

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)

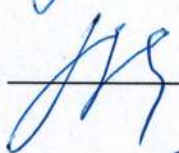
Тема: Сложные антимоноаты РЗЭ и Fe/Co/Ni в реакциях окисления CO

Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки

Профиль (направленность): 02.00.21 химия твердого тела

Форма обучения: очная

Аспирант  / Голодухина Светлана Владимировна /

Научный руководитель  /Егорышева Анна Владимировна, д.х.н. /

Зав.НОЦ-зав.аспирантурой  /Терехова Анна Николаевна/

Москва

2024

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Исследование и усовершенствование гетерогенных катализаторов дожига CO и полного окисления CH₄ 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. Антимонаты сложного состава M-Sb-O (M = Mg, Ca, Sr, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, In, Ag, Y, La, Pb, Bi) уже зарекомендовали себя в качестве перспективных фотокатализаторов и материалов сенсоров. Катализаторы MSb₂O₆ (M = Mn, Fe, Co и Ni) используются при электрокаталитическом восстановлении кислорода, а также в реакции электрохимического выделения хлора. К их преимуществам можно отнести низкую энергию связывания кислорода, термическую фазовую стабильность и негигроскопичность. Каталитическую активность антимонатов в этих реакциях связывают с низким редокс-потенциалом превращений Sb³⁺ → Sb⁵⁺ Однако, до начала представленной работы возможность использования антимонатов в окислительном катализе практически не изучалась. Было изучено только одно соединение FeSO₄ и показано, что оно проявляет каталитическую активность в реакции окисления CO и может являться активным носителем частиц Pt, катализирующих реакцию окисления метана [Carrazán и др., 1996].

Таким образом, дальнейшее изучение каталитических свойств сложных антимонатов d-элементов представляет несомненный интерес. В то же время, для

объективной оценки влияния сурьмы на каталитические свойства и поиска новых катализаторов окисления 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 методов 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 новых гетерогенных катализаторов на основе сложных антимонатов РЗЭ и переходных металлов, обладающих высокой активностью в реакциях окисления.

В качестве **объектов исследования** были выбраны ранее малоизученные сложные антимонаты в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) различного состава и структуры, синтезированные в различных условиях. 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 O₂), 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 антимоноаты, проявившие наибольшую активность в реакции окисления СО, 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 и установить механизм протекания реакции окисления СО на их поверхности;

- изучить возможность использования антимоноатов РЗЭ и Fe/Co/Ni в качестве активной подложки 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 методы синтеза сложных антимоноатов La-M-Sb-O (M = Fe, Co, Ni) с различной морфологией: цитратным методом, при разложении нитратов, синтезом в расплаве солей и методом 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 антимоноатов 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.

Разработаны методы синтеза сложных антимоноатов РЗЭ и Fe/Co/Ni заданного состава.

Построены изотермические сечения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) и впервые синтезированы и структурно охарактеризованы фазы. Структурные данные впервые синтезированных фаз депонированы в международную базу данных FIZ Karlsruhe.

Предложены новые эффективные и устойчивые гетерогенные катализаторы окисления CO на основе антимоанатов со структурой розаита $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

Разработана методика нанесения PdO_x на поверхность $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$). Получены катализаторы полного окисления метана $\text{PdO}_x/\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ с пониженным содержанием Pd.

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. Методы синтеза Fe-, Co- и Ni-содержащих антимоанатов лантана с различной морфологией;

3. Результаты каталитических испытаний антимоанатов различного состава с различной структурой и установление влияния метода синтеза на их каталитические свойства;

4. Результаты исследования поверхности сложных антимоанатов со структурой розаита 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 подложки $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ 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 17 работах, в том числе в 8 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.

Содержание работы

Во введении работы дано обоснование цели и задач диссертационной работы, выбора объектов исследования. Указана практическая значимость и новизна полученных результатов.

Глава 1. Литературный обзор.

Проведен анализ каталитических свойств в реакции окисления CO простых и сложных оксидов железа, кобальта и никеля, описаны известные механизмы данной реакции. Приведены имеющиеся сведения об использовании антимонатов в качестве катализаторов окисления и материалов сенсоров. Дано подробное изложение известных на момент начала работы данных о фазовых равновесиях и соединениях в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), в том числе в двойных граничных системах. Рассмотрены особенности различных методов синтеза антимонатов d- и f-элементов.

