (механизм Ленгмюра-Ридеала [6,10]). Экспериментально провести различие между взаимодействием физически адсорбированного СО и газообразного возможно при исследовании реакции с использованием направленных пучков молекул СО (Molecular Beam Spectroscopy) [6].

Механизм Марса-ван Кревелена (Mars-van Krevelen) отличается от механизма Ленгмюра-Хиншелвуда тем, что рассматривается взаимодействие адсорбированной молекулы СО с атомами кислорода, входящими непосредственно в его состав, а не адсорбированными на поверхности. В модели Марса-ван Кревелена может рассматриваться как диссоциативная адсорбция молекулы O₂ с участием двух кислородных вакансий, так и с участием одной кислородной вакансии и сохранением связи между атомами кислорода [11]. В процессе каталитической реакции происходит восстановление катализатора при взаимодействии с молекулой СО, а затем окисление при взаимодействии с молекулой кислорода [12]:



В оригинальной публикации Mars и van Krevelen описывают изменение цвета катализатора (V_2O_5) после проведения реакции окисления диоксида серы кислородом [13], то есть можно говорить о размытии границы между понятиями катализатора и реагента. Протеканием реакции по механизму Марса-ван Кревелена объясняют возможность работы катализаторов при импульсной подаче O_2 и CO [13], а также данную модель часто используют в случае, если в кинетических исследованиях наблюдается нулевой порядок реакции, хотя такое наблюдение не является достаточным доказательством [12]. Данное описание механизма часто приводится в случае каталитического окисления на поверхности оксидов, способных к окислительно-восстановительным превращениям, в которых возможна миграция анионов O^{2-} в кристаллической решетке (CeO_2 [11], Co_3O_4 [8], Pr_6O_{11} [14]), хотя процесс обмена ионов кислорода на поверхности и внутри кристаллической решетки оксида, обычно происходит только при повышенной температуре [13,15,16].

Подтверждение возможности взаимодействия адсорбированного CO с атомами кислорода, входящего в состав катализатора, а не адсорбированного на поверхности, может проводиться при помощи изотопных меток [17], но данное исследование требует не только дорогостоящих реагентов, но тщательного проведения реакции в реакторе с минимальным мертвым объемом [6]. Например, при помощи изотопных меток было показано, что на поверхности наночастиц CeO_2 обмен атомов кислорода кристаллической решетки катализатора и газовой фазы происходит при температуре более $400^\circ C$, то есть механизмы Ленгмюра-Хиншелвуда и Марса-ван Кревелена могут преобладать при разных температурах [18]. В данном случае авторы дали оценку, что в кислородном обмене могут принимать участие атомы двух ближайших к поверхности элементарных ячеек. Достаточно сложно отличить роль поверхностного, приповерхностного и объемного кислорода в каталитической реакции, тем не менее недавно методом ЯМР-спектроскопии было показано участие приповерхностного кислорода в заполнении вакансий в случае окисления CO на CeO_2 [19]. С другой стороны, недавно при помощи РФЭС спектроскопии с высоким временным разрешением была показана возможность определить для Pt -катализатора, что только химически адсорбированный на поверхности, а не входящий в состав кислород является участником каталитической реакции [20], хотя ранее на основании изменения степени окисления PtO_x в данных катализаторах до и после катализа выдвигалось предположение о протекании реакции по механизму Марса-ван Кревелена.

Таким образом, развитие методов исследований приводит к изменению подходов к изучению механизмов реакций. Внедрение расчетных методов, сильно изменило

концепции описанных выше моделей и размыло границы между ними. Вместо указания какого-либо конкретного механизма авторы публикаций прибегают к классификации процессов на *intrafacial* или *suprafacial* механизмы, обозначающие возможность или невозможность участия кислорода внутренних слоев катализатора в процессе реакции, что близко к концепциям, используемых в случае механизмы Марса-ван Кревелена и Ленгмюра-Хиншельвуда соответственно [8].

1.1.2. Катализаторы окисления CO

Сравнение каталитической активности соединений переходных металлов осложняется разнообразием как составов, так и кристаллических структур оксидов металлов в различных степенях окисления. Также сравнение свойств катализаторов осложняется различием активности в зависимости от использованного метода синтеза, определяющего дисперсность частиц, экспозицию различных кристаллографических граней и состав поверхности катализатора. Помимо этого, сравнение данных различных публикаций осложняется разнообразием конфигураций реакторов: дифференциальных реакторов, позволяющих избежать температурных и концентрационных градиентов при характеристике катализаторов, а также проточных интегральных реакторов с подвижным или фиксированным слоем катализатора, в свою очередь имитирующих распространенные в практическом применении установки. В каждом случае могут отличаться критерии сравнения активности (удельные величины активности на единицу массы, количества вещества или поверхности катализатора в дифференциальном реакторе, а также изменение степени конверсии в интегральном реакторе [21]) и дополнительно наблюдаться изменения перечисленных величин в зависимости от состава газовой смеси. Перечисленное многообразие факторов, влияющих на активность катализаторов, затрудняет их непосредственное сравнение.

Таблица 1. Сравнение относительной активности в реакции окисления CO металлов платиновой группы и оксидов переходных металлов при 300°C (1% CO в изб. O₂)

Состав катализатора	Относительная активность	Состав катализатора	Относительная активность
Pd	500	Au	15
Pt	100	MnO ₂	4.4
Co ₂ O ₃	80	Fe ₂ O ₃	0.4
CuO	45	Cr ₂ O ₃	0.03

LaCoO ₃	35	NiO	0.013
--------------------	----	-----	-------

Наиболее активными катализаторами окисления СО являются металлы платиновой группы: Pt, Pd, Ir – которые могут использоваться как в виде металлических изделий, так и в виде наночастиц, нанесенных на поверхность носителя. Ярким примером изменения каталитических свойств в зависимости от состояния активной фазы являются катализаторы окисления СО на основе наночастиц золота на поверхности Co₃O₄ [22,23]. Окисление СО на данных катализаторах может протекать при температурах около -60°C, хотя металлическое золото неактивно в этой реакции (Таблица 1).

1.1.3. Каталитические свойства оксидов переходных металлов в реакции окисления СО

Благодаря разнообразию кристаллических структур с одной стороны и возможности изменения состава сложных оксидов со схожими кристаллическими структурами с другой стороны возможно исследование влияния на каталитические свойства обоих этих параметров. Среди сложных оксидов наибольшее внимание уделяется соединениям d-элементов со структурой шпинели, перовскита, а также соединениям на основе CeO₂ со структурой флюорита.

Шпинели

В оксидах AB₂O₄ со структурой нормальной (A²⁺)[B³⁺]₂O₄ и обратной (B³⁺)[B³⁺, A²⁺]₂O₄ шпинели двух- и трехвалентные катионы находятся в тетраэдрических и октаэдрических позициях, обозначенных круглыми и квадратными скобками соответственно.

Оксид Co₃O₄ со структурой шпинели является одним из самых активных катализаторов окисления СО, демонстрирующих возможность проведения данной реакции при температуре менее -50°C при отсутствии влаги [24]. В виде нанесенного на поверхность Al₂O₃ катализатора CoO_x может конкурировать с катализаторами, содержащими Pt на Al₂O₃ [25]. По результатам квантовохимических расчетов ходе реакции СО может координироваться на поверхности преимущественно с Co³⁺ [26], затем взаимодействует с атомом кислорода на поверхности с образованием кислородной вакансии [27] (Рисунок 2). Наиболее активной формой кислорода на поверхности катализатора предполагается ион O⁻ [28] или O₂⁻ [29] по сравнению с адсорбированной молекулой кислорода O₂, поскольку для ее участия в каталитической реакции требуется разрыв связи молекулы (диссоциативная адсорбция).

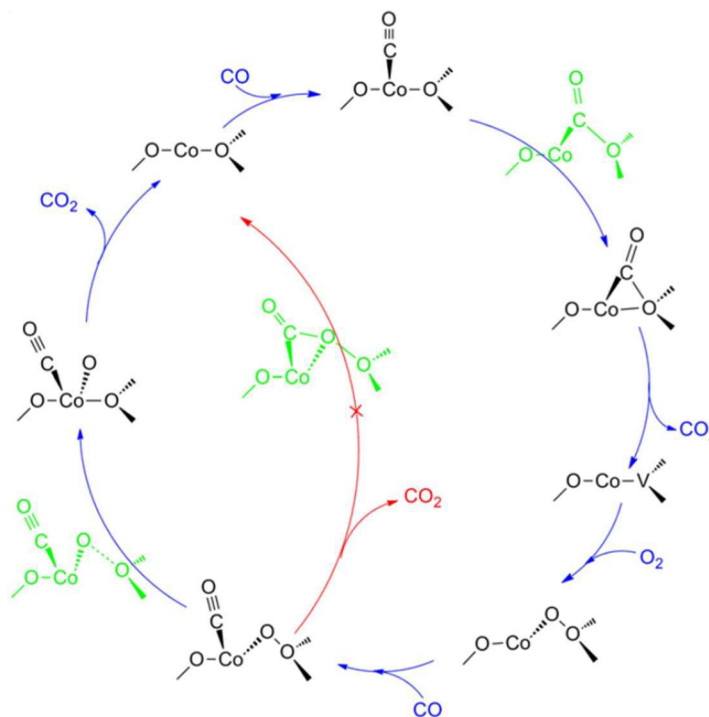


Рисунок 2. Механизм реакции окисления CO на поверхности (001) оксида Co₃O₄ [27]

Однако высокая активность Co₃O₄ проявляется только в случае отсутствия влаги в газовой смеси, например, предварительном осушении над молекулярными ситами (около 0.85 ppm H₂O). Так увеличение содержания H₂O в пропускаемой через катализатор смеси с 3 до 6000 ppm приводит к повышению температуры окисления CO с +60°C до +120°C [24]. Это затрудняет практическое применение Co₃O₄ в качестве катализатора окисления CO. Среди различных механизмов деактивации Co₃O₄ в присутствии влаги можно указать образование стабильных карбонатов, блокирование адсорбции реагентов адсорбированными молекулами H₂O или образующимися на поверхности гидроксогруппами, причем последний является наиболее вероятным [30]. В результате присутствия влаги температуры конверсии CO на Co₃O₄ оказываются сопоставимы с температурами, характерными для сложных оксидов других переходных металлов со структурой шпинели: около 350°C в случае MCo₂O₄ (M = Cu, Mn and Ni) [31], около 200-300°C в случае MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu) [32].

Отдельно выделим пример активного катализатора окисления CO – гопкалита – нашедшего широкое применение для очистки воздуха от CO в том числе в составе противогазов. Гопкалит может представлять собой механические или рентгеноаморфные [33] смеси оксидов MnO₂ и CuO или их соединения со структурой шпинели. Тем не менее, проблема отравления парами воды является общей для этих соединений [30], вынуждающей искать более стабильные катализаторы.

Перовскиты

В соединениях со структурой перовскита (ABO_3) и перовскитоподобных соединениях со структурой типа K_2NiF_4 (A_2BO_4) катионы d-элементов находятся в октаэдрах BO_6 , а в позициях А располагаются крупные катионы, например, РЗЭ. Среди перовскитов ABO_3 наибольшее внимание привлекают сложные Mn-, Co- и Ni-содержащие оксиды (Рисунок 3) [34,35], которые проявляют высокую активность благодаря возможности образования кислородных вакансий на поверхности.

В обзорах [8,34] были обобщены многочисленные данные о влиянии замещения катионов в А и В позициях перовскитов ABO_3 на каталитические свойства. Замена иона РЗЭ в А позиции перовскитов не приводит к монотонному изменению каталитической активности, и, вероятно, ионы La^{3+} не принимают непосредственного участия в процессе реакции [9]. Поскольку подвижность ионов O^{2-} внутри кристаллической решетки возникает только при температуре выше $900^\circ C$, при температуре около $200^\circ C$ в реакции могут участвовать ионы кислорода на поверхности материала и на межзеренных границах [34,36,37]. Введение в позицию А крупных двухвалентных катионов, обычно Sr^{2+} , позволяет управлять количеством кислородных вакансий [38]. Замена катионов в В-позиции в составе может способствовать увеличению стабильности катализаторов в продолжительных испытаниях (Рисунок 4) [39].

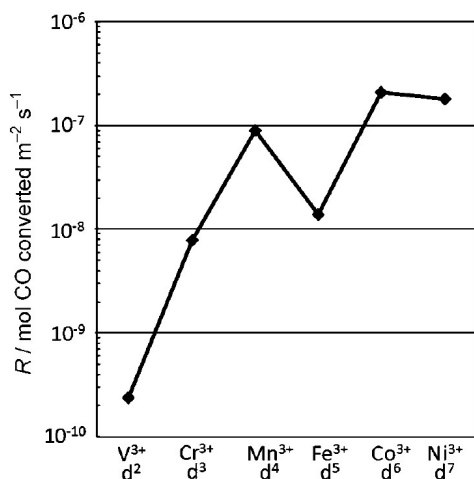


Рисунок 3. Сравнение удельной скорости окисления CO на поверхности перовскитов $LaMO_3$ [35].

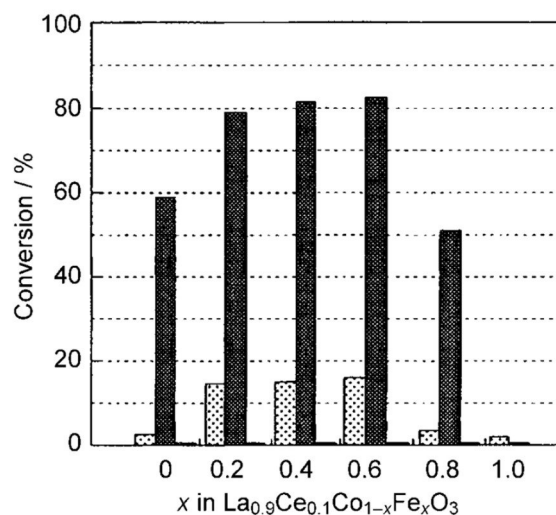


Рисунок 4. Активность катализаторов со структурой перовскита при $400^\circ C$ после 50 ч выдержки в условиях реакции [39]. Светлые столбцы – окисление CH_x , темные – CO.

Также важную роль участия в каталитическом процессе ионов d-элементов в степени окисления +3 подтверждает сравнение каталитической активности

1.2. Применение оксидов в качестве носителей частиц металлов, активных в каталитических реакциях

Несмотря на то, что активность и стабильность в присутствии H_2O катализаторов дожиг CO на основе оксидов d-металлов уступает активности платиновых металлов, они находят свое применение в качестве активных носителей частиц платиновых металлов для создания катализаторов окисления как CO , так и легких углеводородов.

В качестве носителя частиц используют как инертные оксиды (Al_2O_3 и различных пористых цеолитов), так и способные к окислительно-восстановительным превращениям в ходе реакции. Использование последних позволяет увеличить активность нанесенных частиц (Рисунок 5). Изменение активности может объясняться, изменением степени окисления платиновых металлов и температуры их окисления или восстановления в ходе реакции [40]. Например, в каждой реакции окисления: CO , CH_4 и C_3H_8 – наиболее активны частицы PdO_x с различным содержанием кислорода (Рисунок 6). С другой стороны, влияние носителя на активность катализатора объясняют изменением свойств границы между частицами катализатора и носителя [41].

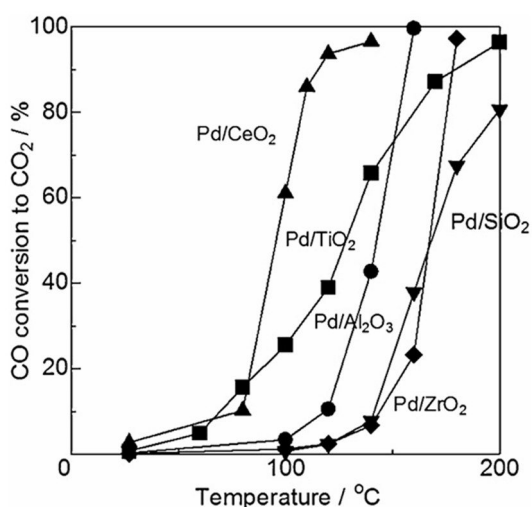


Рисунок 5. Зависимость конверсии CO от температуры для нанесенных палладиевых катализаторов в потоке 0.45% CO , 10% O_2 , He – баланс [40].

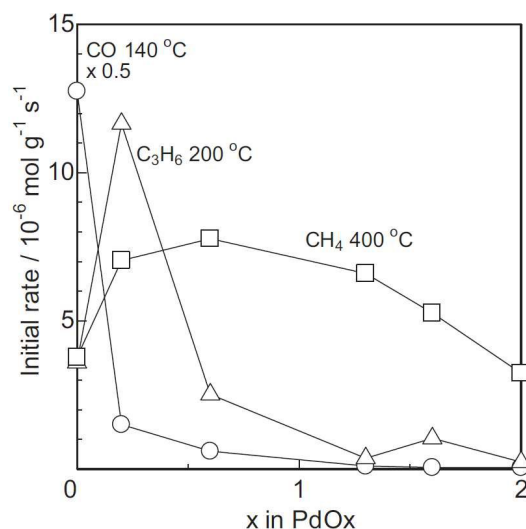


Рисунок 6. Влияние состава частиц катализатора 5% $\text{PdO}_x/\text{SiO}_2$ на начальные скорости реакции окисления CO , CH_4 и C_3H_8 при 140°C [42].

Помимо состава носителя, его структура также может оказывать влияние на состояния частиц Pd на поверхности. Например, количество адсорбированного кислорода на поверхности Pd частиц в случае нанесения на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ было больше, чем при нанесении Pd на другие модификации Al_2O_3 [43]. По данным электронной микроскопии частицы Pd имеют различную форму на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(Рисунок 7) [44], что по результатам квантовохимических расчетов объясняют присутствием на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ атомов Al^{3+} , координированных с 5 атомами кислорода, которые прочно связываются с атомами Pd, влияя на форму частиц металла [39].

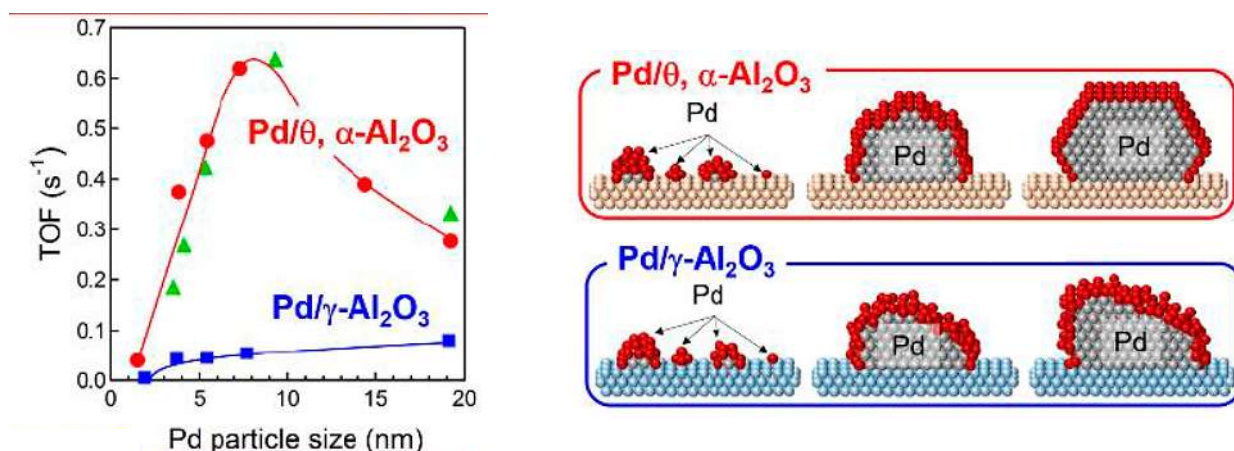


Рисунок 7. Различие формы частиц Pd на поверхности θ -, α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также зависимости числа молекул CH_4 , реагирующих с одним активным центром (TOF) [44].

Помимо возможности промотирующего влияния носителя, на активность каждого катализатора влияют многие факторы, включающие различное содержание платинового металла, различие прекурсоров частиц металла, температуру прокаливания после нанесения, форму и размер частиц платинового металла на поверхности, предварительную обработку катализатора [45]. Поэтому изучение влияния носителя на активность катализатора должен сопровождаться подбором оптимальных условий нанесения частиц металла на поверхность носителя.

1.2.1. Методы нанесения частиц Pd на поверхность оксидов

Нанесение платиновых металлов на поверхность катализаторов может проводиться осаждением из газовой среды или из растворов.

Нанесение Pd на подложку методом осаждения из газовой фазы осложняется необходимостью использования более сложного оборудования по сравнению с нанесением из раствора. Однако, отсутствие какого-либо растворителя в этом процессе обычно способствует диффузии прекурсора внутри пор, в том числе цеолитов и исключает стадию сушки, во время которой может произойти перераспределение активной фазы [46]. Нанесение может проводиться вакуумным напылением непосредственно паров палладия (PVD) [47]. Однако чаще используется химическое осаждение из газовой фазы (CVD) различных комплексных соединений палладия [46], с

последующим восстановлением водородом для получения металлического палладия. Это позволяет точнее контролировать дисперсность частиц палладия по сравнению с одностадийным осаждением в присутствии H_2 [48].

Метод нанесения частиц платиновых металлов на поверхность оксидов из раствора может проводиться в одну стадию из коллоидных растворов. Показана возможность сохранения такого же размера и формы частиц Pd и Pt на поверхности катализатора, как в использованном для пропитки растворе [49], [50]. Также может проводиться нанесение соединений Pt^{2+} или Pd^{2+} пропиткой или упариванием водного раствора нитратов [40], хлоридов [1,51,52], аммиачных комплексов [53] или $Pd(acac)_2$ в органических растворителях с последующим разложением до металла или оксида. Тип прекурсора, а также смачиваемость носителя растворителем может влиять на размер нанесенных частиц и активность катализатора [54]. Однако, различия активности синтезированных в различных условиях катализаторов может нивелироваться при долгой выдержке их в условиях каталитической реакции [45], поэтому исследование стабильности катализатора не менее важно, чем варьирование методик синтеза.

1.3. Каталитические свойства антимоноатов

В качестве катализаторов окисления CO обычно рассматривают оксиды металлов, способных к окислительно-восстановительным превращениям, в первую очередь d-металлов. Среди p-элементов известно о каталитической активности в данной реакции SnO_2 , для которого сообщается о $T_{50\%}$ порядка 250-300°C для смеси 0.35% CO в воздухе [55]. Исследования каталитической активности оксидов других непереходных металлов, например, TiO_2 [56], Ta_2O_5 [57] носят единичный характер.

Примеры использования антимоноатов d-элементов в качестве гетерогенных катализаторов немногочисленны. Антимоноат ванадия $VSbO_4$ является одним из наиболее эффективных катализаторов окислительного аминирования пропана [58]. Антимоноат железа $FeSbO_4$ используется в качестве катализатора окисления пропена в акролеин [59,60]. В обоих случаях выдвигаются основанные на результатах квантовохимических расчетов предположения, что катионы d-элементов Fe^{3+} и V^{3+} выступают в роли Льюисовских кислотных центров, на которых координируется, например, молекула NH_3 , а вблизи атомов Sb^{+5} происходит адсорбция углеводорода и координация двойной связи [60,61]. Интересной особенностью антимоноатов является то, что в случае образования кислородных вакансий на поверхности, неподеленная пара электронов образующегося иона Sb^{+3} оказывается направлена в её сторону, за счет чего на данной вакансии может адсорбироваться молекула кислорода с образованием

нестабильного пероксид-иона O_2^{2-} , один из атомов кислорода которого впоследствии переходит на соседнюю кислородную вакансию [62]. Отметим, что селективность $VSbO_4$ в реакции аммоксидирования пропана изменяется при наличии примеси оксида ванадия [63], а активность $FeSbO_4$ в реакции окисления, например, изобутена повышается при небольшом избытке катионов сурьмы на поверхности [64]. Таким образом соотношение количества катионов сурьмы и d-элемента в составе антимоната может оказывать значительное влияние на его каталитическую активность, а следовательно, актуален поиск и изучение фаз сложных антимонатов различного состава.

На момент начала работы возможность использования антимонатов в качестве катализаторов окисления CO была показана только на примере $FeSbO_4$ [1]. В этой же работе [1] было продемонстрировано, что $FeSbO_4$ может быть эффективным носителем частиц PdO_x . Активность катализатора $Pd/FeSbO_4$ в реакции окисления CO уменьшалась при предварительном восстановлении в токе водорода.

Помимо применения в качестве катализаторов, антимонаты $FeSbO_4$ и $CoSb_2O_6$ [65,66], а также антимонаты марганца [67], цинка [68] и никеля [69] рассматриваются как материалы газовых сенсоров CO и углеводородов, однако процесс адсорбции CO в приведенной серии работ подробно не изучался. В случае $CoSb_2O_6$ сообщалось о процессе окисления CO, нарушающем работу сенсора при 300°C [66].

Хотя соединения сурьмы, могут быть токсичны для человека [70,71], тем не менее антимонаты d-элементов, например, $FeSbO_4$ устойчивы при нагревании и малорастворимы, так что рассматриваются как кандидаты для иммобилизации соединений сурьмы [72]. Поэтому вопрос безопасности использования антимонатов делает необходимым изучение стабильности сложных антимонатов сурьмы, однако, не отменяет интереса к изучению их функциональных, в том числе каталитических, свойств.

1.4. Фазовые равновесия в системах La_2O_3 - MO_x - Sb_2O_3 ($M = Fe, Co, Ni$)

Несмотря на ряд работ, подробно рассматривающих, например, магнитные или люминесцентные свойства различных фаз сложных антимонатов РЗЭ, сведения о данных соединениях разрознены. Поиск составов сложных антимонатов РЗЭ и исследование их устойчивости проводился только варьированием d-металлов в составах соединений, относящихся к известным структурным типам перовскита [73], пироклора [74–78] и розиаита [79,80].

Систематический поиск сложных соединений проводился только для системы La_2O_3 - Fe_2O_3 - Sb_2O_5 . Было построено изотермическое сечение при 900°C и показано, что единственным тройным оксидом в ней является соединение со структурой розиаита

$\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ [81]. Однако о существовании изоструктурных соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ранее не сообщалось. Известно о существовании ряда соединений со структурой пирохлора $\text{Ln}_2\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$) [82].

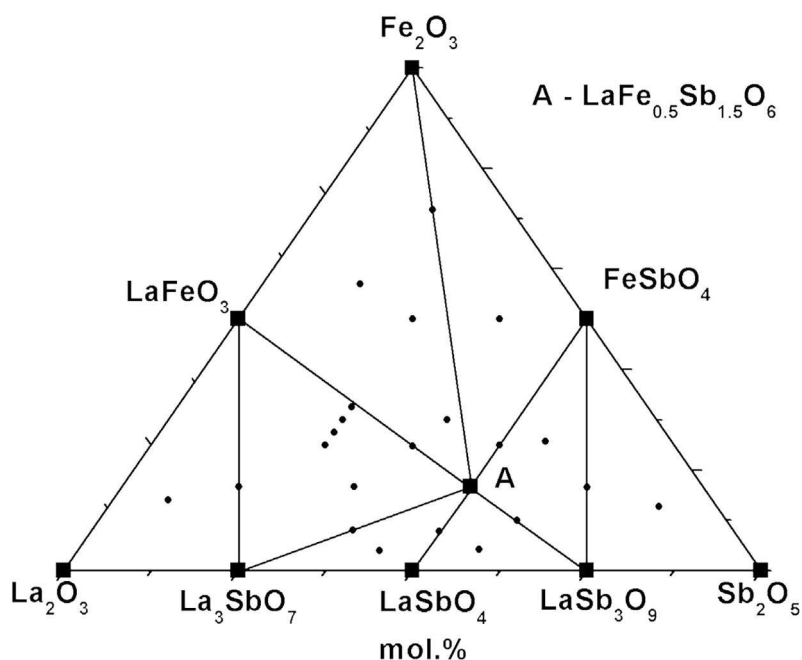


Рисунок 8. Изотермическое сечение при 900°C системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ [81].

Фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) ранее не изучали, поэтому нельзя исключить существование ранее неизвестных тройных оксидов в данных системах. На данный момент известны фазы со структурами пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [83], перовскита $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [84] и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ [85], а также розиаита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ [53].

1.4.1. Известные фазы сложных Fe-, Co- и Ni-содержащих антимолатов P3Э

Соединения со структурой розиаита AB_2O_6 : $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$

Структурный тип розиаита AB_2O_6 (пр. гр. $P\bar{3}1m$, $Z = 1$) получил свое название в честь минерала состава PbSb_2O_6 , найденного вблизи поселения Rosia и Италии [86]. Структуру PbSb_2O_6 можно представить в виде слоев из связанных по ребру октаэдров SbO_6 и слоев катионов Pb^{2+} . Октаэдры SbO_6 формируют сетку из шестичленных колец в плоскости (001) (Рисунок 9), центры этих колец в слоях расположены друг над другом, формируя гексагонально-призматические туннели. Катионы Pb^{2+} располагаются на оси симметрии этих туннелей, в октаэдрических пустотах между слоями SbO_6 , таким образом, октаэдры PbO_6 не имеют общих вершин.

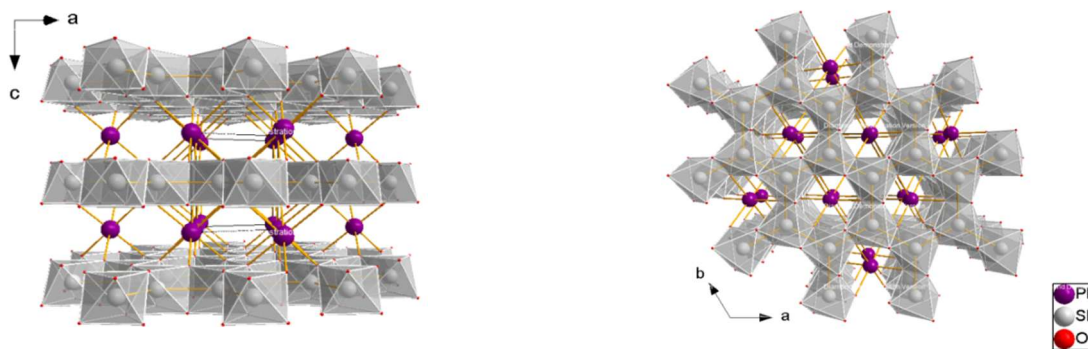


Рисунок 9. Кристаллическая структура розеита $PbSb_2O_6$ [87].

Структурный тип розеита (AB_2O_6) характерен для ряда антимонатов, арсенатов, теллуридов, содержащих относительно крупные катионы в позиции А [88,89]. В конце 60-х годов на примерах $LaTiSbO_6$ [80] и $LaCrTeO_6$ [90] была установлена возможность гетеровалентного замещения в структурном типе розеита, и обнаружен целый ряд новых изоструктурных соединений [91]: $LnMTeO_6$ ($M = Al, Ga, Cr, Fe, Rh$), $LnMSbO_6$ ($M = Ge, Sn, Ti$), $LaM_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ($M = Al, Cr, Ga, Fe, Rh, In$) и $LaM_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ ($M = Mg, Co, Ni, Cu$). Однако, данные о структуре этих соединений долгое время ограничивались параметрами кристаллической решетки, рассчитанными с невысокой точностью. В случае теллуридов со структурой розеита было показано удвоение параметра элементарной ячейки вследствие упорядочения катионов M^{3+} и Te^{6+} в позиции В и понижения симметрии ячейки до пр. гр. $P\bar{3}$ [92–96], В случае антимонатов $LnMSbO_6$, $LaM_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ и $LaM_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ упорядочения атомов М и Sb не происходит. Для рассматриваемого в данной работе соединения $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ возможность замещения ионов La^{3+} ионами других РЗЭ ранее не рассматривалась.

Соединения со структурой пироклора $A_2B_2O_6O'$

Идеальная кубическая структура пироклора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) является производной структуры анион-дефицитного флюорита (Рисунок 10а) с упорядоченным распределением позиций А и В. Многочисленные соединения со структурой пироклора обычно имеют формулу $A_2B_2O_6X$, где А - крупные 8-координированные катионы, а В - октаэдрически координированные небольшие катионы, Х - анионы: кислород O' , галоген или ОН-группа. Катион в А-позиции окружен восемью атомами кислорода, катион в позиции В находится в центре тригональной призмы, окруженный шестью атомами кислорода (Рисунок 10б). Структура пироклора отличается большой вакансионной емкостью, что обеспечивает возможность искажения идеальной структуры, отклонения от стехиометрического состава, изо- и гетеровалентного замещения в широких пределах и появления катионного разупорядочения.

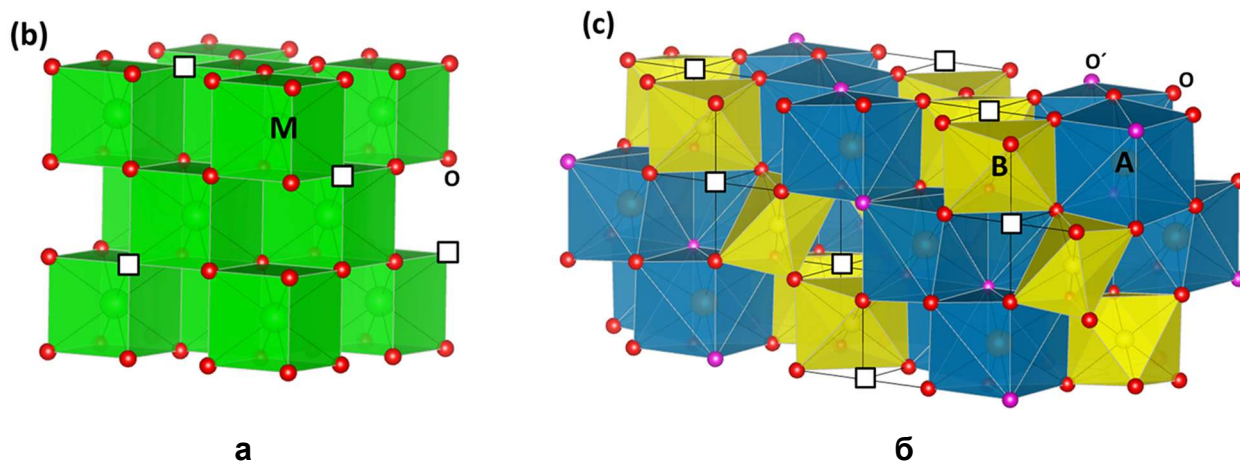


Рисунок 10. Сравнение кристаллических структур анион-дефитного флюорита (а) и пирохлора (б) [97].

Хотя в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ реализуется только один тройной оксид $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой розиаита, тем не менее, соединения со структурой кубического пирохлора A_2FeSbO_7 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) известны для $A = \text{Pr, Nd, Sm - Er, Yb, Lu, Y}$, а также Bi [77,82,98,99]. В их кристаллических решетках катионы Fe^{3+} и Sb^{5+} статистически распределены в В-позициях. При тщательном изучении соединений $A = \text{Bi}$ и Pr, Nd было обнаружено, что катионы Fe^{3+} также замещают часть крупных катионов в А-позициях структуры пирохлора, из-за чего данные соединения могут иметь переменный состав $\text{A}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ [100–102]. Причем состав, соответствующий идеальному ($X = 0$), не входит в область гомогенности фазы пирохлора. Вхождение катионов Fe^{3+} в позиции А приводит к разупорядочению структуры пирохлора. На примере Bi-Ni-Sb-O пирохлора было показано, что это разупорядочение приводит к образованию катионных и анионных вакансий [103]. Известно, что соединения LnFeSbO_7 ($A = \text{Pr, Nd, Sm - Er}$) могут быть синтезированы путем высокотемпературного отжига при температуре вплоть до 1300°C [77]

Известно о существовании пирохлороподобных кобальтсодержащих антимонатов РЗЭ $\text{Ln}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm-Ho}$), структурную формулу которых можно записать как $(\text{Ln}_{1.5}\text{Co}_{0.5})(\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})_2\text{O}_7$ [104]. В данных соединениях катионы Co^{2+} как в А-позициях, так и в В-позициях располагаются упорядоченно, что приводит к понижению симметрии кубической структуры (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) до ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}m$) (Рисунок 11) [104]. Находящиеся в А-позиции относительно небольшие катионы Co^{2+} смещены относительно ее центра, из-за чего оказываются координированы 6 атомами кислорода вместо 8 (Рисунок 11). Для данной фазы не сообщалось о существовании области гомогенности, подобной $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) [105]. Для получения

$\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ был предложен цитратный метод синтеза с конечной температурой отжига 1100°C .

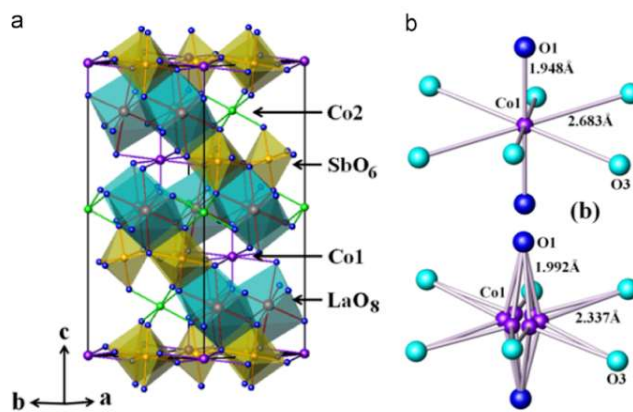


Рисунок 11. Структура ромбоэдрически искаженного пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [104].

Сведений о никельсодержащих антимонатах РЗЭ со структурой пирохлора нет, несмотря на существование области твердых растворов со структурой кубического пирохлора в системе Bi-Ni-Sb-O (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) [103], а также ромбоэдрических пирохлороподобных фаз $\text{Ln}_{1.5}\text{MSb}_{1.5}\text{O}_7$ (пр. гр. $R\bar{3}m$), где $M = \text{Mn(II)}$ [78], Cu [74] и Mg [106].

Соединения со структурой перовскита $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Известно о существовании в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-(Co/Ni)O-Sb}_2\text{O}_5$ соединений со структурой типа перовскита $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [107] и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ [85]. Структура кубического перовскита образована трехмерным каркасом соединенных вершинами под углом 90° (или 180°) октаэдров BO_6 и крупных катионов А в кубооктаэдрических пустотах между ними. Многочисленность представителей структурного типа перовскита возникает благодаря возможности искажения идеальной структуры кубического перовскита и, соответственно, возможности вхождения в А и В позиции катионов с радиусами, значительно отличающимся от оптимальных для идеальной структуры.

В соединениях $\text{La}_3\text{M}_2\text{SbO}_9$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), относящихся к структурному типу перовскита, происходит изменение угла между октаэдрами BO_6 до $153\text{--}155^\circ$ [85,107]. Из-за этого происходит понижение симметрии решетки до моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$), позиции катионов В становятся неэквивалентны, хотя угол β моноклинной ячейки остается близок к 90° . Катионы M^{2+} и Sb^{5+} в располагаются в двух неэквивалентных октаэдрических В-позициях так, что формулу этих антимонатов можно представить в виде $\text{La}_2[\text{M}(\text{M}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})]\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), где одна из В-позиций заселена только M^{2+} -катионами, а во второй катионы M^{2+} и Sb^{2+} распределены статистически (Рисунок 12). $\text{La}_3\text{M}_2\text{SbO}_9$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) были синтезированы твердофазным методом при температурах 1400°C ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [107]) и 1250°C ($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ [85]).

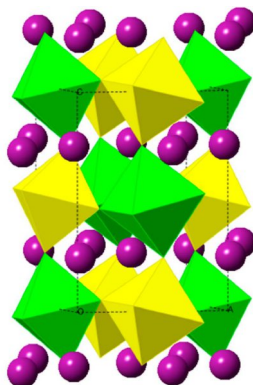


Рисунок 12. Кристаллическая структура перовскитов $\text{La}_3\text{M}_2\text{SbO}_9$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Фиолетовые шары – ионы La^{3+} , желтые и зеленые октаэдры NiO_6 и $(\text{Ni/Sb})\text{O}_6$ соответствуют двум неэквивалентным позициям [85].

По данным [108,109], $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ имеет область гомогенности $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0 < x \leq 1/3$), причем в зависимости от x часть катионов никеля имеет степень окисления +3. Параметры структуры $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ были уточнены для пространственной группы $Pbmn$ ($x=0.05$). В случае $x=0$ структура LaNiO_3 описывается уже в пространственной группе $R3c$. Уточнение проводилось в 1997 году до того, как в 2013 г было доказано упорядочение никеля по позициям NiO_6 и $(\text{Ni/Sb})\text{O}_6$ в $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ [85]. Синтез образцов проводился в атмосфере воздуха при температурах от 850 до 950°C, информации об устойчивости твердого раствора $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ при других температурах нет. Аналогичные данные о возможности существования области гомогенности перовскита $\text{LaCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ отсутствуют.

1.4.2. Сведения о соединениях в двойных граничных системах

Вследствие неполноты и несистематичности исследований соединений в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ в данном исследовании рассматривается вопрос, существуют ли другие ранее неизвестные тройные оксиды в этих системах или нет. Для решения данного вопроса было решено построить изотермические сечения данных тройных систем в атмосфере воздуха, поэтому была необходима информация о различных фазах и равновесии между ними в двойных граничных системах.

Полиморфизм простых оксидов сурьмы, кобальта и никеля

Известно три кристаллические фазы оксида кобальта: CoO со структурой типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), гексагональный CoO (пр. гр. $P6_3mc$) и Co_3O_4 со структурой шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). В атмосфере воздуха происходит обратимый переход из Co_3O_4 в кубический CoO при температуре 900°C (Рисунок 13) [110]. Переход из гексагонального CoO в

кубический необратим [111]. Сведения о фазе Co_2O_3 получены только в случае синтеза при высоком давлении [111].

Единственным устойчивым оксидом никеля в атмосфере воздуха является NiO [112,113]. При высокой температуре стабильной является кубическая модификация (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), при температуре ниже $471\pm 3\text{K}$ - ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}m$) [114].

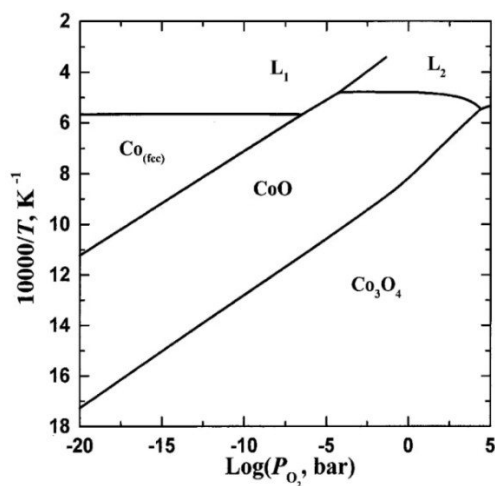


Рисунок 13. Фазовая диаграмма системы Co-O [110].

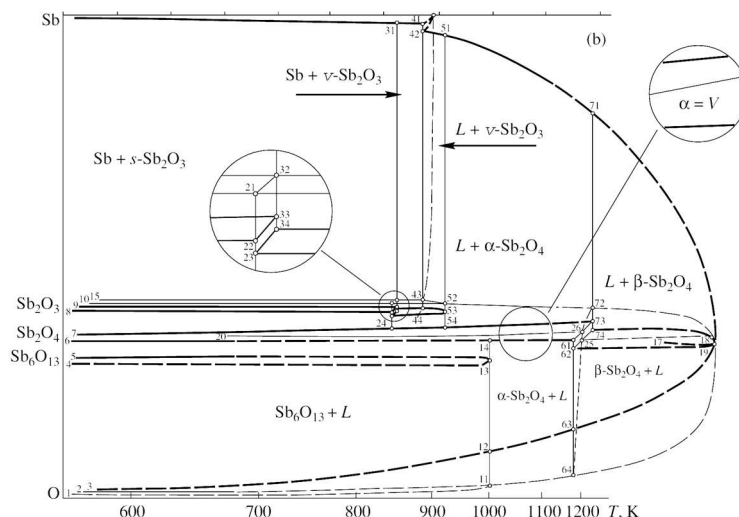


Рисунок 14. T-x проекция p-T-x фазовой диаграммы системы Sb-O в диапазоне давления $10^{-2} - 10^6 \text{ Па}$ [115]

Известно несколько стабильных оксидов сурьмы, содержащих ионы Sb^{+3} и Sb^{+5} : Sb_2O_3 , Sb_2O_4 и Sb_6O_{13} [116]. Фаза Sb_2O_5 является метастабильной, при атмосферном давлении и комнатной температуре Sb_2O_5 гидратирована ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), а при повышении температуры оксид теряет не только воду, но и кислород с образованием Sb_6O_{13} . Оксид Sb_2O_3 имеет несколько полиморфных модификаций: низкотемпературную кубическую – фаза сенармонтита $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ и высокотемпературную орторомбическую - валентинит $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, фазовый переход между которыми происходит при температуре около 600°C [117]. Также есть данные о существовании фазы высокого давления $\gamma\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [118]. Для Sb_2O_3 температура плавления 650°C была определена методом дифференциального термического анализа в атмосфере аргона [117].

Существуют две полиморфные модификации $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ сервантит и высокотемпературный $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ [115,119]. В работе [115] были подробно изучены процессы испарения оксидов сурьмы в Кнудсеновской ячейке. Было показано, что нагревание оксидов Sb_2O_3 и Sb_6O_{13} приводит к их инконгруэнтному разложению с образованием Sb_2O_4 . В свою очередь, процесс сублимации Sb_2O_4 является конгруэнтным.

Система Ni-Sb-O

Тройная система Ni-Sb-O была подробно изучена в работе [120]. Авторы построили изотермическое сечение Ni-Sb-O при 873 К (рисунок 9) и показали, что при этой температуре термодинамически устойчивы соединения NiSb_2O_4 и NiSb_2O_6 . Были определены величины их стандартных энергий Гиббса образования $\Delta G_{f,ox}^\circ$ в диапазонах 769 – 931 К и 894–1138К соответственно.

Синтез NiSb_2O_4 (пр.гр. $P4_2/mbc$) может быть осуществлен нагреванием при 773К NiO и Sb_2O_3 в атмосфере азота [121], а фаза NiSb_2O_6 (пр. гр. $P4_2/mnm$) образуется в атмосфере воздуха [122]. При этом температура синтеза NiSb_2O_6 может варьироваться от 600°C [123] до 1450°C [124]. Методом ионного обмена возможно получение метастабильной фазы NiSb_2O_6 со структурой типа розиаита (пр. гр. $P\bar{3}1m$) [125].

Система Co-Sb-O

Систематического рассмотрения системы Co-Sb-O не проводилось, однако имеются данные о нескольких фазах двойных оксидов сурьмы и кобальта. Фаза трирутила CoSb_2O_6 (пр. гр. $P4_2/mnm$) может быть получена твердофазным методом с температурой конечного отжига 1050°C на воздухе [126]. Описан синтез фазы $\text{Co}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ с кубической структурой пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) при температуре 450°C из ацетата кобальта и Sb_2O_5 [127]. Однако данные о термической устойчивости этих фаз при более высоких температурах отсутствуют. Для фазы $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ [128] (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сообщалось об обратимом фазовом переходе при $T=1145$ К.

Аналогично NiSb_2O_6 методом ионного обмена возможен синтез метастабильной фазы CoSb_2O_6 (пр. гр. $P\bar{3}1m$) со структурой розиаита [129]. При проведении синтеза в атмосфере аргона может быть получена фаза CoSb_2O_4 [123].

Системы La-Co-O и La-Ni-O

Закономерности образования фаз в системах La-Co-O и La-Ni-O во многом схожи. В обеих системах при различных температурах и давлении кислорода реализуется соединения: относящиеся к структурному типу перовскита $\text{LaM}^{\text{III}}\text{O}_3$; образованные чередованием слоев с кристаллической структурой NaCl и со структурой перовскита $\text{La}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$; а также ряд промежуточных соединений $\text{La}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ с чередованием различного количества слоев перовскита и NaCl (фазы Раддлсдена-Поппера).

Соединения со структурой перовскита $\text{LaM}^{\text{III}}\text{O}_3$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) при комнатной температуре описывают в пр. гр. $R\bar{3}c$ из-за небольшого искажения угла между октаэдрами MO_6 . Для LaNiO_3 было показано, что при закалке образцов после отжига при 600-800°C возможно получение образцов с со структурой, описываемой кубической

сингонией и более высокосимметричной пространственной группой $Pm\bar{3}m$ [130]. Также, как и в случае систем Co-O и Ni-O, устойчивость фаз, содержащих кобальт и никель в степени окисления +3, больше при низкой температуре и более высоком парциальном давлении кислорода. В атмосфере воздуха ($p_{O_2} = 0.21$ атм) соединение $LaNiO_3$ устойчиво до температуры около 980°C [131]. Фаза $LaCoO_3$ может быть устойчива до температуры порядка 1800°C согласно данным термодинамического моделирования [132]. Для данных соединений характерно наличие анионных вакансий, содержание которых увеличивается с повышением температуры [132].

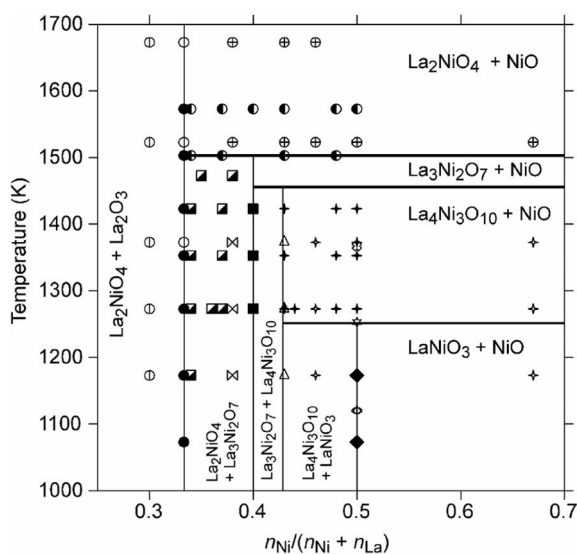


Рисунок 15. Изобарное сечение в атмосфере воздуха системы La–Ni–O, обобщающее экспериментальные данные нескольких исследований [131]

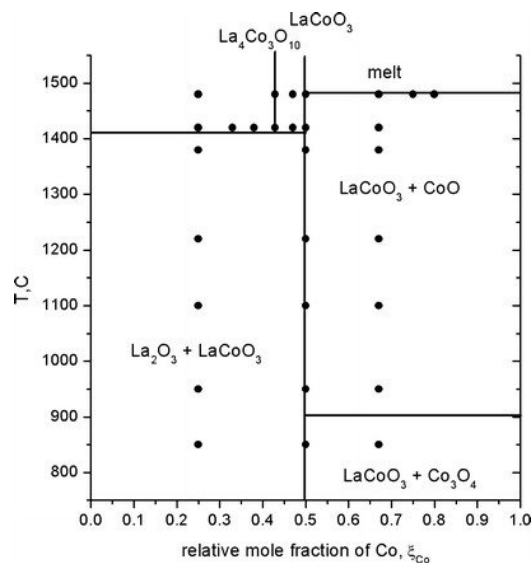


Рисунок 16. Изобарное сечение при $p_{O_2}=0.21$ атм диаграммы системы La–Co–O [133].

Структура La_2CoO_4 и La_2NiO_4 представляет собой чередование слоев со структурой перовскита и слоев со структурой типа NaCl (Рисунок 16). В структуре данных соединений в зависимости от метода и условий получения присутствует некоторое количество нестехиометрических атомов кислорода $La_2CoO_{4+\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.25$. Также сообщается о возможности образования катионных вакансий $La_{2-x}NiO_{4-\delta}$ ($x = 0 - 0.10$) [134]. С повышением температуры величина δ уменьшается и близка к нулю при температуре более 450°C [135]. В обоих соединениях происходит фазовый переход из низкотемпературной орторомбической (пр. гр. $Fmmm$), стабильность которой изменяется в зависимости от δ , в высокотемпературную тетрагональную модификацию (пр. гр. $I4/mmm$) при температурах 160°C и 150°C для $La_2CoO_{4.14}$ [136] и $La_2NiO_{4.18}$ [137] соответственно. Соединение La_2CoO_4 может быть синтезировано в потоке аргона.

Возможность его синтеза в атмосфере воздуха при температуре порядка 1800°C показана только путем термодинамического моделирования [132].

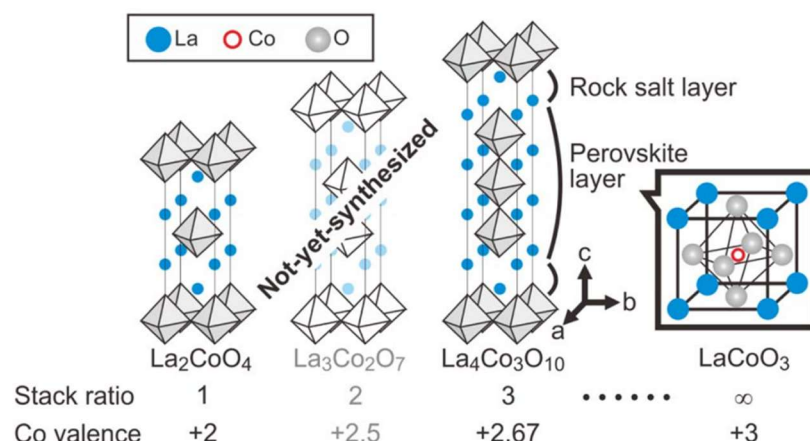


Рисунок 17. Схематичное представление расположения слоев перовскита и NaCl в структурах LaCoO_3 , La_2CoO_4 и фаз Раддлсдена-Поппера $\text{La}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ [138].

При чередовании в кристаллической структуре нескольких слоев структуры перовскита и одного слоя NaCl возможно формирование ряда так называемых фаз Раддлсдена-Поппера (Ruddlesden-Popper) с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{MnO}_{3n+1}$, где n – количество идущих подряд слоев перовскита (Рисунок 17) [138]. В случае системы La-Ni-O в атмосфере воздуха термодинамически устойчивы фазы $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (Рисунок 15). В атмосфере воздуха образование $\text{La}_4\text{Co}_2\text{O}_{10}$ наблюдалось при температуре 1700°C. Для получения фаз $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ и La_2CoO_4 при более низкой температуре, необходимо пониженное парциальное давление кислорода [139].

Система La-Sb-O

Систематического изучения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ также не проводилось, несмотря на информацию о составе и структуре отдельных фаз в этой системе: La_3SbO_7 , LaSbO_4 и LaSb_3O_9 .

Соединение LaSb_3O_9 (пр. гр. $Cmcm$) может быть синтезировано на воздухе при температуре 900°C [140]. При нагревании до 1200°C LaSb_3O_9 инконгруэнтно разлагается с образованием фазы LaSbO_4 . Авторы [140] также сообщают о синтезе соединения $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$ при нагревании в вакуумированной запаянной ампуле из LaSb_3O_9 и Sb_2O_4 , однако в данном соединении сурьма присутствует в двух степенях окисления +5 и +3. Фаза LaSbO_4 (пр. гр. $P2_1/m$) может быть синтезирована на воздухе твердофазным методом из La_2O_3 и Sb_2O_5 при 1100°C. LaSbO_4 инконгруэнтно разлагается при температуре 1450°C [141] с образованием фазы La_3SbO_7 (пр. гр. $Cmcm$ [142]). При синтезе La_3SbO_7 кинетические затруднения установления равновесия и получения

однофазного образца вынуждают исследователей проводить высокотемпературные синтезы при температурах порядка 1200°C, что в свою очередь приводит к необходимости с использованием избытка оксида сурьмы [143], либо проведения синтеза не из оксидов, а более активных прекурсоров [144]. Перечисленные проблемы получения антимонатов лантана требуют тщательной разработки методов синтеза сложных антимонатов РЗЭ и d-элементов.

Антимонаты РЗЭ, содержащие катионы сурьмы в степени окисления +3, могут быть получены в случае осуществления высокотемпературных синтезов в запаянных ампулах без доступа воздуха ($\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$ [140], $\text{Ln}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ [145]), а также в гидротермальных условиях ($\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ [146]).

1.5. Известные методы синтеза сложных антимонатов

Поскольку метод синтеза может влиять на свойства материала и, в частности, каталитическую активность, получение сложных антимонатов РЗЭ и d-элементов с использованием различных методов синтеза привлекательно для дальнейшего исследования. При синтезе сложных антимонатов твердофазным методом требуется грамотный выбор режима отжига с учетом высокой летучести оксидов сурьмы и необходимости высокотемпературных отжигов для инициирования взаимодействия более тугоплавких соединений РЗЭ и d-элементов. В свою очередь, в случае использования низкотемпературных методов: соосаждения или гидротермального синтеза, – необходимо также учитывать различие поведения соединений сурьмы, РЗЭ и d-элементов в водных растворах при выборе растворителя, осадителя и других условий синтеза.

Твердофазный метод синтеза

Синтез антимонатов d-металлов, например FeSbO_4 , может быть осуществлен даже без нагревания при механохимической активации реагентов FeOOH и Sb_2O_5 [147]. Однако, для твердофазного синтеза антимонатов РЗЭ требуется нагрев при высоких температурах. Например, для образования LaSbO_4 требуется отжиг при температуре выше 900°C [141]. Для получения сложных антимонатов РЗЭ и d-металлов методом твердофазного синтеза, в частности соединений со структурой розиаита $\text{LaM}^{\text{II}}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{LaM}^{\text{III}}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}$), необходим отжиг при температуре 900°C [81] и более, вплоть до 1200°C [148].

В качестве исходного реагента обычно используется Sb_2O_3 вместо Sb_2O_5 , поскольку метастабильная фаза Sb_2O_5 представляет собой гидрат переменного состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а значит является не самой надежной весовой формой [115]. В свою

очередь, Sb_2O_3 при нагревании испытывает ряд полиморфных превращений. При температуре порядка 600°C переходит переход из низкотемпературной модификации сенармонтита в валентинит (из $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ в $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$) [117], при 650°C инконгруэнтное плавление. На воздухе выше 350°C Sb_2O_3 окисляется до Sb_2O_4 . В ходе перечисленных процессов возможно улетучивание части оксидов сурьмы из реакционной смеси [149]. Одним из способов компенсировать потерю оксида сурьмы при высокотемпературном синтезе $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($900\text{--}1200^\circ\text{C}$) является использование избытка Sb_2O_3 [150], однако, это требует контроля состава продукта после завершения синтеза.

Для снижения потери оксида сурьмы можно проводить ступенчатый отжиг, позволяющий синтезировать промежуточные нелетучие низкотемпературные соединения сурьмы, что значительно увеличивает продолжительность синтеза. В частности, о взаимодействии реагентов ниже температуры, необходимой для получения однофазных образцов, свидетельствует различный характер изменения массы при нагревании смеси различных оксидов РЗЭ и Sb_2O_3 выше 500°C [151]. При изучении фазовых равновесий в системе $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_x$ было отмечено, что испарение Sb_2O_4 становится наиболее интенсивно при температуре выше 1050°C [149], то есть при большей температуре, чем в случае нагревания только оксида сурьмы [117].

Перечисленные выше особенности твердофазного синтеза антимонатов делают актуальным использование низкотемпературных методов синтеза. К тому же изменение метода и условий синтеза сложных антимонатов может влиять на их функциональные свойства, в том числе способность выступать в роли катализаторов.

Синтез в расплаве солей

Для ускорения и снижения температуры взаимодействия оксидов синтез сложных антимонатов может проводиться в расплаве флюса. Для синтеза антимоната $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ из оксидов в качестве флюса была использована эвтектическая смесь $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$ [81]. При температуре 900°C продолжительность синтеза составила 3 ч, что было гораздо быстрее, чем в случае твердофазного синтеза (несколько суток).

Данный метод может быть также использован для выращивания монокристаллов сложных антимонатов методом спонтанной кристаллизации. Так пригодные для решения кристаллической структуры монокристаллы $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$ были выращены из расплава Na_2SO_4 [152], а LaSb_3O_9 из расплава TeO_2 [153].

Цитратный метод синтеза

Добиться снижения температуры синтеза и благодаря этому избежать проблемы потери оксида сурьмы при нагревании, возможно с помощью гомогенизации и активации реакционной смеси различными методами. Например, для синтеза антимоната FeSbO_4

было предложено использование механохимического [147] метода активации исходных оксидов. Однако, в случае сложных антимонатов РЗЭ целесообразность и эффективность подобного подхода не рассматривалась.

Высокой степени гомогенности реакционной смеси можно достичь при использовании различных модификаций золь-гель метода [154]. Наиболее универсальным среди них является цитратный метод или метод Печини, не требующий использования дорогих алкоголятов металлов в качестве исходных реагентов [155]. В процессе цитратного синтеза используют возможность катионов различных металлов образовывать хелатные комплексы с полидентантной органической кислотой, в качестве которой обычно используют лимонную кислоту благодаря ее доступности. Далее проводят реакцию поликонденсации органической кислоты и многоатомного спирта, обычно глицерина и этиленгликоля, в результате чего образуется полимерный прекурсор, в котором равномерно распределены катионы металлов. Данный прекурсор сжигают в атмосфере воздуха, образовавшийся пепел прокаливают при температурах, необходимых для завершения синтеза неорганического продукта. Экзотермическая реакция горения органической полимерной матрицы также может способствовать активации реагентов в методе Печини, так же как в методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для получения FeSbO_4 предложена методика СВС-синтеза из водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Sb_2O_3 и лимонной кислоты, упаренного до состояния геля, без проведения полимеризации в присутствии полиатомного спирта [156]. Упаривание смеси оксидов в азотнокислом растворе было предложено для синтеза LnGeSbO_6 [157].

Соосаждение и гидротермальный метод

Высоко гомогенизированные смеси прекурсоров позволяет получить метод совместного осаждения. При этом обычно осаждают не гидроксид сурьмы (V) [158], а гидроксид сурьмы (III), который затем окисляется кислородом воздуха при отжиге. В том числе синтез FeSbO_4 можно осуществить при совместном осаждении катионов железа (III) и сурьмы (III) в водном растворе аммиака [159]. Осаждение в растворе NH_3 не подходит для количественного осаждения катионов Co^{2+} и Ni^{2+} из-за образования растворимых комплексных соединений [160]. Поэтому в случае соосаждения осадков, содержащих катионы РЗЭ, d-металлов и сурьмы, возникает проблема подбора осадителя.

Возможность проведения синтеза в непосредственно в растворе в гидротермальных условиях была показана для сложных антимонатов висмута и d-элементов (Fe [161], Ni [162], Co [163]) со структурой пирохлора. В случае $\text{M} = \text{Co}$, Ni

было показано, что данный метод синтеза может быть реализован благодаря схожести кристаллических структур пирохлора и первоначально образующегося в данной реакции $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Однако данный метод не подходит для синтеза более тугоплавких соединений антимонатов РЗЭ. Вследствие этого гидротермальный метод не является универсальным методом получения сложных антимонатов различной структуры.

1.6. Выводы из обзора литературы

Анализ имеющейся в литературе информации о катализаторах окисления монооксида углерода на основе оксидов d-элементов и РЗЭ показывает, что общим свойством данных материалов является возможность протекания окислительно-восстановительных процессов на их поверхности и образования кислородных вакансий. Вследствие этого они могут быть как самостоятельными катализаторами, так и носителями частиц платиновых металлов, усиливая их активность. Особый интерес представляют оксиды таких элементов как никель, кобальт и железо. Исследование свойств поверхности этих материалов позволяет характеризовать механизм каталитической реакции.

Несмотря на то, что катализаторы на основе антимонатов d-элементов используются в различных процессах каталитического окисления, возможность их использования в реакции окисления СО малоизучена. В частности, не изучена роль сурьмы в данном процессе. Поскольку многочисленные исследования, посвященные катализаторам дожигания СО на основе d-элементов от Mn до Cu, показывают влияние на активность катализатора состава, кристаллической структуры, условий синтеза и многих других факторов, то исследование каталитических свойств антимонатов также должно проводиться для широкого круга объектов различного состава и структуры. В том числе представляет интерес рассмотрение свойств сложных антимонатов различного состава и структуры, содержащих помимо d-элементов ионы РЗЭ. Например, систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Однако, проведенный анализ литературы показал неполноту имеющихся на сегодняшний день сведений о составе и структуре Fe-, Co- и Ni-содержащих антимонатов РЗЭ. В первую очередь не проводилось изучения фазовых равновесий в системах оксидов $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Поэтому нельзя исключить возможности существования ранее неизвестных соединений в данных системах. Кроме того, для некоторых соединений данные о кристаллической структуре ограничиваются только параметрами кристаллической решетки. Также является актуальной задачей разработка новых методик синтеза антимонатов d-элементов и РЗЭ не только для решения описанной в обзоре литературы проблемы улетучивания оксида сурьмы в

процессе синтеза, но и исследования влияния метода синтеза на их каталитическую активность.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Методы синтеза образцов

Для синтеза образцов были использованы следующие реактивы: NH_3 конц (25% осч, «Химмед»), HCl конц (35% осч, «Сигма-тек»), HNO_3 (70% осч, «Компонент-реактив»), NaOH (хч, «Химмед»), K_2SO_4 (хч, «Химмед») и Na_2SO_4 (безводный хч, «Химмед»), лимонная кислота 1-водная (хч, «Вектон»), этиленгликоль (хч, «Компонент-реактив»), Sb_2O_3 (99+% «Acros»), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, «Ланхит»), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (>98%, «Merck»), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч, «Ленреактив»), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (99,9% Chempur), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч, «Химмед»). Оксиды La_2O_3 , Fe_2O_3 и Co_3O_4 были получены при термическом разложении соответствующих нитратов.

Высокотемпературные отжиги до 1200°C проводили в муфельной печи СНОЛ 12/6-В, отжиги при температуре до 1350°C проводили в высокотемпературной муфельной печи СНОЛ 12/15. Гидротермально-микроволновую обработку осадков проводили в тефлоновых автоклавах в установке Berghof Speedwave-4.

2.1.1. Твердофазный метод синтеза

В качестве прекурсоров были использованы оксиды La_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , Co_3O_4 в стехиометрическом соотношении, а также оксид Sb_2O_3 в стехиометрическом соотношении или с 20%-ным избытком. Смеси оксидов перетирали в агатовой ступке в течение 10 мин, а затем проводили изотермические отжиги при температурах 650, 900, 1050 и 1180°C с выдержкой не менее суток на каждой ступени. Контроль полноты прохождения реакции осуществляли методом РФА, а также гравиметрическим методом подтверждали удаление избытка оксида сурьмы.

2.1.2. Цитратный метод синтеза

В кварцевой чашке смешивали в стехиометрическом соотношении нитраты $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксид Sb_2O_3 , а также добавляли лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и этиленгликоль в молярном соотношении 1:1 в двухкратном избытке относительно суммы катионов металлов. Смесь нагревали на водяной бане при 80°C и интенсивном перемешивании при помощи стеклянной палочки до образования прозрачного вязкого раствора и его вспенивания с выделением бурого газа. Полученную пену выдерживали при 110°C до затвердевания, перетирали в ступке, а затем проводили ступенчатый отжиг, как в случае твердофазного синтеза.

2.1.3. Метод соосаждения в растворе NH_3 с последующим отжигом

Метод был применен для синтеза соединений состава $\text{LaM}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}$) и $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, FeSbO_4 . В качестве реагентов для приготовления растворов перед осаждением были использованы Sb_2O_3 , $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и GaCl_3 . Навески реагентов брали из расчета на 1 ммоль $\text{LnM}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ или $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. В случае $\text{M} = \text{Fe}$ и Al , реагенты растворяли в смеси 4.5 мл раствора 35% HCl и 4.5 мл дистиллированной воды, затем осаждали в 14 мл раствора 25% NH_3 . В случае $\text{M} = \text{Ga}$ прекурсоры растворяли в 3.5 мл раствора 35% HCl , разбавляли 3.5 мл дистиллированной воды и осаждали в 4,5 мл раствора 25% NH_3 , получив раствор с $\text{pH} = 9.5$ (pH -метр Crison GLP 22, электрод для измерения pH суспензий Crison 5201). Полученные осадки оставляли стареть 1 час под маточным раствором, после чего центрифугировали, троекратно промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу. Высушенные смеси отжигали в несколько стадий в платиновых тиглях в температурном режиме, описанном для случая твердофазного синтеза.

В случае синтеза $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) раствор нитрата $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Sb_2O_3 в смеси 9 мл воды и 9 мл 35% HCl прикапывали к 14 мл раствора 25% NH_3 . Отдельно 10 мл раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ прикапывали к 10 мл раствора 0,048 г NaOH (соотношение $\text{Co}^{2+}:\text{OH}^- = \text{Ni}^{2+}:\text{OH}^- = 1:4$). Оба полученных осадка промывали дистиллированной водой, затем смешивали, высушивали при 50°C и отжигали (Образец 1, Таблица 2).

2.1.4. Метод соосаждения в растворе NaOH с последующими гидротермальной обработкой и отжигом

Метод был применен для синтеза Co - и Ni -содержащих антимонов, а также $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Навески нитратов лантана, кобальта (II), никеля (II) и Sb_2O_3 брали в расчете на $3 \cdot 10^{-3}$ моль катионов суммарно. Например, в случае синтеза соединений со структурой розианта массы навесок составили $m(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.433$ г, $m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.097$ г, $m(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.240$ г.

В типичном синтезе 10 мл раствора нитратов лантана, кобальта (II) или никеля (II) прикапывали к 10 мл раствора 0.36 г NaOH (двухкратный избыток OH^- относительно стехиометрического), полученный осадок промывали дистиллированной водой $\text{pH} \approx 8$. К промытому осадку добавляли кристаллический Sb_2O_3 , затем смесь суспендировали в 20 мл дистиллированной воды и помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем, после чего выдерживали в гидротермальных условиях при 200°C в течение 24 часов.

Полученный после гидротермального синтеза продукт высушивали при 50°C и отжигали в режиме, аналогичному в случае твердофазного синтеза.

В случае добавления свежееосажденного осадка гидратированного $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (образец 2, Таблица 2), навеску Sb_2O_3 растворяли в смеси 4.5 мл раствора 35% HCl и 4.5 мл дистиллированной воды и осаждали в 14 мл 25% раствора NH_3 . Полученный осадок промывали водой, а затем смешивали с осадком, полученным при соосаждении нитратов лантана и кобальта в растворе NaOH .

2.1.1. Синтез в расплаве солей – $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$

Для синтеза образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ шихту, состоящую из оксидов La_2O_3 , Fe_2O_3 и Sb_2O_3 в стехиометрическом соотношении, смешивали с эвтектической смесью солей K_2SO_4 и Na_2SO_4 в массовом соотношении (шихта/соль) = 1:1. Смесью тщательно перетирала в агатовой ступке, после чего помещали в платиновый тигель и нагревали в муфельной печи со скоростью 10°C/мин до 900°C с выдержкой 3 часа и последующей закалкой. Полученный в плаве порошок $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ отмывали от растворимых солей водой.

Для синтеза образца $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ обработкой соосажденных осадков в гидротермально-микроволновых условиях и выдержкой в расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (образец 5, Таблица 7) была использована методика соосаждения в растворе NH_3 , описанная выше. Полученный после соосаждения осадок без промывания от раствора NH_3 (23 мл) выдерживали в тefлоновом автоклаве в гидротермально-микроволновых условиях в течение 2 ч при 200°C. После этого осадок промывали, сушили при 50°C, смешивали 0.44 г с эвтектической смесью K_2SO_4 и Na_2SO_4 (в расчете 1:1 по массе на $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$) и затем выдерживали при 900°C в течение 3 ч, аналогично синтезу в расплаве солей из оксидов.

Для синтеза спонтанных монокристаллов LaM_2SbO_6 , $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ смесь взятых в стехиометрическом соотношении оксидов La_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , Sb_2O_3 перетирала в агатовой ступке с эвтектической смесью солей K_2SO_4 и Na_2SO_4 в массовом соотношении (шихта/соль) = 1:3. Затем образцы нагревали, в случае $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) при температуре 900°C или при 1000°C, в случае LaM_2SbO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) порядка 200 ч, в платиновых тиглях, после чего образцы остывали вместе с муфельной печью. После охлаждения образцы отмывали от смеси сульфатов дистиллированной водой.

2.1.2. Нанесение частиц PdO_x на поверхность носителей $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и Al_2O_3 .

Для синтеза катализаторов $\text{Pd/LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) и $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ ацетилацетонат палладия $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.0285 г в случае 1% содержания) растворяли в 15 мл этилового спирта при нагревании, к раствору присыпали 1.00 г порошка носителя и упаривали полученную суспензию в керамической чашке при интенсивном перемешивании. Полученный твердый порошок нагревали до заданной температуры со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали заданное время.

2.2. Характеризация синтезированных образцов

2.2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Данные рентгеновской дифракции порошкообразных образцов были получены на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE), а также на дифрактометре HAOYUAN DX-2700BH ($\text{CuK}\alpha$ излучение) в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° , шаг $0,02^\circ$, время накопления 0,5 с/шаг, геометрия Брегга-Брентано. Анализ фазового состава проводили сравнением дифрактограмм с имеющимися в базе данных PDF2 и ICDD.

2.2.2. Решение кристаллической структуры соединений по данным порошковой дифракции

Данные рентгеновской дифракции для решения структуры соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ были получены с использованием источника синхротронного излучения Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" на станции «РСА» (НИЦ «Курчатовский институт»). Измерения помещенных в капилляры порошков образцов проведены при комнатной температуре, в геометрии «на просвет», с использованием двумерного CCD детектора Rayonix SX165, Si-монокроматора. Длина волны $\lambda = 0,74 \text{ \AA}$, аппаратное уширение линии и точное значение длины волны определяли по стандарту LaB_6 (NIST SRM 660a). Решение структуры проводили методом Ритвельда с использованием программы Jana2006 [164]. Заселенность позиций сурьмы, d-элементов, а также тепловые параметры атомов Ln уточнены в рамках гармонического приближения.

Данные рентгеновской дифракции для решения структуры порошков соединений $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$) были получены при комнатной температуре с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ с шагом сканирования

0,005° и временем накопления 0,3 с. Параметры кристаллической структуры определены с использованием программного обеспечения Topas R (Bruker AXS GmbH).

2.2.3. Решение структуры монокристаллов $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ и $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$

Сбор дифракционных данных проводили на дифрактометрах Bruker SMART APEX II и D8 Venture при температуре 100 К с использованием $\text{MoK}\alpha$ - или $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ или $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, соответственно, графитовый монохроматор) в режиме ω -сканирования. Учет поглощения введен по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений (SADABS, Bruker). Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F2 для всех атомов. Структуры расшифровывали и уточняли в пакете программ Olex2 (v. 1.5) [165].

2.2.4. XANES

Спектры рентгеновского поглощения были зарегистрированы в режиме пропускания с использованием синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" на станции «СТМ» (НИЦ «Курчатовский институт»). Обработка данных XANES (ближняя тонкая структура края поглощения) обработана с использованием пакета программного обеспечения IFEFFIT [166,167].

2.2.5. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Микрофотографии образцов без напыления проводящего слоя получены с использованием двух растровых электронных микроскопов при ускоряющем напряжении 1 кВ. Часть микрофотографий была получена на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision40 с термоэмиссионным источником электронов, а часть на электронном микроскопе Tescan Amber, снабжённом детектором X-Max (Oxford Instruments) локального рентгеноспектрального микроанализа (EDX). Рентгеноспектральный микроанализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, измерение тока зонда проводилось относительно стандартного образца металлического кобальта, обработка результатов проведена в программе AZTEC.

Для определения диаметров частиц Pd были использованы микрофотографии с увеличением 200 000х, обработку которых проводили при помощи программы ImageJ.

2.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термическое поведение образцов в диапазоне от 25 до 1350°C исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH). Измерения проводили в платиновых тиглях с крышкой в потоке 20 мл/мин

аргона марки 5.5 (99.9995 об.% Ar) со скоростью нагрева 10 K/мин. Перед измерениями проводили калибровку по температуре и чувствительности по металлическим стандартам (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, Pd) соответствующим стандартам DIN 51007, ASTM E 967/DIN EN 10204-2.1. После калибровки предел допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры и удельной теплоты составляли $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ и 2 % соответственно.

2.2.2. Спектроскопия диффузного отражения

Спектры диффузного отражения в диапазоне от 300 до 1100 нм регистрировали с помощью спектрофотометра Ocean Optics DH-2000, оснащенного интегрирующей сферой (50 mm ISP-50-8-R-GT) с тефлоновым покрытием. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу (HPX-2000), в качестве стандартного белого образца использовали порошок MgO (чда, Реахим).

2.2.3. Определение каталитической активности

Каталитические реакции полного окисления CO и CH₄ проводили в проточном кварцевом реакторе, имевшем U-образную форму. Порошок катализатора размещали в одном из колен реактора (внутренний диаметр 3 см) на плоской кварцевой сетке между слоями колотого кварца. Навеску катализатора брали 0,3 г в случае реакции окисления CO и 0,85 г в реакции полного окисления метана. Модельная газовая смесь подавалась снизу реактора со скоростью 1 мл/с. В центре реактора в отдельном кварцевом канале на уровне слоя катализатора размещали термопару для измерения температуры. Готовая модельная газовая смесь (Linde Gas) подавалась в реактор со скоростью 1 мл/с. В случае реакции окисления CO модельная смесь содержала (об. %): CO — 1,1; O₂ — 8,9; N₂ — баланс, а в случае реакции полного окисления метана (об. %): CH₄ — 1%, O₂ — 6%, N₂ — баланс. Измерение концентрации газов осуществляли на выходе методом газовой хроматографии (набивная колонка, хроматограф Chrom-5, Чехословакия, снабженный катарометром в качестве детектора и цифровым преобразователем), обработку результатов проводили в программе EсоChrom. Относительное стандартное отклонение измерения концентрации газа 5%. Расчет степени конверсии (α , %) CO или CH₄ проводили по формуле:

$$\alpha, \% = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \cdot 100\%,$$

где $[A]_0$ — исходная концентрация CO или CH₄ в модельной смеси, об. %; $[A]$ — текущая концентрация газа на выходе из реактора, об.%. Для определения температур конверсии

50% и 90% CO и CH₄ зависимость α от температуры аппроксимировали сигмоидной функцией.

2.2.4. ИК-спектроскопия диффузного отражения *in situ*

Исследование поверхности образцов методом ИКСДО спектроскопии *in situ* проводили в случае LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ при помощи ИК Фурье-спектрометра VERTEX-70, в случае LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O₆ при помощи спектрометра Spectrum Three FTIR spectrometer (Perkin Elmer, USA), сопряженных с высокотемпературными ячейками PIKE Diffus IR. В ходе экспериментов образцы катализаторов предварительно прокаливали до температуры 450 °C, затем охлаждали до температуры 200°C в потоке 0.6 л/ч инертного газа (аргон в случае LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ и азот в случае LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O₆), после чего подавалась модельная газовая смесь (об. %: CO — 1.1; O₂ — 8.9; инертный газ — баланс) и производился ступенчатый нагрев образца до 300°C с шагом в 20°C с непрерывной регистрацией ИК спектров. Спектры регистрировали в режиме накопления в течение 5 мин, (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 600-4000 см⁻¹.

2.2.5. РФЭС

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) с использованием Al K α излучения (1486.6 eV, 150 W). Измерения производили при давлении 10⁻⁸ Па, размер анализируемых участков образцов около 300 × 700 мкм. Калибровку спектрометра по энергии производили относительно стандартов Au 4f_{7/2} – 83.96 эВ, Cu 2p_{3/2} – 932.62 эВ, Ag 3d_{5/2} – 368.21 эВ. Компенсацию эффекта зарядки образца проводили относительно C 1s линии в спектре, энергия которой была принята равной 285.0 эВ. Спектры регистрировали в режиме с постоянной энергией пропускания 160 эВ с шагом 1 эВ в случае обзорных, а также с постоянной энергией пропускания 40 эВ и шагом 0.1 эВ в случае спектров высокого разрешения.

По спектрам высокого разрешения определяли концентрации атомов на поверхности после вычитания нелинейного фона по методу Ширли, с использованием факторов чувствительности, встроенных в программное обеспечение ESCApe.

2.2.6. Измерение удельной поверхности

Измерение удельной поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора ATKh06 (КАТАКОН, Россия). Сорбцию азота проводили при -196°C, десорбцию – при -50°C. Величину удельной сорбции азота измеряли при его парциальных давлениях 0.05–0.2

атм, в качестве газа-носителя использовали гелий марки А. Расчет величины удельной поверхности проводили в рамках модели БЭТ по 5 экспериментальным точкам.

2.2.7. Температурно-программируемая адсорбция кислорода

Эксперименты по программируемой температуре десорбции O_2 (O_2 -TPD) проводились с использованием газового хемосорбционного анализатора типа УСГА с детектором теплопроводности. Предварительно катализаторы (~0,1 г) нагревали до 400°C в потоке 5% O_2 в гелии (20 мл/мин) и выдерживали в потоке газа при 400°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Десорбцию кислорода проводили в потоке гелия (20 мл/мин) при нагревании 7°C/мин до 800°C, количество кислорода измеряли с помощью датчика теплопроводности.

2.2.8. Определение содержания Pd в катализаторах методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Определение содержания Pd в катализаторе $Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внутренним отражением сотрудниками Института земной коры СО РАН. Для измерения готовили водные суспензии измельченных в шаровой мельнице образцов; 10 мкл суспензии наносили на поверхность кварцевой подложки-отражателя (5 шт на образец) и высушивали при 35°C.

Измерения проводили на двух рентгенофлуоресцентных спектрометрах с полным внешним отражением: Bruker PICOFOX S2 (источник возбуждения – рентгеновская трубка с Mo-анодом, определение содержания Pd проводили по $L\alpha$ -линии) и Bruker S4 T-STAR (источник возбуждения – рентгеновская трубка с W-анодом, определение содержания Pd проводили по более интенсивной $K\alpha$ -линии). Расчет концентрации элементов проводили по программе Standartless, учитывая стехиометрическое соотношение элементов в образцах катализаторов, также долю кислорода (не определяемого элемента) в образцах. Относительное стандартное отклонение результатов измерения для Pd на PICOFOX S2 не превышало 10%, на S4 T-STAR – 2%.

Глава 3. Разработка методов синтеза сложных Fe, Co, Ni-содержащих антимонатов РЗЭ

Разработку методик синтеза сложных антимонатов лантана в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) проводили на примере ранее известных соединений со структурой розиаита $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. В отличие от рассмотренных в обзоре литературы сложных антимонатов со структурами пирохлора и перовскита соединения $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ реализуются по всем трем системам и имеют узкие области гомогенности. Последнее обстоятельство весьма полезно для первичной оценки соответствия состава синтезированного соединения исходной шихте, поскольку отклонения состава образца от стехиометрии в ходе синтеза привело бы к появлению примесных фаз.

3.1. Твердофазный синтез $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$

Из-за высокой летучести оксида сурьмы и необходимости проведения синтеза при высокой температуре для получения однофазных образцов антимонатов РЗЭ заданного состава твердофазным методом требуется ступенчатый отжиг. Температура первого отжига 650°C (24 ч) была выбрана в соответствии с температурами окисления Sb_2O_3 в Sb_2O_4 и началом образования промежуточных нелетучих соединений, а температуры 900°C (24 ч), 1050°C (24 ч) и 1180°C (48 ч) последующих отжигов необходимы для завершения реакции между твердыми реагентами.

Синтезировать однофазные образцы $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ методом твердофазного синтеза из оксидов удалось только при температуре конечного отжига 1180°C и 1200°C (Рисунок 18). Причиной не однофазности образцов после отжига при 1050°C могли являться кинетические затруднения протекания реакции между образовавшимися нелетучими промежуточными фазами вследствие недостаточно высоких температур отжига. Во всех образцах после отжига при 1050°C методом РФА было зафиксировано присутствие примесной фазы LaSb_3O_9 (PDF2 47-333). Вероятно, изотермический отжиг при 1180°C , температуре близкой к инконгруэнтному плавлению LaSb_3O_9 (разлагается с образованием LaSbO_4 при 1200°C [140]), приводит к повышению реакционной активности этой фазы и завершению реакции. Продолжительность отжига при конечной температуре синтеза 1180°C составила 48 часов. Следует отметить, что методики синтеза с использованием 10-20% избытка Sb_2O_3 и без него привели к одинаковому результату.

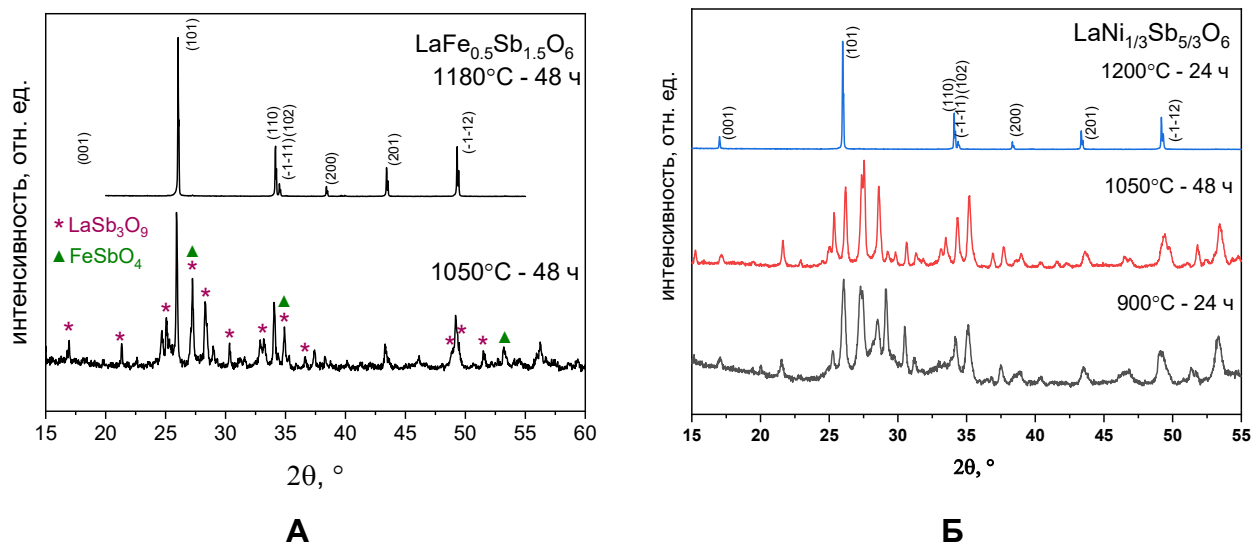


Рисунок 18. Диффрактограммы образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (а) и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (б) полученных твердофазным методом при различных конечных температурах отжига.

В случае $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ни подъем температуры синтеза с 1050°C до 1200°C, ни увеличение продолжительности отжига при температуре 1050°C не позволили избавиться от примесных фаз (Рисунок 19). Более того, изменение состава примесей при увеличении температуры отжига указывает на потерю части оксида сурьмы в процессе высокотемпературного синтеза. Полученные результаты показали, что подбор оптимальной температуры отжига или использование избытка оксида сурьмы не являются решением задачи синтеза соединений заданного состава в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_y$ методом твердофазной реакции.

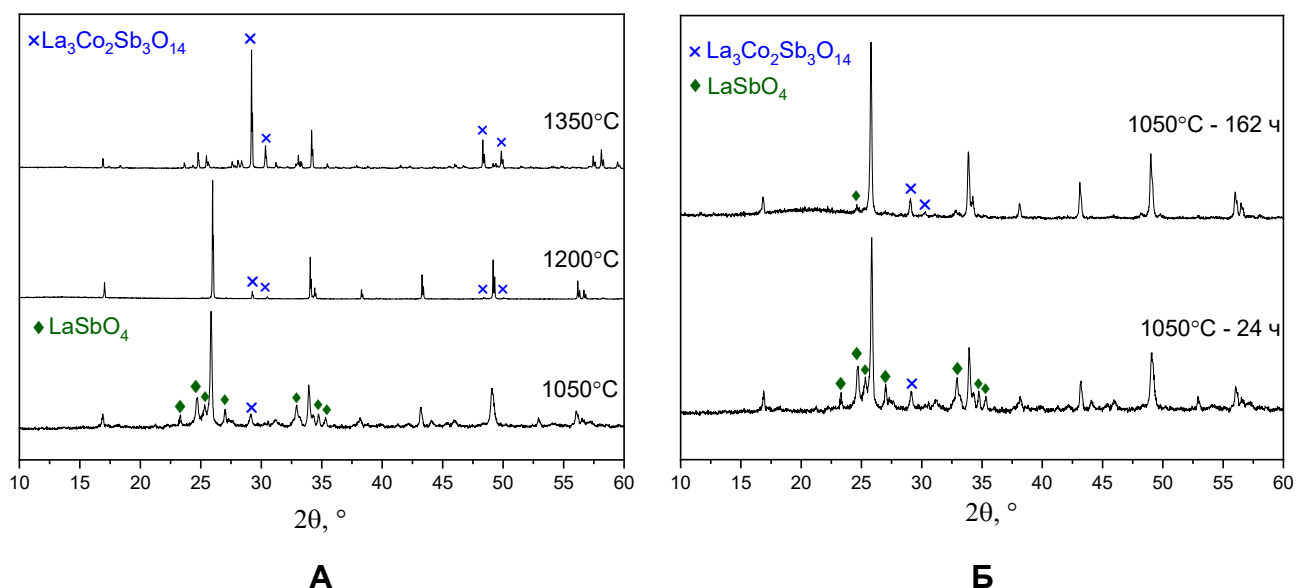


Рисунок 19. Дифрактограммы образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ полученных твердофазным методом а) при конечных температурах отжига 1050°C , 1200°C и 1350°C , б) после длительного отжига при 1050°C в течение 24 и 168 часов.

Таким образом, для синтеза соединений, кристаллизующихся в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), а также сравнения функциональных свойств фаз из систем с $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, полученных в различных условиях, необходимо было разработать низкотемпературные методики синтеза антимонатов РЗЭ и d-элементов, обеспечивающие контролируемый состав образцов и достоверность полученных результатов.

3.2. Цитратный метод синтеза $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$

Для снижения температуры синтеза были рассмотрены методики, позволяющие добиться большей степени гомогенизации реакционной смеси и получить прекурсоры, отличающиеся большей реакционной способностью в процессе синтеза.

Одним из таких методов является синтез путем термического разложения нитратов. В качестве реактивов были использованы нитраты $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однофазные образцы антимонатов удавалось получить уже при температуре 1050°C (Рисунок 3а), что на 150°C ниже, чем при твердофазном методе. Однако, данная методика требовала добавления 20% избытка Sb_2O_3 (Рисунок 3б). Подобная методика делала неоднозначным вопрос о составе образца при изучении фазовых равновесий. Поэтому нами были рассмотрены другие методы синтеза, в частности, цитратный метод.

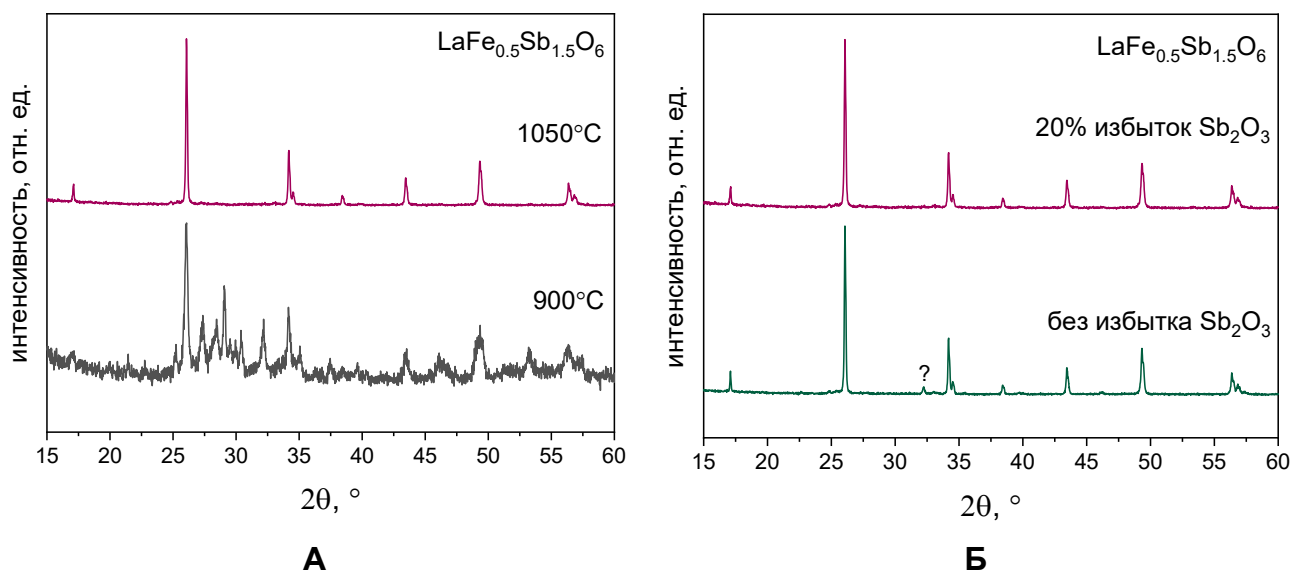
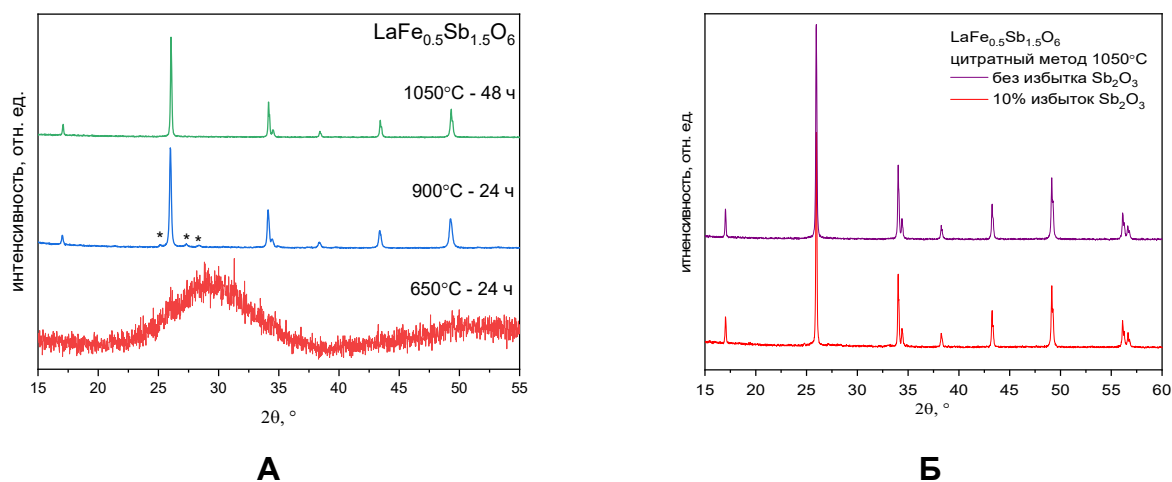


Рисунок 20. Дифрактограммы образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, полученных методом разложения нитратов а) из шихты с 20% избытком Sb_2O_3 при 900°C и 1050°C; б) при 1050°C из шихты с 20% избытком Sb_2O_3 и без него.

Цитратный метод синтеза является эффективным способом активации прекурсоров, хотя и более трудоемким по сравнению с твердофазным методом или синтезом путем термического разложения нитратов. Благодаря использованию цитратного метода, синтез проходил через стадию образования аморфного промежуточного продукта после отжига при температуре 650°C (Рисунок 21а). В результате, удалось значительно уменьшить содержание примеси LaSb_3O_9 уже при 900°C и после отжига при температуре 1050°C был получен однофазный образец. Снижение температуры начала образования фазы $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ позволило избавиться от необходимости добавления избытка Sb_2O_3 (Рисунок 21б). Аналогичные результаты были получены в случае $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Таким образом на примере соединений со структурой розиаита нам удалось предложить универсальную методику синтеза Fe-, Co- и Ni-содержащих антимонов, позволяющую избежать потери оксида сурьмы и контролировать состав образцов.



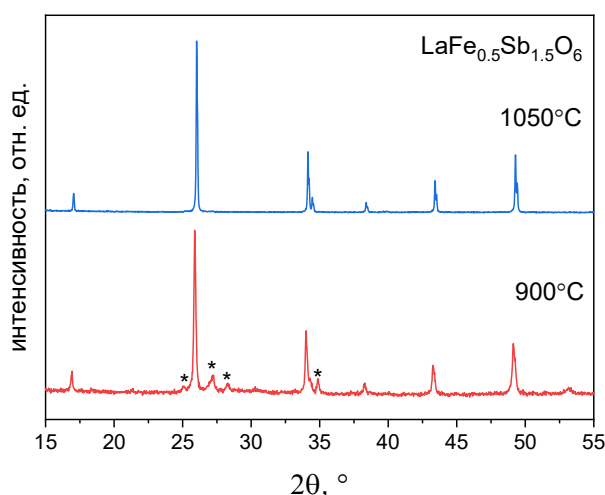
*Рисунок 21. Дифрактограммы образца $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом а) при ступенчатом отжиге; б) полученные цитратным методом с 10% избытком Sb_2O_3 и без; * - рефлексы LaSb_3O_9*

Поскольку метод и условия синтеза определяют свойства поверхности синтезированных частиц, которые, в свою очередь, влияют на их каталитическую активность, то для получения катализатора с наилучшими характеристиками необходимо провести сравнение образцов одного состава, полученных различными методами. Поэтому помимо цитратного метода представляет интерес разработка дополнительных методов синтеза.