Глава 2. Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведен перечень используемых реагентов, описаны использованные методы синтеза сложных антимонатов: твердофазной реакции, соосаждение с последующим отжигом, в том числе с гидротермальной обработкой осадков, цитратный метод, термического разложения нитратов, синтез в расплаве солей. Приведено описание метода выращивания монокристаллов антимонатов для структурных исследований. Описана методика исследования фазовых равновесий в многокомпонентных оксидных системах. Представлены методы исследования физико-химических свойств синтезированных образцов, в том числе их поверхности. Приведены условия измерения каталитической активности образцов.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Состоит из 4 разделов, посвященных изучению фазовых равновесий в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), разработке методов синтеза сложных антимонатов d- и f-элементов, изучению влияния состава и метода синтеза образцов на их каталитическую активность, изучению свойств поверхности синтезированных катализаторов, описанию предполагаемого механизма реакции и роли сурьмы в процессе каталитического окисления CO, а также возможности использования синтезированных антимонатов в качестве активного носителя PdOx катализатора полного окисления метана.

3.1 Соединения в $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

3.1.1 Соединения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Сложность твердофазного синтеза антимонатов РЗЭ обусловлена необходимостью проведения продолжительных высокотемпературных отжигов, при которых возможно улетучивание части оксида сурьмы. Ранее для синтеза антимоната $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ твердофазным методом при 1180°C было описано использование 10% избытка летучего Sb_2O_3 [Blasse, Pauw De, 1970]. Данный метод не подходит для изучения фазовых

равновесий, т.к. не гарантирует соответствие состава конечного продукта реакции заданному соотношению. Поэтому была предложена методика цитратного синтеза позволяющая избежать потерь оксида сурьмы при отжигах, а также ускорить установление равновесия. Еще одним методом, позволяющим снизить температуры и продолжительность отжига, был выбран метод соосаждения с последующим отжигом. Несмотря на различия свойств соединений сурьмы, d-элементов и РЗЭ в растворах щелочей и кислот, удалось разработать методику их соосаждения и оптимизировать условия ступенчатого отжига, для воспроизводимого синтеза соединений заданного состава.

Уточнены фазовые равновесия в изученной ранее системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и обнаружено новое соединение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ в двойной граничной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Методом ДСК показано, что данное соединение устойчиво при нагревании до температуры 1060°C . Состав единственного тройного оксида, реализующегося в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, соответствует формуле $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Нами показано существование ряда изоструктурных соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) со структурой розиаита. Кристаллические структуры были уточнены методом Ритвельда для пространственной группы $P-31m$. Для $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ методом XANES было подтверждено, что церий входит в состав соединения в виде Ce^{+3} .

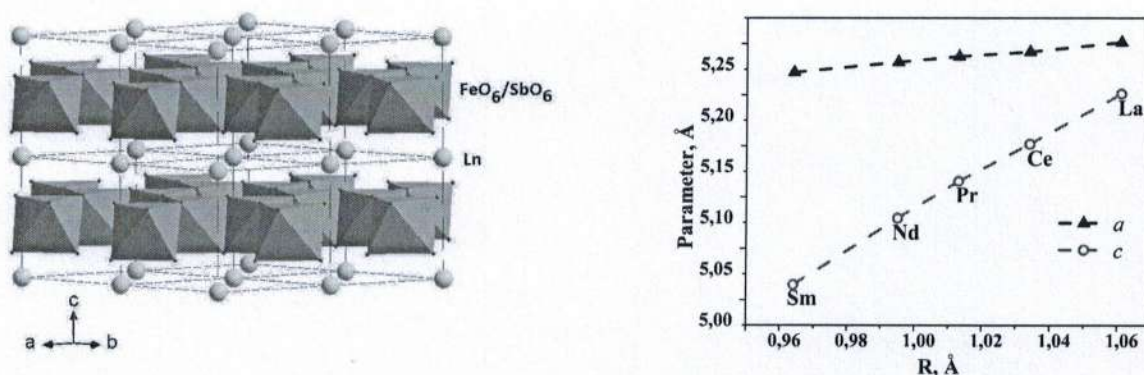


Рисунок 1. Кристаллическая структура розиаита $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (слева) и уменьшение параметров a и c кристаллической решетки в ряду $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (справа)

Соединения $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ имеют слоистую структуру и относятся к структурному типу розиаита (Рисунок 1). В данной структуре соединенные ребрами октаэдры $\text{SbO}_6/\text{FeO}_6$, образуют параллельные плоскости ab слой из соединенных шестичленных колец (honeycomb structure). В направлении c центры колец октаэдров $\text{SbO}_6/\text{FeO}_6$ совпадают и атомы Ln заполняют октаэдрические пустоты между слоями $\text{SbO}_6/\text{FeO}_6$. В

ряду соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} монотонно уменьшаются кристаллической решетки (Рисунок 1). Изменение параметра a , связанного с геометрией слоев шестичленных колец октаэдров $(\text{Sb}/\text{Fe})\text{O}_6$ гораздо меньше изменения параметра c , соответствующего расстоянию между этими слоями. Таким образом, уменьшение ионного радиуса Ln^{3+} приводит к сближению этих слоев.