3.3. Разработка метода синтеза $\text{LaM}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($M=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}$) методом соосаждения в NH_3 с последующим отжигом

Метод соосаждения с последующим отжигом является одним из распространенных способов получения оксидных соединений. В случае тройных оксидов его применение ограничено необходимостью подбора исходных реактивов со сходной растворимостью, что является нетривиальной задачей в случае многокомпонентной системы.

Для синтеза $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, была использована возможность растворения не только нитратов La^{3+} и Fe^{3+} , но и Sb_2O_3 в концентрированном растворе HCl . Совместное осаждение катионов проводили в растворе NH_3 . После высушивания осадка и отжига однофазный образец, как и в случае цитратного метода, был получен после отжига при температуре 1050°C в течение 24 часов.



*Рисунок 22. Дифрактограммы образца $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированного методом соосаждения в NH_3 с последующим отжигом при ступенчатом отжиге; * - рефлексы LaSb_3O_9 (PDF 47-333)*

Разработанная методика соосаждения в растворе NH_3 также позволила получить образцы антимонатов со структурой розиаита $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. В отличие от ионов Fe^{3+} и Al^{3+} , для полного осаждения ионов Ga^{3+} в растворе аммиака нельзя использовать избыток раствора NH_3 из-за возможного растворения части гидроксида галлия [168]. При получении $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом соосаждения необходимо тщательно контролировать pH раствора, из которого осаждают гидроксиды галлия, сурьмы и лантана. Образцы $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ без примеси были получены при значениях $\text{pH}=9,5$ над осадком после добавления аммиака (Рисунок 23). Уменьшение или увеличение pH на 0.3–0.4 единицы, обусловленное добавлением меньшего или

большого количества раствора аммиака, приводит к появлению примесей в получаемом продукте.

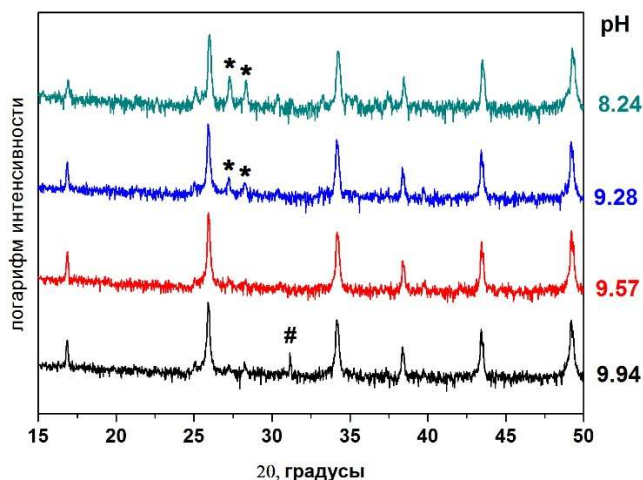


Рисунок 23. Диффрактограммы образцов состава $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ с примесями LaSb_3O_9 (*) и неизвестной фазы (#), полученных методом соосаждения при различных pH раствора над осадком после добавления аммиака 8.24 (1), 9.28 (2), 9.57 (3), 9.94 (4).

3.4. Особенности синтеза $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ методом соосаждения с последующим отжигом

Методика синтеза путем соосаждения в растворе NH_3 , разработанная для Fe, Al и Ga-содержащих образцов не может быть применена в случае $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ из-за растворения соединений Co^{2+} и Ni^{2+} в растворах NH_3 . Было принято решение использовать в качестве осадителя NaOH . При этом высокая растворимость Sb_2O_3 в щелочных растворах сделала невозможным проведение совместного осаждения катионов лантана (III), сурьмы (III) и кобальта (II) или никеля (II).

Первоначально на примере $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ было рассмотрено несколько способов отдельного получения осадков с их последующим смешением и гомогенизацией (Таблица 2). Из-за высокой летучести оксида сурьмы навески для всех образцов №1 - №6 на данном этапе брали с 10% избытком.

Таблица 2. Условия синтеза методами соосаждения и гидротермальной обработкой образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.			
Номер образца	Компонент 1	Компонент 2	Выдержка в ГТ
1	Осадок La^{3+} и Sb^{3+} в NH_3 после промывания	Осадок Co^{2+} в NaOH после промывания	нет
2	Осадок La^{3+} и Co^{2+} в NaOH после промывания	Осадок Sb^{3+} в NH_3 после промывания	нет
3	Осадок La^{3+} и Co^{2+} в NaOH после промывания	Кристаллический Sb_2O_3	нет
4	Водная суспензия осадка La^{3+} и Co^{2+} в NaOH после промывания	Кристаллический Sb_2O_3	200°C, 4 ч
5	Водная суспензия осадка La^{3+} и Co^{2+} в NaOH после промывания	Кристаллический Sb_2O_3	200°C, 24 ч
6	Щелочная суспензия осадка La^{3+} и Co^{2+} в NaOH без промывания	Кристаллический Sb_2O_3	200°C, 4 ч

При проведении синтеза в условиях №1 необходимость отдельного промывания осадков, содержащих катионы La^{3+} и Co^{2+} , от щелочи и аммиака приводила к неравномерным их потерям, что стало причиной отклонения состава от стехиометрического и привело к образованию примесных фаз LaSb_3O_9 и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (Рисунок 24). Совместное осаждение La^{3+} и Co^{2+} в растворе NaOH , в случае образцов №2 и №3 (Таблица 2), также не позволило получить однофазный образец после отжига, независимо от того, был ли добавлен кристаллический оксид Sb_2O_3 или свежееосаждённый осадок гидратированного оксида сурьмы (III) (Рисунок 24).

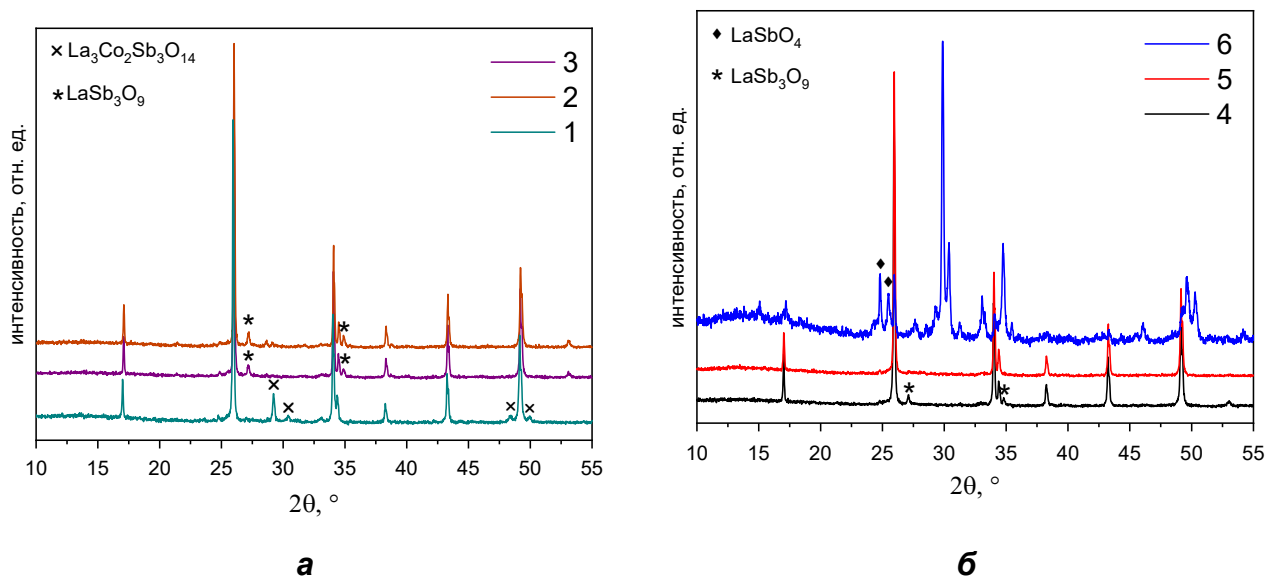


Рисунок 24. Диффрактограммы образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученных методом соосаждения с последующим отжигом при 1050°C .

Нумерация образцов - Таблица 2.

Однофазный образец $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ после отжига удалось получить только с использованием гидротермальной обработки суспензии в дистиллированной воде (200°C , 24 ч.) смеси свежееосажденных и отделенных от раствора NaOH осадков La^{3+} и Co^{2+} с кристаллическим Sb_2O_3 , (образец №5, Рисунок 24). Аналогичная обработка в маточном растворе NaOH (образец №6) привела к значительному изменению фазового состава образца после отжига. Причиной чему могло стать как сильное отклонение от заданной стехиометрии из-за высокой растворимости соединений Sb^{3+} и Co^{2+} в растворе NaOH .

Механизм влияния на процесс синтеза $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ обработки в гидротермальных условиях остается неясным. Ни до, ни после обработки реакционной смеси в гидротермальных условиях в течение 4 ч кристаллических фаз (кроме Sb_2O_3) обнаружено не было (Рисунок 25). После гидротермальной обработки в течение 24 ч в смеси наблюдалось образование промежуточных фаз, идентифицировать которые не удалось. Возможно, образование этих фаз является ключевым для синтеза однофазного $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

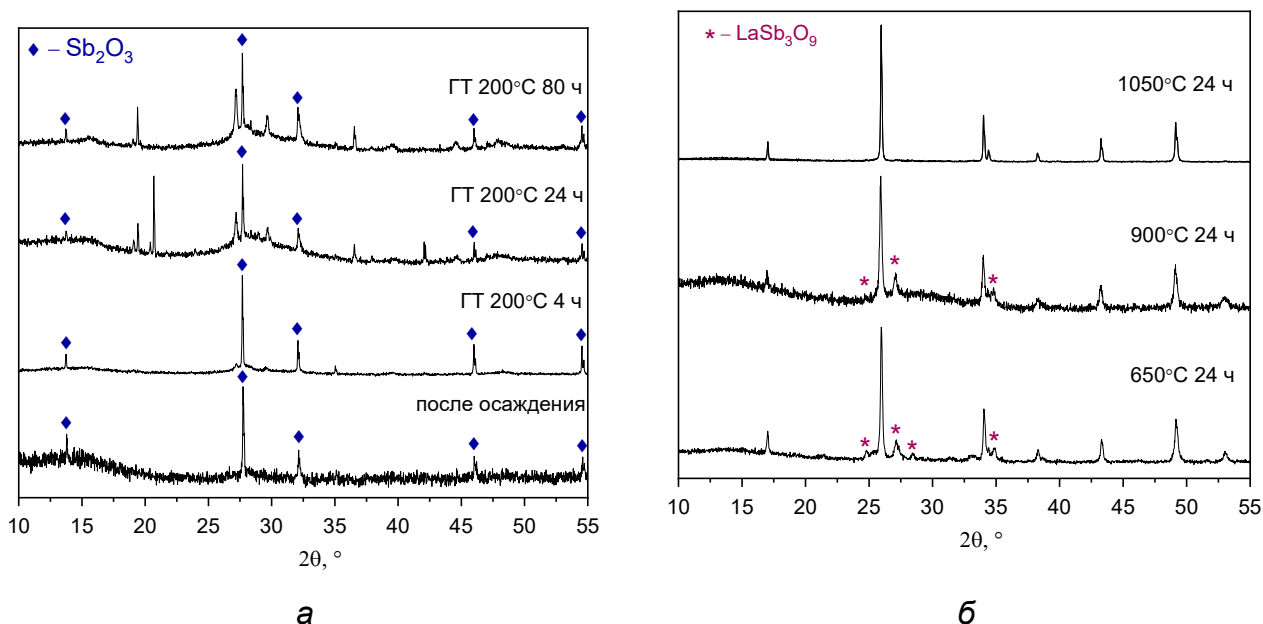


Рисунок 25. Диффрактограммы образца $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученные после а) осаждения и гидротермальной обработки осадков; б) ступенчатого отжига

Благодаря проведению гидротермальной обработки осадков удалось не только синтезировать однофазный образец $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, но и значительно понизить температуру начала образования $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Уже после отжига при 650°C образец преимущественно состоял из $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, хотя для завершения синтеза потребовался дополнительный отжиг при 1050°C (Рисунок 25). Снижение температуры синтеза образца $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в случае гидротермальной обработки смеси осадков и оксида сурьмы (образец №5, Таблица 2) по сравнению с твердофазным методом позволило проводить синтез без избытка Sb_2O_3 также как и при использовании цитратного метода.

Применение разработанной методики для синтеза $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ также позволило получить однофазный образец, однако процессы, происходящие при гидротермальной обработке осадка, отличались от наблюдаемых для $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. На диффрактограмме смеси осадка и кристаллического Sb_2O_3 до обработки в гидротермальных условиях, присутствуют только рефлексы фазы оксида сурьмы (III) и гало, соответствующее аморфной фазе (Рисунок 26). После выдерживания смеси в гидротермальных условиях при 200°C в течение 4 и 24 ч исчезали рефлексы Sb_2O_3 и появлялись рефлексы фазы, которые совпадали по положению и интенсивности с рефлексами фазы $\text{La}_2\text{Sb}_{3.84}\text{O}_{5.76}$ (PDF-2 26-105). После отжига 1050°C (24 ч) был получен однофазный образец розиаита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (Рисунок 27). Для прекурсоров, не прошедших гидротермальную обработку, отжиг при 1050°C в течение 48 ч привел к получению фазы розиаита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ с небольшим количеством примеси LaSb_3O_9 (PDF-2 47–333) (Рисунок 27).

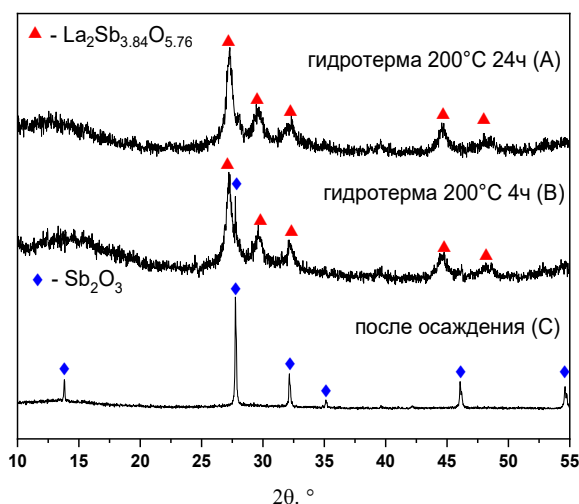


Рисунок 26. Влияние гидротермальной обработки на состав осадка перед отжигом.

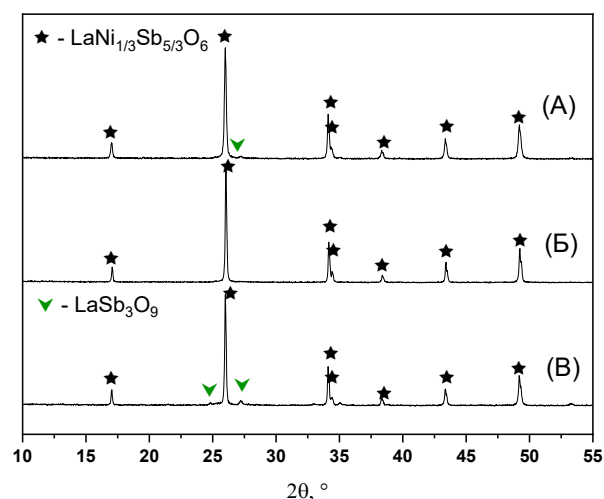


Рисунок 27. Фазовый состав после отжига 1050°C – 24 ч образцов $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных при 24 ч (А), 4 ч (Б) гидротермальной обработки осадков и без нее (С)

Элементный состав полученных однофазных образцов, синтезированных соосаждением с гидротермальной обработкой без избытка оксида сурьмы, был подтвержден методом EDX. Состав близок к теоретическому составу $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в рамках приемлемой для метода EDX погрешности [169,170] (Таблица 3).

Таблица 3. Массовые доли элементов $\chi, \%$ в образцах $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой.

Образец	$\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$		$\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	
	Расчетный состав	Измеренное содержание	Расчетный состав	Измеренное содержание
$\chi(\text{La}), \%$	38,4	$38,5 \pm 0,1$	38,4	$37,2 \pm 0,2$
$\chi(\text{M}), \%$	5,4	$4,7 \pm 0,2$	5,4	$4,8 \pm 0,1$
$\chi(\text{Sb}), \%$	56,2	$56,8 \pm 0,3$	56,2	$58,0 \pm 0,2$

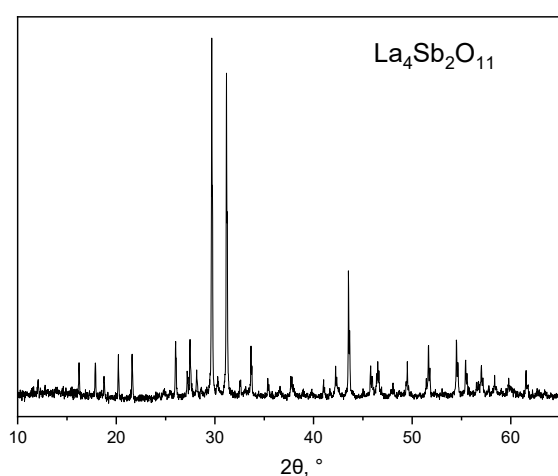
Поскольку разработанный на примере соединений со структурой розианта $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ метод синтеза соосаждением с последующими гидротермальной обработкой и ступенчатым отжигом позволил контролировать стехиометрический состав образцов и не использовать избыток Sb_2O_3 , то может быть использован при синтезе сложных Fe-, Co-, Ni-содержащих антимонатов различного заранее заданного состава.

Глава 4. Сложные антимонаты в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

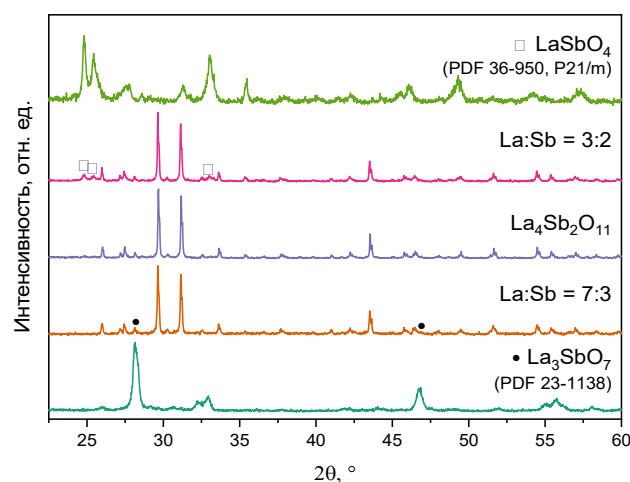
Сложность синтеза антимонатов обусловлена высокой летучестью оксида сурьмы. Это делает нежелательным длительный отжиг при высоких температурах. С другой стороны, тугоплавкие исходные реагенты, содержащие лантан, никель и кобальт вступают в реакцию только при высоких температурах. Поэтому для синтеза образцов при изучении фазовых равновесий и поиска новых соединений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) нами был выбран цитратный метод. В данном методе синтеза реакция протекает при более низких температурах (по сравнению с твердофазным методом синтеза из оксидов), а также нивелируется разница в индивидуальном поведении катионов в растворах, которая может приводить к отклонению от требуемого состава образцов при синтезе методом соосаждения. Также преимуществом цитратного метода является высокая степень гомогенизации смеси реагентов и меньшее время установления равновесия.

4.1. Соединения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Как было показано в обзоре литературы, в отличие от граничных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}$ и $\text{MO-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в атмосфере воздуха изучены недостаточно. Поэтому мы рассмотрели возможность существования в ней ранее неизвестных фаз. Был синтезирован ряд образцов с различным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Sb}_2\text{O}_5$, и обнаружено новое соединение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ (Рисунок 28). Количество кислорода в формуле данного соединения указано в расчете на присутствие ионов Sb^{5+} .



а



б

Рисунок 28. Дифрактограмма фазы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ после отжига при 1050°C (а); Дифрактограммы образцов с различным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_5$ (б).

Обнаружено, что $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ существует до температуры 1060°C . На ДСК кривой нагревания образца в диапазоне $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ наблюдается три эндотермических эффекта (Рисунок 29а). Первый эффект, начинающийся при температуре 1060°C , соответствует разложению фазы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ с образованием La_3SbO_7 и LaSbO_4 (Рисунок 29б). Эндотермический эффект с началом при 1320°C связан с инконгруэнтным разложением LaSbO_4 [141], в результате которого образуется жидкая фаза. Присутствие жидкой фазы создает благоприятные условия для улетучивания оксида сурьмы, поэтому состав образца при охлаждении не соответствует первоначальному. Это объясняет отсутствие эффектов на кривой охлаждения. Определить структуру данного соединения не удалось. Данные о межплоскостных расстояниях $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ приведены в приложении (Таблица 25). Другие ранее неизвестные фазы в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Sb}_2\text{O}_5$ нами не обнаружены.

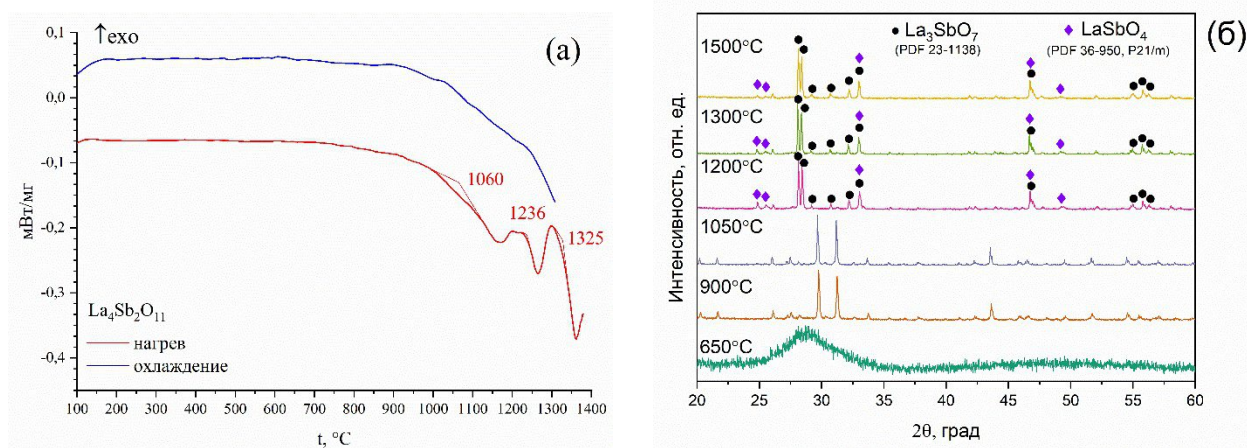


Рисунок 29. ДСК кривые нагревания и охлаждения $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ (а); дифрактограммы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ после отжига при различной температуре (б).

4.2. Соединения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{Sb}_2\text{O}_5$

Поскольку в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Sb}_2\text{O}_5$ была обнаружена ранее неизвестная фаза $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, то были уточнена триангуляция изученной ранее системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C (Рисунок 30). Не подтвердилась информация о существовании предполагавшегося ранее равновесия между соединением La_3SbO_7 и $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. На изотермическом сечении присутствуют квазибинарные разрезы $\text{LaFeO}_3\text{--}\text{LaSbO}_4$ и $\text{LaFeO}_3\text{--}\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$. Других неизвестных ранее соединений в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C не обнаружено. Подтверждено существование соединения со структурой

розиаита $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и отсутствие изоструктурного $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ [100] соединения со структурой пирохлора. Таким образом, соединение $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ является единственным тройным соединением в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$.

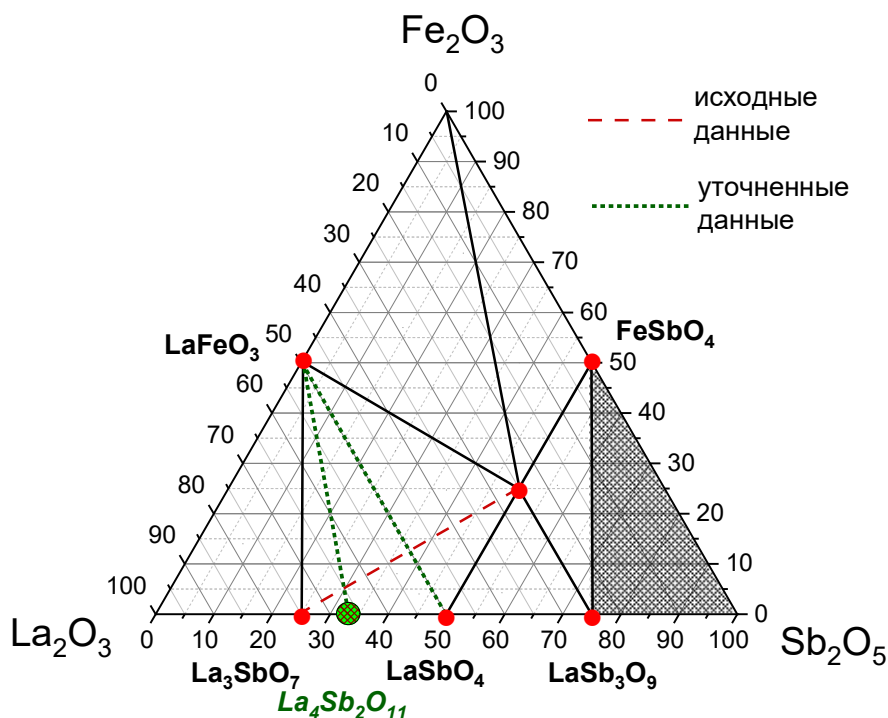


Рисунок 30. Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 1050°C .

4.3. Соединения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$)

4.3.1. Соединения со структурой розиаита $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$)

Впервые установлено существование ряда соединений со структурой розиаита $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}\text{Sb}^{\text{V}}_{1.5}\text{O}_6$, где $\text{Ln} = \text{La-Sm}$. Синтезировать аналогичные соединения в случае других РЗЭ не удалось. Кристаллическая структура относится к тригональной пространственной группе $P\bar{3}1m$. Данная структура образована чередующимися в направлении c слоями, состоящими из соединенных по ребру октаэдров $(\text{Fe/Sb})\text{O}_6$. Октаэдры $(\text{Fe/Sb})\text{O}_6$ образуют ячеистую сетку шестичленных колец по типу пчелиных сот. Расположение центров сот в параллельных слоях совпадает, таким образом образуются туннели в направлении оси c . В свою очередь, ионы Ln^{3+} находятся в пространстве между этими слоями в центре туннелей и октаэдрически координированы кислородом. Упорядочения катионов Fe^{3+} и Sb^{5+} обнаружено не было.

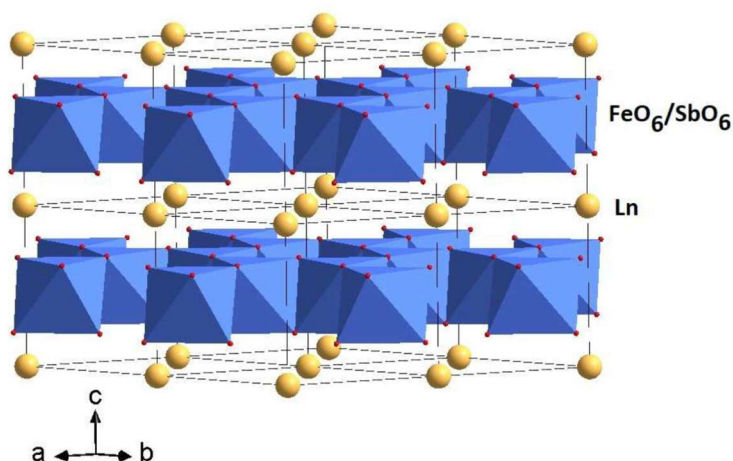


Рисунок 31. Кристаллическая структура антимоанатов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$)

Структуры синтезированных соединений были уточнены методом Ритвельда (пр. гр. $P\bar{3}1m$) по данным дифракции синхротронного излучения (станция «PCA» НИЦ «Курчатовский институт»). В ряду соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) происходит уменьшение параметров a и c кристаллической решетки с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} (Рисунок 32, таблица 17). Причем большее изменение наблюдается в случае параметра c , величина которого соответствует расстоянию между слоями октаэдров $(\text{Fe/Sb})\text{O}_6$, меньшее – в случае a , определяемого геометрией шестичленных колец из $(\text{Fe/Sb})\text{O}_6$ октаэдров. Структуры $\text{LaFe}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{O}_6$, $\text{CeFe}_{0.54}\text{Sb}_{1.46}\text{O}_6$, $\text{PrFe}_{0.49}\text{Sb}_{1.51}\text{O}_6$, $\text{NdFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ and $\text{SmFe}_{0.47}\text{Sb}_{1.53}\text{O}_6$ были депонированы в FIZ Karlsruhe под номерами CSD 434579, 434578, 434577, 434411 и 434576, соответственно.

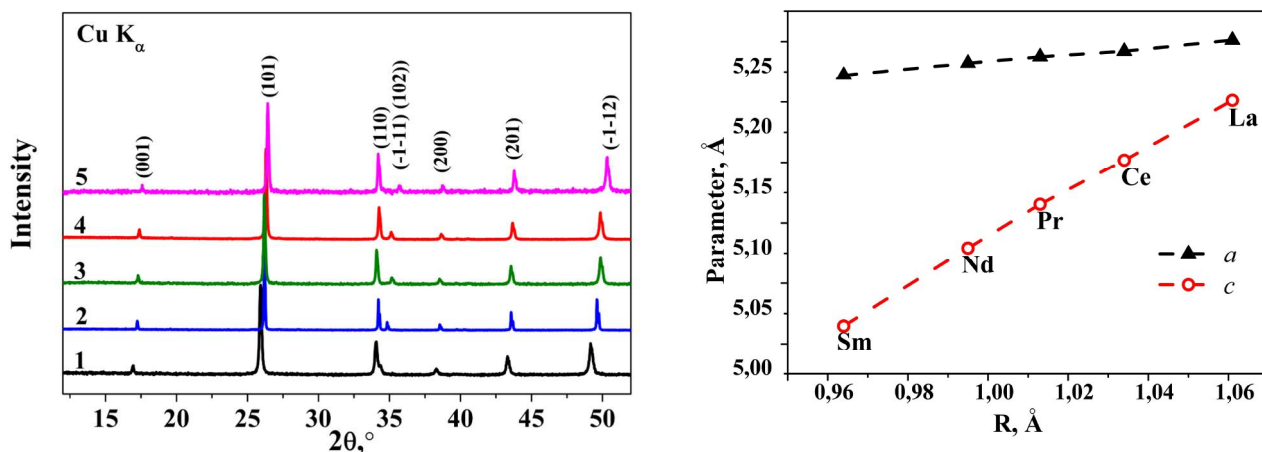


Рисунок 32 а) дифрактограммы образцов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$); б)

Уменьшение параметров a и c кристаллической решетки в ряду $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

В случае $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом XANES было установлено, что ионы церия в его составе находятся в степени окисления +3. Край полосы рентгеновского поглощения

$\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ совпадает со спектром CeAlO_3 , в котором церий присутствует в виде Ce^{3+} , и существенно сдвинут относительно CeO_2 (Ce^{4+}) (Рисунок 33).

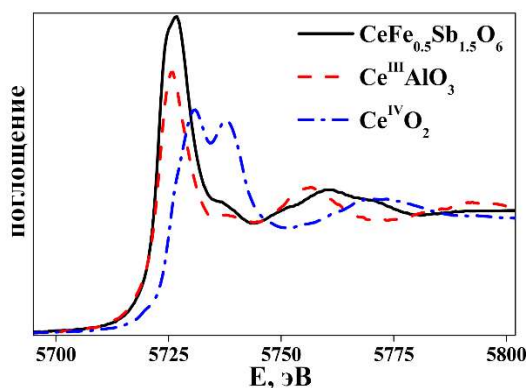


Рисунок 33. Ce K-край XANES спектр образца $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в сравнении со спектрами $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ и $\text{Ce}^{\text{III}}\text{AlO}_3$

4.3.2. Соединения со структурой пирохлора $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{SbFeO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$)

Хотя в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ реализуется только один тройной оксид $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой розиаита, в случае ионов с меньшим ионным радиусом РЗЭ удалось синтезировать ряд соединений $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$) со структурой пирохлора. В отличие от розиаита, пирохлоры (общая формула $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) имеют каркасную структуру, которую можно представить как две взаимопроникающие подрешетки. Одну из них формируют связанные вершинами октаэдры BO_6 (Рисунок 34), вторую образуют OA_4 тетраэдры. Состав $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ был выбран нами потому, что как было показано ранее на примере $\text{Pr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SbO}_7$ [100], состав, соответствующий идеальной формуле $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ не входит в область гомогенности фазы пирохлора. В структуре $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ катионы железа и сурьмы статистически распределены по октаэдрическим В позициям. При этом часть катионов железа занимают вакантные позиции крупных катионов Ln^{+3} , вследствие чего для данных структур характерно сильное разупорядочение.

Подобно ряду соединений со структурой розиаита, решение кристаллических структур $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{SbFeO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$) по методу Ритвельда в пространственной группе $Fd\bar{3}m$ показало монотонное уменьшение параметра a кубической решетки пирохлоров с уменьшением радиуса Ln^{+3} (Рисунок 35, таблица 19). Уточненные нами параметры структуры для соединений $\text{Pr}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ и $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ близки к известным литературным данным [100,102].

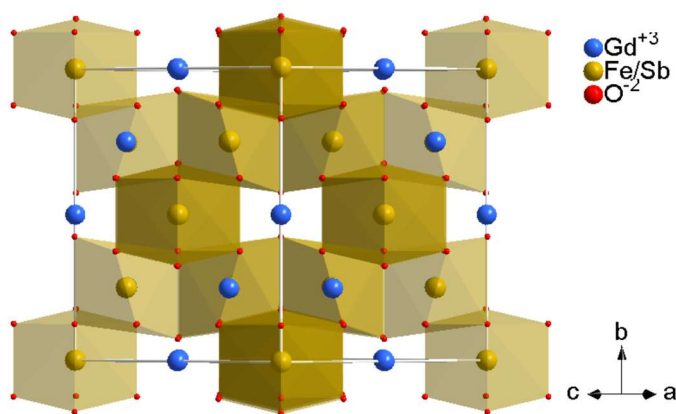


Рисунок 34. Кристаллическая структура кубического пирохлора $Gd_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$).

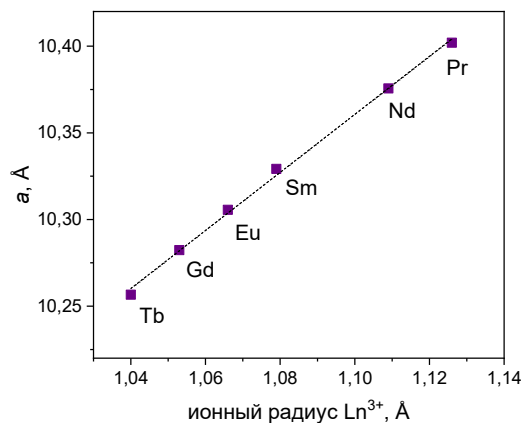


Рисунок 35. Изменение параметра a в зависимости от ионного радиуса Ln^{3+} в $Ln_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$

Хотя соединения со структурами пирохлора ($Ln_{1.8}Fe_{0.2}$) $FeSbO_7$ не реализуются в случае $Ln = La, Ce$ [77,82,98,99] благодаря существованию широкого ряда соединений со структурой розиаита $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ($Ln = La - Sm$) становится возможно сравнить каталитическую активность сложных антимоанатов с различной кристаллической структурой, состоящих из одних и тех же компонентов.

4.4. Сложные антимоанаты в системах La_2O_3 - MO - Sb_2O_5 ($M = Co, Ni$)

4.4.1. Фазовые равновесия в системах La_2O_3 - MO - Sb_2O_5 ($M = Co, Ni$)

В квазитройной системе La_2O_3 - NiO - Sb_2O_5 подтверждено существование двух ранее известных фаз $La_3Ni_2SbO_9$ и $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ со структурами перовскита и розиаита, соответственно [171,172]. Впервые были обнаружены новые тройные оксиды $LaNi_2SbO_6$ и $La_2NiSb_2O_9$ (Рисунок 37). Отсутствие тепловых эффектов на ДСК кривых нагревания данных соединений подтвердили их устойчивость в интервале температур 25-1350°C. Изотермическое сечение системы La_2O_3 - NiO - Sb_2O_5 (Рисунок 37) при 1050°C содержит 4 тройных оксида: $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, $La_3Ni_2SbO_9$, $LaNi_2SbO_6$, $La_2NiSb_2O_9$. Необходимо отметить, что из-за того, что стабильной формой оксида сурьмы при 1050°C на воздухе является Sb_2O_4 , треугольник сосуществующих фаз $LaSb_3O_9$ - $NiSb_2O_6$ - $SbO_{2.5}$ является проекцией более сложной системы $LaSb_3O_9$ - $NiSb_2O_6$ - $SbO_{1.5}$ - $SbO_{2.5}$. Также мы подробно не изучали область La_2O_3 - NiO_x - La_3SbO_7 , так как из-за присутствия в этой области никеля в смешанной степени окисления, ее также надо рассматривать как проекцию четверной системы. Следует отметить, что новые сложные оксиды в областях составов, относящихся к четверным системам, нами не обнаружены. В двойной граничной системе NiO - Sb_2O_5 подтверждено существование единственной фазы $NiSb_2O_6$ при 1050°C. Сечение La_3SbO_7 - NiO - $NiSb_2O_6$ - $LaSb_3O_9$ может быть представлено в виде 11

треугольников сосуществующих фаз: La_3SbO_7 - $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ - $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ - $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ - LaSbO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ - LaSbO_4 - $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ - $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ - $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ - $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ - NiO , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ - NiO - NiSb_2O_6 , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ - $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ - NiSb_2O_6 , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ - $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ - $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, LaSbO_4 - $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ - $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, LaSbO_4 - $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ - LaSb_3O_9 , $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ - NiSb_2O_6 - LaSb_3O_9 .

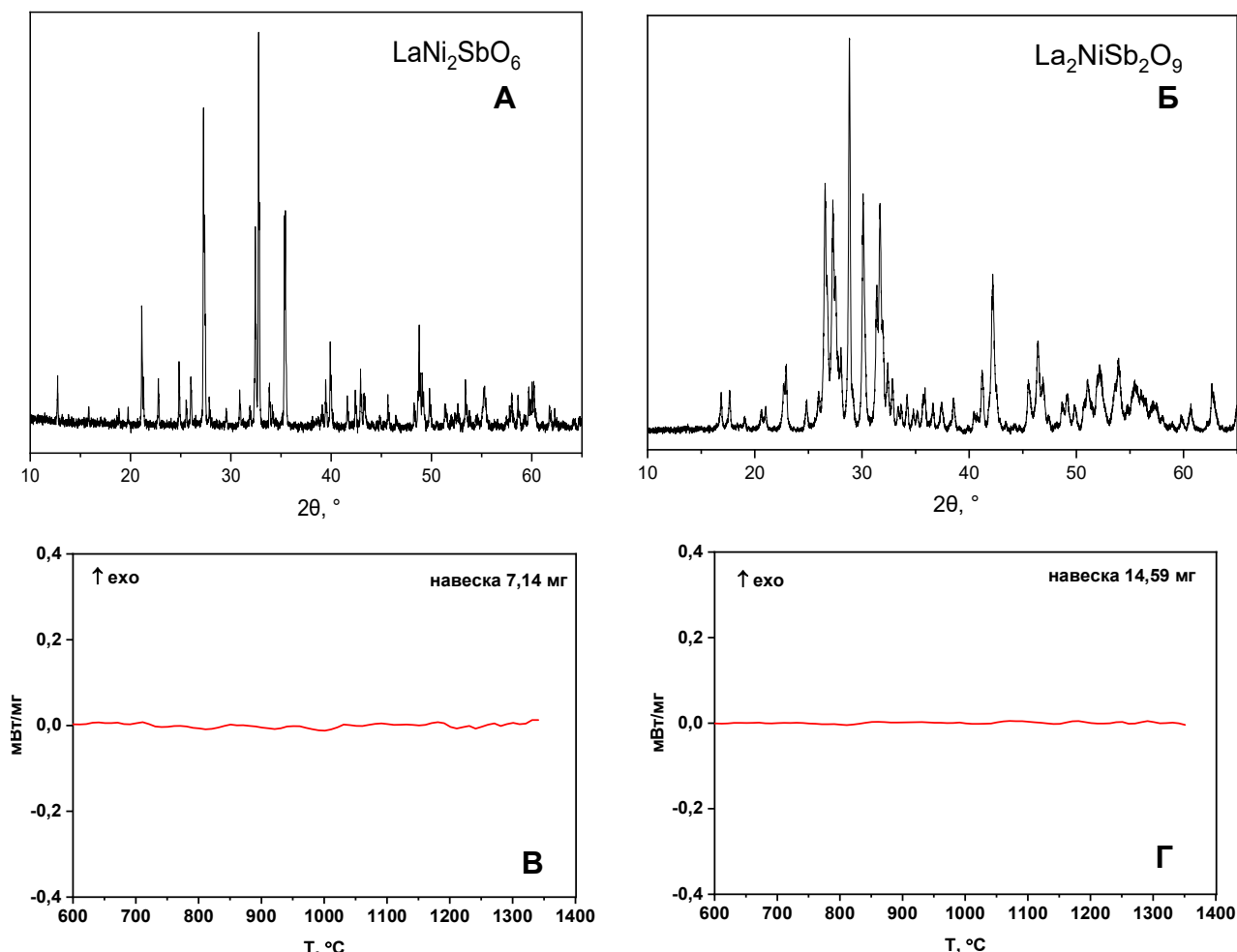


Рисунок 36. Дифрактограммы (а, б) и ДСК кривые нагрева (в, г) тройных оксидов $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ (а, в), $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (б, г).

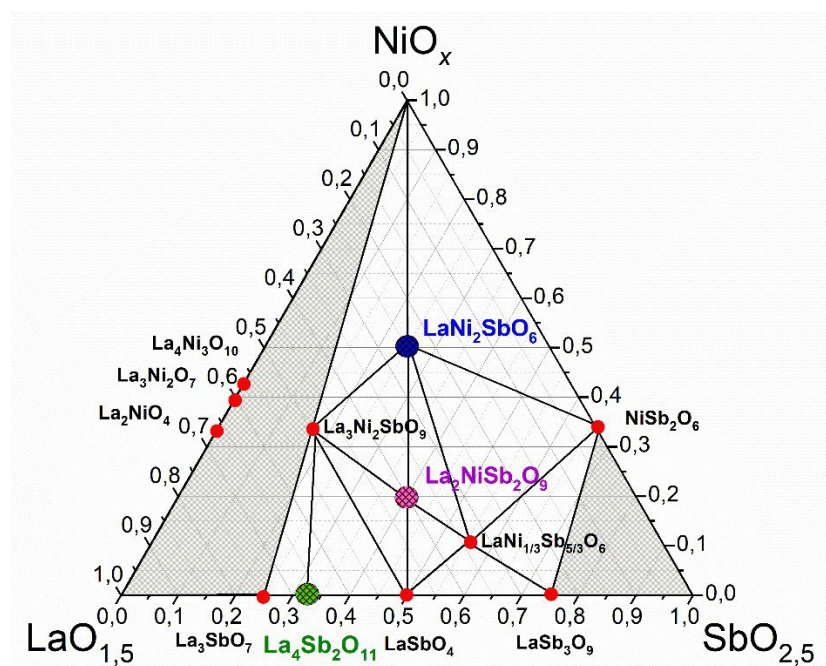
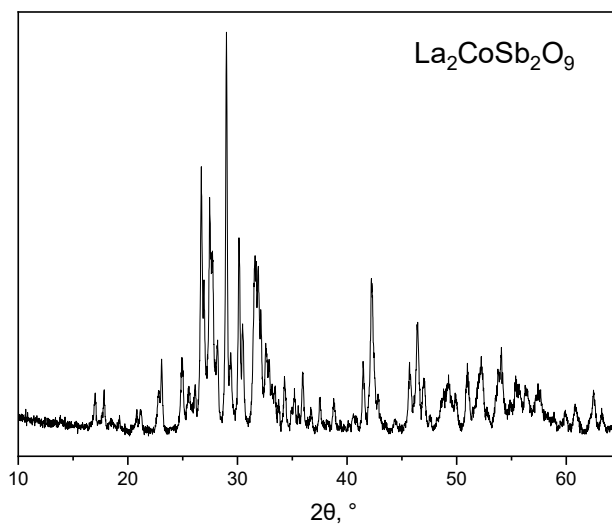
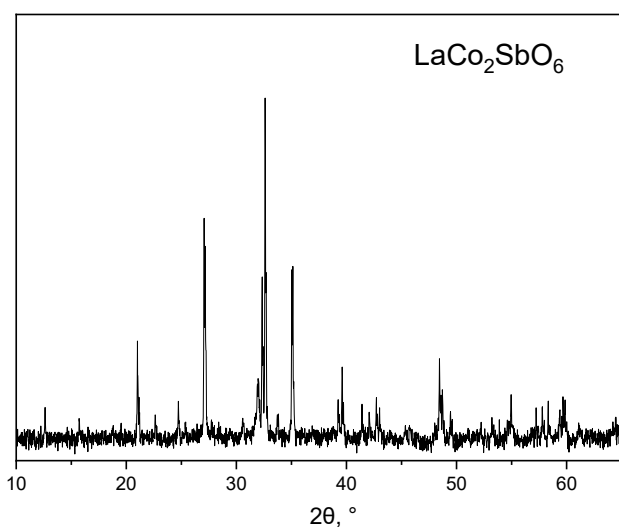


Рисунок 37. Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 1050°C

В отличие от никельсодержащей системы для $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ ранее было известно три соединения со структурами розиита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, ромбоэдрически искаженного пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и перовскита $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [75,171,173]. Кроме перечисленных соединений нами было показано существование еще двух - $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, изоструктурных найденным в системе с никелем (Рисунок 38). $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ устойчиво во всей области исследования вплоть до 1350°C . $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ в отличие от изоструктурного ему соединения никеля разлагается при температуре около 1003°C .



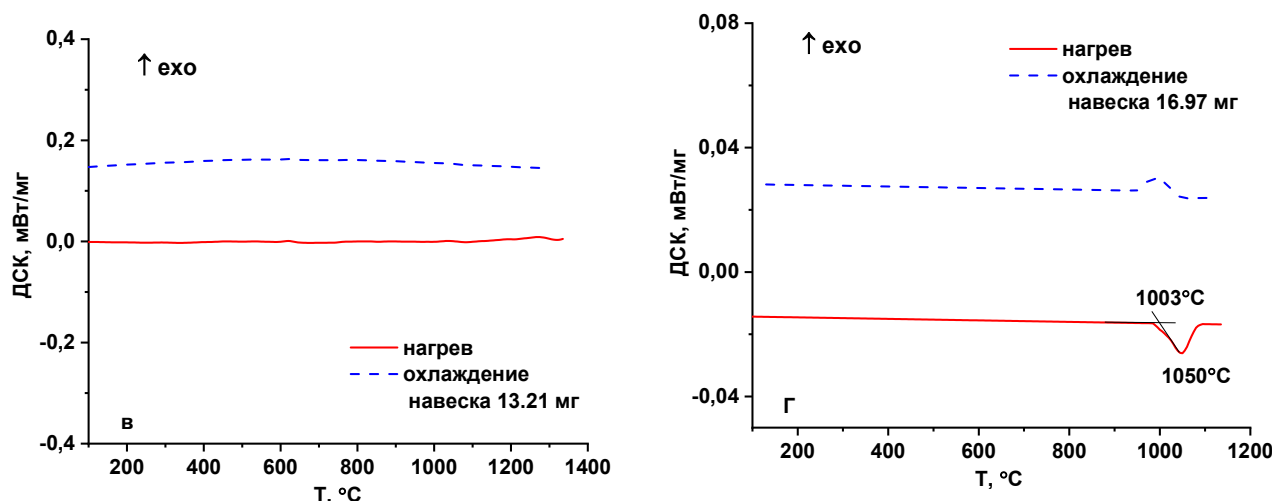


Рисунок 38. Дифрактограммы новых тройных оксидов $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ и соответствующие им кривые ДСК.

В областях $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x\text{-La}_3\text{SbO}_7$ и $\text{LaSb}_3\text{O}_9\text{-CoSb}_2\text{O}_6\text{-SbO}_x$, являющихся проекциями четверных систем, ранее неизвестных тройных оксидов не обнаружено. Таким образом, изотермическое сечение $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ содержит 4 тройных оксидов при 1050°C и 5 при 900°C , а область $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{-CoO-LaSb}_3\text{O}_9\text{-CoSb}_2\text{O}_6$ может быть представлено в виде 12 треугольников сосуществующих фаз при 1050°C и 14 при 900°C (Рисунок 39).

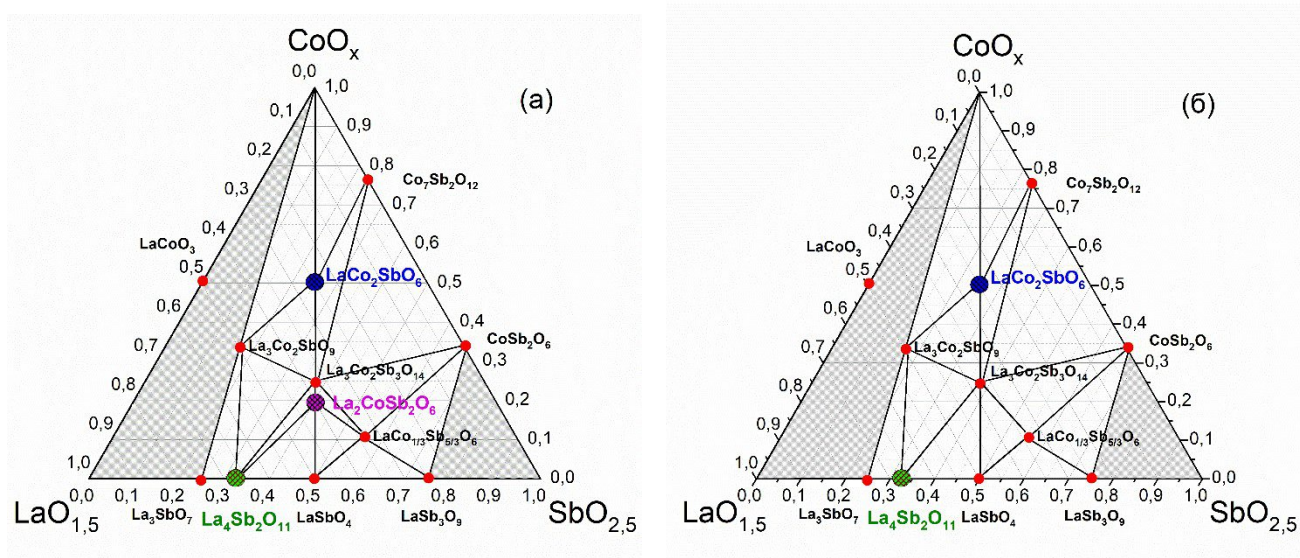


Рисунок 39. Изотермические сечения системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 900°C (а) и 1050°C (б).

4.4.2. Уточнение кристаллических структур LaM_2SbO_6 , $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)

Соединения, изоструктурные впервые синтезированным нами антимонатам LaM_2SbO_6 , $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$, в литературе описаны не были. Поэтому для подтверждения существования этих фаз и установления их структуры нами методом синтеза в расплаве солей выращены спонтанные кристаллы $\text{La}(\text{Ni}/\text{Co})_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. В качестве исходных реагентов использовали оксиды La_2O_3 и NiO (или Co_2O_3), а также Sb_2O_3 , взятые в стехиометрическом соотношении. В качестве флюса была использована эвтектическая смесь солей $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (навеску брали из расчета 1:3 шихты к флюсу по массе). Смесь шихты и флюса помещали в Pt тигли и выдерживали при высокой температуре в течение времени, достаточного для образования кристаллов подходящего для структурных исследований размера. Температура и продолжительность синтеза соответствовали 240 ч при 1000°C и 480 ч при 900°C для образцов, содержащих Ni и Co , соответственно. После охлаждения смесь промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C . В результате были получены хорошо ограненные светло-зеленые кристаллы $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ и коричневые кристаллы $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (Рисунок 40).

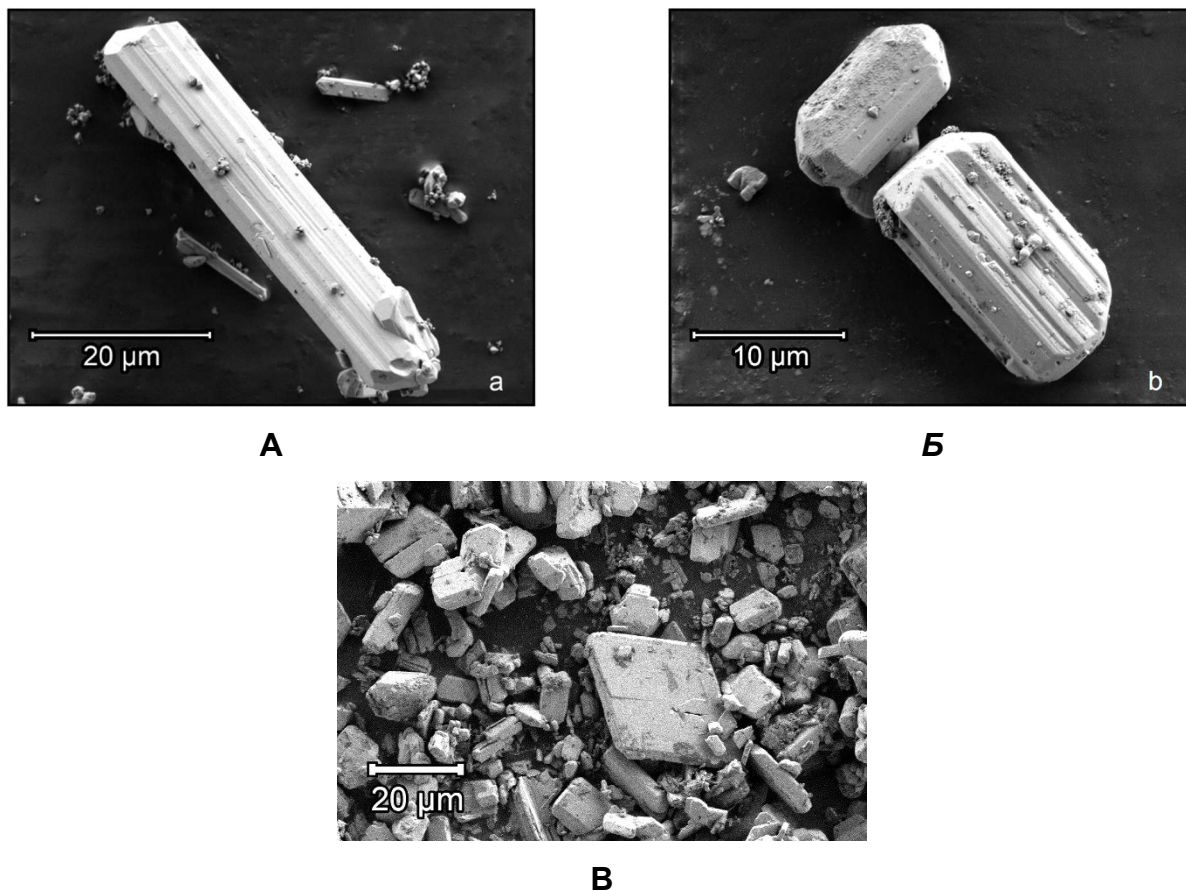


Рисунок 40. РЭМ-изображения монокристаллов $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ (а), $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (б) и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (в) впервые выращенных методом синтеза в расплаве солей.

Решение структур LaM_2SbO_6 ($M = Co, Ni$)

Исследование кристаллической структуры показало, что $LaNi_2SbO_6$ и $LaCo_2SbO_6$ и имеют структуру, подобную $CaFe_2O_4$, и относятся к пр.гр. $Pnma$ (Таблица 4). Однако их структуры имеют существенные отличия от $CaFe_2O_4$. Рассмотрим эти отличия на примере $LaNi_2SbO_6$. Кристаллическая решетка $LaNi_2SbO_6$ представляет собой дефектную сверхструктуру AB_2O_4 , упорядоченную как по В-катионам, так и по вакансиям А-катионов, что приводит к утроению параметра элементарной ячейки вдоль оси b по сравнению с AB_2O_4 . Структура образована зигзагообразными цепочками из связанных по ребру октаэдров $[Ni(1)O_4]_\infty$ и $[Ni(2)O_4]_\infty$, каждая цепочка содержит атомы никеля только одного типа Ni1 или Ni2 (Рисунок 41 - показаны желтым и зеленым цветами, соответственно). Цепочки $[Ni(1)O_4]_\infty$ и $[Ni(2)O_4]_\infty$ соединены друг с другом вершинами октаэдров. В полостях, образованных цепочками $[Ni(1)O_4]_\infty$, расположены атомы сурьмы, достраивая эти цепочки до столбцов, параллельных оси b . Построенные таким образом столбцы образуют широкие гексагональные каналы вдоль оси b , в которых расположены атомы La, занимающие А-позиции. При этом каждая третья А-позиция остается вакантной. Присутствие неупорядоченных вакансий в А-позиции в структуре типа $CaFe_2O_4$ была показана ранее для $A_{2/3-x}Rh_2O_4$, где А – РЗЭ [174]. Возможность упорядочения этих вакансий установлена нами впервые. Другое отличие заключается в том, что в идеальной структуре типа $CaFe_2O_4$ все атомы лежат в зеркальной плоскости в кристаллографической позиции $4c$. В кристаллической решетке $LaNi_2SbO_6$ только Sb и половина атомов кислорода лежат в зеркальной плоскости (Таблица 20). Остальные атомы смещены от зеркальной плоскости. Кристаллическая решетка $LaCo_2SbO_6$ аналогична кристаллической решетке $LaNi_2SbO_6$. Принимая во внимание две неэквивалентные позиции Sb, формулы $LaNi_2SbO_6$ и $LaCo_2SbO_6$ следует корректно записывать как $La_2Ni_4Sb_2O_{12}$ и $La_2Co_4Sb_2O_{12}$.

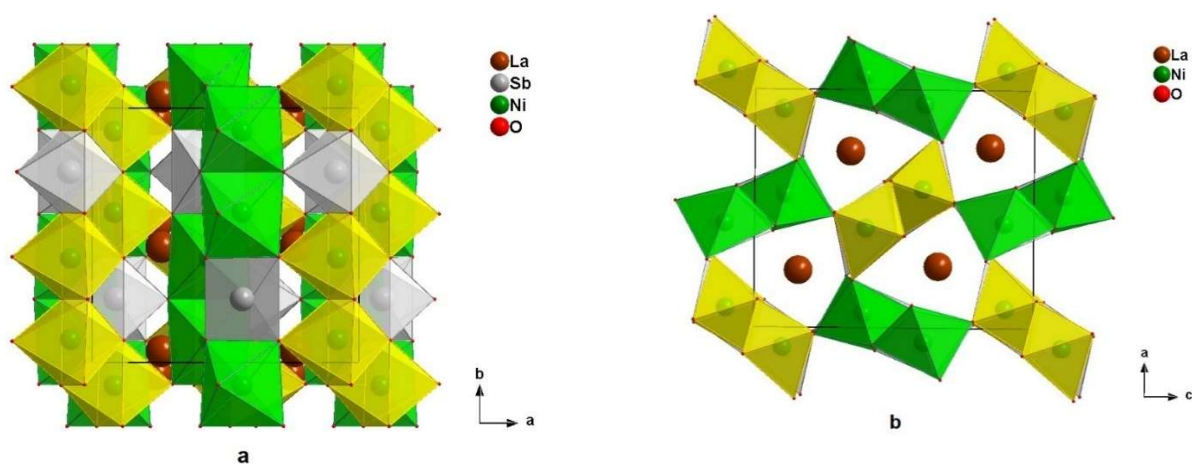


Рисунок 41. Проекция кристаллической структуры $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ на плоскости ab (a) и ac (b). $[\text{Ni}(1)\text{O}_4]_\infty$ и $[\text{Ni}(2)\text{O}_4]_\infty$ обозначены желтым и зеленым цветом, соответственно.

Следует отметить, что наличие октаэдрических полостей в подрешетке Ni-O является существенным отличием между $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ и CaFe_2O_4 , в кристаллической решетке которых все участки никеля и сурьмы заняты атомами железа. Единственным ранее известным соединением с таким же расположением В-катионов вдоль оси b является $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Te}_2\text{O}_{12}$ [175]. Поскольку $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Te}_2\text{O}_{12}$ и $\text{La}_2\text{M}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, по сути, представляют собой структуры одного и того же типа и заметно отличаются от CaFe_2O_4 , они могут рассматриваться как отдельный тип, сверхструктуры CaFe_2O_4 . Однако $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Te}_2\text{O}_{12}$ также нельзя назвать прямым аналогом $\text{La}_2\text{M}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, поскольку в решетке последнего из двух неэквивалентных позиций Na, одна - Na(1) вакантна, а все La находятся в положении Na(2).

Таблица 4. Кристаллографические параметры $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ и $\text{La}_2\text{Co}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

Формула	$\text{La}_2\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$		$\text{La}_2\text{Co}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$
Температура, К	100.0(2)	300.0(2)	100.0(2)
Сингония	орторомбическая		орторомбическая
Пространственная группа	Pnma (#62)		Pnma (#62)
Параметры элементарной ячейки, Å	a=9.4339(7), b=9.0117(8), c=11.0367(8)	a= 9.4511(2), b= 9.0173(2), c= 11.0491(2)	a= 9.4816(6), b= 9.0974(6), c= 11.0663(7)
Объем V, Å ³	938.29(13)	941.64(3)	954.56(11)
Z	4		4
Расчетная плотность, г/см ³	6.711	6.688	6.603
	R1all = 0.0575 R1gt = 0.0449 wRref = 0.1143 GOOF = 1.074	R1all = 0.0576 R1gt = 0.0525 wRref = 0.1392 GOOF = 1.143	R1all = 0.0432 R1gt = 0.0420 wRref = 0.1142 GOOF = 1.124

Структуры депонированы в Кембриджский банк данных под номерами $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (CSD 2365481 – 100K и CSD 2365482 – 300K), $\text{La}_2\text{Co}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (CSD 2365481 – 100K).

Структуры $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)

Кристаллическая структура $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ (пр. гр. $P-1$) является слоистой (Таблица 5). $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ нельзя отнести ни к одному из известных структурных типов. Их структуру можно представить в виде параллельных слоев в плоскости ac , образованных цепочками связанных по ребру октаэдров SbO_6 и MO_6 (Рисунок 42). Между собой цепочки связаны вершинами октаэдров. Слои соединены димерами Sb_2O_{10} . Ионы La^{3+} находятся в межслоевом пространстве. Особенностью данной структуры является сильное искажение части октаэдров NiO_6 , в которых одно из расстояний $M\text{-O}$ достигает $3.17 \text{ \AA}$, что в полтора раза больше остальных длин связей (Таблица 21).

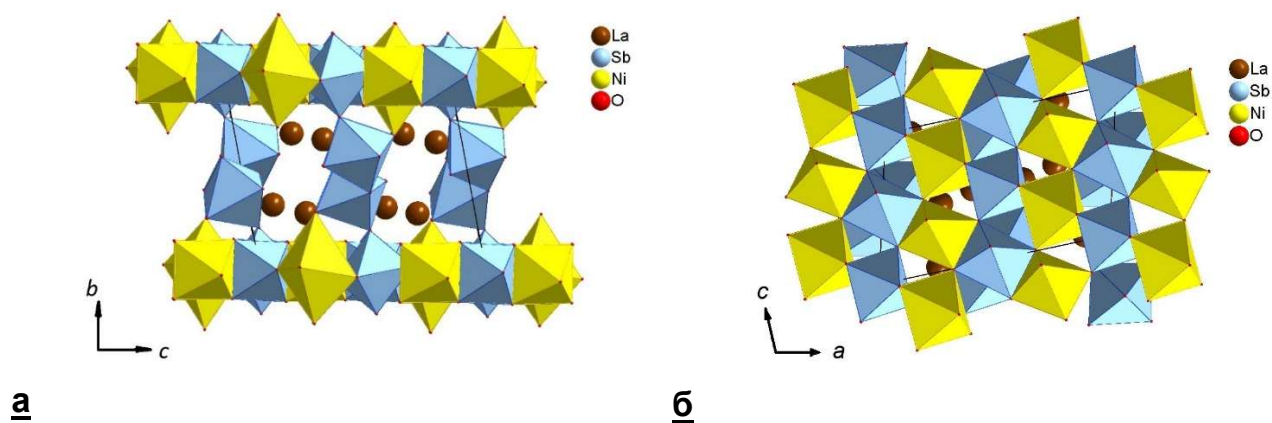


Рисунок 42. Проекция кристаллической структуры $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ на плоскости bc (а) и ac (б)

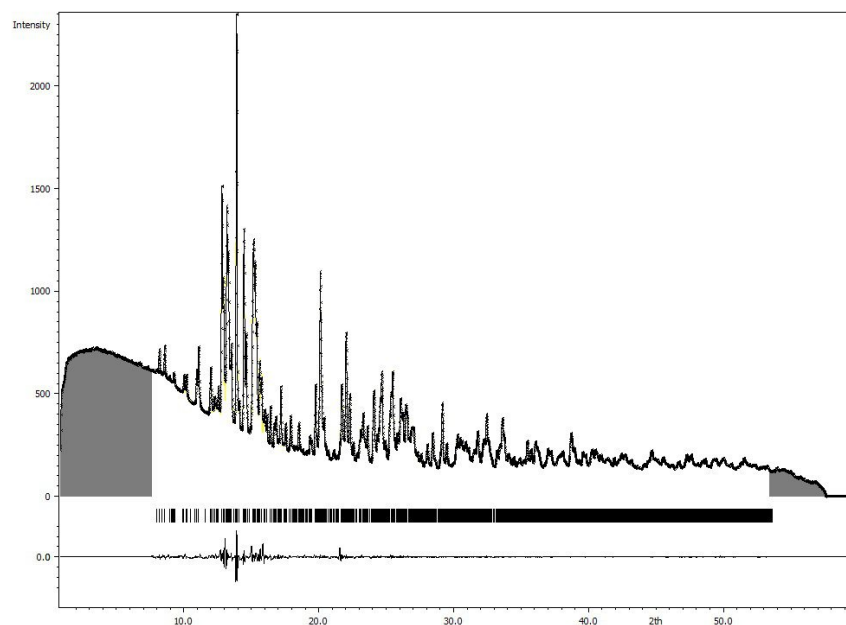


Рисунок 43. Сравнение расчетной и экспериментальной дифрактограмм образца $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$

Вырастить монокристаллы $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ достаточного для исследования размера не удалось. Поэтому для $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ был проведен профильный анализ данных порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 43), полученных с использованием данных синхротронного излучения $0.75\text{\AA}$ (станция РСА НИЦ «Курчатовский институт»). Проведенное с использованием в качестве начальных параметров данных структуры $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ уточнение структуры $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, подтвердило изоструктурность этих соединений (Таблица 5).

Таблица 5. Кристаллографические параметры $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$

	$\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$	$\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$
Метод	Решение структуры по данным дифракции на монокристалле	Профильный анализ данных порошковой дифракции
Температура, К	100.0(2)	298
Сингония	триклинная	
Пространственная группа	$P-1$ (#2)	
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 7.2760(3)$ $b = 9.9676(4)$ $c = 10.8673(4)$	$a = 7.29786(10)$ $b = 9.98685(14)$ $c = 10.90784(14)$
	$\alpha = 96.984(1)^\circ$ $\beta = 101.165(2)^\circ$ $\gamma = 108.548(1)^\circ$	$\alpha = 97.0705(9)$ $\beta = 108.4650(8)$ $\gamma = 108.4650(8)$
Объем V , Å ³	718.70(5)	726.057(18)
Z	4	4
Расчетная плотность, г/см ³	6.691	6.625
	$R1_{\text{all}} = 0.0562$ $R1_{\text{gt}} = 0.0526$ $wR_{\text{ref}} = 0.1424$ $\text{GOOF} = 1.016$	$R_p = 0.94$ $wR_p = 2.02$ $\text{GOOF} = 0.34$

Оптические спектры (Рисунок 44) диффузного отражения впервые полученных фаз подтвердили, что никель и кобальт в них находятся в степени окисления 2+. Известно [176], что в спектре октаэдрически координированного Ni^{2+} наблюдаются три разрешенных d-d перехода с основного уровня $^3A_{2g}$ на $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$ и $^3T_{1g}(P)$. В оксидах

соответствующие этим переходам полосы наблюдаются в диапазонах 7000-10000, 12000-16000 и 22000-27000 см^{-1} . Также возможно наблюдение полос, связанных с запрещенными по спину переходами $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ и $^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}$. Состояния 1E_g и $^3T_{1g}$ по энергиям близки. В результате спин-орбитального взаимодействия интенсивность запрещенного перехода $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ возрастает за счет разрешенного, поэтому в спектрах Ni^{2+} в области 12000-16000 см^{-1} наблюдается дублет. Запрещенный по спину переход $^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}$ обычно наблюдается в виде слабой полосы с длинноволнового края $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ перехода. В спектрах $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ наблюдаются все перечисленные особенности (Рисунок 44). $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ приведен в качестве образца сравнения. Это указывает на то, что в этих соединениях ионы никеля присутствуют в степени окисления +2.

В спектрах октаэдрически координированного Co^{2+} обычно наблюдаются две интенсивные полосы в областях 8000-10000 и 16000-20000 см^{-1} , связанные с разрешенными переходами $^4T_{1g}(\text{P}) \rightarrow ^4T_{2g}$ и $^4T_{1g}(\text{P}) \rightarrow ^4T_{1g}$, соответственно [176]. Полоса $^4T_{1g}(\text{P}) \rightarrow ^4T_{1g}$, как правило, имеет мультиплетную структуру из-за примешивания запрещенных по спину переходов. Также в области 11000-14000 см^{-1} фиксируется менее интенсивный переход $^4T_{1g}(\text{P}) \rightarrow ^4A_{2g}$, часто имеющий вид плеча на низкоэнергетической стороне полосы перехода $^4T_{1g}(\text{P}) \rightarrow ^4T_{1g}$. Спектры $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ также как и спектр $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, приведенного в качестве образца сравнения, имеют все перечисленные особенности, что указывает на присутствие в этих соединениях ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении. Различная степень расщепления наблюдаемых переходов объясняется структурными особенностями этих соединений.

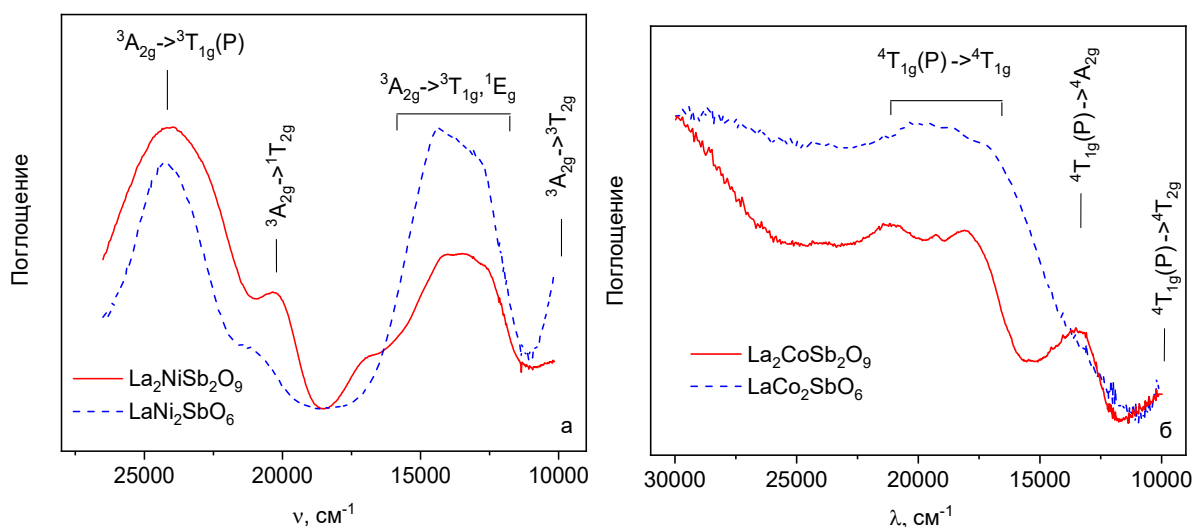


Рисунок 44. Спектры диффузного отражения в видимой области $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (а) и $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ (б).

Решение структур $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$

Уточнение структуры соединений $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ методом Ритвельда в пр. гр. $P\bar{3}1m$ (Рисунок 45) подтвердило, что эти соединения также, как и $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), относятся к структурному типу розиаита. Параметры структуры соединений $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) были депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC No. 2077939 (Co), No. 2077940 (Ni)).

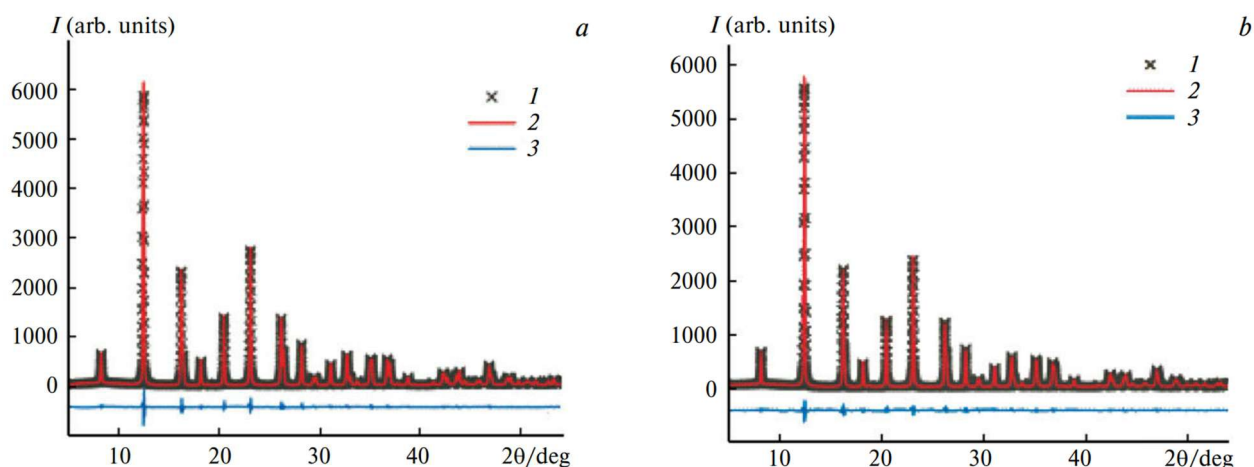


Рисунок 45. Сравнение расчетных и экспериментальных дифрактограмм ($\lambda = 0.74 \text{ \AA}$) образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (a), $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (b). x – эксперимент, красная линия – расчет, синяя – разница между ними.

Подобно $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) в структуре $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) катионы M^{+2} и Sb^{+5} случайным образом распределены внутри слоев соединенных по ребру октаэдров $(\text{M}, \text{Sb})\text{O}_6$ в соотношении $\text{M}:\text{Sb} = 1:5$. Фактов, свидетельствующих об их упорядочении, не обнаружено. Подробно параметры кристаллической структуры приведены в (Таблица 23).

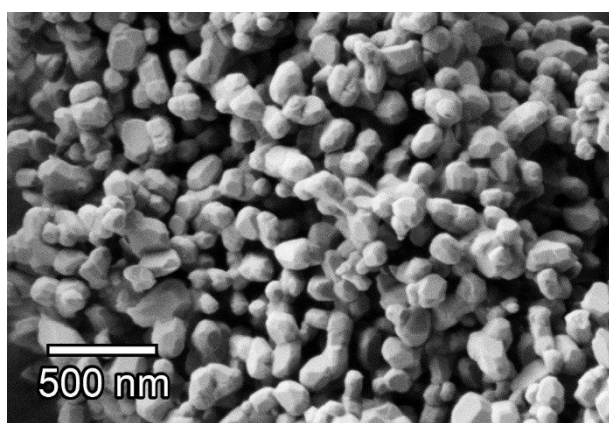
Выводы из главы 4

Таким образом нами синтезирован широкий спектр антимонов с различной структурой, составом и соотношением катионов. Подобный набор позволит нам дать объективную оценку возможности использования антимонов в процессе каталитического окисления CO, а также роли катионов сурьмы в данном процессе

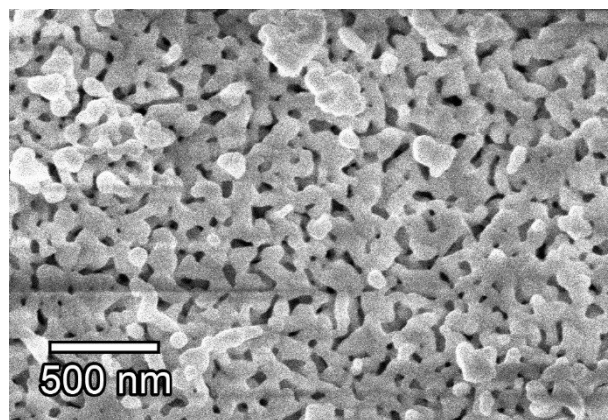
Глава 5. Каталитические свойства антимоноватов в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)

5.1. Сравнение каталитической активности Fe-содержащих антимоноватов разного состава

Все образцы были синтезированы в одинаковых условиях методом соосаждения в растворе NH_3 с последующим отжигом. Конечная температура отжига в случае розиаитов 1050°C , в случае пирохлоров 900°C . Независимо от состава образцы состояли из соединенных между собой округлых частиц (Рисунок 46) и сопоставимую удельную поверхность около $3\text{-}10 \text{ м}^2/\text{г}$.



а



б

Рисунок 46. Микрофотографии образцов со структурой розиаита $\text{NdFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (а) и со структурой пирохлора $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (б), синтезированных методом соосаждения с последующим отжигом

Каталитические тесты показали, что все $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) и $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La-Sm}$) проявляют активность в реакции окисления CO . Каталитическую активность образцов оценивали по температурам 50% и 90% конверсии CO (α , %) в модельной газовой смеси в проточном реакторе. Кривые температурной зависимости конверсии CO имеют S-образную форму. Для обоих структурных типов наблюдалась корреляция между порядковым номером лантаноида и величиной каталитической активности, которую оценивали по температурам 50% и 90% конверсии CO (α , %) в модельной газовой смеси в проточном реакторе (Таблица 6). Температуры 90% конверсии CO монотонно увеличивались в ряду $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{La} - \text{Sm}$) от 272 до 492°C (Рисунок 47 а), а также в ряду $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Pr} - \text{Tb}$) от 385 до 550°C (Рисунок 47 б). Наилучший результат был

получен для $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, температура 90% конверсии которого составляла $T_{90\%} = 272^\circ\text{C}$. Близкие значения температур полной конверсии $T_{90\%} = 303$ и 305°C показали розиаиты $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Каталитическая активность пирохлоров оказалось ниже, чем у розиаитов. На это указывают более высокие температуры 50% и 90% конверсии (Рисунок 47, Таблица 6). Сравнение активности двух типов структур: слоистой структуры розиаитов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) и кубической пирохлоров $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$), позволило предположить, что одной из наиболее вероятных причин высокой активности розиаита может являться его слоистая структура.

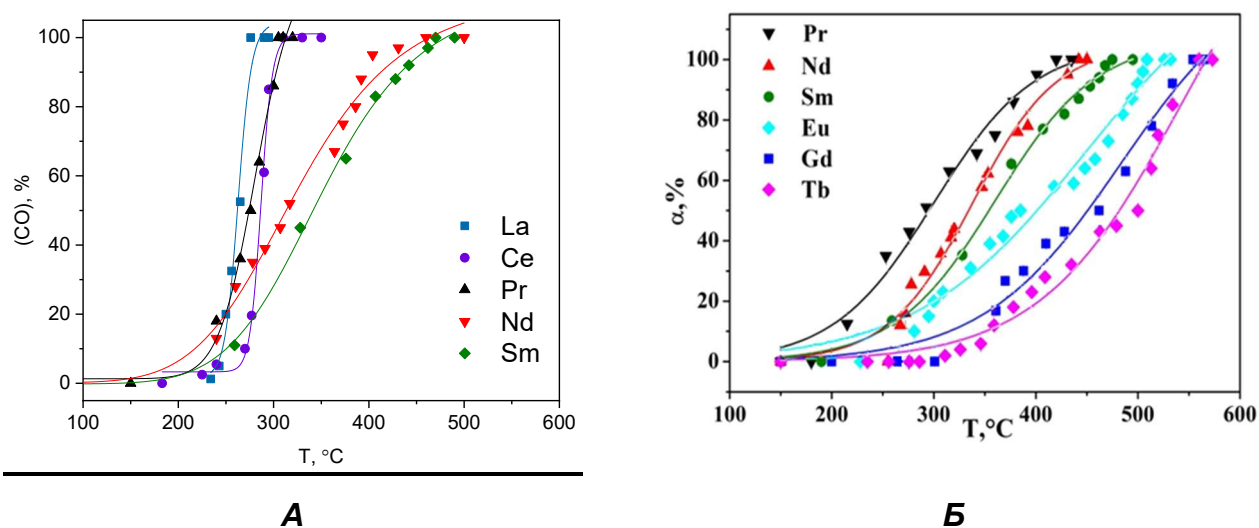


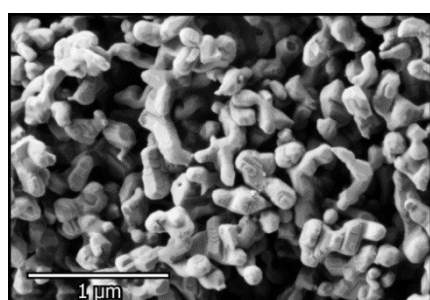
Рисунок 47. Зависимости степени конверсии CO (α , %) от температуры при использовании катализаторов Fe-содержащих антимонов лантана со структурами розиаита и пирохлора

Таблица 6. Сравнение каталитической активности сложных оксидов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$

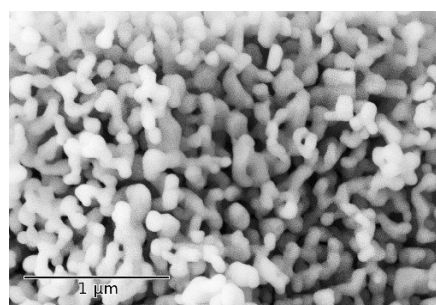
Соединение	$\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ розиаит		$(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ пирохлор $Fd\bar{3}m$	
	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$
La	256	272	-	-
Ce	276	303	-	-
Pr	291	305	287	385
Nd	317	392	330	425
Sm	328	426	350	464

Eu	-	-	396	500
Gd	-	-	462	535
Tb	-	-	500	550

Для сравнения методом соосаждения с последующим отжигом нами также синтезированы розиаиты с меньшим содержанием железа $\text{LaFe}_{0.5-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Образцы $\text{LaGa}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{La}(\text{Ga}/\text{Al})_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ состояли из округлых соединенных друг с другом частиц, аналогичных случаю $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированного соосаждением с последующим отжигом. Размер частиц зависел от состава образцов (Рисунок 48).



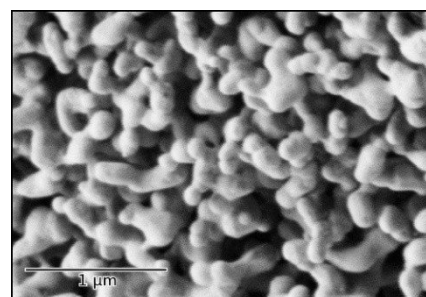
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$



$\text{LaGa}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - 9 \text{ м}^2/\text{г}$



$\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - 3 \text{ м}^2/\text{г}$



$\text{LaAl}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6 - 5 \text{ м}^2/\text{г}$

Рисунок 48. Морфология образцов розиаитов различного состава, синтезированных методом соосаждения с последующим отжигом, конечная температура 1050°C

Замена ионов Fe^{3+} на ионы Ga^{3+} или Al^{3+} в $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ привела к значительному падению каталитической активности (Рисунок 49). Температура 90% конверсии $\text{LaFe}_{0.5-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ повышалась с 270°C для $x=0$ до 326°C для $x=0.25$ (Рисунок 49 б). Образцы, не содержащие железа $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, ожидаемо показали еще меньшую активность $T_{90\%} = 480$ и 550°C, соответственно. Это указывает на ведущую роль ионов Fe^{3+} в каталитическом окислении CO. Однако частичное сохранение каталитических свойств в полностью замещенных образцах указывает на возможность параллельного

канала прохождения окислительно-восстановительного процесса. В структуре розиаита присутствуют отрицательно заряженные слои из октаэдров $(\text{Fe}/\text{Ga}/\text{Sb})\text{O}_6$ и катионы Ln^{3+} в межслоевом пространстве. Подобное пространственное разделение заряда способствует образованию и взаимодействию реакционных фрагментов: радикалов и ионов, на поверхности частиц. Это обстоятельство может являться вероятной причиной высокой активности розиаитов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$) со слоистой квази-2D структуры по сравнению с близкими по химическому составу пирохлорами $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Tb}$) с кубической 3D-структурой. Также возможно, что дополнительным фактором является присутствие ионов сурьмы, способных к окислительно-восстановительным превращениям.

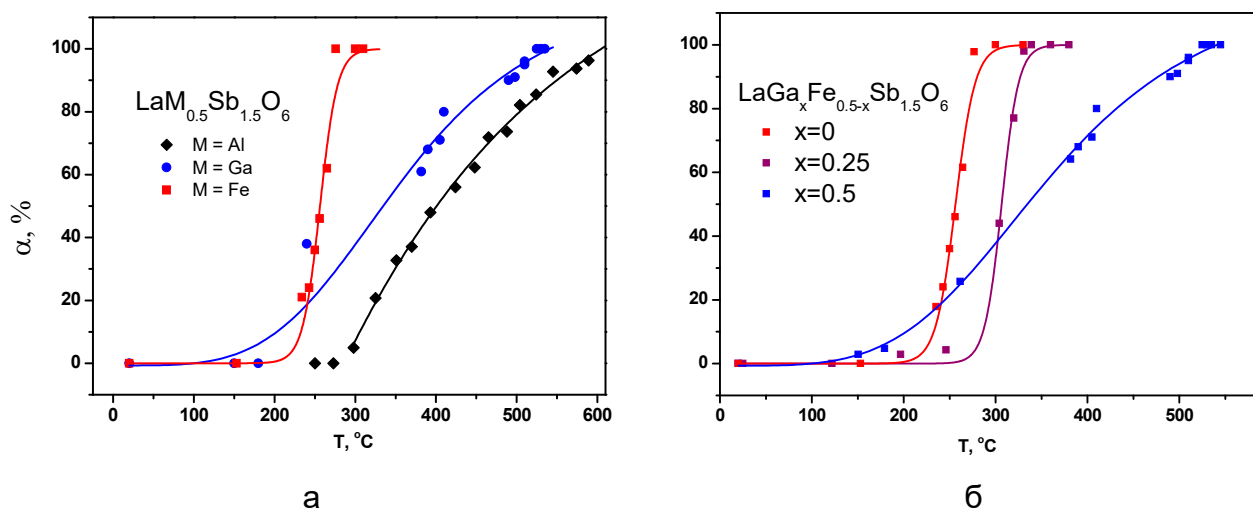


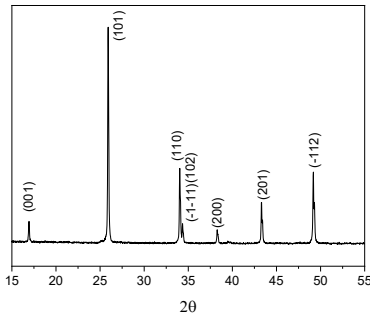
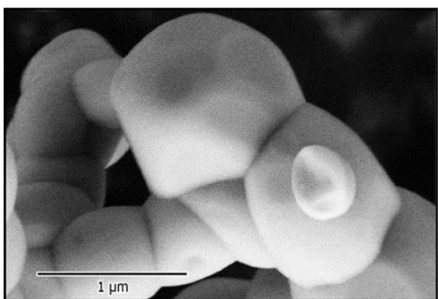
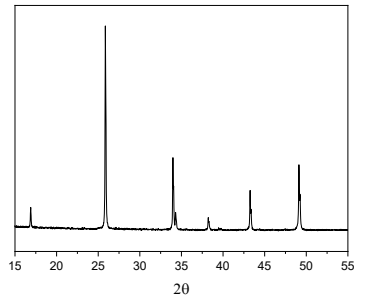
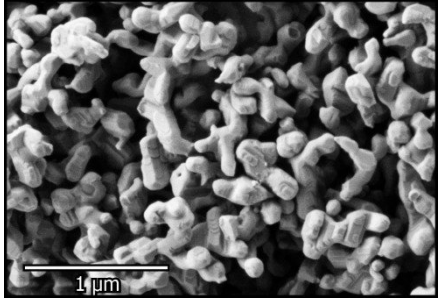
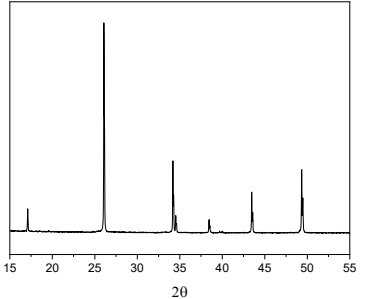
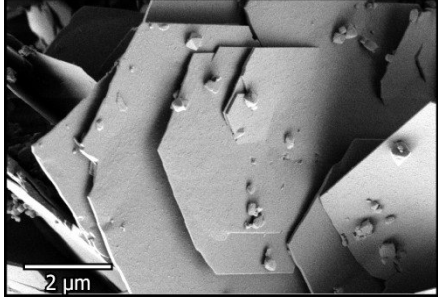
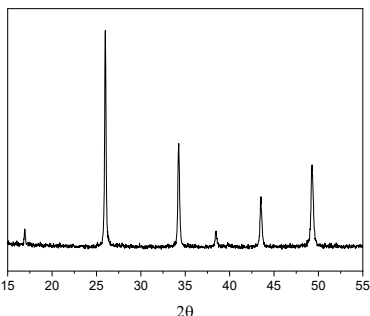
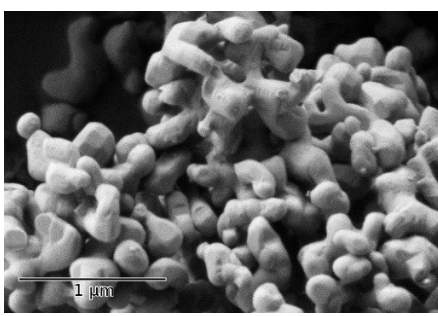
Рисунок 49. Температурная зависимость конверсии CO для образцов $\text{LaM}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($M=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}$) (а), $\text{LaFe}_{0.5-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (б)

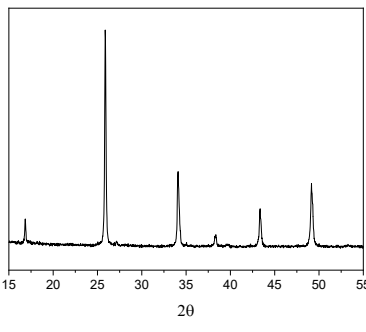
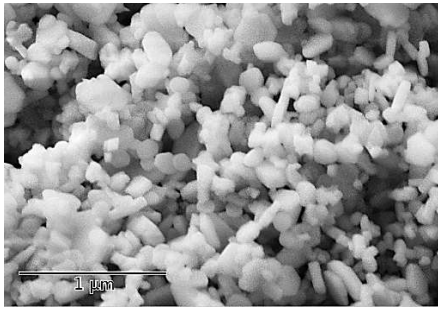
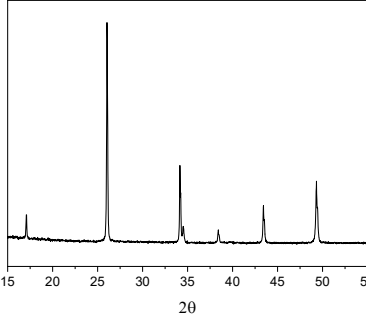
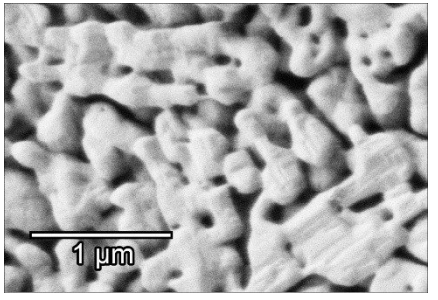
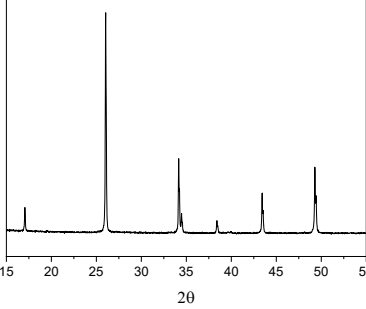
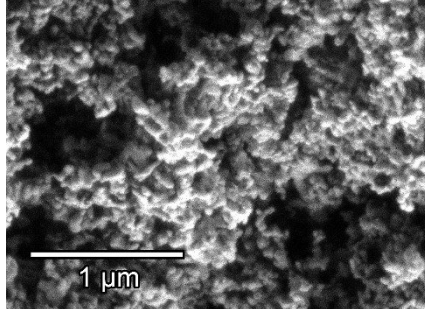
5.2. Влияние метода синтеза на каталитическую активность $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в реакции окисления CO

Поскольку наилучшие результаты в реакции окисления CO были получены на образце состава $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ изучение влияния метода синтеза и морфологии частиц на каталитическую активность проводили именно для этого состава. Для сравнения нами были также синтезированы образцы $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ следующими методами (Таблица 7): твердофазный синтез, цитратный синтез, соосаждение в NH_3 с последующим отжигом; соосаждение с последующим отжигом, после чего помещен во флюс $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$; обработка соосажденной смеси гидроксидов в гидротермально-микроволновых условиях (2 ч., 200°C), затем помещен в расплав солей $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$; соосаждение в NaOH с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом. Это позволило расширить круг образцов с различной морфологией и химической предысторией. По

данным РФА (Таблица 7), что все синтезированные различными методами образцы $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, являлись однофазными и имели структуру розиаита (пр.гр. $P\bar{3}1m$).

Таблица 7. Изменение морфологии образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в зависимости от метода синтеза

Метод синтеза	Дифрактограмма	Микрофотография
№1 твёрдофазный синтез из оксидов, конечная температура 1180°C		
№2 соосаждение с последующим отжигом, конечная температура 1050°C		
№3 синтез в расплаве солей $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ при 900°C, в течение 3 ч.		
№4 соосаждение с последующим отжигом при 1050°C, выдержка в расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 3 ч. при 900°C		

№5 обработка соосажденных осадков в гидротермально-микроволновых условиях (2 ч., 200°C), выдержка в расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 3 ч. при 900°C		
№6 Цитратный метод с конечным отжигом при 1050°C		
№7 Соосаждение в NaOH с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом, конечная температура 1050°C		

Исследование влияния метода синтеза на форму и размер частиц установило, что морфология $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, полученного методами твердофазной реакции (образец 1), соосаждения с последующим отжигом (образец 2) и в том числе с гидротермальной обработкой осадков (образец 7), отличалась только размерами частиц, 0.8-1 мкм и 100-200 нм, соответственно (Таблица 7). Образцы состояли из соединенных между собой округлых частиц, образующих нерегулярные сетки. Измеренная методом адсорбции азота удельная поверхность для образца, синтезированного методом твердофазной реакции, составила $1 \text{ м}^2/\text{г}$, а методом соосаждения с последующим отжигом – $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Образец 6, синтезированный цитратным методом, также состоял из более плотно соединенных между собой частиц, отличавшихся более выраженными гранями. Таким образом образцы 1, 2, 6 и 7 имели похожую форму частиц, но отличались величиной удельной поверхности.

Принципиально другую форму частиц имели образцы, синтезированные в расплаве солей $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$. Синтезированный из оксидов образец 3 состоял из гексагональных пластин, ориентированных перпендикулярно направлению [001]. Такой габитус частиц

характерен для минерала розиаита PbSb_2O_6 [86]. Толщина пластин составляла около 50 нм, а латеральный размер порядка 5 мкм. Результаты метода низкотемпературной адсорбции азота показали, что удельная поверхность образца, составляла $9.2 \text{ м}^2/\text{г}$. В то же время, гидротермально-микроволновая обработка соосажденных осадков с последующей выдержкой в расплаве солей привела к формированию пластинок $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (образец 5) толщина и поперечный размер, которых имели сопоставимые размеры 40-60 нм и 200-300 нм, соответственно.