В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) реализуется только один тройной оксид $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой розиаита. Однако в случае других ионов РЗЭ существует ряд соединений $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{SbFeO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$) с кубической структурой пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ (пр.гр. $P-31m$). Поскольку в структуре пирохлора катионы железа распределены как в соединенных вершинами октаэдрах $(\text{Fe}/\text{Sb})\text{O}_6$, так и занимают часть позиций крупных катионов Ln^{3+} , а также возможно образование вакансий, для данных соединений 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 показало монотонное уменьшение параметра a кубической решетки пирохлоров с уменьшением радиусов Ln^{3+} .

3.1.2 Соединения в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)

Фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) изучены нами впервые (Рисунок 2). Обнаружены четыре ранее неизвестные фазы тройных оксидов: $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и LaM_2SbO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Показано, что соединения $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ не имеют фазовых переходов в диапазоне температур от комнатной до 1350°C . Соединение $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ разлагается при температуре 1003°C .

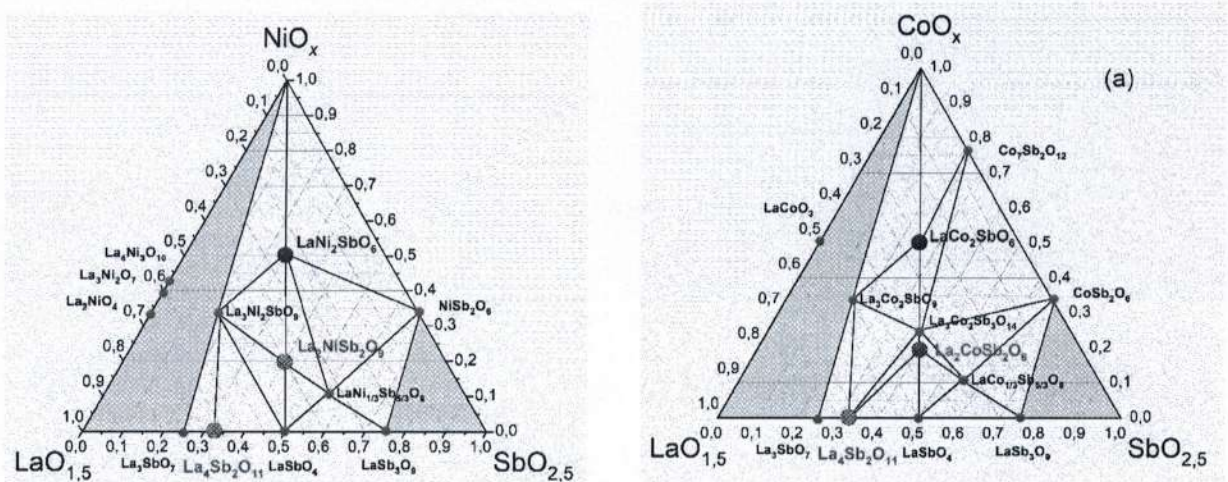


Рисунок 2. Изотермические сечения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C (слева) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ (справа) при 900°C .

Кристаллические структуры $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и LaM_2SbO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) решены для монокристаллических образцов, выращенных в эвтектическом расплаве солей K_2SO_4 и Na_2SO_4 . LaM_2SbO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) относится к структурному типу CaFe_2O_4 (пр. гр. $Pnma$, $a=9.4339(7)$, $b=9.0117(8)$ Å, $c=11.0367(8)$ Å в случае LaM_2SbO_6). Кристаллическая структура $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) пр. гр. $P-1$ ($a=7.2760(3)$ Å, $b=9.9676(4)$ Å, $c=10.8673(4)$ Å, $\alpha=96.984(1)^\circ$, $\beta=101.165(2)^\circ$, $\gamma=108.548(1)^\circ$ в случае $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$)

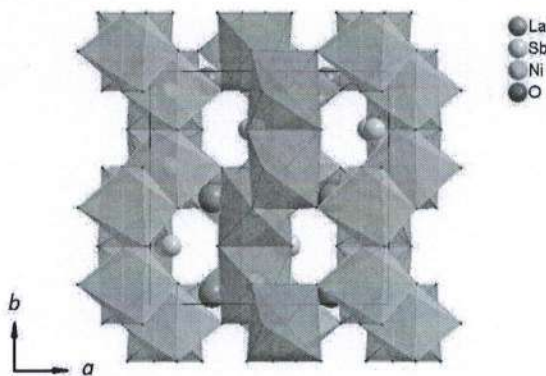


Рисунок 3. Кристаллическая структура $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$