Сравнение каталитической активности синтезированных образцов показало, что наилучшие результаты $T_{50}=227^\circ\text{C}$ и $T_{90}=270^\circ\text{C}$ демонстрирует образец 1, синтезированный методом твердофазной реакции (Таблица 8, Рисунок 50). Каталитическая активность образцов 2 и 7, полученных методом соосаждения, несколько ниже. Худшие результаты показал образец 3 ($T_{50}=468^\circ\text{C}$ и $T_{90}=520^\circ\text{C}$), синтезированный в расплаве солей. Таким образом, образец, обладающий наименьшей удельной площадью поверхности, показал наилучшие результаты. Это свидетельствует о сложной взаимосвязи каталитических свойств с методом синтеза, морфологией частиц и свойствами поверхности.

Образцы, полученные методом соосаждения (образец 2) и в расплаве солей (образец 3), имеют схожее значение удельной площади поверхности (порядка $10 \text{ м}^2/\text{г}$), что облегчает сравнение их каталитических свойств. Причиной низкой активности образца 3 могло быть возможное загрязнение поверхности в процессе синтеза в сульфатном расплаве. Для выяснения этого вопроса нами исследован образец 4, синтезированный методом соосаждения с последующим отжигом и дополнительной выдержкой в сульфатном расплаве. Оказалось, что каталитическая активность образца 4 практически не отличается от образца 2, полученного без выдержки в сульфатном расплаве. Это указывает на отсутствие заметного влияния выдержки в расплаве сульфатов на каталитическую активность и возможного отравления поверхности сульфат ионами (Рисунок 50). ИК-спектры подтвердили отсутствие сульфат групп на поверхности образца 3. Таким образом, существенное ухудшение каталитических свойств образца 3 по сравнению с 4, с наибольшей вероятностью, следует связать с различием морфологии их частиц.

Таблица 8. Температуры 50% и 90%-конверсии для образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, полученных различными методами

Образец №	Метод синтеза	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
1	твёрдофазный синтез из оксидов, конечная температура 1180°C	1	227	262
2	соосаждение в NH_3 с последующим отжигом, конечная температура 1050°C	8	255	272
3	синтез из оксидов в расплаве солей $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ при 900°C , в течение 3 ч	9	468	520
4	соосаждение с последующим отжигом при 1050°C , выдержка в расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 3 ч при 900°C	2	256	279
5	обработка соосажденных в NH_3 осадков в гидротермально-микроволновых условиях (2 ч., 200°C), выдержка в расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ 3 ч при 900°C	11	241	364
6	Цитратный метод с конечным отжигом при 1050°C	1	333	372
7	Соосаждение в NaOH с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом, конечная температура 1050°C	2	245	263

Как было показано выше, образцы, синтезированные из расплава, имели форму тонких пластин, ориентированных перпендикулярно направлению [001]. Несопоставимость величин латерального размера и толщины привела к тому, что вклад плоскости [001] в площадь поверхности частицы близок к 100%. Поэтому можно предположить, что активность этой грани меньше, по сравнению с остальными. С этим предположением согласуются более высокие, чем у образца 3, каталитические характеристики образца 5, полученного также в расплаве солей, но с предварительной обработкой в гидротермально-микроволновых условиях. Частицы этого образца также имеют форму пластин, но доля плоскости [001] в поверхности частиц существенно меньше (Таблица 7).

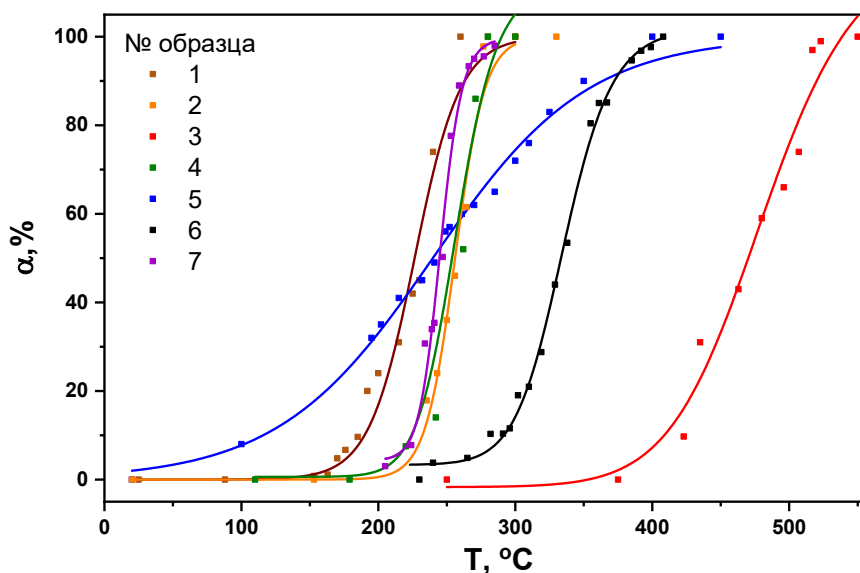


Рисунок 50. Температурная зависимость конверсии CO для образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированных различными методами (нумерация образцов - Таблица 8)

Таким образом было установлено, что наибольшую каталитическую активность проявляли образцы, состоявшие из округлых частиц, полученные соосаждением с последующим отжигом, твердофазным или цитратным методами. Образец $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, полученный соосаждением с последующим отжигом, демонстрировал стабильность каталитической активности в течение 5 циклов нагревания-охлаждения.

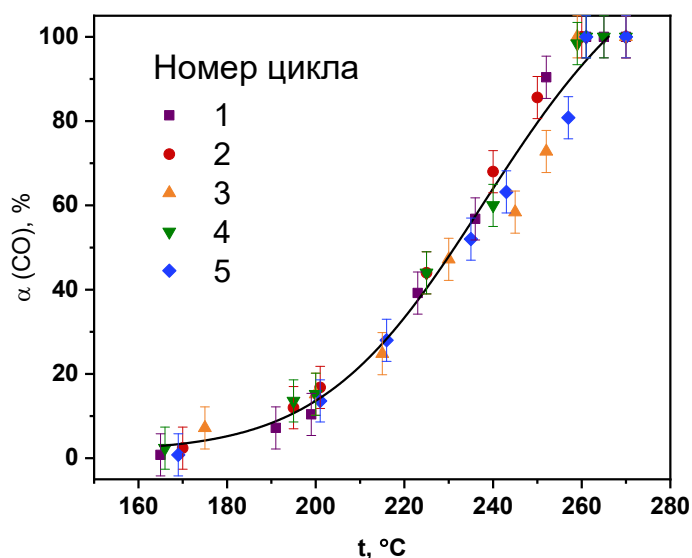


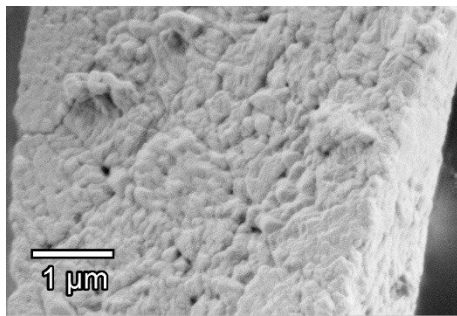
Рисунок 51. Температурная зависимость конверсии окисления CO в циклических испытаниях для образца $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (№2, Таблица 7)

5.3. Сравнение каталитической активности Co и Ni-содержащих антимоноатов Ln различной структуры

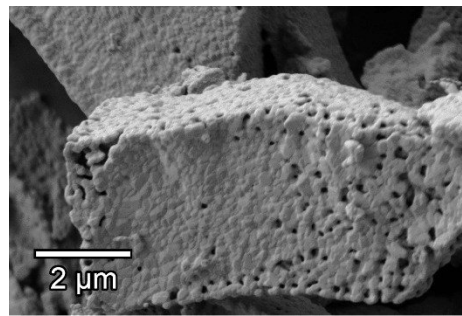
Как было показано нами на примере железосодержащих антимоноатов РЗЭ, наибольшую каталитическую активность проявляют антимоноаты лантана. Поэтому для изучения каталитических свойств Co и Ni-содержащих антимоноатов мы выбрали системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$. В данных системах реализуются соединения $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и LaM_2SbO_6 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), аналогов которых нет в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, а также соединения $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, относящиеся к структурным типам розаита и пирохлора, которые уже были рассмотрены в случае железосодержащих антимоноатов. Отдельный интерес представляет сравнение активности перечисленных соединений с антимоноатами CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 , а также с LaCoO_3 и LaNiO_3 , высокая каталитическая активность которых в реакции окисления CO уже известна [34].

5.3.1. Каталитическая активность соединений в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5$

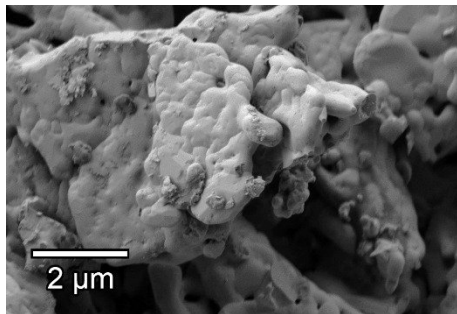
Для сравнения каталитической активности никель-содержащих антимоноатов в реакции окисления CO нами было синтезировано две серии образцов. В первой серии образцы $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$, $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ были синтезированы цитратным методом, во второй - те же составы были получены методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом. Образцы в каждой из серий были получены в одинаковых условиях при температуре конечного отжига 1050°C , и имели сравнимую по величине удельную поверхность (Рисунок 52, Рисунок 53).



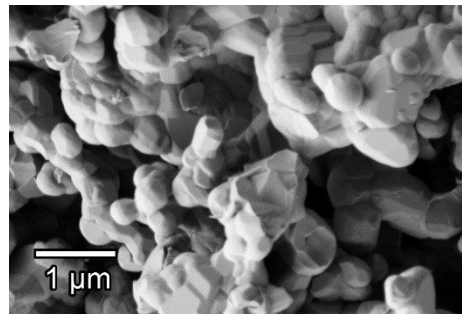
$\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ - $1 \text{ M}^2/\text{e}$



$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ - $<1 \text{ M}^2/\text{e}$

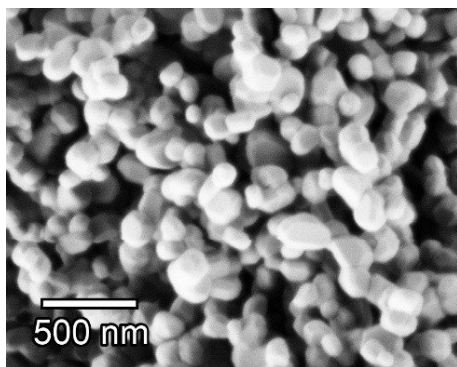


$\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ - $<1 \text{ M}^2/\text{e}$

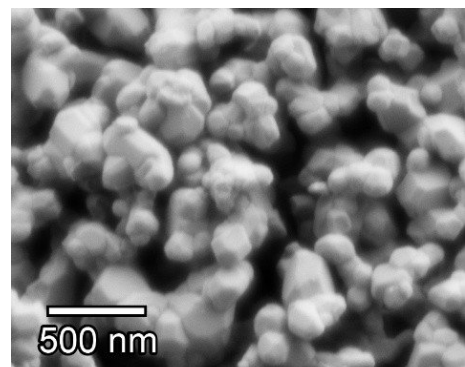


$\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ - $<1 \text{ M}^2/\text{e}$

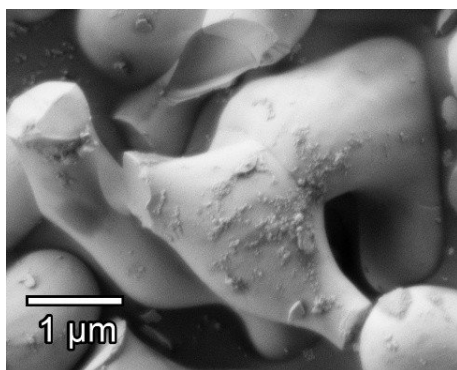
Рисунок 52. Микрофотографии Ni-содержащих антимоанатов лантана, синтезированных цитратным методом.



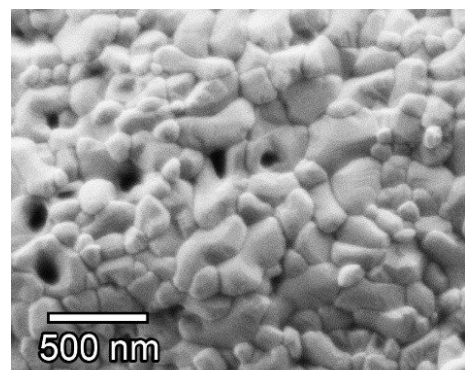
$\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ - $11 \text{ M}^2/\text{e}$



$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ - $9 \text{ M}^2/\text{e}$



$\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ - $<1 \text{ M}^2/\text{e}$



NiSb_2O_6 - $1 \text{ M}^2/\text{e}$

Рисунок 53. Микрофотографии Ni-содержащих антимонатов лантана, синтезированных методом соосаждения с последующим отжигом

Каталитические тесты показали, что образцы, полученные методом соосаждения с последующей ГТ обработкой и отжигом, уступали синтезированным цитратным методом. (Рисунок 54, Таблица 9). Лучшие результаты показал образец со структурой розиаита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученный цитратным методом. Температура 90% конверсии CO ($T_{90\%}$) в его присутствии в первом цикле составила 387°C , и последовательно снижалась в каждом последующем (Рисунок 55, Таблица 9). В третьем цикле величина $T_{90\%}$ составила 336°C без предварительной активации образца. Следует отметить, что образцы, в которых содержание никеля было в несколько раз больше, чем в $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, оказались или совсем не активными как $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, или малоактивными, как $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ и $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$.

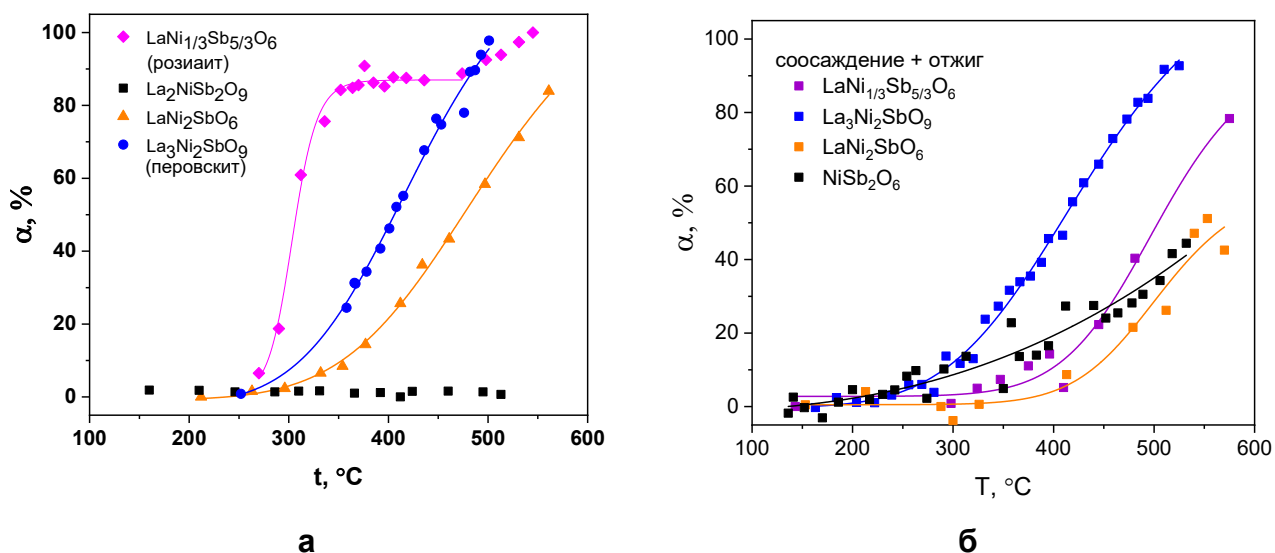


Рисунок 54. Зависимость степени конверсии СО от температуры для катализаторов с различной структурой при синтезе цитратным методом (а) и методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом (б) в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$;

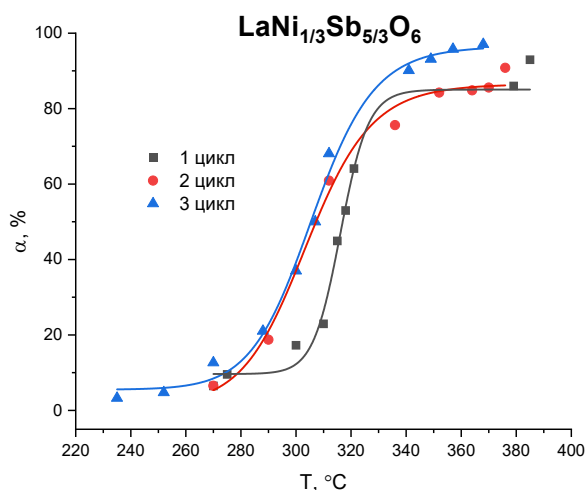


Рисунок 55. Изменение каталитической активности в реакции окисления СО при циклических испытаниях $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом.

Таблица 9. Сравнение температур достижения 50% конверсии никельсодержащих антимоанатов, синтезированных различными методами в реакции окисления СО.

Структурный тип и формула	метод синтеза	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Цикл	T_{50} , °C	T_{90} , °C
Розиаит $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	цитратный	1	I	317	387
			II	306	374
			III	305	336
	соосаждение + ГТ (4 ч) + отжиг	4	I	340	527
			II	-	-
	соосаждение + ГТ (24 ч) + отжиг	11	I	505	-
			II	476	568
$\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$	цитратный	< 1	I	476	-
			II	458	-
	соосаждение + ГТ (24 ч) + отжиг	< 1	I	549	-
			II	-	-
Перовскит $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$	цитратный	< 1	I	376	435
			II	406	486
	соосаждение + ГТ (24 ч) + отжиг	9	I	413	506
			II	427	522

$\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$	цитратный	< 1	I	-	-
			II	-	-
NiSb_2O_6	соосаждение + ГТ (24 ч) + отжиг	1	I	-	-

Поскольку $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированный цитратным методом, оказался более предпочтительным материалом для каталитического окисления CO, дальнейшие исследования были проведены именно для этого образца.

5.3.2. каталитическая активность соединений в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$

В качестве метода синтеза образцов для сравнения каталитических свойств Co-содержащих антимоанатов лантана различного состава и структуры был выбран метод соосаждения с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом. Данный метод синтеза в отличие от простого соосаждения позволял добиться полного осаждения растворенных компонентов, обеспечивал высокую степень гомогенизации осадка и его высокую реакционную способность, что позволяло получать соединения заданного состава при относительно низких температурах отжига. В идентичных условиях при конечной температуре синтеза 1050°C были синтезированы сложные тройные оксиды $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, а также образец сравнения CoSb_2O_6 . Для образца LaCoO_3 была выбрана конечная температура синтеза 900°C . Все синтезированные данным методом образцы состояли из соединенных между собой округлых частиц, без выраженных граней. Величина удельной поверхности образцов варьировалась в пределах от 0.5 до $4\text{ м}^2/\text{г}$ (Рисунок 56).

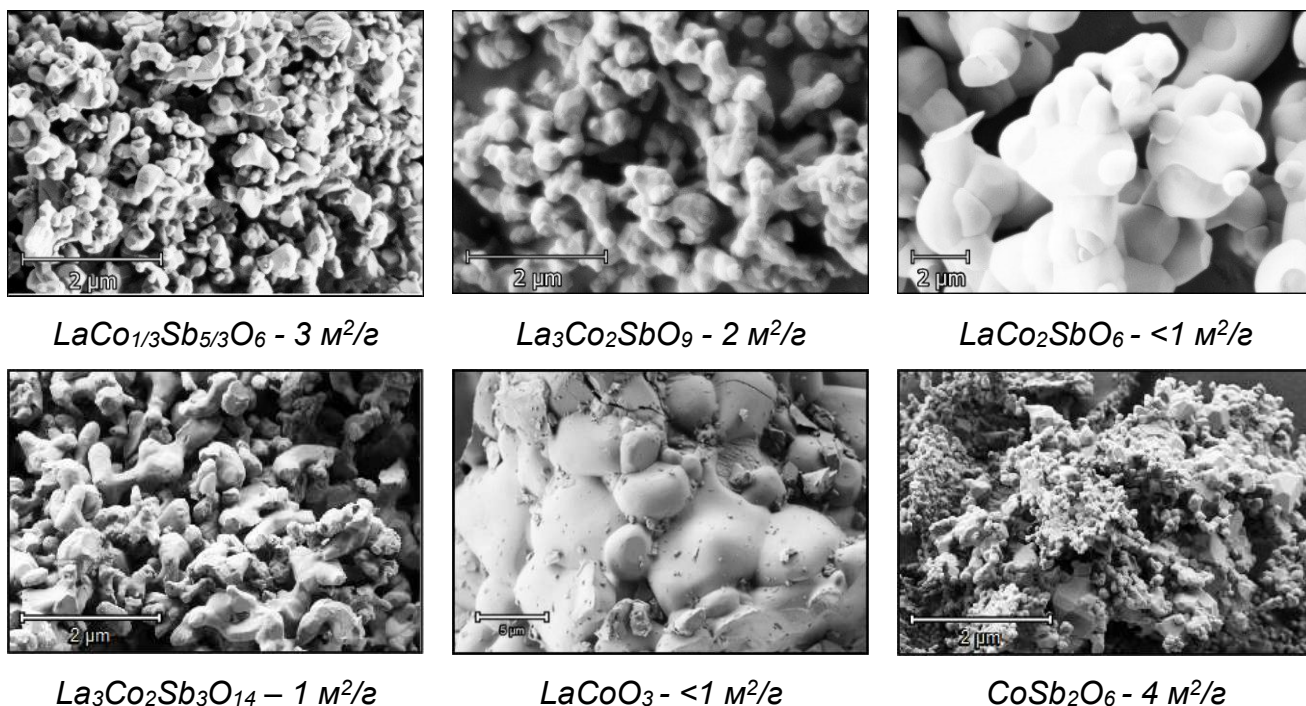


Рисунок 56. Микрофотографии и удельная поверхность образцов Co-содержащих антимоанатов лантана с различной кристаллической структурой, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом.

При проведении каталитических испытаний нами было установлено, что в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ сложные оксиды со структурами розиаита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и ромбоэдрически искаженного пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ обладали наибольшей каталитической активностью в реакции окисления CO. Температуры 90% конверсии $T_{90\%}$ составляли 265 и 280°C, соответственно (Рисунок 57, Таблица 10). Стоит отметить, что каталитическая активность антимоаната CoSb_2O_6 оказалась значительно меньше ($T_{50\%} = 480^\circ\text{C}$), по сравнению с другими изученными нами соединениями. Этот результат указывает на то, что высокое содержание сурьмы является недостаточным фактором для обеспечения высоких каталитических свойств соединения. Сравнение с ранее предложенными нами катализаторами на основе железосодержащих антимоанатов РЗЭ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$ со структурами розиаита и пирохлора, синтезированных в тех же условиях, показало, что антимоанаты кобальта не уступают им по своим характеристикам.

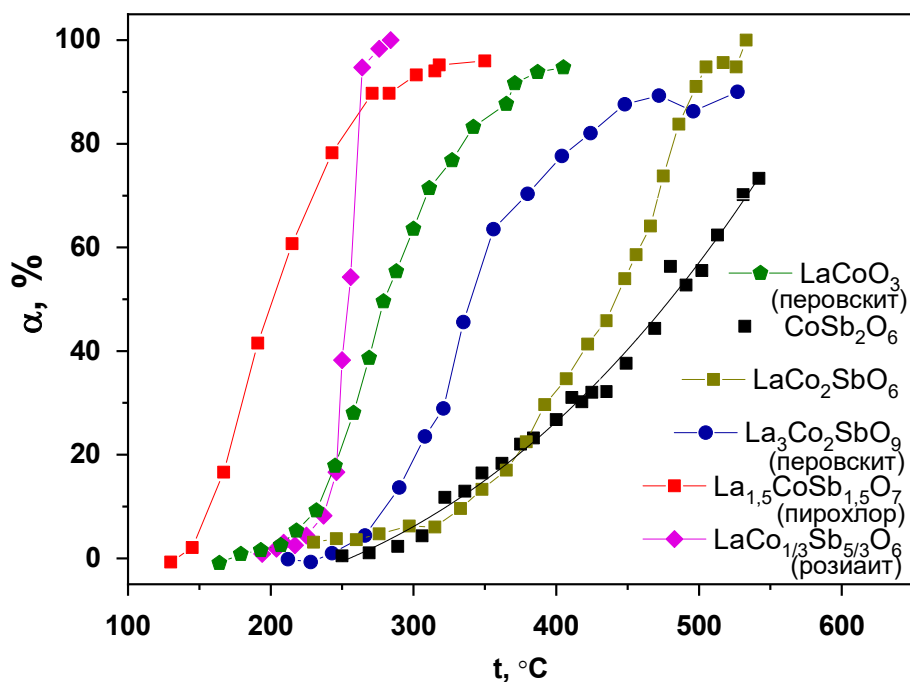


Рисунок 57. Зависимость степени конверсии CO от температуры катализаторов с различной структурой, синтезированные методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Изучение влияния условий синтеза на каталитическую активность было проведено для $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, показавших лучшие результаты при тестовом испытании антимонов кобальта различного состава. Для сравнения были выбраны керамические образцы $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированные методами соосаждения с ГТ обработкой и последующим отжигом и синтезированные цитратным методом. Размер зерна в случае образцов, синтезированных цитратным методом, варьировался от 100 нм до 500 нм (Рисунок 58). Величина их удельной поверхности была $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

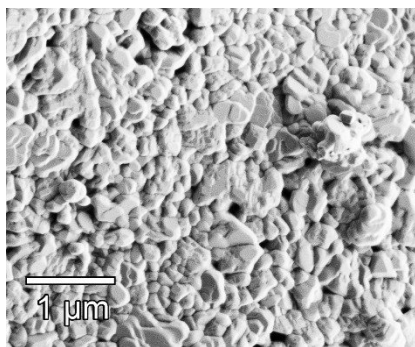
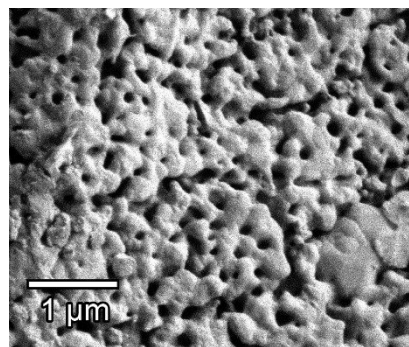
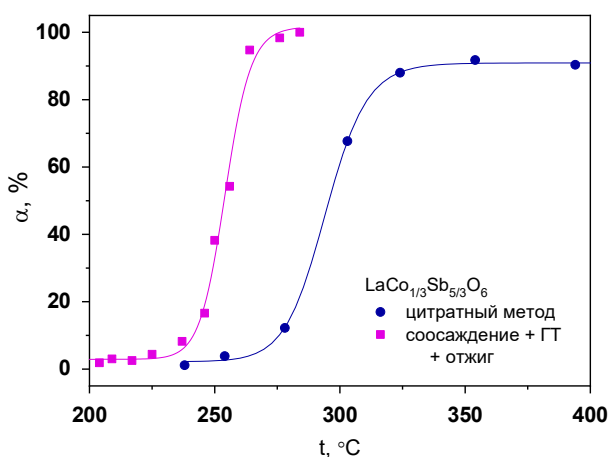
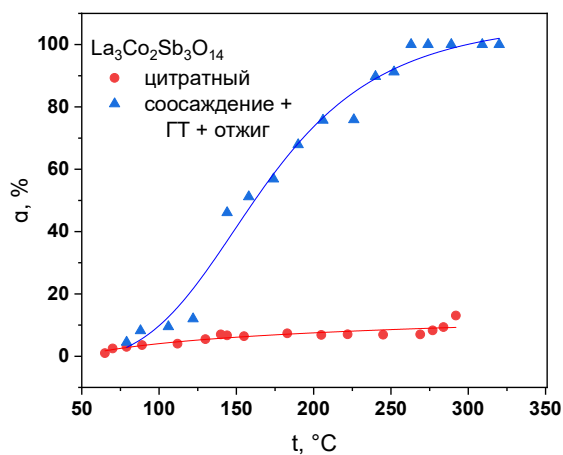

 $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$

 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

Рисунок 58. Микрофотографии образцов, синтезированных цитратным методом



А



Б

Рисунок 59. Изменение степени конверсии CO (α , %) синтезированных различными методами образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (а); $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (б)

Тестовые испытания показали, что температуры 90% конверсии CO в случае образцов $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных цитратным методом, оказалась выше, чем у синтезированных методом соосаждения (Рисунок 59), что указывает на преимущество метода соосаждения. Сравнение образцов, синтезированных цитратным методом, позволяет сделать вывод, что каталитическая активность $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ не превосходит активность розиаита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (Таблица 9). В свою очередь сравнение между собой наиболее активных образцов, синтезированных методом соосаждения с последующим отжигом, в циклических испытаниях показало, (Рисунок 60, Таблица 9) при циклическом нагревании образца $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ каталитическая активность была нестабильной, в отличие от соединений со структурой розиаита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, активность которых возрастала с каждым циклом. Температуры

конверсии T_{50} и T_{90} для $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ уменьшались с каждым последующим циклом (Таблица 10) и достигли значений $T_{50} = 254^\circ\text{C}$ и $T_{90} = 265^\circ\text{C}$.

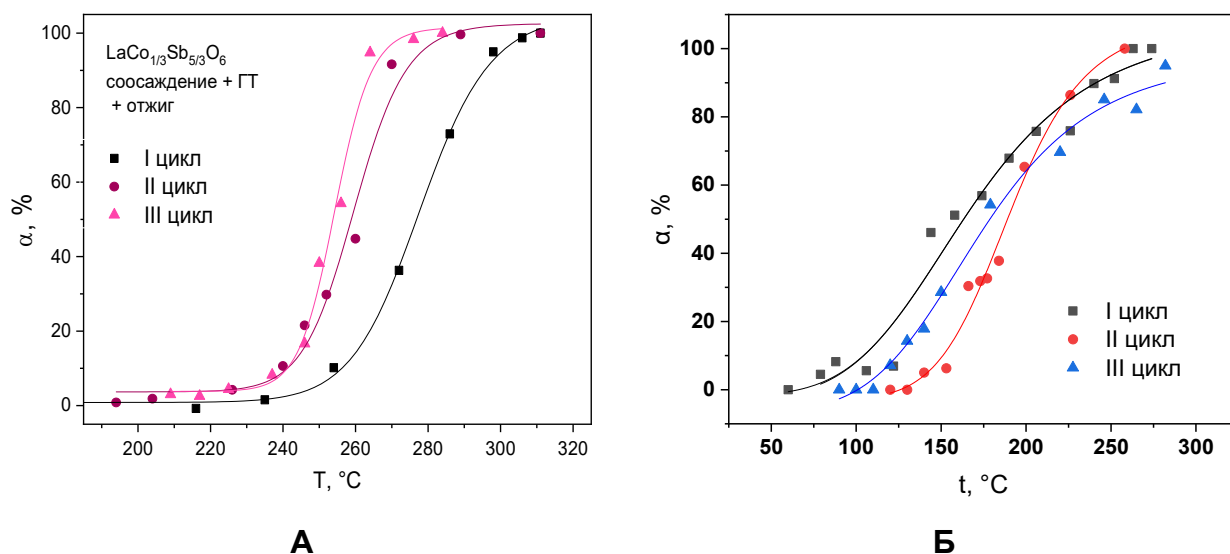


Рисунок 60. Изменение степени конверсии CO (α , %) образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (а) и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (б), синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой и отжигом в течение 3 циклов нагревания-охлаждения.

Таблица 10. Температуры 50 и 90% конверсии CO двойных и тройных оксидов в системе La-Co-Sb-O, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадков и отжигом.

Структурный тип и формула	Метод синтеза	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Цикл	T_{50} , $^\circ\text{C}$	T_{90} , $^\circ\text{C}$
Розиаит $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	Соос + ГТ	3	I	277	296
			II	259	274
			III	254	265
	цитратный	1	I	320	372
			II	295	334
Пирохлор $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	Соос + ГТ	1	I	163	252
			II	189	231
			III	179	280
	цитратный	< 1	I	> 550	> 550

$\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$	Соос + ГТ	< 1	I	435	496
			II	382	510
Перовскит $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$	Соос + ГТ	2	I	343	~530
			II	380	~540
$\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$	цитратный	1	I	352	426
			III	370	470
Трирутил CoSb_2O_6	Соос + ГТ	4	I	480	-
Перовскит LaCoO_3	Соос + ГТ	< 1	I	282	367

Выводы к главе 5

В результате сравнения каталитических свойств сложных антимонатов, образующихся в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$, соединения со структурой розиаита $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ демонстрировали наиболее высокую и стабильную каталитическую активность в реакции окисления СО по сравнению с другими сложными антимонатами. При этом, если в случае Fe- и Co- содержащих соединений наиболее активные катализаторы получали методом соосаждения, то среди Ni-содержащих антимонатов лучшие результаты показал $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированный цитратным методом.

Глава 6. Изучение поверхности розиаитов и установление механизма каталитического окисления CO

Изучение поверхности катализаторов проводили на образцах, продемонстрировавших наибольшую активность в окислении CO: $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных соосаждением с последующим отжигом и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученным цитратным методом.

6.1. Изучение поверхности методом РФЭС

Изучение поверхности Fe-содержащих розиаитов методом РФЭС проводили на образцах $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до и после каталитической реакции. По данным XANES (Рисунок 33), в объеме частиц $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ионы церия и празеодима присутствуют в степени окисления +3. Различие степеней окисления ионов церия и празеодима на поверхности до и после каталитических испытаний могло бы свидетельствовать об их участии в реакции.

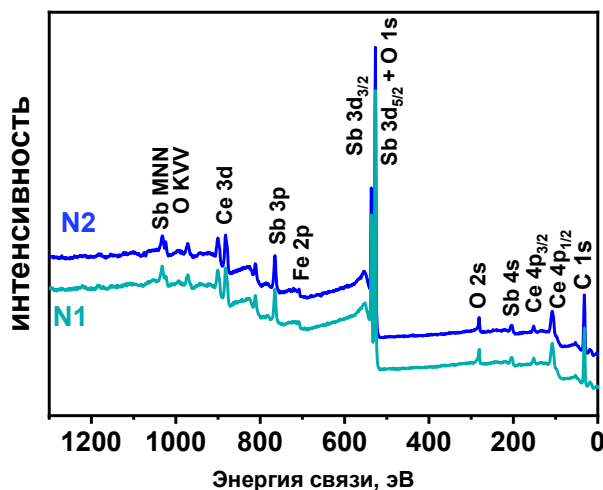


Рисунок 61. РФЭС спектры $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до (N1) и после (N2) катализа.

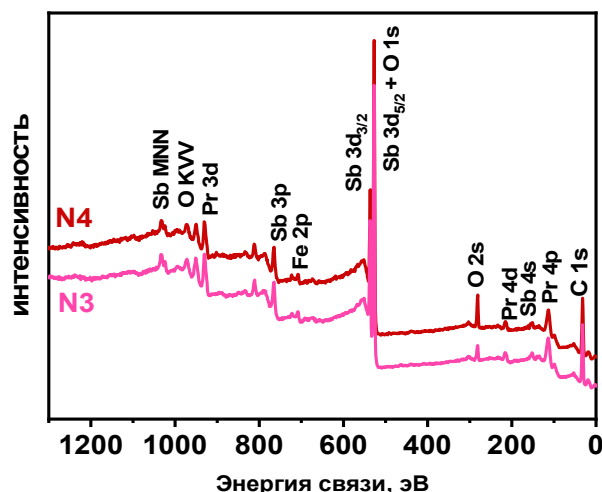


Рисунок 62. РФЭС спектры $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до (N3) и после (N4) катализа.

Анализ спектров высокого разрешения образцов до катализа показал присутствие на их поверхности Ce^{3+} и Pr^{3+} , положения относимых к ним полос (пики $\text{Ce } 3d_{5/2}$ и $\text{Ce } 3d_{3/2}$ на Рис.12 и $\text{Pr } 3d_{5/2}$ и $\text{Pr } 3d_{3/2}$) совпадают с литературными данными [177–179]. В то же время, пики с энергиями связи ~ 916 эВ ($\text{Ce } 3d_{3/2}4f^0$) и ~ 965 эВ ($\text{Pr } 3d_{3/2}4f^1$), соответствующие Ce^{4+} и Pr^{4+} [177–181], в спектрах не обнаружены (Рисунок 61, Рисунок 62). Спектры $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до и после катализа совпадают (Рисунок 63). Это указывает на то, что ионы лантаноидов не меняют степень окисления в процессе катализа.

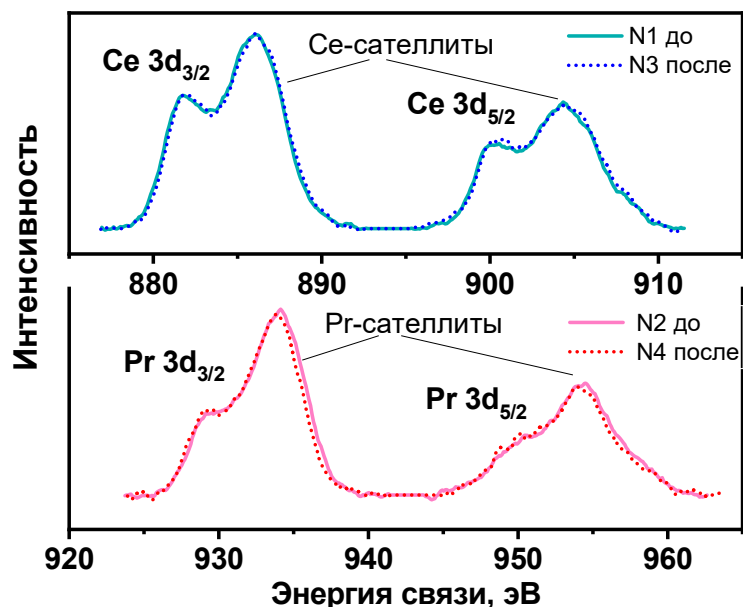


Рисунок 63. РФЭС спектры Ce 3d и Pr 3d соединений $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N1, N2) и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N3, N4) до (N1, N3) и после (N2, N4) катализа

Полосы спин-орбитального дублета $\text{Sb } 3d_{5/2}$ и $\text{Sb } 3d_{3/2}$ лежат в области 544–526 эВ. На РФЭ спектрах $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до катализа хорошо видны максимумы с энергиями связи ~530,5 и ~540,3 эВ (Рисунок 61, Рисунок 62). Однако из-за перекрытия линий $\text{Sb } 3d_{5/2}$ и O 1s, для детального анализа нами была использована только $\text{Sb } 3d_{3/2}$ компонента дублета.

Спектры $\text{Sb } 3d_{3/2}$ до и после катализа довольно похожи, максимум линии при 540,2~540,3 эВ (Рисунок 64) более близок к максимуму $\text{Sb } 3d_{3/2}$ для Sb^{5+} (энергия связи 540.6 [182], 540.4 [183], 540.6 эВ [184]), чем для Sb^{3+} (539.6 [182], 539.5 [183], 539.6 эВ [184]). Для определения содержания Sb^{3+} в образце было проведено разложение линии $\text{Sb } 3d_{3/2}$ на компоненты (Рисунок 64), положения которых соответствуют ионам сурьмы в двух степенях окисления Sb^{3+} (539.5 эВ [183]) и Sb^{5+} (540.4 эВ [183]). Доли компонентов Sb^{3+} и Sb^{5+} в образце $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до окисления CO равны 10 и 90%, а в образце $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ - 14 и 86% (Таблица 11), соответственно. Таким образом, было установлено, что на поверхности сурьма существует в смешанной степени окисления $\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}^{5+}$ с преимущественно в виде Sb^{5+} . После каталитической реакции соотношение $\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}^{5+}$ в образце $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ изменяется в сторону увеличения доли Sb^{5+} .

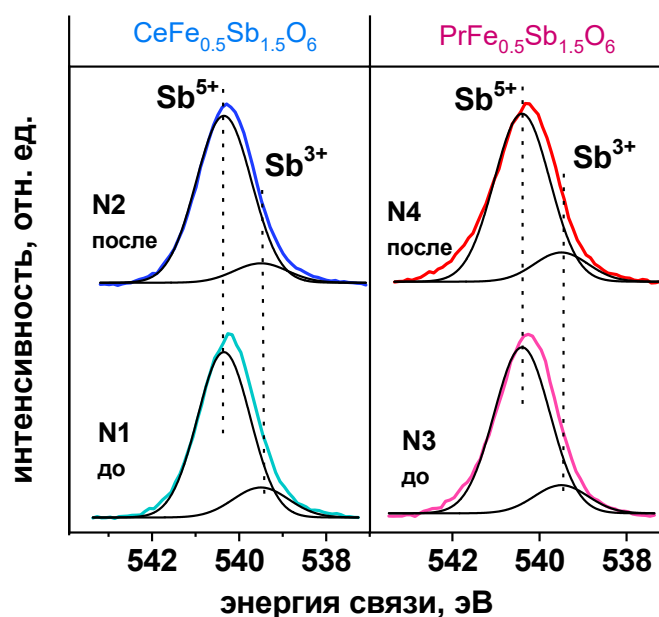


Рисунок 64. РФЭ спектры Sb 3d соединений $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N1, N2) и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N3, N4) до (N1, N3) и после (N2, N4) катализа.

Спектры Fe 2p обоих образцов характеризуются двумя интенсивными пиками при $\sim 711,1$ и $725,0$ эВ, относящимися к уровням Fe $2p_{3/2}$ и Fe $2p_{1/2}$. По положению максимумов они соответствуют степени окисления Fe^{3+} ($711,0$ и $724,6$ для Fe $2p_{3/2}$ и Fe $2p_{1/2}$ [185]. Интенсивные сателлитные пики при $\sim 719,7$ и $732,9$ эВ являются дополнительным свидетельством присутствия Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии (характерные значения $718,8$ эВ для Fe^{3+} и $714,7$ эВ для Fe^{2+} [185]). В то же время, плечо при более низкой энергии связи $\sim 708,9$ эВ указывает на наличие состояния Fe^{2+} . Относительное содержание Fe^{2+} до и после реакции изменяется в образцах от 10 до 8% для $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и от 18 до 16% для $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Таблица 11).

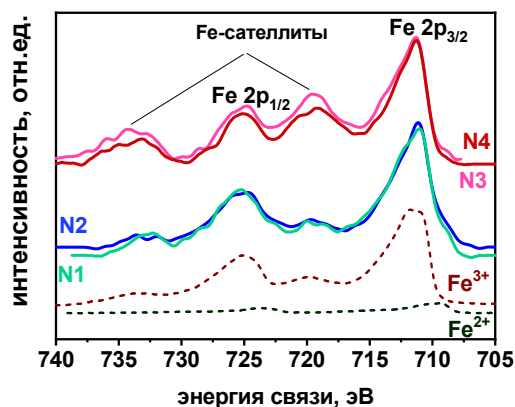


Рисунок 65. РФЭ спектры Fe 2p соединений $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N1, N2) и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N3, N4) до (N1, N3) и после (N2, N4) катализа; для сравнения приведены спектры FeSO_4 (Fe^{2+}) и Fe_2O_3 (Fe^{3+}).

На основе спектров высокого разрешения $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ был рассчитан элементный состав поверхности образцов (Таблица 11). Соотношения количества ионов $\text{Ln}:\text{Fe}:\text{Sb}$ на поверхности составляет $1:(0.4-0.5):(2.15-2.3)$, в то время как стехиометрическое соотношение соответствует $1:0.5:1.5$. Таким образом, согласно РФЭС, мы наблюдаем повышенное содержание Sb на поверхности катализаторов, что, наиболее вероятно, объясняется сегрегацией сурьмы из приповерхностного слоя. Подобное повышенное содержание катионов сурьмы также описано для оксида FeSbO_4 [99].

Таблица 11. Элементный состав поверхности образцов $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

Образец		содержание, мол. %					Соотношение (%)		Соотношение $\text{Ln}:\text{Fe}:\text{Sb}$
		Ln	Fe	Sb	O	C	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$	
$\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	до N1	7.0	3.0	15.6	56.0	18.4	10 / 90	16 / 84	1:0.4:2.3
	после N2	6.8	3.0	15.0	53.8	21.4	8 / 92	10 / 90	1:0.4:2.2
$\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	до N3	5.3	2.8	12.0	44.4	35.5	18 / 82	15 / 85	1:0.5:2.3
	после N4	6.9	3.6	13.9	53.6	22.0	16 / 84	13 / 87	1:0.5:2.0

Изменения в РФЭ спектрах $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в области спин-орбитального дублета $\text{Sb } 3d$ до и после катализа аналогичны наблюдаемым в случае железосодержащих образцов (Рисунок 66). После прохождения каталитической реакции пик $\text{Sb } 3d_{5/2}$ в их спектрах смещается в сторону бóльшей энергии связи на 0.2 эВ ($\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$) и 0.06 эВ ($\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$), что указывает на незначительное увеличение доли ионов Sb^{5+} после катализа. На увеличение концентрации Sb^{5+} после катализа также указывает смещение на ~0.4 эВ Sb MNN оже-спектров $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (Рисунок 66 б) и снижение величины оже-параметра от 990.1 до 989.9 эВ для $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

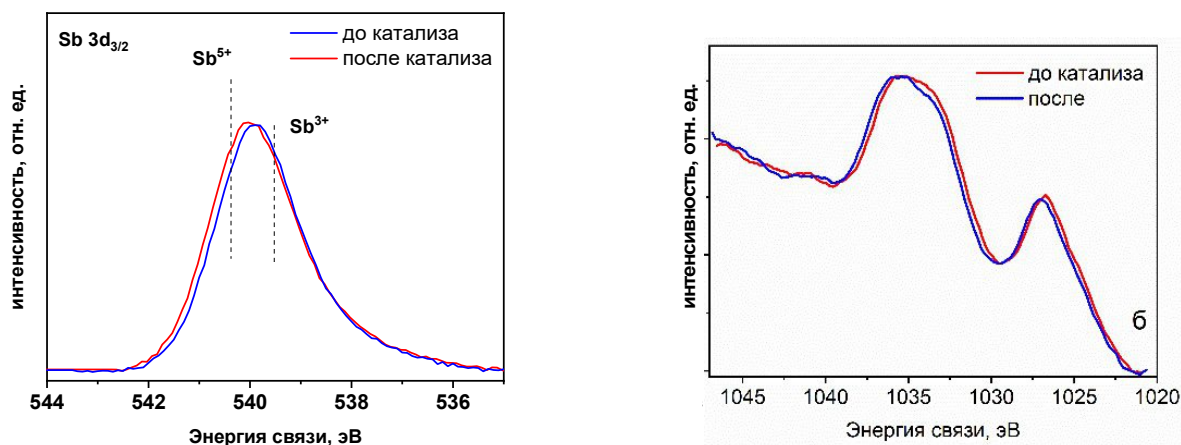


Рисунок 66. РФЭ-спектры $Sb\ 3d_{3/2}$ и $O\ 1s$ (а) и $Sb\ MNN$ оже-спектры (б) образцов $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, синтезированных методом соосаждения, до и после окисления CO .

В РФЭ спектрах Co-содержащего розиита присутствуют линии при ~ 779.3 эВ и ~ 795.7 эВ, соответствующие дублету Co 2p (Рисунок 67). Обе полосы Co 2p_{3/2} и Co 2p_{1/2} сопровождаются менее интенсивными линиями сателлитов. Идентификация степени окисления кобальта методом РФЭС может проводиться по положению полос Co 2p_{3/2} и 2p_{1/2}. Однако, в качестве более надежного метода, позволяющего избежать ошибок, рекомендуется сравнение с литературными данными не только положения полос Co 2p_{3/2} и Co 2p_{1/2} ($E_{св}$), но и величины спин-орбитального расщепления, а также соотношения интенсивностей основных полос и сателлитов (SR) [186,187]. Наименьшее значение SR в оксидах имеет Co^{2+} в высокоспиновом состоянии [188,189]. Типичные значения SR для Co^{2+} составляют 1.5-2.6. Значения SR для Co^{3+} лежат в диапазоне 8-10 [188].

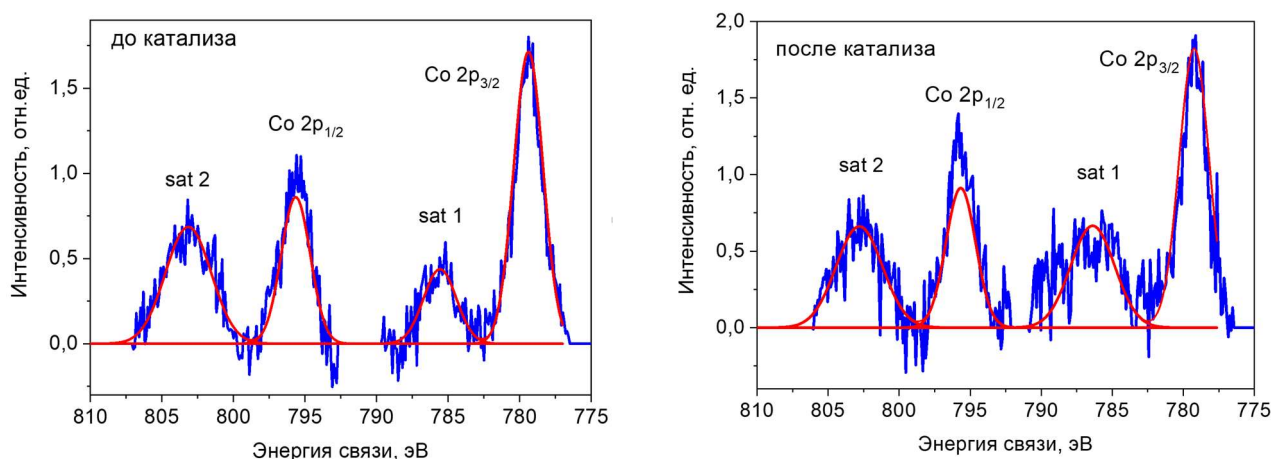


Рисунок 67. Спектры РФЭС Co 2p образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$.

Таблица 12. Характеристики фотоэлектронных спектров Co 2p: энергии связи ($E_{св}$), ширина на полувысоте (W) и относительные интенсивности ($I_{отн}$) фотоэлектронных пиков

Образец		Co <i>2p</i> _{3/2}	Sat 1	Δ_1	Co <i>2p</i> _{1/2}	Sat 2	Δ_2	SR
<i>LaCo</i> _{1/3} <i>Sb</i> _{5/3} O ₆ до катализа	<i>E</i> _{св} , эВ	779.4	785.6	6.2	795.7	803.2	16.3	1,6
	<i>W</i> , эВ	2.04	2.3		2.04	3.2		
	<i>I</i> _{отн}	0.41	0.12		0.21	0.26		
<i>LaCo</i> _{1/3} <i>Sb</i> _{5/3} O ₆ после катализа	<i>E</i> _{св} , эВ	779.2	786.4	7.2	795.7	802.8	16.5	1,3
	<i>W</i> , эВ	2.1	3.1		2.1	3.26		
	<i>I</i>_{отн}	0.38	0.21		0.19	0.22		
$\Delta_1 = sat1 - Co\ 2p_{3/2}$, $\Delta_2 = Co\ 2p_{1/2} - Co\ 2p_{3/2}$, SR = <i>I</i> _{отн} Co 2 <i>p</i> / <i>I</i> _{отн} sat								

В анализируемых нами спектрах $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ величины спин–орбитального расщепления Δ_2 (~16 эВ) и SR (1.5) для образцов до и после катализа (Таблица 12) указывают на преимущественное состояние Co^{2+} . Для сравнения, спин–орбитальное расщепление для Co^{3+} близко к 15 эВ [187]. Интенсивность сателлитных полос при Co $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ является подтверждением присутствия на поверхности ионов Co^{2+} в высокоспиновом состоянии [188]. После катализа РФЭ спектрах Co 2p незначительно меняются (Таблица 12): (1) интенсивность сателлита Co $2p_{3/2}$ становится выше, чем до; (2) наблюдается незначительное смещение сателлита в сторону высоких энергий связи; (3) величины спин–орбитальных расщеплений Δ_1 и Δ_2 незначительно увеличиваются. Совокупность этих фактов может указывать на то, что наряду Co^{2+} на поверхности образца до катализа также присутствует незначительное количество Co^{3+} , который восстанавливается до Co^{2+} в процессе окисления CO [190,191].

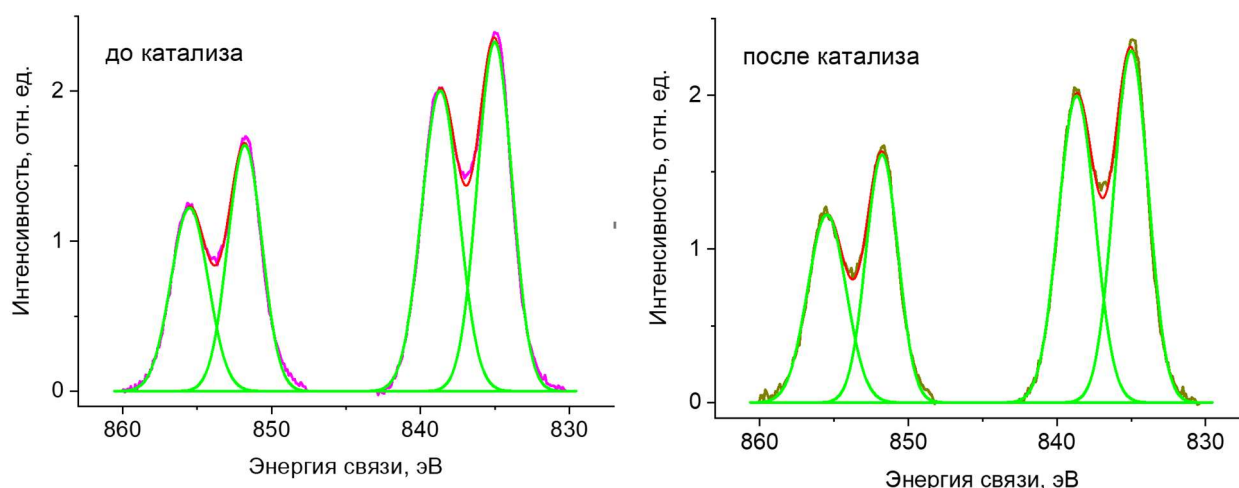


Рисунок 68. РФЭ-спектры $La3d$ образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ до (а) и после (б) окисления CO .

Форма и положения максимумов компонент орбитального дублета $La\ 3d$ в РФЭ спектре образца $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ до и после катализа не изменяются (Рисунок 68, Таблица 13). Энергия связи уровня $La\ 3d_{5/2}$ (835.2 эВ) соответствует известным данным для иона La^{3+} [192,193]. Аналогичный результат был получен для $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ в спектре которого полосе $La\ 3d_{5/2}$ соответствовало значение 835.1 эВ.

Таблица 13. Характеристики РФЭ спектров $La\ 3d$ для $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$: энергии связи ($E_{св}$), ширины (W) и относительные интенсивности ($I_{отн}$) фотоэлектронных пиков.

Образец		$La\ 3d_{5/2}$	$La\ 3d_{5/2}, sat$	$La\ 3d_{3/2}$	$La\ 3d_{3/2}, sat$
до катализа	$E_{св}, эВ$	835.2	838.9	852.0	855.7
	$W, эВ$	2.31	2.52	2.29	2.5
	$I_{отн}$	0.31	0.29	0.22	0.18
после катализа	$E_{св}, эВ$	835.2	838.8	852.0	855.7
	$W, эВ$	2.25	2.53	2.16	2.59
	$I_{отн}$	0.31	0.30	0.21	0.19

Анализ РФЭ спектров $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ в области наиболее интенсивного сигнала $Ni\ 2p_{3/2}$ существенно затруднен, поскольку все линии спектра для возможных состояний Ni^0 (852,6 эВ [194]), Ni^{2+} (853,7 эВ [194,195], 855 эВ [195,196]) и Ni^{3+} (855.5 эВ [195]) перекрываются интенсивными полосами $La\ 2d_{3/2}$. Свободная от перекрывания остается только область малоинтенсивных сателлитов (Рисунок 69). По положению и изменению формы этих линий до и после катализа можно было бы предположить, что никель на поверхности $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ присутствует в двух степенях окисления: 2+ и 3+, причем вклад в спектр Ni^{3+} после катализа уменьшается (Рисунок 69). Однако малая

концентрация никеля в образце и низкая интенсивность этих полос не позволяет утверждать это с полной уверенностью.

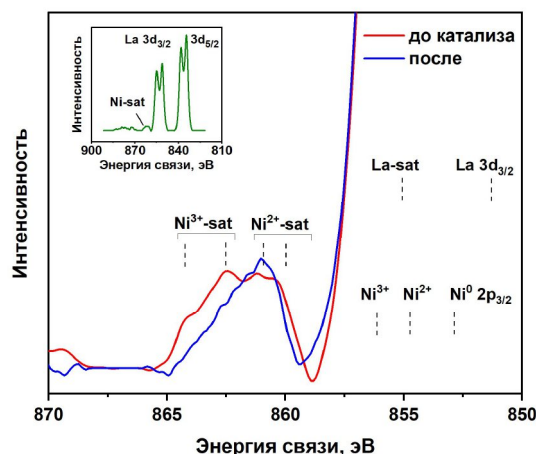


Рисунок 69. Перекрывание линий $\text{Ni } 2p$ и $\text{La } 3d$ в РФЭ спектрах образцов $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

Необходимо отметить, что в случае $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ методом РФЭС было исследовано несколько образцов, синтезированных различными методами. При этом, анализ не выявил особенностей РФЭ спектров образцов, что указывает на схожесть процессов, происходящих на их поверхности в ходе каталитической реакции.

Таким образом, полученные данные свидетельствует о том, что ионы лантаноидов не участвует в окислительно-восстановительных реакциях в ходе каталитического окисления CO на поверхности розиаитов. Основными состояниями катионов на поверхности являются Sb^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} и Co^{2+} . В то же время, изменения соотношения катионов Sb, Fe и Co в разных степенях окисления до и после катализа указывают на происходящие, на поверхности катализатора окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$. Не исключена также вероятность процессов $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$.

6.2. Изучение поверхности методом ТПД

Анализ активных форм кислорода на поверхности катализаторов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ проводили методом термопрограммируемой десорбции O_2 . Поскольку активность розиаитов увеличивалась с каждым последующим циклом окисления CO, анализ активных форм кислорода на их поверхности было решено проводить только на образцах после катализа. ТПД- O_2 профиль розиаитов содержит две полосы (Рисунок 70), соответствующие двум температурным диапазонам десорбции кислорода: при 40–350 и 350–800°C. Сложная форма низкотемпературной широкой

полосы в области 40-350°C свидетельствует о присутствии на поверхности розиаитов нескольких форм адсорбированного кислорода.

Как известно [28,197], область <300°C принято относить к α -кислороду (O_α). В этой области различают слабосвязанный кислород O_2 (<100 °C), энергия активации десорбции которого меньше 90 кДж/моль, и хемосорбированный поверхностный O_2^- или O_2^{2-} (<300°C), для которого характерно слабое взаимодействие с поверхностными вакансиями с энергией активации десорбции до 130 кДж/моль. В диапазоне 300–500°C наблюдается десорбция различных форм так называемого β -кислорода (O_β), к которым относят хемосорбированный поверхностный (O_2^- или O_2^{2-}) и подповерхностно-активный кислород (O^-). Считается, что подповерхностно-активная форма кислорода (O^-) адсорбирована на кислородных вакансиях и может взаимодействовать со структурными дефектами кристаллической решетки [28,197]. Выше 500°C наблюдается десорбция объемного решеточного кислорода (O^{2-}), который обозначается как γ -кислород (O_γ).

Активность катализаторов $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ и $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ коррелирует с их способностью активировать α -кислород в низкотемпературной области. O_β и O_γ не участвуют в реакции каталитического окисления CO, поскольку соответствующая этим формам температура десорбции выше рабочего диапазона данных катализаторов. На примере $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ нами проведено сравнение ТПД O_2 профиля образцов, синтезированных соосаждением и цитратным методом (Рисунок 70б). Величина десорбции α -кислорода у менее активного в окислении CO образца, полученного цитратным методом, оказалась меньше, чем у образца, синтезированного соосаждением, - 14 и 18 мкмоль/г, соответственно. В то же время, на ТПД- O_2 профиле образца, полученного цитратным методом, хорошо видно плечо в области 490°C, отвечающее β -кислороду. Именно в данном температурном диапазоне наблюдается рост каталитической активности этого образца (Рисунок 70). Количество O_β в цитратном образце больше, чем в других исследованных катализаторах. Интересно отметить, что в образце $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, также полученном цитратным методом количество β -кислорода оказалось наименьшим среди исследованных образцов. Это указывает на отсутствие прямой зависимости между методом синтеза и способностью поверхности к десорбции кислорода.

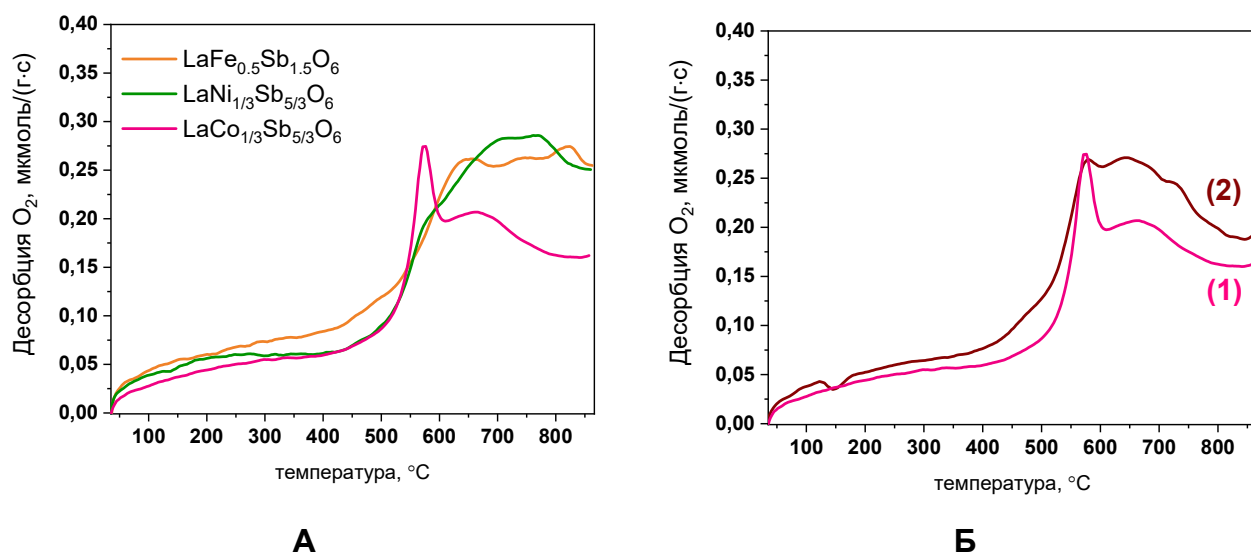


Рисунок 70. (а) ТПД-О₂ кривые образцов розиантов LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ и LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O₆, проявивших наибольшую активность в реакции окисления СО; (б) ТПД-О₂ кривые образцов LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ синтезированных соосаждением (1) и цитратным методом (2).

6.3. Изучение поверхности антимоанатов методом ИК спектроскопии

Сравнение ИК-спектров образцов LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ и LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆, синтезированных соосаждением, до и после проведения реакции окисления СО показало их полную идентичность (Рисунок 71). В них отсутствовали признаки каких-либо примесей.

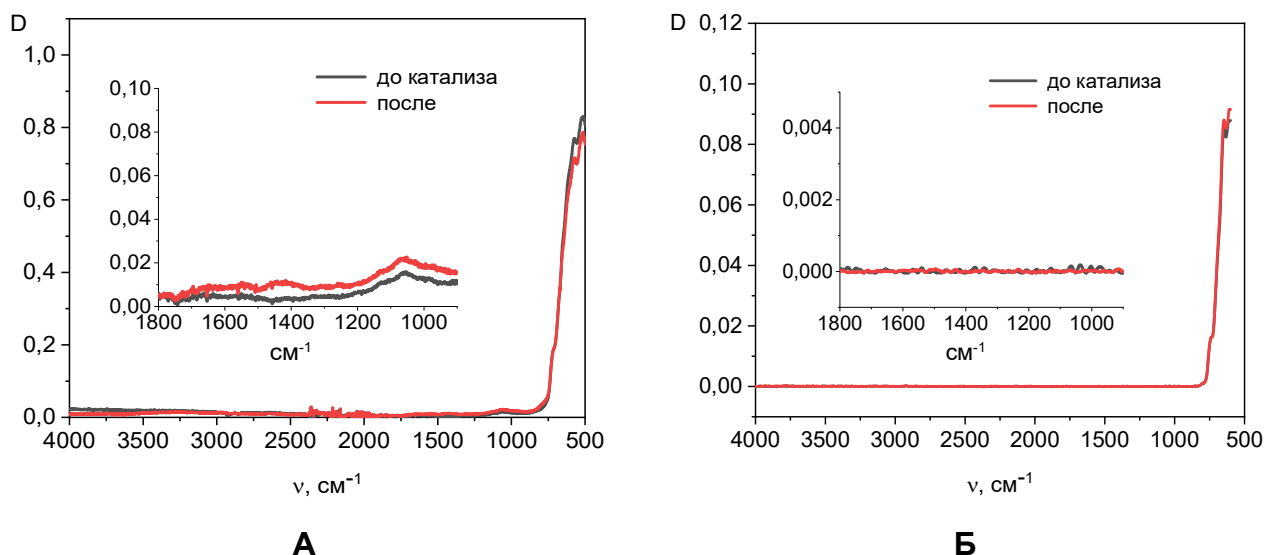


Рисунок 71. ИК спектры образцов LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (а) и LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ (б), полученных соосаждением с гидротермальной обработкой и последующим отжигом.

В отличие от $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в ИК-спектре образца $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом, до катализа зафиксированы малоинтенсивные полосы при 2870 и 2940 см^{-1} (Рисунок 72), соответствующие хемосорбированным на поверхности CH_3 и CH_2 , а также полосы колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к следовым количествам продуктов разложения органических прекурсоров [198]. Необходимо отметить снижение интенсивности этих полос в спектре после катализа, что указывает на очищение поверхности образца в процессе окисления CO .

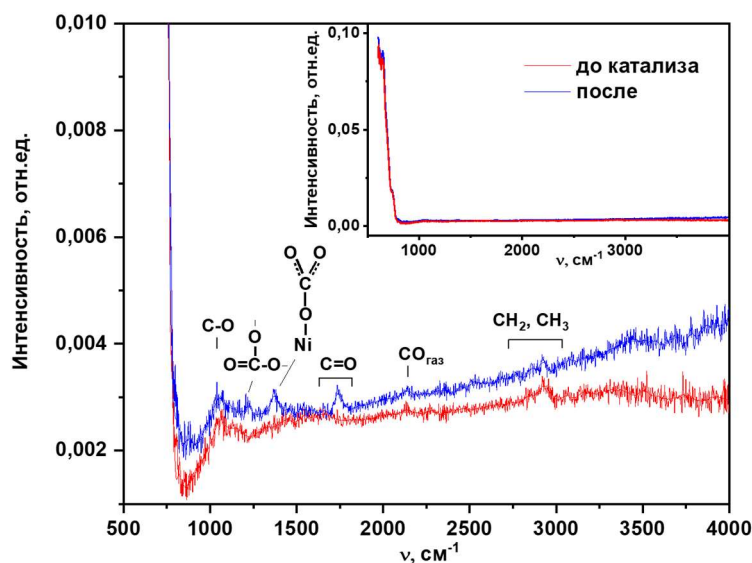


Рисунок 72. ИК спектры $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом, до и после каталитических испытаний в реакции окисления CO .

ИК спектры $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа практически не отличаются. Различия на уровне шума наблюдаются в области $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. В спектре можно выделить колебания групп атомов различных промежуточных продуктов реакции окисления CO , существующих на поверхности в незначительном количестве. Так полосы в области 1640 и 1380 см^{-1} характерны для адсорбированных би- и монодентатных карбонатных структур, образующихся при хемосорбировании CO_2 [198]. Полосы при 1740 и 1230 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$) и COO , соответственно, в составе структуры [198]. Также свой вклад в области $1350\text{--}850\text{ см}^{-1}$ могут давать колебания хемосорбированных на поверхности катализатора активных форм кислорода O_2^{x-} ($x = 0, 1$ или 2). Например, колебания O_2^- в зависимости от состава катализатора были зафиксированы в области $1350\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, а колебания O_2^{2-} в области $1050\text{--}850\text{ см}^{-1}$ [199–202]. Пренебрежимо малая интенсивность наблюдаемых после катализа полос говорит об отсутствии науглероживания поверхности катализатора.

Таким образом, анализ ИК-спектров образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ показал, что их поверхность не нуждается в регенерации после каталитической реакции, что объясняет стабильность их каталитических характеристик.

Для понимания механизма окисления CO на поверхности розианта необходимо установить последовательность элементарных стадий каталитической реакции. Нами проведено исследование поверхности Ni- и Fe-содержащих розиантов методом ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*. Модельная газовая смесь по своему составу (CO – 1.2%, O_2 – 10–11.8%, N_2 – 77%) соответствовала газовой смеси, использованной при каталитических испытаниях.

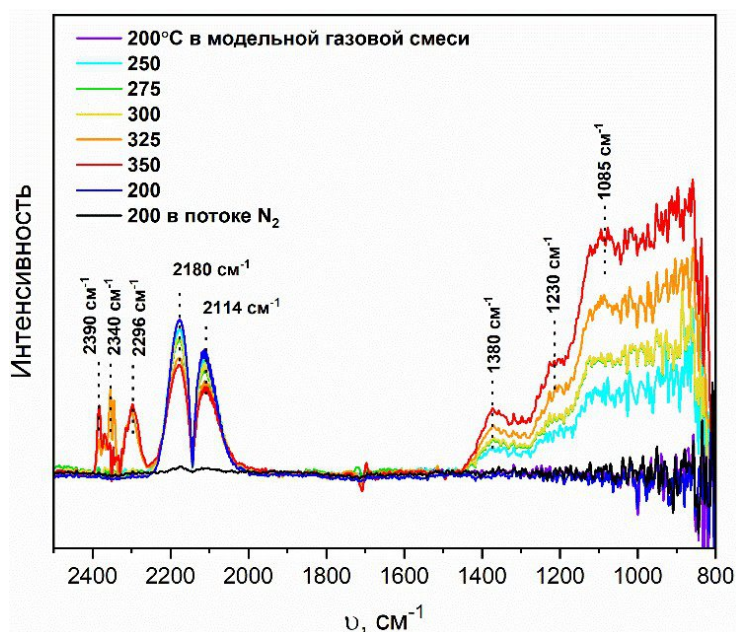
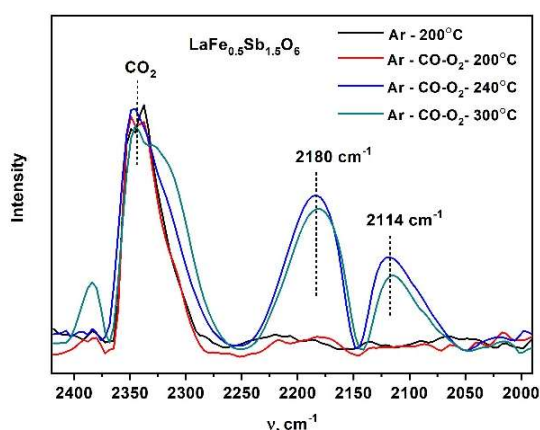


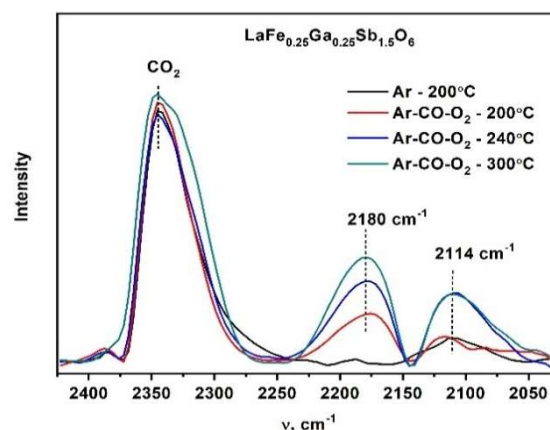
Рисунок 73. ИК-спектры диффузного отражения *in situ* для $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в потоке модельной газовой смеси (CO – 1.2%, O_2 – 10%, He – 11.8, N_2 – 78%).

В процессе каталитического окисления CO заметные изменения в ИК-спектрах диффузного отражения $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ наблюдаются в областях 2400-1900 и 1500-800 cm^{-1} (Рисунок 73). До подачи модельной смеси (при 200°C в потоке N_2) ИК-спектр $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ не содержит каких-либо полос. При подаче модельной смеси при 200°C в спектре появляются две полосы при 2114 и 2180 cm^{-1} , которые с большой вероятностью можно отнести к Р- и R- ветвям колебаний газообразного CO [198]. При повышении температуры до соответствующей началу каталитической активности катализатора другие полосы в этой области спектра не регистрируются. При увеличении температуры до 325°C наблюдается появление новых полос. Колебания с частотой 2296 cm^{-1} можно отнести к сорбированному CO_2 , а колебания в диапазоне 2340-2390 cm^{-1} с большой вероятностью соответствуют газообразному CO_2 .

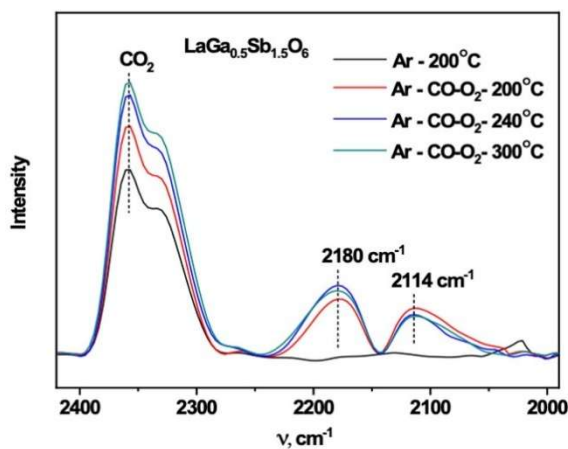
В области $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ возникают полосы, соответствующие различным группам атомов карбонатных структур на поверхности образца [198,203]. Увеличение температуры до 325°C и выше приводит к росту конверсии CO в CO_2 , что соответствует увеличению концентрации промежуточных карбонатных структур на поверхности катализатора. Поэтому интенсивности полос в области $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ увеличиваются. Отметим, что увеличение интенсивности колебаний атомов карбонатных структур сопровождается закономерным уменьшением CO в газовой фазе. Последующее охлаждение катализатора в атмосфере CO замедляет каталитическую реакцию, и, как следствие, при 200°C карбонаты уже не регистрируются, а интенсивности колебательных полос, отвечающих газообразному CO , возрастают до первоначальных значений, т.е. спектр совпадает с исходным, полученным при 200°C в токе азота. Таким образом, после катализа на поверхности $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ отсутствуют какие-либо продукты реакции, т.е. катализатор полностью сохраняет структуру поверхности и не требует регенерации.



А



Б



В

*Рисунок 74. ИК-спектры диффузного отражения *in situ* для $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (а), $\text{LaFe}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (б) и $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (в) в потоке модельной газовой смеси, полученные при различных температурах в процессе реакции.*

Исследование спектров диффузного отражения *in situ* образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaFe}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ показало идентичность процессов, протекающих на поверхности катализаторов. Характерное изменение спектров приведено на Рисунок 74. ИК-спектры $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ зарегистрированные при 200°C в атмосфере Ar, в диапазоне 2000-2450 cm^{-1} содержат единственную полосу при 2360 cm^{-1} (Рисунок 74). Эта полоса соответствует колебаниям газообразной молекулы CO_2 [204,205]. При подаче модельной смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ при 200°C в ИК-спектрах $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaFe}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и при 240°C $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ появляются две новые полосы колебаний газообразного CO при 2114 и 2180 cm^{-1} . Одновременно с появлением этих полос в присутствии смеси $\text{CO}+\text{O}_2$ у полосы CO_2 появляется плечо при 2300 cm^{-1} , интенсивность которого растет с ростом температуры. Данное плечо следует отнести к колебаниям CO_2 , формирующегося в результате окисления CO на катионе металла [206].

6.4. Механизм окисления CO на поверхности розиантов

В результате анализа поверхности катализаторов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ было установлено, что на их поверхности присутствует различные абсорбированные формы α -кислорода: слабосвязанный O_2 , хемосорбированный поверхностный O_2^- , а также подповерхностно-активный O^- . Присутствие этих форм указывает на возможность прохождения каталитической реакции по механизму Или-Райдила (Eley-Rideal), при котором окисление молекул CO происходит из газовой фазы. Однако, результаты РФЭС показали, что в ходе каталитического окисления CO происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. Также была установлена возможность осуществления на поверхности розиантов редокс превращений $\text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}^{2+}$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$, что подтверждается известными данными [8] об окислении CO на Ni- и Co-содержащих катализаторах. Кроме того, с помощью ИКДО *in situ* нам удалось зарегистрировать образование различных карбонатных структур на поверхности катализаторов при окислении CO. Совокупность полученных результатов дает основание предположить, что более вероятным механизмом является модель Ленгмюра - Хиншелвуда, что согласуется с рабочим диапазоном температур синтезированных нами катализаторов.

Хотя по данным РФЭС преобладающей формой сурьмы на поверхности антимонов со структурой розианта является Sb^{5+} , тем не менее присутствие Sb^{3+} указывает на возможность протекания окислительно-восстановительных превращений $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$. Согласно структурным данным, ионы d-элемента и сурьмы, находясь в соседних соединенных ребрами октаэдрах $(\text{M}/\text{Sb})\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), поэтому активным центром катализатора может быть фрагмент $-\text{Sb}^{3+} - \text{V}_\text{O}^- - \text{M}^{3+}-$, где V_O^- - захватившая электрон кислородная вакансия. Молекула CO абсорбируется вблизи иона M^{3+} (Рисунок 75) с образованием поверхностных карбонатных комплексов и восстановлением M^{3+} до M^{2+} . Одновременно молекулы O_2 диссоциативно адсорбируются на кислородной вакансии вблизи Sb^{3+} , образуя поверхностно-активные формы кислорода O_2^- или O^- . В результате, происходит окисление сурьмы до Sb^{5+} . CO группа карбонатного комплекса вступает в реакцию с этими активными формами кислорода с сопутствующим образованием CO_2 и его десорбцией в газовую фазу. Далее происходит реокисление $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+}$ и восстановление $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ и каталитический цикл реакции замыкается. Этот процесс можно разделить на следующий набор элементарных шагов:



Известно [207], что в случае окисления CO по механизму Ленгмюра - Хиншелвуда скорость реакции определяется концентрацией поверхностного α -кислорода. Присутствие ионов сурьмы, обладающих возможностью редокс-превращений $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ [1,64], создает условия для быстрого формирования активных форм кислорода на поверхности катализатора путем увеличения концентрации свободных электронов и, тем самым, способствует ускорению каталитического процесса.

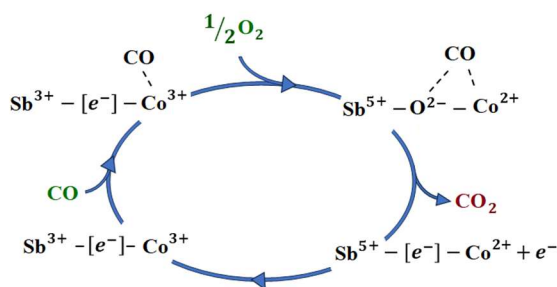


Рисунок 75. Схема механизма окисления CO в присутствии $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

Интересно, что именно соединения со структурой розиаита проявили наибольшую активность среди всех исследованных антимонатов. Очевидно, что данный факт нельзя связать ни с концентрацией d-элемента, ни сурьмы, т.к. нами были изучены соединения с большим содержанием этих элементов. Одной из наиболее вероятных причин высокой активности розиаита может являться его структура. Действительно, сохранение каталитических свойств в образцах $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, не содержащих d-элементы, указывает на возможность параллельного канала для окислительно-восстановительного процесса. Следует отметить, что эффективность этого канала окисления невысока (Рисунок 49). Природа этого канала, возможно, связана с пространственным разделением заряда в слоистой структуре розиаита. Структура содержит отрицательно заряженные слои октаэдров $(\text{M}/\text{Sb})\text{O}_6$ и катионы лантаноидов в межслоевом пространстве. Такое пространственное разделение зарядов способствует образованию и взаимодействию реакционных фрагментов, а именно радикалов и ионов на поверхности частиц. В частности, структура розиаита может способствовать поляризации молекулы CO , обеспечивая более благоприятные условия для ее адсорбции. Косвенным доказательством связи слоистой структуры и каталитических свойств может являться обнаруженный нами эффект зависимости каталитической активности розиаитов от радиуса лантаноида, который и определяет расстояние между слоями $(\text{M}/\text{Sb})\text{O}_6$ октаэдров. Также на связь со структурой указывает низкая активность образцов розиаитов, имеющих форму тонких гексагональных пластин, поверхность которых представлена единственной гранью параллельной слою $(\text{M}/\text{Sb})\text{O}_6$ октаэдров (Таблица 7). В то же время увеличение доли граней, перпендикулярных слоям $(\text{M}/\text{Sb})\text{O}_6$ октаэдров, приводит к повышению эффективности катализатора. Возможно, что наличие чередующихся областей положительного и отрицательного заряда на поверхности граней создает уникальную среду, в которой могут происходить сложные адсорбционные явления.

Глава 7. Использование соединений со структурой розиаита в реакции полного окисления метана.

Метан как основной компонент природного газа является одним из самых широко используемых энергетических источников сырья на планете. Однако, неполное сгорание метана приводит к загрязнению окружающей среды. Для решения данной проблемы применяют катализаторы, содержащие благородные металлы (Pd, Pt, Au). Например, в реакции полного окисления метана широко используются Pd катализаторы, нанесенные на поверхность Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, CeO_2 и $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [208–210]. Типичные значения температур 50% конверсии метана ($T_{50\%}$) в зависимости от содержания Pd лежат в диапазоне от 350°C для 5% Pd/ ZrO_2 до 234°C для 10% Pd/ ZrO_2 [210]. В то же время, ограниченность ресурсов и высокая стоимость благородных металлов определяют необходимость поиска новых катализаторов с пониженным содержанием благородных металлов. В данном направлении достигнуты определенные успехи при использовании комбинации наночастиц благородных металлов на активном носителе, который должен обладать способностью к редокс-превращениям и высокой вакансионной емкостью, обеспечивающей подвижность кислорода. Данные свойства присущи исследуемым нами соединениям со структурой розиаита, поэтому для расширения области возможного практического применения каталитических свойств сложных антимоноатов нами была изучена возможность использования их в качестве активного носителя платиновых металлов для создания катализаторов полного окисления CH_4 .

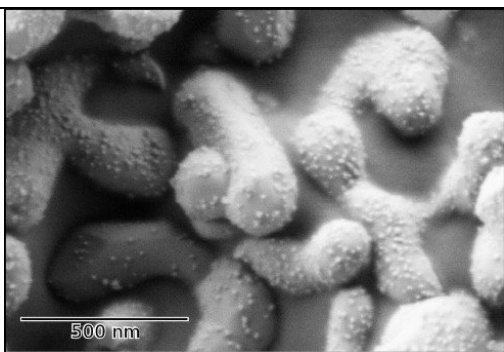
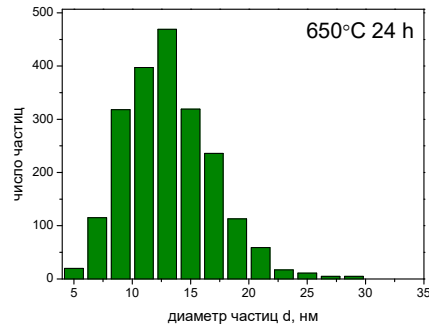
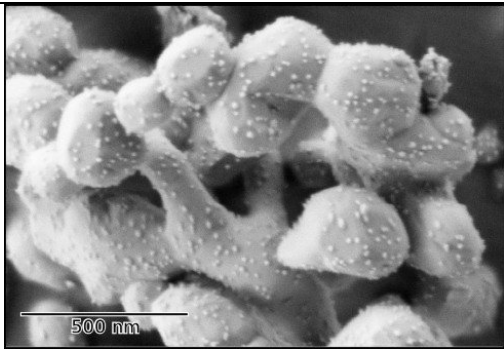
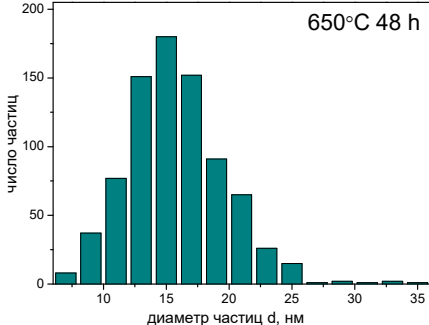
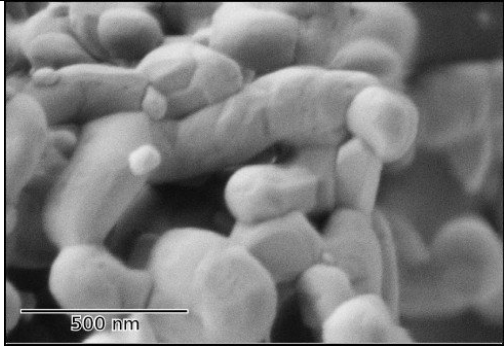
7.1. Синтез и каталитическая активность образцов с нанесенными частицами Pd

В качестве активного носителя частиц Pd были использованы образцы $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, где Ln = La - Sm, синтезированные методом соосаждения с последующим отжигом по описанной выше методике (Глава 2). Изучение влияния условий нанесения палладия на активность катализатора проводили на образце состава 1% Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ расчета на содержание металлического палладия в количестве 1% по массе в готовом катализаторе. Для синтеза катализаторов упаривали суспензию порошка $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в растворе ацетилацетоната палладия в этиловом спирте. Полученный материал прокаливали при температуре 400-900°C в течение 2-24 ч в атмосфере воздуха.

7.1.1. Частицы палладия на поверхности $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

В результате синтеза 1%Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ при температурах 400-650°C были получены композитные материалы с равномерным распределением частиц палладия на поверхности $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Таблица 14, Таблица 16). Средний диаметр частиц на поверхности катализатора после отжига при 650°C в течение 24 часов составляет около 13 нм, изменение продолжительности нагрева от 24 до 48 часов приводило к незначительному увеличению среднего размера до 15 нм. Дальнейшее увеличение температуры отжига катализатора 1%Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до 900°C (24 ч) приводит к тому, что на поверхности носителя частицы Pd не обнаруживаются (Таблица 14).

Таблица 14. Изменение среднего размера частиц после отжига катализатора, содержащего 1% Pd, при 650°C в течение 24 и 48 ч. и исчезновение частиц после отжига при 900°C в течение 24 ч.

образец	микрофотография	Распределение размера частиц
650°C 24 ч.		
650°C 48 ч.		
900°C 24 ч.		

Методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внутренним отражением (РФА-ПВО) был проведен анализ содержания палладия в двух образцах катализатора 1%Pd / $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированных при 650°C и 900°C в течение 24 ч. Расчет концентрации Pd проводили, учитывая стехиометрическое соотношение элементов в образце $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, в том числе долю кислорода, не определяемого методом РФА-ПВО. Измерение было проведено с использованием двух спектрометров. В случае Bruker PICOFOX S2 (Mo-анод) определение Pd проводилось по $\text{L}\alpha$ -линии, в случае Bruker S4 T-STAR (W-анод) определение содержания палладия проводилось по более интенсивной $\text{K}\alpha$ -линии Pd, однако не проводилось измерения содержания La. Результаты определения количества палладия в образцах, полученные на разных спектрометрах, совпадают в рамках погрешности. Измерения с помощью PICOFOX S2 показали значения: $1,1 \pm 0,1$ % Pd для образцов, синтезированных при 650°C (24 ч), и $1,0 \pm 0,1$ % Pd при 900°C (24 ч), соответственно. Величины, полученные на S4 T-STAR, соответственно равны $1,12 \pm 0,01$ и $1,09 \pm 0,02$ % Pd.

Таким образом, содержание Pd в образцах, полученных при разных температурах синтеза, совпадает. Этот результат позволил нам предположить, что основной причиной исчезновения частиц палладия на поверхности катализатора является термодиффузия в приповерхностный слой носителя. Кроме того, найденные содержания Pd близки к заложенному в синтезе 1%, то есть предложенная методика нанесения частиц позволяет контролировать содержание Pd в образце.

7.1.2. Влияние температуры и времени синтеза на каталитическую активность Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$

Температура и продолжительность отжига на стадии разложения ацетилацетоната оказывают существенное влияние на активность катализатора в реакции окисления CH_4 (Таблица 15). Наибольшую активность имеют катализаторы, синтезированные в интервале температур 400-600°C (Рисунок 76, а-с).

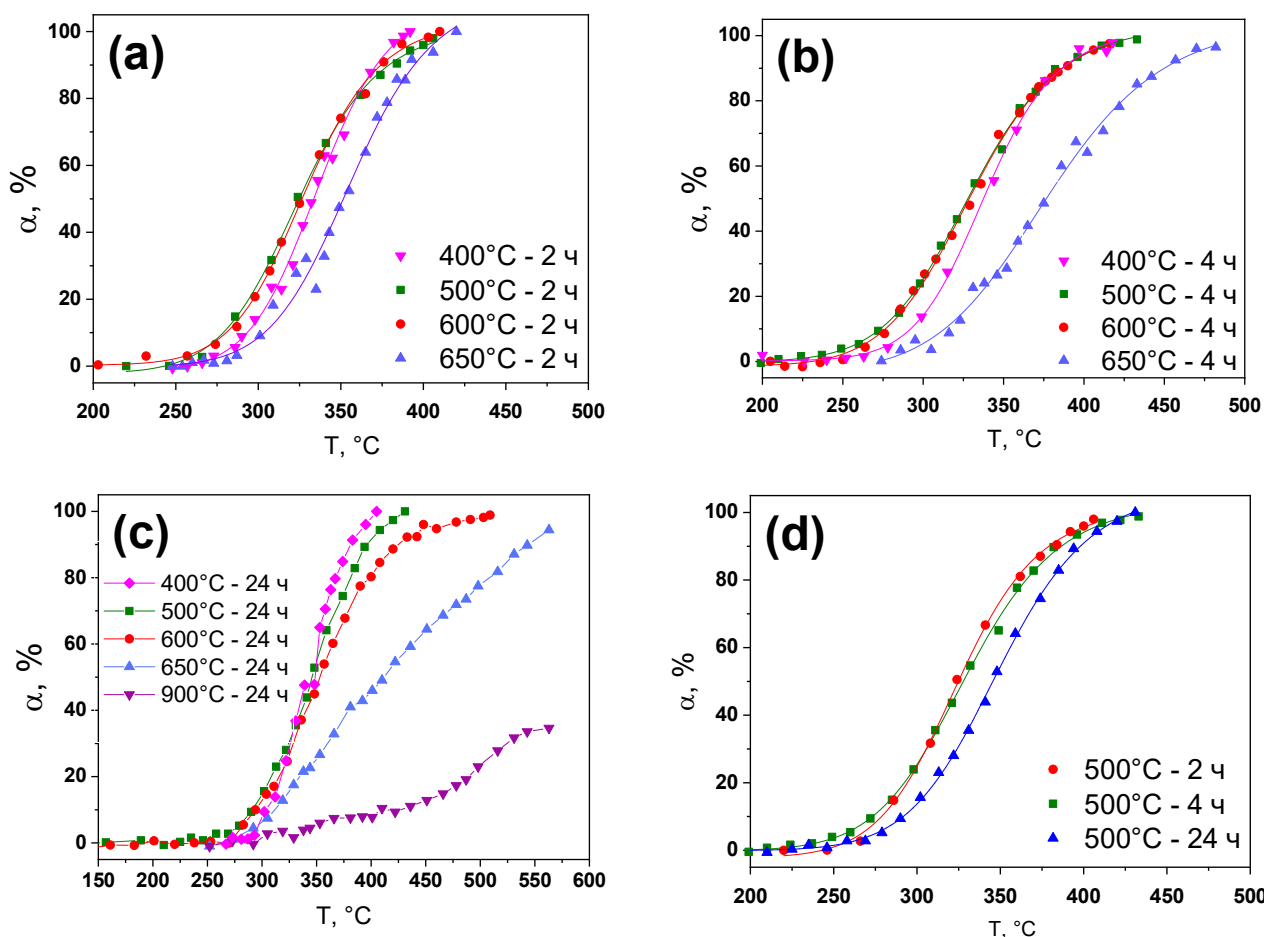


Рисунок 76. Температурные зависимости конверсии CH_4 в присутствии $1\% \text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ синтезированных при различной температуре в течение 2 ч (a), 4 ч (b), 24 ч (c) and температурные зависимости конверсии CH_4 в присутствии $1\% \text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ синтезированных при 500°C в течение различного времени (d).

Увеличение температуры отжига катализатора более 600°C приводит к повышению температуры 90% конверсии метана. Продолжительность отжига практически не влияет на каталитическую активность катализатора при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ (Рисунок 76, d). При температуре отжига 650°C высокая каталитическая активность сохраняется только в образце, синтезированном в течение 2 ч. При увеличении продолжительности отжига (650°C) до 24 ч температура 90% конверсии составила 550°C . Таким образом, причиной понижения активности катализаторов начиная с температур отжига 650°C следует считать термодиффузию палладия в поверхностный слой носителя.

Таблица 15. Температуры окисления 50 и 90% метана на катализаторах $1\% \text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ при различных условиях синтеза.

Условия синтеза		$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Время отжига, ч		

400	2	333	370
500	2	325	379
600	2	326	374
650	2	352	395
400	4	338	387
500	4	329	386
600	4	329	387
650	4	376	450
400	24	342	381
500	24	346	398
600	24	354	427
650	24	412	550

Для подтверждения стабильности катализаторов на основе розианитов нами проведены циклические испытания образца $1\%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ($500^{\circ}C$, 2 ч). Оказалось, что после прохождения 7 непрерывных циклов нагрева и охлаждения в потоке модельной газовой смеси без дополнительной активации и регенерации активность катализатора возросла. Температура 90% конверсии в реакции окисления CH_4 после 7 циклов испытаний составила $350^{\circ}C$ (Рисунок 77).

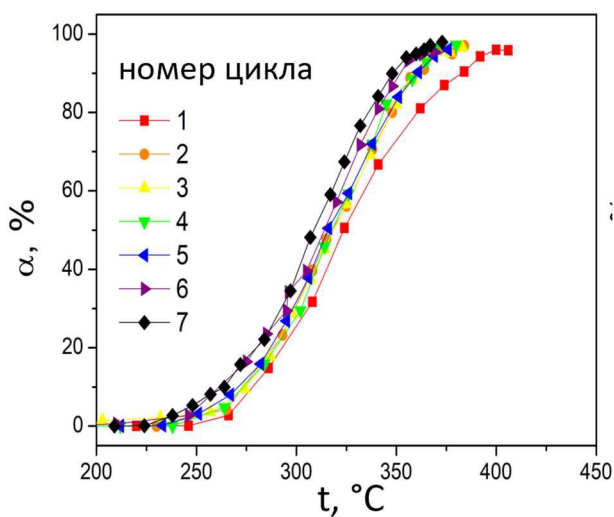
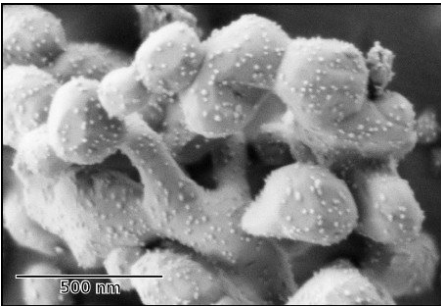
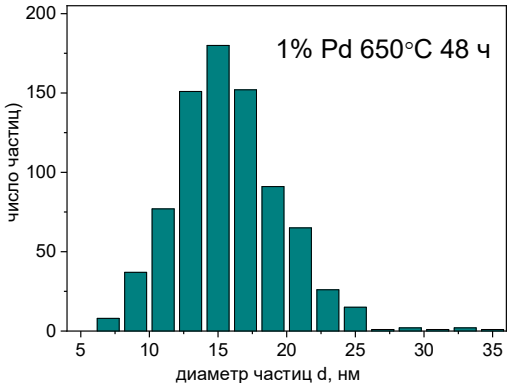
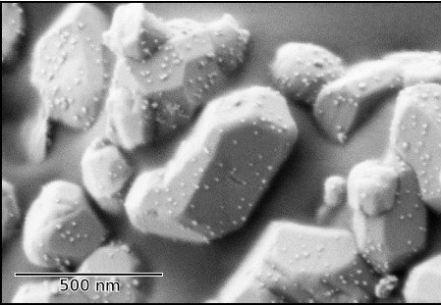
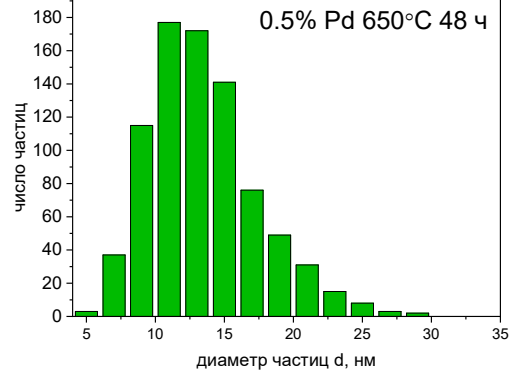
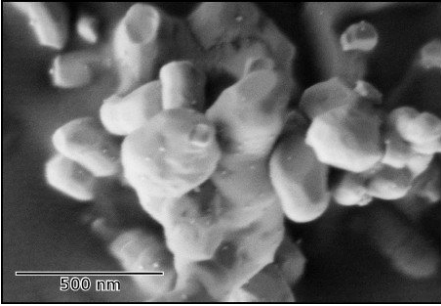
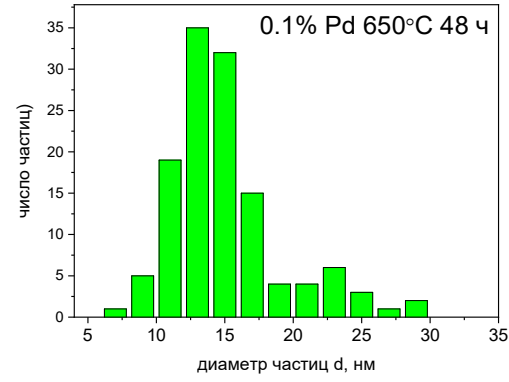


Рисунок 77. Температурная зависимость конверсии CH_4 в присутствии $1\%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ для 7 циклов нагрева и охлаждения в потоке модельной газовой смеси.

7.1.3. Зависимость каталитической активности $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ от содержания Pd

При изменении массы палладия, наносимого на поверхность $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, изменяется количество частиц, однако средний размер частиц по данным SEM изменяется незначительно от приблизительно 13 нм при нанесении 0.1% Pd до 15 нм при нанесении 1% металла. При этом наблюдается значительное изменение среднего расстояния между частицами (Таблица 16).

Таблица 16. Изменение размера частиц от массы нанесенного Pd, при 650°C

1 мас.% Pd		 1% Pd 650°C 48 ч
0.5 мас.% Pd		 0.5% Pd 650°C 48 ч
0.1 мас.% Pd		 0.1% Pd 650°C 48 ч

Оказалось, что активность катализаторов растет с увеличением массы палладия на поверхности $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до 1 мас.% Pd (Рисунок 78, Таблица 17). Дальнейший рост содержания палладия (более 1 мас.%) повышает температуру 90% конверсии метана, что указывает на снижение активности катализатора. По-видимому, частицы Pd на поверхности носителя $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ при концентрации более 1 мас.% Pd начинают сливаться (укрупняться), что приводит к уменьшению их удельной поверхности и падению каталитической активности.

Таблица 17. Температуры 50% и 90% конверсии метана ($T_{50\%}$ и $T_{90\%}$) катализатора $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ с различным содержанием палладия (условия нанесения 500 °C, 2 ч).

Катализатор	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$
0.1% Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	550	-
0.5% Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	362	450
0.75% Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	357	414
1% Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	325	379
2% Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	339	420

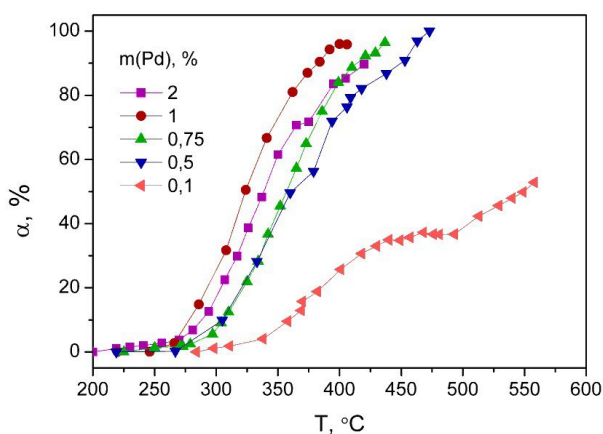


Рисунок 78. Температурные зависимости конверсии CH_4 в присутствии $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (500 °C, 2 ч) с различным количеством нанесенного Pd.

7.1.4. Влияние состава носителя на активность Pd-содержащего катализатора.

Для установления зависимости активности катализатора от состава носителя были использованы образцы 1% Pd/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (Ln = La - Sm), синтезированные при прокаливании на воздухе при 500°C в течение 2 ч. Удельная поверхность образцов варьировалась в пределах 1-5 м²/г. Каталитические тесты показали, что все катализаторы проявили высокую активность (Рисунок 79). Температуры 90% конверсии метана изученных образцов лежат в температурном диапазоне 367-382°C (Таблица 18). Зависимости активности катализаторов от величины ионного радиуса лантаноида не обнаружено.

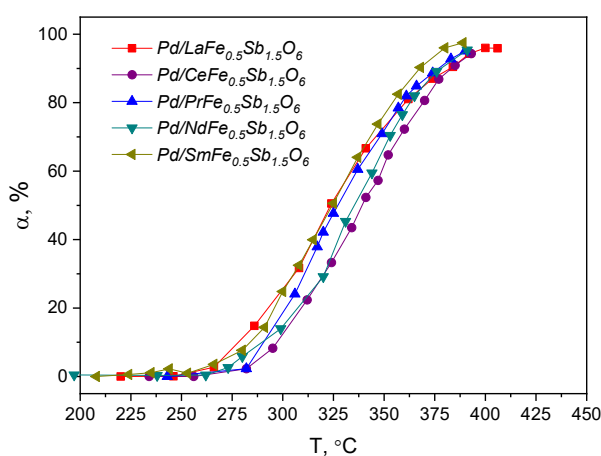


Рисунок 79. Температурная зависимость конверсии CH₄ в присутствии 1%Pd/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (500 °C, 2 ч), Ln = La-Sm.

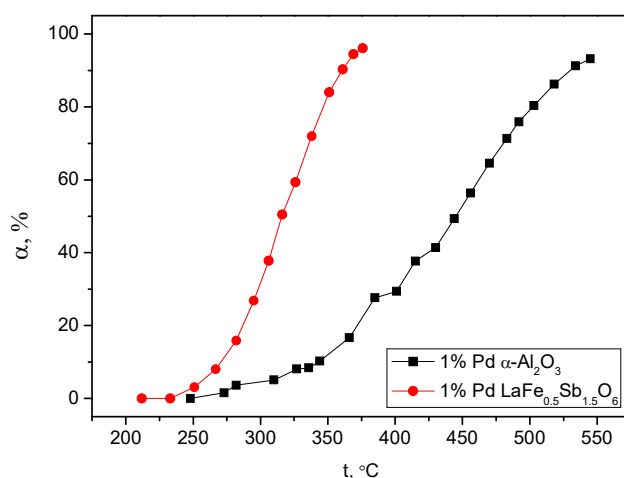


Рисунок 80. Температурные зависимости конверсии CH₄ в присутствии 1% Pd/α-Al₂O₃ (500°C, 2ч) и 1% Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (500°C, 2ч).

Для сравнения нами был изготовлен палладиевый катализатор (1 мас.% Pd) на наиболее часто используемом носителе α-Al₂O₃. Нанесение частиц палладия проводили в условиях, соответствующих получению 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ с наибольшей активностью (500°C, 2 ч). Сравнение показало, что активность 1%Pd/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ оказалась значительно выше, чем у 1% Pd/α-Al₂O₃ (Рисунок 80). Следует отметить, что удельная поверхность 1% Pd/α-Al₂O₃ (1 м²/г) была несколько меньше, чем у 1%Pd/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (Таблица 18). Данный результат указывает на возможность промотирующего влияния носителя LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ на каталитическую активность нанесенного катализатора.

Таблица 18. Температуры 50% и 90% конверсии метана ($T_{50\%}$ и $T_{90\%}$) в присутствии катализаторов $\text{Pd/LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, где Ln – La-Sm (условия нанесения 500°C , 2 ч).

Катализатор	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
1% Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	325	379
1% Pd/ $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	339	382
1% Pd/ $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	327	377
1% Pd/ $\text{NdFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	335	378
1% Pd/ $\text{SmFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	325	367
1% Pd/ Al_2O_3	530	442

7.2. Исследование образцов катализаторов с нанесенными частицами Pd

7.2.1. Исследование поверхности $\text{Pd/LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Исследование электронного профиля поверхности до и после катализа проводили методом РФЭС на примере образца 1%Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (500°C , 2ч), (Рисунок 81).

Основной вклад в РФЭ-спектр в диапазоне 545-525 эВ вносят полосы, относящиеся к спин-орбитальному дублету $\text{Sb } 3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ с энергиями связи 530.98 и 540.48 эВ. Однако, из-за наложения компоненты $\text{Sb } 3d_{5/2}$ на $\text{O } 1s$ и $\text{Pd } 3p_{3/2}$, для анализа были использованы только полоса $\text{Sb } 3d_{3/2}$. Экспериментальный профиль $\text{Sb } 3d_{3/2}$ описывается единственной гауссовой компонентой с максимумом при 540.48 эВ (Рисунок 81 а). Данная величина энергии хорошо совпадает с наблюдаемой ранее для уровня $\text{Sb } 3d_{3/2}$ в Sb_2O_5 (540.6 [182], 540.4 [183], 540.6 eV [184]). Аналогичные значения энергии для Sb_2O_3 составляют (539.6 [182], 539.5 [183], 539.6 eV [184]). Полученный результат указывает на присутствие сурьмы на поверхности 1%Pd/ $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ преимущественно в одном зарядовом состоянии Sb^{5+} . Заметим, что несмотря на то, что профиль полосы, соответствующей $\text{Sb } 3d_{5/2}$ уровню, является результатом разложения, положение максимума при 530.98 эВ, также хорошо согласуется с данными для Sb^{5+} (531.1 [182], 531.0 [183], 531.5 eV [184]). Для Sb^{3+} значение энергии $\text{Sb } 3d_{5/2}$ уровня соответствует 530.2 [182], 530.1 [183], 529.8 eV [184].

Компоненты с близкими энергиями связи 529.50 и 530.0 эВ можно приписать связям La-O и Fe-O, соответственно, тогда как пик с энергией 530.90 эВ - связи Pd-O (Таблица 19) [211–213]. Пик при 534.20 эВ характеризует уровень Pd 3p_{3/2} [213]. Наблюдается незначительная разница до и после катализа в соотношениях интенсивностей полос при 530.9 эВ и 534.2 эВ, соответствующих связи Pd-O и уровню Pd 3p_{3/2}. В исходном образце соотношение интенсивности данных полос составляло 1:1.2, а после катализа 1:1.1. Этот результат указывает на то, что состояние палладия в процессе катализа практически не меняется.

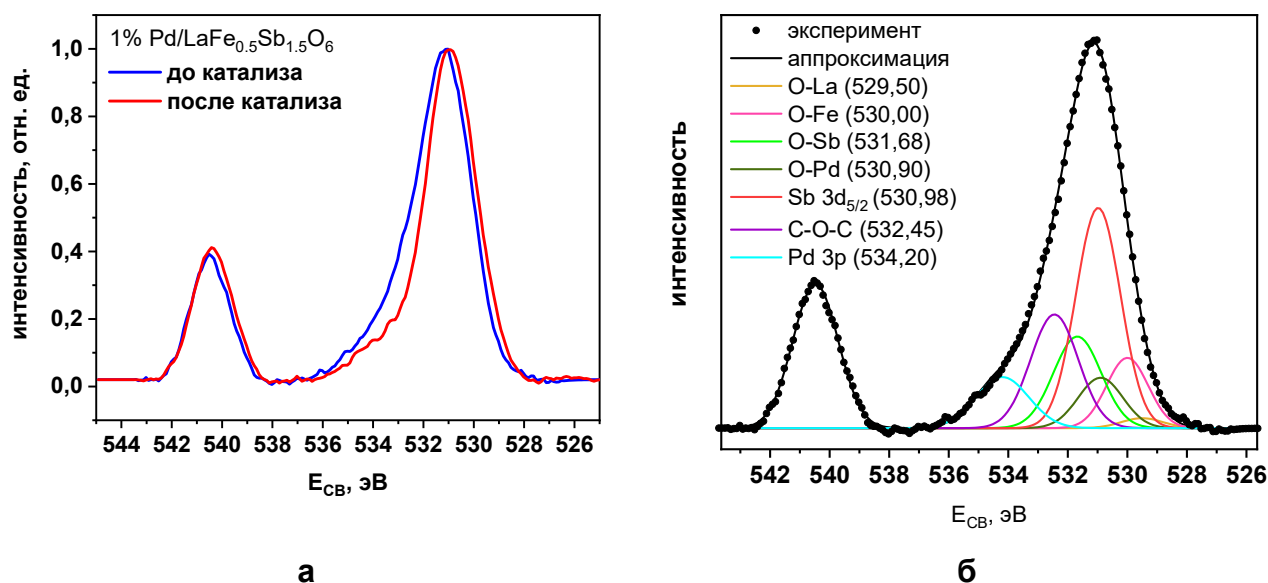


Рисунок 81. РФЭ спектры до и после катализа для 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (а); разложение на компоненты O 1s + Sb 3d_{5/2} + Pd 3p_{3/2} экспериментального профиля образца до катализа (б).

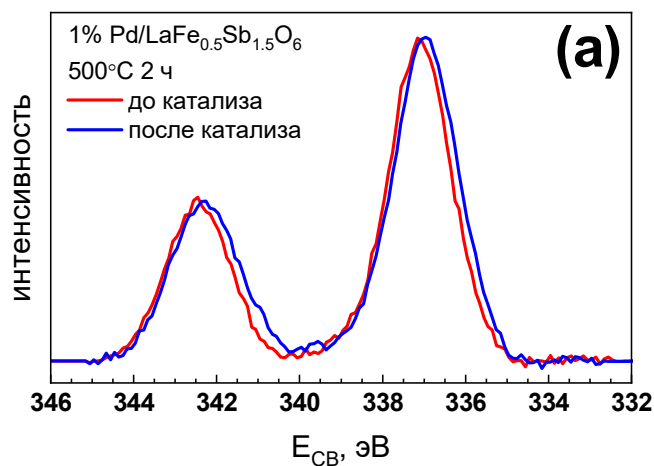
РФЭ-спектры до и после катализа почти идентичны.–за исключением небольшого различия для компонента 532,5 эВ, соответствующего связи C-O-C (Рисунок 81). Его интенсивность снижается после катализа (Таблица 19), что может свидетельствовать о снижении концентрации углерода на поверхности катализатора. После катализа наблюдается незначительный сдвиг пика Sb 3d_{3/2} в сторону меньших энергий на 0.08 эВ (Таблица 19), что, по-видимому, связано с изменением ближайшего окружения катионов в процессе окисления метана. Вероятной причиной может быть **возникновение кислородных вакансий или захват ими кислорода**.

Таблица 19. Значения энергии связи, определенных по спектрам РФЭС, образца 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆.

	La-O	Fe-O	Sb-O	C-O-C	Pd-O	Pd 3p _{3/2}	Sb 3d _{5/2}	Sb 3d _{3/2}

до катализа	$E_{\text{св}}$	529.5	530.0	531.68	532.45	530.9	534.2	530.98	540.48
	W	1.4	1.4	1.6	1.6	1.5	1.78	1.5	1.52
	$I_{\text{отн}}$	723	4127	6495	8220	3342	4006	14640	9746
После катализа	$E_{\text{св}}$	529.42	530.0	531.57	532.60	530.9	534.22	530.87	540.37
	W	1.35	1.5	1.6	1.6	1.5	1.78	1.50	1.57
	$I_{\text{отн}}$	1871	4164	6425	2863	2218	2390	14483	9655

Энергии связи Fe 2p_{3/2} образца до и после катализа практически совпадают 711.3 и 711.1 эВ, соответственно. В спектрах до и после катализа присутствует сателлит с энергией связи около 719 эВ. Указанные значения энергии связи характерны для состояния Fe³⁺ [214]. Незначительное смещение положения пика Fe 2p_{3/2} коррелирует с изменением положения пика Sb 3d_{5/2}. Пики La 3d_{5/2} и La 3d_{5/2}-сателлит образца до / после катализа имеют энергии связи 835.87/835.80 и 839.61/839.52 эВ, и для La 3d_{3/2} и La 3d_{3/2}-сателлит 852.73/852.59 и 856.51/856.35 эВ, что указывает на состояние La³⁺ [212,215]. Перечисленные факты указывают на то, что химическое состояние катионов не изменяется в процессе катализа, что может быть связано с быстрым кислородным обменом между поверхностью кристаллической решетки и активными центрами катализатора 1% Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆.



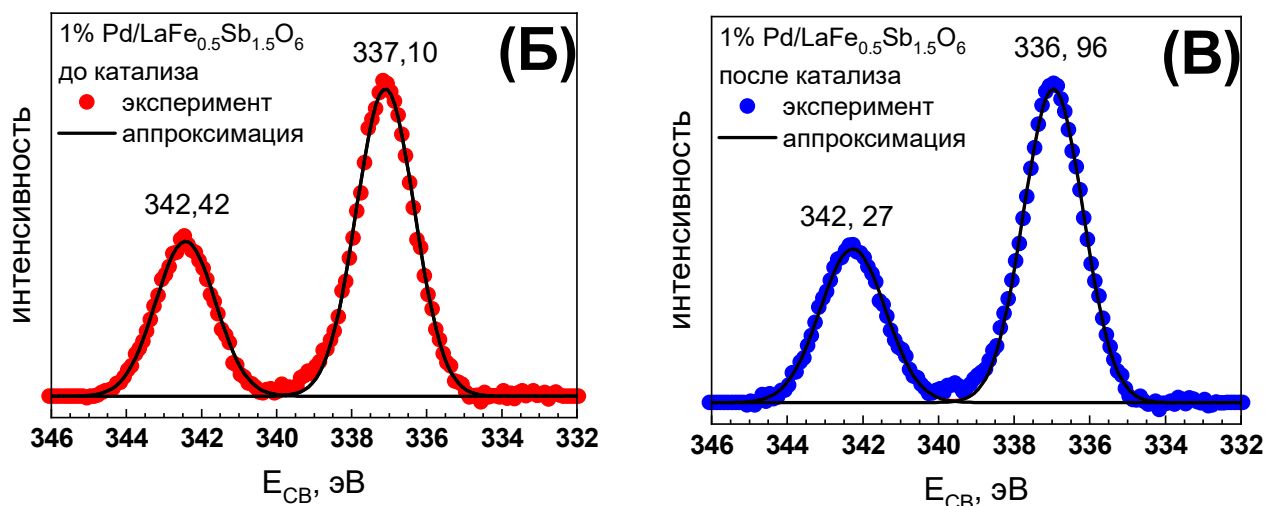


Рисунок 82. РФЭ-спектры Pd 3d (а) и их разложение на компоненты до (б) и после (в) катализа.

РФЭ-спектр 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (до катализа) в области энергий уровня Pd 3d представляет собой дублет с максимумами при 337.1 и 342.4 eV (Рисунок 82). Ранее было показано [211,216–218], что энергии связи Pd 3d_{5/2} для металлического Pd, PdO и PdO₂ соответствуют 335.4, 337.1 и 337.9 eV. Таким образом, можно предположить, что основным состоянием палладия в образцах до катализа является Pd²⁺ в форме PdO. Образец после катализа показывает небольшой сдвиг Pd 3d спектра в сторону меньших энергий связи на 0.14 eV при сохранении формы. Этот сдвиг можно приписать небольшим изменениям в структуре образца.

Анализ РФЭС спектров образца сравнения 1% Pd/ α -Al₂O₃ (500°C, 2ч) показал, что химическое состояние Al не изменяется в процессе катализа. Спектры Al 2p представлены одним пиком с максимумом, соответствующим энергии связи 74.5 эВ, и шириной 1.54 эВ. Энергии связи пиков Pd 3d_{5/2} и Pd 3d_{3/2} в спектре образца до катализа, равные 337.5 и 342.8 эВ, занимают промежуточное положение между величинами, характерными для PdO и PdO₂. После каталитического процесса они становятся равными 337.3 и 342.6 эВ, соответственно, что свидетельствует об уменьшении зарядового состояния на атомах Pd.

7.2.2. Исследование поверхности Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры образца 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ до и после каталитических испытаний практически идентичны (Рисунок 83). Небольшие различия наблюдаются только в диапазоне 1700-1000 см⁻¹. В спектре образца до катализа наблюдаются полосы при 1730, 1523, 1300, 1175, 1070 и 990 см⁻¹. Полосы при 1730, 1523, 1300, 990 см⁻¹ следует отнести к следовым количествам карбоната, образовавшегося на поверхности катализатора в

результате хемосорбции CO_2 из воздуха. После катализа спектр в области $1700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ представляет собой суперпозицию множества перекрывающихся полос, возникающих в результате колебания различных групп атомов промежуточных продуктов реакции. Согласно [198], для формиата HCOO^- характерны колебания при $1600\text{--}1500$ ($\nu_{\text{as}} \text{C-O}$), $1400\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}} \text{C-O}$); колебания монодентатного карбоната наблюдаются в диапазонах $1530\text{--}1470$ ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), $1370\text{--}1300$ ($\nu_{\text{s}} \text{COO}$), $1080\text{--}1040$ ($\nu \text{C-O}$), $880\text{--}850\text{ см}^{-1}$ к колебаниям; и бидентатного карбоната при $1630\text{--}1590$ ($\nu \text{C-O}$), $1270\text{--}1260$ ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), $1030\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}} \text{COO}$). На этом основании полосы в области $1750\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ следует отнести к колебаниям карбонильных групп (C=O) в составе формиат и карбонат ионов. Наиболее интенсивная полоса в рассматриваемой области спектра с максимумом при 1060 см^{-1} имеет сложную структуру. Вклад в эту полосу дают колебания C-O связей формиат и карбонат ионов, физически абсорбированных молекул CO_2 , присутствие которых подтверждается наличием в спектре характерной полосы при 2370 см^{-1} . Свой вклад в эту полосу могут давать колебания активных форм кислорода O_2^- . В зависимости от состава катализатора сильную полосу, соответствующую O-O валентным колебаниям O_2^- , фиксировали в области $1200\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ [199–202]. В [201] колебаниям O_2^- , абсорбированным на поверхности NiO , были приписаны полосы при 1140 и 1070 см^{-1} . Возможно именно с O_2^- связано появление полос при 1175 и 1070 в ИК-спектре до катализа.

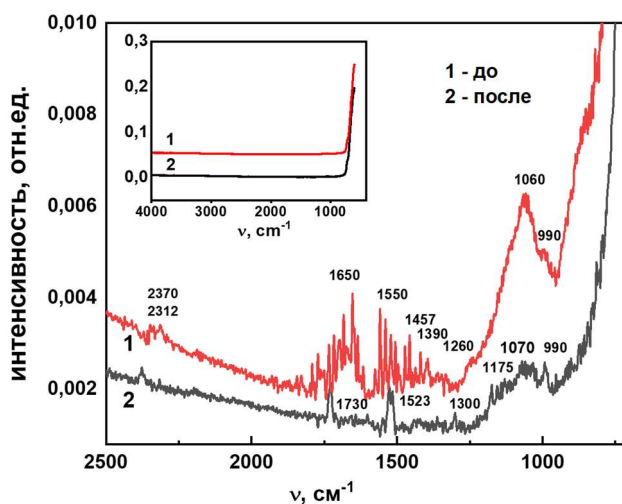


Рисунок 83. ИК-спектр $1\%\text{Pd/LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ до и после каталитических испытаний в реакции полного окисления метана.

7.2.3. Исследование поверхности $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом температурно-программируемой десорбции ТПД - O_2

Методом ТПД - O_2 проведено сравнение поверхности носителя $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ без частиц палладия и катализатора $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. На термограммах исследованных образцов хорошо видны пики, соответствующие различным формам кислорода на поверхности образцов. (Рисунок 84).

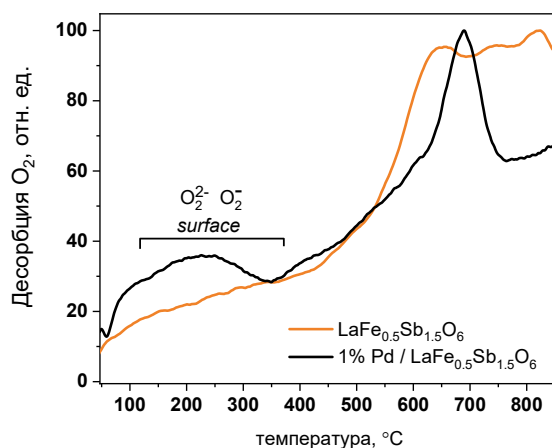


Рисунок 84. O_2 -ТПД профили $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ носителя и $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

Профили ТПД O_2 носителя $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и образца с частицами палладия на поверхности заметно отличаются. В профиле носителя $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ наблюдается полоса в области $40\text{--}350^\circ\text{C}$ свидетельствующая о присутствии незначительного количества на поверхности O_α . Более интенсивная полоса в области $400\text{--}800^\circ\text{C}$ указывает на десорбцию кислорода O_β и O_γ . При этом десорбция поверхностных форм кислорода O_β из носителя превалирует над O_α при повышении температуры (Рисунок 84). Это свойство носителя свидетельствует о высокой подвижности кислорода в $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, что способствует активному переносу и активации имеющихся кислородных форм.

В случае образца с нанесенными частицами палладия $\text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ широкая полоса, относящийся к десорбции слабосвязанных форм кислорода O_α имеет большую интенсивность по сравнению с профилем ТПД носителя (Рисунок 84). Появление этой интенсивной полосы, указывающей на значительную концентрацию O_α в данном образце, можно объяснить присутствием диспергированных частиц PdO_x . Несимметричный пик с $T_{\text{макс}} = 687^\circ\text{C}$ в областях десорбции O_β и O_γ представляет собой результат наложение пиков от поверхностного и объемного кислорода решетки розита. Преобладающей формой является кислород O_γ . Высокотемпературный пик менее

важен для сжигания метана, поскольку реакция протекает при гораздо более низкой температуре.

7.2.4. Процесс полного окисления CH_4 на поверхности $\text{Pd/LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

В результате проведенного исследования было показано, что все синтезированные катализаторы $1\%\text{Pd/LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, имеют практически одинаковую каталитическую активность и обеспечивают 90% конверсию CH_4 до $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при температурах $367\text{--}382^\circ\text{C}$ без предварительной активации катализатора. Очевидно, что каталитическая активность не зависит от природы лантаноида, входящего в состав розиаита, в отличие от реакции окисления CO , в которой была установлена данная корреляция

Изучение влияния количества нанесенного Pd и режимов термической обработки образцов после импрегнирования на каталитическую активность позволило определить оптимальные условия синтеза активного компонента на подложке. При этом оптимальным количеством нанесенного компонента является 1% Pd в пересчете по массе на металл, что ниже, чем традиционно используемого в катализаторах полного окисления метана [219]. Температуры конверсии метана для этих образцов очень близки $T_{90} = 370 - 379^\circ\text{C}$ (Таблица 18). Увеличение температуры или продолжительности отжига приводят к снижению каталитической активности и увеличению среднего размера частиц Pd с 13 до 15 нм для $1\%\text{Pd/LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (500°C , 2 ч) и $1\%\text{Pd/LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (650°C , 24 ч), соответственно. Однако, столь незначительные изменения размеров не могут быть причиной снижения каталитической активности. С нашей точки зрения, существуют два значимых фактора, которые могут ингибировать процесс окисления CH_4 на $1\%\text{Pd/LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, предварительно отожженных при $T > 600^\circ\text{C}$. Во-первых, длительные отжики при высоких температурах могут активировать термодиффузионные процессы, в результате которых происходит внедрение палладия в объемные слои носителя и обеднение поверхностного слоя материала активным компонентом, что приводит к уменьшению каталитической активности. На возможность вхождения ионов Pd^{2+} в позиции Ce^{4+} в решетке носителя CeO_2 также указывалось в работе [220]. Подтверждением этого предположения является то, что после прокаливания при 900°C (24 ч) частицы Pd на поверхности катализатора $1\%\text{PdO/LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ обнаружить не удалось (Таблица 14). Величина конверсии в реакции окисления CH_4 на этом образце в интервале температур $550 - 650^\circ\text{C}$ составила только 46% (Рисунок 76, с). Во-вторых, известно, что при температурах выше 650°C происходит восстановление оксида палладия до металла [221], что является нежелательным процессом, приводящим к

падению активности катализатора. Оба указанных процесса, в принципе, могут протекать одновременно.

Результаты характеристики поверхности катализатора до и после проведения реакции методом РФЭС и ИК –спектроскопии могут указывать на некоторые причины, обуславливающие стабильную работу катализатора. Так результаты исследования методом РФС образца $1\%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, показали, что электронный профиль поверхности после катализа почти не меняется (Рисунок 81 б). Минимальные изменения в энергиях связи можно объяснить небольшой структурной перестройкой поверхности. В то же время ИК-спектры этого образца показывают присутствие незначительного количества органических форм на поверхности до катализа. После реакции на поверхности PdO_x обнаруживается незначительное количество формиатных частиц $HCOO$. ИК-спектры показали, что ионы формиата превращаются в карбонатные частицы, которые впоследствии разлагаются в CO_2 (Рисунок 83). «Чистая» поверхность композита и неизменность электронной структуры носителя могут быть залогом стабильной работы катализатора в течение длительного времени (Рисунок 77). Более того, нами наблюдалось увеличение активности катализатора после нескольких циклов использования. Подобный эффект наблюдался ранее на оксидных катализаторах другого состава после пребывания в реакционной смеси ($O_2 - CH_4$) [222]. Таким образом, высокая стабильность при циклировании и эффективность активных центров катализаторов $Pd/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ в значительной степени обусловлена способом синтеза и свойствами поверхности носителя $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$.

Несмотря на то, что уже накоплены и обобщены определенные знания о механизмах полного окисления CH_4 на Pd -содержащих катализаторах, вопросы, связанные с протеканием этой реакции, предметно обсуждаются для каждого нового материала. В результате нанесения на поверхности розианта $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ формируются химически связанные с его поверхностью малые частицы, которые представляют собой кристаллиты PdO_x . Наиболее вероятно, что они состоят из кристаллического ядра PdO и дефектной поверхности, содержащей координационно ненасыщенные ионы Pd^{2+} [223]. Степень окисления палладия Pd^{2+} в частицах на поверхности $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ до и после каталитической реакции подтверждается методом РФЭС. В то же время, Pd^0 этим методом не обнаруживается ни до, ни после реакции.

Наиболее вероятным механизмом полного окисления метана на катализаторе $Pd/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ является механизм Марса-Ван-Кревелена. Согласно этому механизму, атомы углерода физичесорбированного CH_4 образует координационную связь с координационно ненасыщенными атомами Pd^* на поверхности кристаллитов PdO_x . В

результате взаимодействия с кислородом соседней группы Pd-O происходит активация связи C-H и диссоциация CH_4 с последовательным образованием промежуточных продуктов реакции: Pd - CH_x и Pd-OH. Кинетика этого процесса подробно изучена в [223–226]. Важным условием протекания реакции окисления метана является присутствие кислородных вакансий на поверхности PdO_x . Эти вакансии регенерируются в конце каталитического цикла путем рекомбинации поверхностных гидроксильных групп, сформированных в процессе пошаговой активации C-H связей [223]. Следует отметить, что диссоциативная хемосорбция O_2 , происходящая при низких температурах, может быть обратимой. На это указывает активная десорбция кислорода O_α в 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, область которой по температуре соответствует протеканию реакции на этом катализаторе (Рисунок 84).

Сильное промотирующее влияние носителя является отличительной особенностью синтезированных нами катализаторов на основе розиаита. Подтверждением этому может служить существенно более высокая активность 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ ($T_{90} = 379^\circ\text{C}$) по сравнению с 1%Pd/ α -Al₂O₃, синтезированным в тех же условиях, соответствующих оптимальным для получения наиболее эффективных катализаторов на основе розиаита. Образец сравнения показал значительно худший результат. Температура 90% конверсии метана в его присутствии составила только 520°C . Как было показано ранее при изучении реакции окисления CO, соединения со структурой розиаита отличаются высокой способностью к редокс-превращениям $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$, наличием большого количества кислородных вакансий, высокой мобильностью кислорода в кристаллической решетке. Все эти особенности розиаитов определяют их высокую активность при окислении монооксида углерода. Кислородные вакансии и возможность окислительно-восстановительных превращений в приповерхностном слое носителя имеют, по-видимому, не меньшее значение для каталитического окисления CH_4 . Кислородные вакансии в LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ способствуют адсорбции и десорбции газообразного кислорода. Их наличие в приповерхностном слое, а также легкая восстанавливаемость ионов переходных металлов обеспечивают высокую подвижность кислорода и его миграцию с поверхности носителя через межфазную границу к активным центрам катализатора PdO_x (Рисунок 85). Это обстоятельство обеспечивает постоянный дополнительный приток кислорода к активным центрам, что обеспечивает высокую активность катализатора.

Косвенным подтверждением высокой подвижности приповерхностного кислорода носителя служат данные ТПД- O_2 для LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ и 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆. Сравнение областей десорбции кислорода O_α и O_β носителя и катализатора показывает, что

десорбция кислорода O_α на подложке практически отсутствует (Рисунок 84). Это указывает на то, что адсорбированный на поверхности кислород заполняет вакансии приповерхностного слоя розиита. В результате в области температур, соответствующей десорбции O_β , мы наблюдаем интенсивный пик с максимумом при 545°C. В ТПД- O_2 профиле нанесенного катализатора 1%Pd/ $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ в отличие от профиля носителя наблюдается широкая полоса десорбции O_α с частиц PdO_x . Обширная область десорбции приповерхностного кислорода O_β , существующая в $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, практически исчезает после нанесения Pd. Это указывает на то, что приповерхностный кислород носителя активно участвует в процессе насыщения кислородом частиц PdO_x .

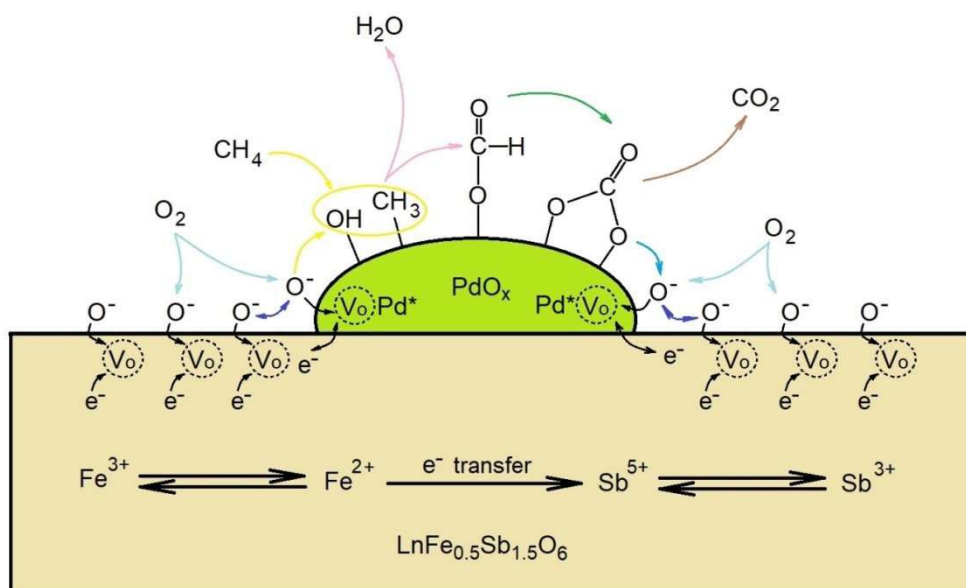


Рисунок 85. Схема, иллюстрирующая промотирующее влияние носителя $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ в реакции полного окисления CH_4 .

Выводы к главе 7

Таким образом, на примере реакции полного окисления метана нами была показана эффективность использования антимонов со структурой розиита в качестве активного носителя катализатора. Синтезированные катализаторы, 1%Pd/ $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, содержащие малое количество Pd, обеспечивают 90% конверсию CH_4 до $CO_2 + H_2O$ при температурах 367-382°C без предварительной активации катализатора. Высокая стабильность при циклировании и эффективность активных центров этих катализаторов в значительной степени обусловлена способом синтеза и свойствами поверхности оксидного носителя со структурой розиита. Это подтверждается сравнительным изучением активности 1%Pd/ $\alpha-Al_2O_3$, и

1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, приготовленных в одинаковых условиях, значения температур 90% конверсии CH₄ для которых составляют 520 и 379°C, соответственно. Это указывает на значительный промотирующий эффект носителя LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆. Изучение поверхности 1%Pd/LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ методами РФЭС и ИК-спектроскопии показало устойчивость электронной структуры и отсутствие органического загрязнения поверхности в условиях реакции окисления CH₄. Результаты TPD - O₂ косвенно подтверждают высокую подвижность приповерхностного кислорода носителя, что может быть обусловлено высокой способностью к редокс-превращениям и наличием большого количества кислородных вакансий на ее поверхности. Это свойство носителя способствует активному переносу приповерхностного кислорода к PdO_x, активации имеющихся кислородных форм и формированию активных центров PdO - Pd*.

Выводы

1. Проведено комплексное исследование широкого ряда сложных антимонатов РЗЭ и Fe/Co/Ni, отличающихся составом, структурой и методом синтеза. Показана перспективность использования антимонатов со структурой розиаита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в качестве катализаторов окисления CO и установлены особенности механизма окисления CO на их поверхности. Показана возможность их использования в качестве активного носителя PdOx катализаторов в реакции полного окисления CH_4 .
2. Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$, проведено уточнение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Обнаружено 5 новых соединений: $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и LaM_2SbO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$. Показана стабильность $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ и LaM_2SbO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) при нагревании до 1350°C . Установлены пределы существования изоструктурных рядов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) и $\text{Ln}_2\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$). Решены структуры соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$), $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и LaM_2SbO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$).
3. Разработаны новые методики синтеза сложных антимонатов La-M-Sb-O ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) с различной морфологией на основе цитратного метода, синтеза в расплаве солей и метода соосаждения с последующим отжигом.
4. Проведен сравнительный анализ каталитической активности в реакции окисления CO рядов соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$), а также антимонатов различного состава, образующихся в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Показано влияние условий и метода синтеза на их морфологию и каталитические характеристики. Установлено, что наибольшей активностью при низких температурах и стабильностью при циклических испытаниях обладают катализаторы со структурой розиаита $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($T_{90}=262^\circ\text{C}$) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($T_{90}=263^\circ\text{C}$), синтезированные методом соосаждения с последующим отжигом и гидротермальной обработкой осадка.
5. На основании данных методов ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*, РФЭС и ТПД- O_2 показано, что каталитическое окисление CO на его поверхности розиаита протекает по механизму Ленгмюра - Хиншелвуда с образованием промежуточных карбонатных структур и сопровождается окислительно – восстановительными процессами $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) с участием поверхностно-активных форм кислорода и вакансий. Показано, что сурьма не принимает непосредственного участия в каталитической реакции, но играет роль

донора электронов, увеличенная концентрация которых способствует ускорению процессов адсорбции и формирования активных форм кислорода на поверхности катализатора. Установлено отсутствие загрязнения поверхности катализаторов в процессе катализа, что исключает потребность в их регенерации. Выдвинуто предположение о связи высокой каталитической активности розиаитов с их слоистой структурой.

6. Разработана методика нанесения наночастиц PdO_x на поверхность $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, позволяющая синтезировать стабильные и эффективные катализаторы с пониженным содержанием палладия $\text{Pd}(1\%)/\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, обеспечивающие 90%-ную конверсию CH_4 в $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при температуре 360-382°C без предварительной активации катализатора. Исследование поверхности катализатора методами РФЭС, ИК СДО и ТПД O_2 подтвердило промотирующую роль оксидного носителя со структурой розиаита. Предложен механизм полного окисления CH_4 на $\text{PdO}_x/\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

Список литературы

1. Gadgil M.M., Kulshreshtha S.K. CO oxidation over Pd/FeSbO₄ catalyst // J Mol Catal A Chem. 1995. Vol. 95, № 3. P. 211–222.
2. Reumuth G. et al. Carbon monoxide intoxication: What we know // Burns. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 45, № 3. P. 526–530.
3. Freund H. et al. CO Oxidation as a Prototypical Reaction for Heterogeneous Processes // Angewandte Chemie International Edition. 2011. Vol. 50, № 43. P. 10064–10094.
4. Pramhaas V. et al. Interplay between CO Disproportionation and Oxidation: On the Origin of the CO Reaction Onset on Atomic Layer Deposition-Grown Pt/ZrO₂ Model Catalysts // ACS Catal. 2021. Vol. 11, № 1. P. 208–214.
5. Heck Ronald.M., Farrauto R.J., Gulati S.T. Catalytic Air Pollution Control // Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technogy. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 2–23 p.
6. Kiani D., Wachs I.E. Practical Considerations for Understanding Surface Reaction Mechanisms Involved in Heterogeneous Catalysis // ACS Catal. American Chemical Society, 2024. Vol. 14, № 22. P. 16770–16784.
7. Zang M. et al. A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts // Journal of Saudi Chemical Society. King Saud University, 2019. Vol. 23, № 6. P. 645–654.
8. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides // ChemCatChem. 2011. Vol. 3, № 1. P. 24–65.
9. Tascón J.M.D., Tejuca G. Adsorption of CO on the Perovskite-Type Oxide LaCoO₃ // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. 1980. Vol. 121, № 1. P. 63–78.
10. Prins R. Eley–Rideal, the Other Mechanism // Top Catal. Springer, 2018. Vol. 61, № 9–11. P. 714–721.
11. Liu B. et al. Carbonate-mediated Mars-van Krevelen mechanism for CO oxidation on cobalt-doped ceria catalysts: Facet-dependence and coordination-dependence // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. Vol. 20, № 23. P. 16045–16059.
12. Vannice M.A. An analysis of the Mars–van Krevelen rate expression // Catal Today. 2007. Vol. 123, № 1–4. P. 18–22.
13. Mars P., van Krevelen D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // Chem Eng Sci. Pergamon Press Ltd., 1954. Vol. 3. P. 41–59.
14. TAKASU Y. The catalytic contribution of the lattice oxygen atoms of praseodymium oxide to the oxidation of carbon monoxide // J Catal. 1982. Vol. 76, № 1. P. 61–64.

15. Ramesh K. et al. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts // *Catal Today*. 2008. Vol. 131, № 1–4. P. 477–482.
16. Liang S. et al. Effect of phase structure of MnO₂ nanorod catalyst on the activity for CO oxidation // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112, № 14. P. 5307–5315.
17. Wu Z., Li M., Overbury S.H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes // *J Catal. Elsevier Inc.*, 2012. Vol. 285, № 1. P. 61–73.
18. Penkala B. et al. The role of lattice oxygen in CO oxidation over Ce¹⁸O₂-based catalysts revealed under operando conditions // *Catal Sci Technol. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 5, № 10. P. 4839–4848.
19. Yang C. et al. Can Subsurface Oxygen Species in Oxides Participate in Catalytic Reactions? An ¹⁷O Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study // *J Phys Chem Lett*. 2024. Vol. 15, № 32. P. 8218–8223.
20. Eads C.N. et al. Resolving active species during the carbon monoxide oxidation over Pt(111) on the microsecond timescale // *Nat Commun*. 2025. Vol. 16, № 1. P. 1216.
21. Duprat F. Light-off curve of catalytic reaction and kinetics // *Chem Eng Sci*. 2002. Vol. 57, № 6. P. 901–911.
22. Haruta M. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles // *The Chemical Record*. 2003. Vol. 3, № 2. P. 75–87.
23. Haruta M. et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C // *Chem Lett*. 1987. Vol. 16, № 2. P. 405–408.
24. Cunningham D.A.H. et al. Influence of dry operating conditions: observation of oscillations and low temperature CO oxidation over Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ catalysts // *Catal Letters*. 1994. Vol. 25, № 3–4. P. 257–264.
25. Thormählen P. et al. Low-Temperature CO Oxidation over Platinum and Cobalt Oxide Catalysts // *J Catal*. 1999. Vol. 188, № 2. P. 300–310.
26. Broqvist P., Panas I., Persson H. A DFT study on CO oxidation over Co₃O₄ // *J Catal*. 2002. Vol. 210, № 1. P. 198–206.
27. Wang H.-F. et al. Origin of extraordinarily high catalytic activity of Co₃O₄ and its morphological chemistry for CO oxidation at low temperature // *J Catal*. 2012. Vol. 296. P. 110–119.
28. Che M., Tench A.J. Characterization and Reactivity of Molecular Oxygen Species on Oxide Surfaces / ed. Eley D.D., Pines H., Weisz P.B. ACADEMIC PRESS, 1983. Vol. 32. 1–148 p.

29. Iwamoto M. et al. Study of metal oxide catalysts by temperature programmed desorption. 4. Oxygen adsorption on various metal oxides // J Phys Chem. 1978. Vol. 82, № 24. P. 2564–2570.
30. Wang H.F. et al. Structural origin: Water deactivates metal oxides to CO oxidation and promotes low-temperature CO oxidation with metals // Angewandte Chemie - International Edition. 2012. Vol. 51, № 27. P. 6657–6661.
31. Zhu J., Gao Q. Mesoporous MCo₂O₄ (M=Cu, Mn and Ni) spinels: Structural replication, characterization and catalytic application in CO oxidation // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol. 124, № 1–3. P. 144–152.
32. Liu H. et al. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu) spinel catalyst and its simultaneous catalytic application in CO oxidation and NO + CO reaction // Fuel. 2020. Vol. 272. P. 117738.
33. Кузина Е.О. et al. Исследование характеристик гопкалитов различных производителей // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2011. Vol. 12. P. 61–66.
34. Royer S. et al. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality // Chem Rev. 2014. Vol. 114, № 20. P. 10292–10368.
35. Tascón J.M.D., González Tejuca L. Catalytic activity of perovskite-type oxides LaMeO₃ // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1980. Vol. 15, № 2. P. 185–191.
36. Royer S., Duprez D., Kaliaguine S. Oxygen mobility in LaCoO₃ perovskites // Catal Today. 2006. Vol. 112, № 1–4. P. 99–102.
37. Royer S., Duprez D., Kaliaguine S. Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo_{1-x}Fe_xO₃ // J Catal. 2005. Vol. 234, № 2. P. 364–375.
38. Parkash O. et al. Rare earth cobaltite catalysts: Relation of activity to spin and valence states of cobalt // Mater Res Bull. 1974. Vol. 9, № 9. P. 1173–1176.
39. Tanaka H., Mizuno N., Misono M. Catalytic activity and structural stability of La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{1-x}Fe_xO₃ perovskite catalysts for automotive emissions control // Appl Catal A Gen. 2003. Vol. 244, № 2. P. 371–382.
40. Satsuma A. et al. Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts // Appl Catal B. Elsevier B.V., 2013. Vol. 132–133. P. 511–518.
41. Suchorski Y. et al. The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation // Nat Mater. 2018. Vol. 17, № 6. P. 519–522.

42. Satsuma A. et al. Low temperature combustion over supported Pd catalysts - Strategy for catalyst design // *Catal Today*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 258. P. 83–89.
43. Cullis C.F., Willat B.M. Oxidation of methane over supported precious metal catalysts // *J Catal*. 1983. Vol. 83, № 2. P. 267–285.
44. Murata K. et al. The Metal–Support Interaction Concerning the Particle Size Effect of Pd/Al₂O₃ on Methane Combustion // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2017. Vol. 56, № 50. P. 15993–15997.
45. Baylet A. et al. Effect of Pd precursor salt on the activity and stability of Pd-doped hexaaluminate catalysts for the CH₄ catalytic combustion // *Appl Catal B*. 2008. Vol. 81, № 1–2. P. 88–96.
46. Serp P., Kalck P., Feurer R. Chemical Vapor Deposition Methods for the Controlled Preparation of Supported Catalytic Materials // *Chem Rev*. 2002. Vol. 102, № 9. P. 3085–3128.
47. Czerwosz E. et al. Properties of Pd nanocrystals prepared by PVD method // *Vacuum*. 2007. Vol. 82, № 4. P. 372–376.
48. Mu X. et al. The preparation of Pd/SiO₂ catalysts by chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor // *Appl Catal A Gen*. 2003. Vol. 248, № 1–2. P. 85–95.
49. Zheng B. et al. Room Temperature CO Oxidation over Pt/MgFe₂O₄: A Stable Inverse Spinel Oxide Support for Preparing Highly Efficient Pt Catalyst // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 40. P. 26683–26689.
50. Wang R. et al. Shape-dependent catalytic activity of palladium nanocrystals for the oxidation of carbon monoxide // *Catal Sci Technol*. 2012. Vol. 2, № 3. P. 575–580.
51. Liu L. et al. Low-temperature CO oxidation over supported Pt, Pd catalysts: Particular role of FeO_x support for oxygen supply during reactions // *J Catal*. Elsevier Inc., 2010. Vol. 274, № 1. P. 1–10.
52. Santos V.P. et al. Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO₂ supported noble metal catalysts // *Appl Catal B*. Elsevier B.V., 2010. Vol. 99, № 1–2. P. 198–205.
53. Haneda M. et al. Effect of Pd dispersion on the catalytic activity of Pd/Al₂O₃ for C₃H₆ and CO oxidation // *Catal Today*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 281. P. 447–453.
54. Zhou Y., Wang Z., Liu C. Perspective on CO oxidation over Pd-based catalysts // *Catal Sci Technol*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 1. P. 69–81.
55. Kocemba I., Rynkowski J.M. The effect of oxygen adsorption on catalytic activity of SnO₂ in CO oxidation // *Catal Today*. 2011. Vol. 169, № 1. P. 192–199.
56. Grigorieva A. V. et al. Titania nanotubes, nanorods and nanopowder in the carbon monoxide oxidation process // *Solid State Sci*. 2010. Vol. 12, № 6. P. 1024–1028.

57. Gonçalves R. V. et al. Insights into the active surface species formed on Ta₂O₅ nanotubes in the catalytic oxidation of CO // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. Vol. 16, № 12. P. 5755.
58. Guttman A.T., Grasselli R.K., Brazdil J.F. AMMOXDATION OF PARAFFINS AND CATALYSTS THEREFOR: pat. 4,746,641 USA. United States, 1988.
59. Carrazán S.R.G. et al. Synergetic effects in multiphase catalysts: The role of FeSbO₄ as donor-acceptor of spillover oxygen // *Catal Today*. 1996. Vol. 32, № 1–4. P. 311–319.
60. Zhang C., Catlow C.R.A. The mechanism of propene oxidation to acrolein on iron antimony oxide // *J Catal*. 2008. Vol. 259, № 1. P. 17–25.
61. Rojas E. et al. Theoretical and experimental study of light hydrocarbon ammoxidation and oxidative dehydrogenation on (110)-VSbO₄ surfaces // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116, № 16. P. 9132–9141.
62. Grau-Crespo R., Catlow C.R.A., de Leeuw N.H. A computer modeling study of redox processes on the FeSbO₄ (100) surface // *J Catal*. 2007. Vol. 248, № 1. P. 77–88.
63. Guerrero-Pérez M.O., Bañares M.A. Operando Raman-GC study of supported alumina Sb- And V-based catalysts: Effect of Sb/V molar ratio and total Sb+V coverage in the structure of catalysts during propane ammoxidation // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, № 3. P. 1315–1322.
64. Carrazán S.R.G. et al. Synergetic effects in multiphase catalysts: The role of FeSbO₄ as donor-acceptor of spillover oxygen // *Catal Today*. 1996. Vol. 32, № 1–4. P. 311–319.
65. Guillén-Bonilla H. et al. Sensitivity of Mesoporous CoSb₂O₆ Nanoparticles to Gaseous CO and C₃H₈ at Low Temperatures // *J Nanomater*. 2015. Vol. 2015. P. 1–9.
66. Guillén-Bonilla A. et al. Synthesis and characterization of cobalt antimonate nanostructures and their study as potential CO and CO₂ sensor at low temperatures // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Springer US, 2018. Vol. 29, № 18. P. 15632–15642.
67. Guillén-Bonilla H. et al. Sensitivity Tests of Pellets Made from Manganese Antimonate Nanoparticles in Carbon Monoxide and Propane Atmospheres // *Sensors*. 2018. Vol. 18, № 7. P. 2299.
68. Guillén-Bonilla H. et al. CO and C₃H₈ Sensitivity Behavior of Zinc Antimonate Prepared by a Microwave-Assisted Solution Method // *J Nanomater*. 2015. Vol. 2015, № 1.
69. Guillén-Bonilla H. et al. Synthesis and characterization of nickel antimonate nanoparticles: sensing properties in propane and carbon monoxide // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30, № 6. P. 6166–6177.

70. Oorts K. et al. Solubility and toxicity of antimony trioxide (Sb_2O_3) in soil // *Environ Sci Technol.* 2008. Vol. 42, № 12. P. 4378–4383.
71. Gebel T. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology // *Chem Biol Interact.* 1997. Vol. 107, № 3. P. 131–144.
72. Multani R.S., Feldmann T., Demopoulos G.P. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options // *Hydrometallurgy.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 164. P. 141–153.
73. Blasse G. New compounds with perovskite-like structures // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1965. Vol. 27, № 5. P. 993–1003.
74. Mayouf S. et al. Synthesis and characterization of a new ordered rhombohedral pyrochlore family $\text{Ln}_3\text{Sb}_3\text{Cu}_2\text{O}_{14}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) with more detailed study of the Sm compound // *J Solid State Chem.* 2023. Vol. 326. P. 124205.
75. Li K. et al. Syntheses and properties of a family of new compounds $\text{RE}_3\text{Sb}_3\text{Co}_2\text{O}_{14}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Ho}$) with an ordered pyrochlore structure // *J Solid State Chem.* Elsevier, 2014. Vol. 217. P. 80–86.
76. Strobel P. et al. Structural and magnetic properties of new rare-earth - antimony pyrochlore-type oxides Ln_2BSbO_7 ($\text{B} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}$) // *Solid State Sci.* 2010. Vol. 12, № 4. P. 570–577.
77. Knop O. et al. Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mössbauer studies of A_2FeSbO_7 pyrochlores // *Can J Chem.* 1968. Vol. 46, № 24. P. 3829–3832.
78. Fu W.T., Ijdo D.J.W. Crystal structure of $\text{Mn}_2\text{Ln}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$ and Nd): A new ordered rhombohedral pyrochlore // *J Solid State Chem.* Academic Press Inc., 2014. Vol. 213. P. 165–168.
79. Blasse G., De Pauw A.D.M.D.M. Compounds with lead antimonate structure // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* Pergamon, 1970. Vol. 32, № 8. P. 2533–2537.
80. Blasse G. New compounds of the AB_2O_6 type // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* Pergamon Press Ltd, 1966. Vol. 28, № 4. P. 1122–1124.
81. Egorysheva A.V. et al. Subsolidus phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ system and characterization of layered ternary oxide $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ // *Ceram Int.* Elsevier, 2016. Vol. 42, № 12. P. 13976–13982.
82. Berndt G. et al. Structural, hyperfine and Raman properties of $\text{RE}_2\text{FeSbO}_7$ compounds // *J Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 618. P. 635–642.
83. Li K. et al. Syntheses and properties of a family of new compounds $\text{RE}_3\text{Sb}_3\text{Co}_2\text{O}_{14}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Ho}$) with an ordered pyrochlore structure // *J Solid State Chem.* Elsevier, 2014. Vol. 217. P. 80–86.

84. Franco D.G. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions // *J Solid State Chem.* 2012. Vol. 194. P. 385–391.
85. Battle P.D. et al. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$: a Relaxor Ferromagnet // *Inorg Chem.* 2013. Vol. 52, № 11. P. 6648–6653.
86. Basso R. et al. Rosiaite, PbSb_2O_6 , a new mineral from the Cetine mine, Siena, Italy // *European Journal of Mineralogy.* 1996. Vol. 8, № 3. P. 487–492.
87. PALENZONA A. Rosiaite, PbSb_2O_6 , new mineral from the cetine mine, siena, italy // *Eur. J. Mineral.* 1996. Vol. 8. P. 487–492.
88. DeBoer B.G., Young R.A., Sakthivel A. X-ray Rietveld structure refinement of Ca, Sr and Ba meta-antimonates // *Acta Crystallogr C. International Union of Crystallography*, 1994. Vol. 50, № 4. P. 476–482.
89. Nakua A.M., Greedan J.E. Structural and Magnetic Properties of Transition Metal Arsenates, AAs_2O_6 , A = Mn, Co, and Ni // *J Solid State Chem.* 1995. Vol. 118, № 2. P. 402–411.
90. Kasper H.M. LnCrTeO_6 — A new series of compounds based on the PbSb_2O_6 structure // *Mater Res Bull.* 1969. Vol. 4, № 1. P. 33–37.
91. Blasse G., De Pauw A.D.M. Compounds with lead antimonate structure // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* Pergamon, 1970. Vol. 32, № 8. P. 2533–2537.
92. Gupta N.K. et al. X-ray and thermal investigations of LaFeTeO_6 and LaCrTeO_6 compounds // *J Alloys Compd.* 2006. Vol. 417, № 1–2. P. 300–303.
93. Phatak R. et al. Crystal structure, magnetic and thermal properties of LaFeTeO_6 // *Mater Res Bull.* 2010. Vol. 45, № 12. P. 1978–1983.
94. Lavat A.E., Mercader R.C., Baran E.J. Crystallographic and spectroscopic characterization of LnFeTeO_6 (Ln = La, Pr, Nd, Sm) materials // *J Alloys Compd.* 2010. Vol. 508, № 1. P. 24–27.
95. Gayo G.X., Troncoso F., Lavat A.E. Application of LnCrTeO_6 oxides as new ceramic pigments of the type “green chromium” // *Ceram Int.* Elsevier, 2014. Vol. 40, № 1 PART A. P. 611–617.
96. Narsinga Rao G. et al. Magnetic and thermal property studies of RCrTeO_6 (R=trivalent lanthanides) with layered honeycomb sublattices // *J Magn Magn Mater.* 2014. Vol. 370, № September. P. 13–17.
97. Fuentes A.F. et al. A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability // *Inorg Chem.* American Chemical Society, 2018. Vol. 57, № 19. P. 12093–12105.

98. Jana Y.M. et al. Synthesis, X-ray Rietveld analysis, infrared and Mössbauer spectroscopy of $R_2\text{FeSbO}_7$ ($R^{3+} = \text{Y, Dy, Gd, Bi}$) pyrochlore solid solution // *J Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 656. P. 226–236.
99. Matsuda C.K. et al. Iron-containing pyrochlores: structural and magnetic characterization // *Hyperfine Interact.* 2007. Vol. 175, № 1–3. P. 55–61.
100. Egorysheva A. V. et al. Magnetic properties of $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ and $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$) pyrochlore solid solutions // *Inorganic Materials.* 2016. Vol. 52, № 10. P. 1035–1044.
101. Egorysheva A.V. et al. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$ system // *J Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 579. P. 311–314.
102. Whitaker M.J. et al. Structural and magnetic characterisation of the pyrochlores $\text{Bi}_2\text{--Fe}(\text{FeSb})\text{O}_7$, ($x=0.1, 0.2, 0.3$), $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$ and $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ // *J Solid State Chem.* 2013. Vol. 198. P. 316–322.
103. Egorysheva A.V. V. et al. New complex bismuth oxides in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ system and their properties // *J Solid State Chem.* 2015. Vol. 225. P. 97–104.
104. Li K. et al. Syntheses and properties of a family of new compounds $\text{RE}_3\text{Sb}_3\text{Co}_2\text{O}_{14}$ ($\text{RE}=\text{La, Pr, Nd, Sm--Ho}$) with an ordered pyrochlore structure // *J Solid State Chem.* Elsevier, 2014. Vol. 217. P. 80–86.
105. Egorysheva A. V. et al. Subsolidus Phase Equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--(Ni/Co)O--Sb}_2\text{O}_5$ Systems // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2024.
106. Piccinelli F. et al. Disorder-Induced Breaking of the Local Inversion Symmetry in Rhombohedral Pyrochlores $\text{M}_2\text{La}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{Mg or Ca}$): A Structural and Spectroscopic Investigation // *Inorg Chem.* 2018. Vol. 57, № 15. P. 9241–9250.
107. Franco D.G. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions // *J Solid State Chem.* 2012. Vol. 194. P. 385–391.
108. Alvarez I., Veiga M.L., Pico C. Structural characterization and electrical behavior of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites // *Solid State Ion.* 1996. Vol. 91, № 3–4. P. 265–271.
109. Alvarez I., Veiga M.L., Pico C. Magnetic characterization of the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1/3$) perovskite-like system // *J Alloys Compd.* 1997. Vol. 255, № 1–2. P. 74–78.
110. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L.J. Thermodynamic assessment of the Co–O system // *Journal of Phase Equilibria.* 2003. Vol. 24, № 3. P. 212–227.

111. Kong F.-C. et al. Stability and Phase Transition of Cobalt Oxide Phases by Machine Learning Global Potential Energy Surface // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123, № 28. P. 17539–17547.
112. Kowalski M., Spencer P.J. Thermodynamic reevaluation of the C-O, Fe-O and Ni-O systems: Remodelling of the liquid, BCC and FCC phases // *Calphad*. 1995. Vol. 19, № 3. P. 229–243.
113. Neumann J.P., Zhong T., Chang Y.A. The Ni-O (Nickel-Oxygen) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984. Vol. 5, № 2. P. 141–144.
114. Магнитно-структурные фазовые переходы в NiO и MnO: нейтронные дифракционные данные // *Письма в ЖЭТФ*. 2016. Vol. 104, № 2. P. 84–90.
115. Asryan N.A., Alikhanyan A.S., Nipan G.D. p-T-x Phase Diagram of the Sb-O System // *Inorganic Materials*. 2004. Vol. 40, № 6. P. 626–631.
116. Asryan N.A., Alikhanyan A.S., Nipan G.D. p-T-x Phase Diagram of the Sb-O System // *Inorganic Materials*. 2004. Vol. 40, № 6. P. 626–631.
117. Orman R.G., Holland D. Thermal phase transitions in antimony (III) oxides // *J Solid State Chem*. 2007. Vol. 180, № 9. P. 2587–2596.
118. Orosel D. et al. Structure of a new high-pressure-high-temperature modification of antimony(III) oxide, γ -Sb₂O₃, from high-resolution synchrotron powder diffraction data // *Acta Crystallogr B*. 2012. Vol. 68, № 1. P. 1–7.
119. Orosel D. et al. Sb₂O₄ at high pressures and high temperatures // *J Solid State Chem*. 2005. Vol. 178, № 9. P. 2602–2607.
120. Swaminathan K., Sreedharan O.M. Potentiometric determination of stabilities of NiSb₂O₄ and NiSb₂O₆ // *J Alloys Compd*. 1999. Vol. 292, № 1–2. P. 100–106.
121. Chater R. et al. Thermodynamic studies on antimonites MSb₂O₄ (M = Ni, Fe) in the temperature range 10 to 300 K // *Mater Res Bull*. 1986. Vol. 21, № 6. P. 703–708.
122. Ehrenberg H. et al. Magnetic structures of the tri-rutiles NiTa₂O₆ and NiSb₂O₆ // *J Magn Magn Mater*. 1998. Vol. 184, № 1. P. 111–115.
123. Jibin A.K. et al. Pb₃O₄ type antimony oxides MSb₂O₄ (M=Co, Ni) as anode for Li-ion batteries // *Electrochim Acta*. 2012. Vol. 71. P. 227–232.
124. Ehrenberg H. et al. Magnetic structures of the tri-rutiles NiTa₂O₆ and NiSb₂O₆ // *J Magn Magn Mater*. 1998. Vol. 184, № 1. P. 111–115.
125. Nikulin A.Y. et al. Preparation and characterization of metastable trigonal layered MSb₂O₆ phases (M = Co, Ni, Cu, Zn, and Mg) and considerations on FeSb₂O₆ // *Dalton Transactions*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 18. P. 6059–6068.

126. Reimers J.N. et al. Crystal structure and magnetism in CoSb_2O_6 and CoTa_2O_6 // *J Solid State Chem.* 1989. Vol. 83, № 1. P. 20–30.
127. Zhou H.D. et al. Spin glass transitions in the absence of chemical disorder for the pyrochlores $\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) // *J Solid State Chem.* 2010. Vol. 183, № 4. P. 890–894.
128. Knyazev A.V. et al. Thermodynamic and spectroscopic properties of $\text{Co}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ // *J Chem Thermodyn.* 2014. Vol. 74. P. 201–208.
129. Nikulin A.Yu. et al. Preparation and characterization of metastable trigonal layered MSb_2O_6 phases ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{and Mg}$) and considerations on FeSb_2O_6 // *Dalton Transactions.* 2017. Vol. 46, № 18. P. 6059–6068.
130. Zhou W., Sunarso J. Enhancing Bi-functional Electrocatalytic Activity of Perovskite by Temperature Shock: A Case Study of $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ // *J Phys Chem Lett.* 2013. Vol. 4, № 17. P. 2982–2988.
131. Zinkevich M., Aldinger F. Thermodynamic analysis of the ternary La-Ni-O system // *J Alloys Compd.* 2004. Vol. 375, № 1–2. P. 147–161.
132. Zhang W.W. et al. Thermodynamic Modeling of the La-Co-O System // *J Phase Equilibria Diffus.* Springer, 2019. Vol. 40, № 2. P. 219–234.
133. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview // *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2006. Vol. 10, № 8. P. 517–537.
134. Bamburov A. et al. Intolerance of the Ruddlesden–Popper $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Structure to A-Site Cation Deficiency // *Chemistry of Materials.* 2023. Vol. 35, № 19. P. 8145–8157.
135. Paulus W. et al. Neutron diffraction studies of stoichiometric and oxygen intercalated La_2NiO_4 single crystals // *Solid State Sciences.* 2002. Vol. 4. 565–573 p.
136. Le Dréau L. et al. Structural Modulation and Phase Transitions in $\text{La}_2\text{CoO}_{4.14}$ Investigated by Synchrotron X-ray and Neutron Single-Crystal Diffraction // *Inorg Chem.* 2012. Vol. 51, № 18. P. 9789–9798.
137. Skinner S.J. Characterisation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ using in-situ high temperature neutron powder diffraction // *Solid State Sci.* Elsevier Masson SAS, 2003. Vol. 5, № 3. P. 419–426.
138. Adachi Y., Hatada N., Uda T. Sintering, Electrical Conductivity, Oxygen Nonstoichiometry, Thermal Expansion and Thermal Stability of Ruddlesden–Popper Type Cobaltite $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ // *J Electrochem Soc.* 2016. Vol. 163, № 9. P. F1084–F1090.
139. Petrov A.N. et al. Thermodynamic stability of ternary oxides in LnMO ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; \text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) systems // *J Solid State Chem.* 1988. Vol. 77, № 1. P. 1–14.

140. Ok K.M. et al. Synthesis, structure and characterization of two new antimony oxides— LaSb_3O_9 and $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$: Formation of $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$ from the reaction of LaSb_3O_9 with Sb_2O_3 // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14, № 1. P. 116–120.
141. Siqueira K.P.F. et al. Structural and thermal evolution studies of LaSbO_4 ceramics prepared by solid-state reaction method // Mater Chem Phys. Elsevier B.V, 2013. Vol. 140, № 1. P. 255–259.
142. Siqueira K.P.F. et al. Crystal structure of fluorite-related Ln_3SbO_7 (Ln = La–Dy) ceramics studied by synchrotron X-ray diffraction and Raman scattering // J Solid State Chem. Elsevier, 2013. Vol. 203. P. 326–332.
143. Siqueira K.P.F. et al. Crystal structure of fluorite-related Ln_3SbO_7 (Ln=La–Dy) ceramics studied by synchrotron X-ray diffraction and Raman scattering // J Solid State Chem. 2013. Vol. 203. P. 326–332.
144. Hinatsu Y., Doi Y. High-temperature X-ray diffraction measurements of fluorite-related rare earth antimonates Ln_3SbO_7 (Ln=Nd, Tb) and their magnetic properties // J Solid State Chem. 2014. Vol. 217. P. 16–21.
145. Cascales C. et al. Synthesis and characterization of $(\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12})$ (R = Nd, Sm Gd and Yb) // Journal of the Less Common Metals. 1989. Vol. 149. P. 63–66.
146. Kurbanov K.M. et al. Crystal structure of praseodymium antimonite $\text{Pr}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1985. Vol. 281, № 5. P. 1119–1121.
147. Tojo T., Zhang Q., Saito F. Mechanochemical synthesis of FeSbO_4 -based materials from FeOOH and Sb_2O_5 powders // Powder Technol. 2008. Vol. 181, № 3. P. 281–284.
148. Blasse G. New compounds of the AB_2O_6 type // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1966. Vol. 28, № 4. P. 1122–1124.
149. Буш А.А., Веневцев Ю.Н. Фазовая диаграмма системы $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ в присутствии кислорода воздуха, получение монокристаллов фаз этой системы // Журнал Неорганической Химии. 1978. Vol. 23, № 8. P. 2125–2201.
150. Egorysheva A.V. et al. Complex dependence of magnetic properties on Mn concentration in Bi-Mn-Sb-O pyrochlores // J Alloys Compd. Elsevier B.V, 2017. Vol. 718. P. 311–318.
151. Adachi G. et al. The reactions of lanthanide oxides and antimony oxides // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1970. Vol. 32, № 2. P. 681–686.
152. Uma S. et al. Synthesis and Characterization of Sodium-Iron Antimonate $\text{Na}_2\text{FeSbO}_5$: One-Dimensional Antiferromagnetic Chain Compound with a Spin-Glass Ground State // Inorg Chem. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 17. P. 11333–11350.

153. Ok K.M. et al. Synthesis, structure and characterization of two new antimony oxides- LaSb_3O_9 and $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$: Formation of $\text{LaSb}_5\text{O}_{12}$ from the reaction of LaSb_3O_9 with Sb_2O_3 // *J Mater Chem*. 2004. Vol. 14, № 1. P. 116–120.
154. Dimesso L. Handbook of Sol-Gel Science and Technology // Handbook of Sol-Gel Science and Technology / ed. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Cham: Springer International Publishing, 2017.
155. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis // *Mater Horiz*. 2016. Vol. 3, № 2. P. 91–112.
156. Nag P. et al. Iron antimonate quantum dots exhibiting tunable visible light emission // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 41, № 4. P. 1436–1446.
157. Лысанова Г.В., Джуринский Б.Ф., Комова М.Г. Германатоантимонаты LnGeSbO_6 со структурой типа PbSb_2O_6 // *Журнал неорганической химии*. 1996. Vol. 41, № 11. P. 1783–1785.
158. Inoue Y., Munemori M. The Coprecipitation of Antimony(III or V) with Iron(III) Hydroxide // *Bull Chem Soc Jpn*. 1980. Vol. 53, № 4. P. 926–929.
159. Tianshu Z., Hing P. FeSbO_4 semiconductor ceramics: A new material for sensing liquid-petroleum gas // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 1999. Vol. 10, № 7. P. 509–518.
160. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая Химия. Химия переходных элементов. т. 3, кн. 2 Химия. 2007. 80–103 р.
161. Egorysheva A. V. et al. Synthesis of Bi-Fe-Sb-O Pyrochlore Nanoparticles with Visible-Light Photocatalytic Activity // *Eur J Inorg Chem*. 2016. Vol. 2016, № 13–14. P. 2193–2199.
162. Egorysheva A. V. et al. Hydrothermal synthesis of highly dispersed Bi-Ni-Sb-O pyrochlore for catalytic oxidation of carbon monoxide // *Mendeleev Communications*. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 33, № 5. P. 608–610.
163. Egorysheva A. V. et al. Synthesis of $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ with the Pyrochlore Structure under Hydrothermal Conditions and Its Catalytic Properties in the Reaction of CO Oxidation // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, № 7. P. 957–964.
164. Petríček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
165. Dolomanov O. V. et al. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J Appl Crystallogr*. 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.

166. Ravel B., Newville M. *ATHENA* , *ARTEMIS* , *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT* // J Synchrotron Radiat. 2005. Vol. 12, № 4. P. 537–541.
167. Newville M. *IFEFFIT* : interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting // J Synchrotron Radiat. 2001. Vol. 8, № 2. P. 322–324.
168. Третьяков Ю.Д. et al. Неорганическая химия, Химия элементов, Книга II. Москва, 2001. 583 p.
169. Goldstein J.I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York, NY: Springer New York, 2018.
170. Pukhov D.E., Lapteva A.A. Method for Correcting the Results of Energy-Dispersive Electron Probe Elemental Analysis of Powder Materials // Journal of Analytical Chemistry. 2022. Vol. 77, № 9. P. 1162–1172.
171. Blasse G., De Pauw A.D.M. Compounds with lead antimonate structure // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1970. Vol. 32, № 8. P. 2533–2537.
172. Battle P.D. et al. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$: a Relaxor Ferromagnet // Inorg Chem. 2013. Vol. 52, № 11. P. 6648–6653.
173. Franco D.G. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions // J Solid State Chem. 2012. Vol. 194. P. 385–391.
174. Mizoguchi H. et al. New $\text{A}_{2/3}\text{-xRh}_2\text{O}_4$ compounds with the CaFe_2O_4 structure where A is a rare earth or Bi // Inorg Chem. 2009. Vol. 48, № 1. P. 204–208.
175. Feger C.R., Kolis J.W. $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Te}_2\text{O}_{12}$ // Acta Crystallogr C. 1998. Vol. 54, № 8. P. 1055–1057.
176. A. B. P. Lever: Inorganic Electronic Spectroscopy. 2nd Edition, Elsevier A. Inorganic electronic spectroscopy. 1984. 99–100 p.
177. Gurgul J. et al. The antimonide oxides REZnSbO and REMnSbO (RE = Ce, Pr)-An XPS study // Solid State Sci. 2013. Vol. 17. P. 122–127.
178. Schaefer A. et al. Photoemission study of praseodymia in its highest oxidation state: The necessity of in situ plasma treatment // Journal of Chemical Physics. 2011. Vol. 134, № 5. P. 0–7.
179. Weisemoeller T. et al. Postdeposition annealing induced transition from hexagonal Pr_2O_3 to cubic PrO_2 films on Si(111) // J Appl Phys. 2009. Vol. 105, № 12. P. 1–11.
180. Burroughs P. et al. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1976. № 17. P. 1686.

181. Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces // *Surf Sci.* 1998. Vol. 409, № 2. P. 307–319.
182. Birchall T., Connor J.A., Hillier L.H. High-energy photoelectron spectroscopy of some antimony compounds // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* Boston, MA: Springer US, 1975. № 20. P. 2003.
183. Carlson T.A. Auger Electron Spectroscopy // *Photoelectron and Auger Spectroscopy.* Boston, MA: Springer US, 1975. P. 279–335.
184. Garbassi F. XPS and AES study of antimony oxides // *Surface and Interface Analysis.* 1980. Vol. 2, № 5. P. 165–169.
185. Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials // *Appl Surf Sci.* 2008. Vol. 254, № 8. P. 2441–2449.
186. Chuang T.J., Brundle C.R., Rice D.W. Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces // *Surf Sci.* 1976. Vol. 59, № 2. P. 413–429.
187. Lykhach Y. et al. Quantitative Analysis of the Oxidation State of Cobalt Oxides by Resonant Photoemission Spectroscopy // *J Phys Chem Lett.* 2019. Vol. 10, № 20. P. 6129–6136.
188. Laïk B. et al. XPS Investigation of Co–Ni Oxidized Compounds Surface Using Peak-On-Satellite Ratio. Application to Co₂₀Ni₈₀ Passive Layer Structure and Composition // *ACS Omega.* 2024. Vol. 9, № 39. P. 40707–40722.
189. Borod'ko Yu.G. et al. Nature of satellites in x-ray photoelectron spectra XPS of paramagnetic cobalt (II) compounds // *Chem Phys Lett.* 1976. Vol. 42, № 2. P. 264–267.
190. Mathew T. Cu–Co Synergism in Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄—Catalysis and XPS Aspects // *J Catal.* 2002. Vol. 210, № 2. P. 405–417.
191. Anantharamaiah P.N., Joy P.A. Enhancing the strain sensitivity of CoFe₂O₄ at low magnetic fields without affecting the magnetostriction coefficient by substitution of small amounts of Mg for Fe // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2016. Vol. 18, № 15. P. 10516–10527.
192. Teterin Yu.A. et al. XPS study of the Ln 5p,4f-electronic states of lanthanides in Ln₂O₃ // *J Electron Spectros Relat Phenomena.* 2004. Vol. 137–140. P. 601–605.
193. Gruenert W. et al. XPS investigations of lanthanum in faujasite-type zeolites // *J Phys Chem.* 1993. Vol. 97, № 7. P. 1413–1419.
194. Nesbitt H.W., Legrand D., Bancroft G.M. Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators // *Phys Chem Miner.* 2000. Vol. 27, № 5. P. 357–366.

195. Bhanuchandar S. et al. Unravelling the role of cationic Ni²⁺ vacancies and Ni³⁺ ions in non-stoichiometric NiO: breakdown of anti-ferromagnetic ordering and large exchange bias // *J Mater Sci.* 2023. Vol. 58, № 32. P. 13136–13153.
196. Grosvenor A.P. et al. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides // *Surf Sci.* 2006. Vol. 600, № 9. P. 1771–1779.
197. Yamazoe N. et al. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O AND H₂ // *Surf Sci.* 1979. Vol. 86. P. 335–344.
198. Little L.H. Infrared spectra of adsorbed species. London-New York: Academic Press, 1966. 428 p.
199. Li C. et al. I.r. spectra of dioxygen species formed on CeO₂ at room temperature // *J Chem Soc Chem Commun.* 1988. № 23. P. 1541.
200. Li Z., Xu G., Hoflund G.B. In situ IR studies on the mechanism of methane oxidation over Pd/Al₂O₃ and Pd/Co₃O₄ catalysts // *Fuel Processing Technology.* 2003. Vol. 84, № 1–3. P. 1–11.
201. Tsyganenko A.A., Rodionova T.A., Filimonov V.N. Infrared studies of low temperature adsorption of oxygen on NiO surface // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 1979. Vol. 11, № 2. P. 113–116.
202. Zecchina A., Spoto G., Coluccia S. Surface dioxygen adducts on MgO□-CoO solid solutions: Analogy with cobalt-based homogeneous oxygen carriers // *Journal of Molecular Catalysis.* 1982. Vol. 14, № 3. P. 351–355.
203. Lamberti C. et al. Probing the surfaces of heterogeneous catalysts by in situ IR spectroscopy // *Chem Soc Rev.* 2010. Vol. 39, № 12. P. 4951.
204. Köck E.-M. et al. In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO₂ and CO Adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and Ytria-Stabilized ZrO₂ // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2013. Vol. 117, № 34. P. 17666–17673.
205. Yu J., Chuang S.S.C. The Structure of Adsorbed Species on Immobilized Amines in CO₂ Capture: An in Situ IR Study // *Energy & Fuels.* 2016. Vol. 30, № 9. P. 7579–7587.
206. Bhargava S.K., Akolekar D.B. Adsorption of NO and CO over transition-metal-incorporated mesoporous catalytic materials // *J Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 281, № 1. P. 171–178.
207. Campbell C.T. et al. A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface // *J Chem Phys.* 1980. Vol. 73, № 11. P. 5862–5873.
208. Miller J.B., Malatpure M. Pd catalysts for total oxidation of methane: Support effects // *Appl Catal A Gen.* 2015. Vol. 495. P. 54–62.

209. Li Z., Hoflund G.B. A Review on Complete Oxidation of Methane at Low Temperatures // Journal of Natural Gas Chemistry. 2003. Vol. 12, № 3. P. 153–160.
210. Epling W.S., Hoflund G.B. Catalytic Oxidation of Methane over ZrO₂-Supported Pd Catalysts // J Catal. 1999. Vol. 182, № 1. P. 5–12.
211. Brundle C.R., Chuang T.J., Wandelt K. Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron // Surf Sci. 1977. Vol. 68, № C. P. 459–468.
212. Gallaher G.R. et al. XPS and Reaction Investigation of Alkali Promotion of Rh/La₂O₃ // J Catal. 1993. Vol. 140, № 2. P. 453–463.
213. Militello M.C., Simko S.J. Palladium Oxide (PdO) by XPS // Surface Science Spectra. 1994. Vol. 3, № 4. P. 395–401.
214. Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials // Appl Surf Sci. 2008. Vol. 254, № 8. P. 2441–2449.
215. FLEISCH T. An XPS study of metal-support interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃ // J Catal. 1984. Vol. 87, № 2. P. 398–413.
216. Pillo T. et al. The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS) // Journal of Physics: Condensed Matter. 1997. Vol. 9, № 19. P. 3987–3999.
217. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO // J Electron Spectros Relat Phenomena. 1999. Vol. 104, № 1–3. P. 55–60.
218. Zhang Y. et al. The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in CO oxidation // Catal Sci Technol. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 11. P. 3973–3980.
219. Li Z., Hoflund G.B. A Review on Complete Oxidation of Methane at Low Temperatures // Journal of Natural Gas Chemistry. 2003. Vol. 12, № 3. P. 153–160.
220. Priolkar K.R. et al. Formation of Ce_{1-x}Pd_xO_{2-δ} solid solution in combustion-synthesized Pd/CeO₂ catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation // Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14, № 5. P. 2120–2128.
221. Specchia S. et al. Surface chemistry and reactivity of ceria–zirconia-supported palladium oxide catalysts for natural gas combustion // J Catal. Elsevier Inc., 2009. Vol. 263, № 1. P. 134–145.
222. Lee J.H., Trimm D.L. Catalytic combustion of methane // Fuel Processing Technology. New York, NY: Springer New York, 1995. Vol. 42, № 2–3. P. 339–359.
223. Fujimoto K.I. et al. Structure and reactivity of PdO_x/ZrO₂ catalysts for methane oxidation at low temperatures // J Catal. 1998. Vol. 179, № 2. P. 431–442.

- 224. Chin Y.-H. (Cathy) et al. Consequences of Metal–Oxide Interconversion for C–H Bond Activation during CH₄ Reactions on Pd Catalysts // J Am Chem Soc. 2013. Vol. 135, № 41. P. 15425–15442.
- 225. Ribeiro F.H., Chow M., Dallabetta R.A. Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts // J Catal. 1994. Vol. 146, № 2. P. 537–544.
- 226. Chen J. et al. Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion // Catalysis Surveys from Asia. Springer US, 2015. Vol. 19, № 3. P. 140–171.

Приложения

Таблица 20. Координаты атомов $\text{La}_2\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ и $\text{La}_2\text{Co}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ при 100 К

Атом	Позиция	$\text{La}_2\text{Ni}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$			$\text{La}_2\text{Co}_4\text{Sb}_2\text{O}_{12}$		
		x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
La1	8d	0.74094(8)	0.54534(9)	0.34217(6)	0.74199(5)	0.54525(7)	0.34545(5)
Sb1	4c	0.58675(12)	1/4	0.60227(9)	0.58360(8)	1/4	0.60674(8)
Sb2	4c	0.43899(12)	3/4	0.87792(10)	0.43466(8)	3/4	0.87816(7)
Ni1	8d	0.5819(2)	0.5906(3)	0.60223(19)	0.58095(15)	0.59260(17)	0.60546(15)
Ni2	8d	0.5607(2)	0.9097(3)	1.10716(19)	0.56629(16)	0.90775(17)	1.10582(15)
O1	4c	0.3863(12)	1/4	0.5373(10)	0.3871(8)	1/4	0.5435(8)
O2	8d	0.5735(9)	0.9117(11)	0.9250(8)	0.5701(6)	0.9080(7)	0.9239(6)
O3	8d	0.3002(9)	0.5844(11)	0.8520(7)	0.2966(7)	0.5871(7)	0.8500(6)
O4	8d	0.5286(9)	0.4129(11)	0.7158(8)	0.5271(6)	0.4109(6)	0.7214(6)
O5	4c	0.4054(14)	3/4	1.0651(11)	0.4026(8)	3/4	1.0614(8)
O6	8d	0.6167(9)	0.4119(11)	0.4872(8)	0.6171(6)	0.4122(6)	0.4926(6)
O7	4c	0.7827(12)	1/4	0.6696(10)	0.7817(9)	1/4	0.6728(8)
O8	4c	0.5165(13)	3/4	0.7132(11)	0.5038(9)	3/4	0.7113(8)

Таблица 21. Координаты атомов $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ при 100 К

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
La01	2i	0.50568(10)	0.32877(6)	0.60931(6)
La02	2i	0.03678(10)	0.33714(6)	0.11031(6)
La03	2i	0.96861(10)	0.69761(6)	1.25555(6)
La04	2i	0.44899(10)	0.70524(6)	0.74592(6)
Sb05	1a	0	0	1
Sb06	1b	0	0	1/2
Sb07	1d	1/2	0	1
Sb08	1f	1/2	0	1/2
Sb09	2i	0.58798(11)	0.38444(7)	0.94656(6)
Sb0A	2i	0.09412(11)	0.38901(7)	0.45518(6)
Ni0B	2i	-0.2492(2)	0.00205(14)	0.75103(13)
Ni0C	2i	0.2686(3)	0.0394(2)	0.75978(16)

O00D	2i	0.6166(13)	0.2209(8)	1.0293(7)
O00E	2i	-0.0074(13)	0.0357(8)	0.6778(7)
O00F	2i	0.2749(12)	0.4633(7)	0.6324(7)
O00G	2i	0.1847(13)	0.1447(8)	1.1480(7)
O00H	2i	0.1227(11)	0.5949(8)	0.4489(8)
O00I	2i	0.5395(12)	-0.1505(8)	0.5927(7)
O00J	2i	0.3165(13)	-0.1448(8)	0.3547(7)
O00K	2i	0.0929(13)	0.2119(8)	0.5204(7)
O00L	2i	0.4951(13)	0.0230(8)	1.1773(7)
O00M	2i	0.7532(11)	0.4060(7)	0.8201(7)
O00N	2i	0.8383(11)	0.4979(8)	1.0759(7)
O00O	2i	0.5705(13)	0.5788(8)	0.9223(8)
O00P	2i	0.3637(11)	0.2650(8)	0.8051(7)
O00Q	2i	0.2247(13)	-0.0076(9)	0.9257(8)
O00R	2i	0.2831(12)	0.0236(9)	0.5780(8)
O00S	2i	-0.0415(12)	0.1550(8)	0.9110(7)
O00T	2i	0.3193(13)	0.4080(8)	0.3777(7)
O00U	2i	-0.1030(12)	0.3033(9)	0.2943(7)

Таблица 22. Уточнение параметров кристаллической структуры

LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (пр. гр. $P\bar{3}1m$) температура?

	La	Ce	Pr	Nd	Sm
<i>a</i> , Å	5.2514(1)	5.2422(1)	5.2376(1)	5.2323(1)	5.2223(1)
<i>c</i> , Å	5.2012(1)	5.1519(1)	5.1154(1)	5.0792(1)	5.0147(1)
<i>V</i> , Å ³	124.216(3)	122.6113(17)	121.528(2)	120.4248(17)	118.440(3)
Заселенность позиций Fe	0.261(4)	0.268(4)	0.247(4)	0.248(5)	0.234(7)
Заселенность позиций Sb	0.739(4)	0.732(4)	0.753(4)	0.752(5)	0.766(7)
CSD, нм	157.1	342.2	122.4	192.9	168.8

микро- напряжения, %		0.09	0.025	0.30	0.27	0.18
Ln, U	U11	0.0241(2)	0.0202(2)	0.0201(3)	0.0202(3)	0.0196(4)
	U22	0.0241(2)	0.0202(2)	0.0201(3)	0.0202(3)	0.0196(4)
	U33	0/0131(4)	0.0100(3)	0.0124(4)	0.0147(5)	0.0118(7)
	U12	0.01203(12)	0.01008(11)	0.01005(13)	0.01010(15)	0.0098(2)
	U13	0	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0	0
	U11	0.0111(2)	0.0082(2)	0.0078(3)	0.0080(3)	0.0100(5)
	U22	0.0111(2)	0.0082(2)	0.0078(3)	0.0080(3)	0.0100(5)
	U33	0.0133(4)	0.0085(4)	0.0117(4)	0.0126(5)	0.0129(8)
	U12	0.00554(11)	0.00409(10)	0.00388(13)	0.00402(14)	0.0050(2)
	U13	0	0	0	0	0
	U23	0	0	0	0	0
O, U _{iso}		0.0139(7)	0.0105(6)	0.0096(7)	0.0120(7)	0.0128(12)
O, x		0.3727(6)	0.3704(5)	0.3692(6)	0.3679(7)	0.3669(11)
O, z		0.2856(5)	0.2856(4)	0.2827(5)	0.2787(6)	0.2743(10)
Rp		3.5-	1.99	2.84	2.38	2.62
wRp		4.97	3.01	3.97	3.49	3.73

Таблица 23. Кристаллографические параметры $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$

параметр	значение	
Формула соединения	$\text{LaCo}_{0.31}\text{Sb}_{1.69}\text{O}_{6\pm\delta}$	$\text{LaNi}_{0.31}\text{Sb}_{1.69}\text{O}_{6\pm\delta}$
M	459.08	458.88
T, K	293	293
Сингония	тригональная	тригональная
Пространственная группа	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1m$
a, Å	5.27389(6)	5.26142(4)
c, Å	5.21253(7)	5.21945(6)
V, Å ³	125.557(3)	125.130(2)
Z	1	1
d _{calc} , г/см ³	6.07	6.09

GOOF	2.27	1.50
wR ₂	0.9419	0.0352
R _p	0.0472	0.0334
R _{wp}	0.0610	0.0438
R _{bragg}	0.0248	0.0177

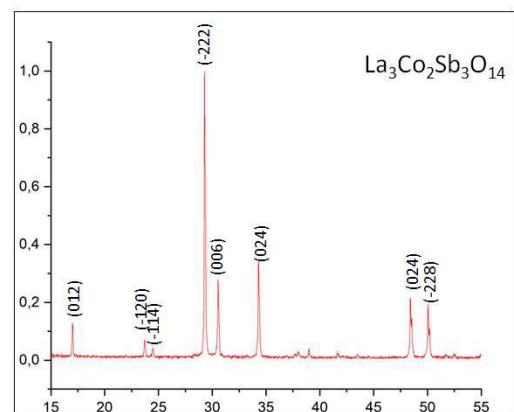
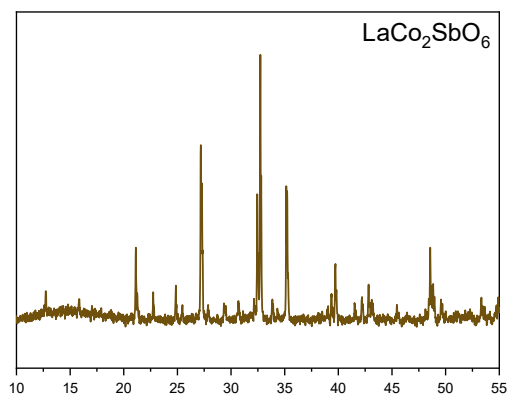
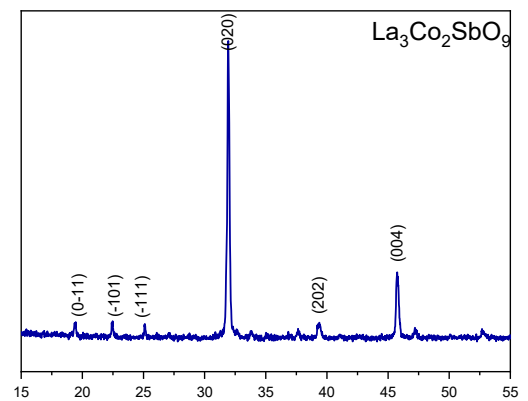
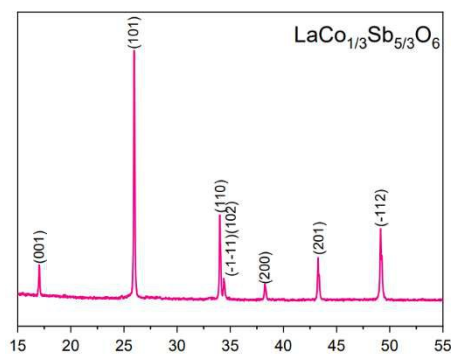
Таблица 24. Параметры структуры соединений $Ln_{1.8}Fe_{0.2}SbFeO_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}mz$)

Ln	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
a, Å	10.4020(3)	10.3756(4)	10.3292(3)	10.3056(4)	10.2823(5)	10.2566(4)
Размер кристаллитов, нм	49	48	55	47	34	30
LVol-IB, нм	24.6(2)	29.2(5)	30.6(6)	25.5(4)	22.1(3)	21.4(3)
LVol-FWHM, nm	30.8(4)	39.8(9)	38.6(6)	32.7(6)	30.7(4)	28.0(4)
Заселенность Fe в позиции A (16d)	0.10(2)	0.10(3)	0.10(2)	0.10(4)	0.10(5)	0.10(3)
хо	0.421(2)	0.415(2)	0.422(2)	0.415(3)	0.414(4)	0.419(2)
R _{exp}	3.72	4.57	3.22	3.56	3.30	3.60
R _{wp}	4.31	5.70	3.50	3.76	3.67	3.69
R _p	3.37	4.47	2.76	3.00	2.92	2.94
GOF	1.16	1.25	1.09	1.06	1.11	1.02

Таблица 25. Межплоскостные расстояния для соединения $La_4Sb_2O_{11}$.

2θ	d, Å	I, отн.ед.	I, %	2θ	d, Å	I, отн.ед.	I, %
12,07	7,324	49	5	41,02	2,198	33	4
16,23	5,457	115	12	42,23	2,138	62	7
17,88	4,957	128	14	43,56	2,076	227	25
18,49	4,794	24	3	45,76	1,981	85	9
18,77	4,724	68	7	45,95	1,974	43	5

20,22	4,389	149	16	46,48	1,952	30	3
21,61	4,108	159	17	48,05	1,892	23	2
26,03	3,420	185	20	49,49	1,840	52	6
27,21	3,275	78	8	51,42	1,776	55	6
27,49	3,242	160	17	51,66	1,769	185	20
28,16	3,166	65	7	54,50	1,683	236	26
28,60	3,119	23	2	55,42	1,657	161	17
29,69	3,006	921	100	56,55	1,626	53	6
30,29	2,948	33	4	57,01	1,615	95	10
31,19	2,865	822	89	58,36	1,580	33	4
32,56	2,748	44	5	59,03	1,564	30	3
33,68	2,659	116	13	59,79	1,548	47	5
37,70	2,384	80	9	61,55	1,506	109	12
37,71	2,383	28	3				



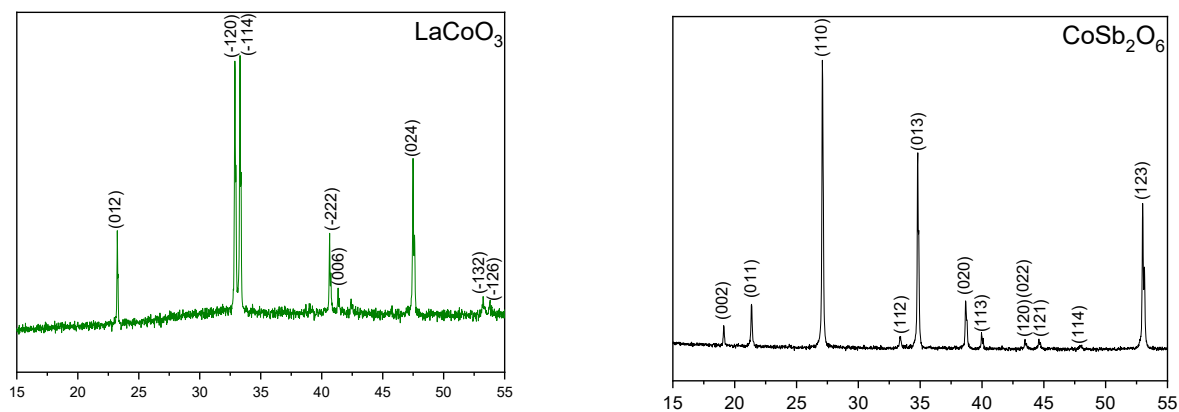


Рисунок 86. Дифрактограммы фаз в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$, синтезированных для проведения каталитических испытаний методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом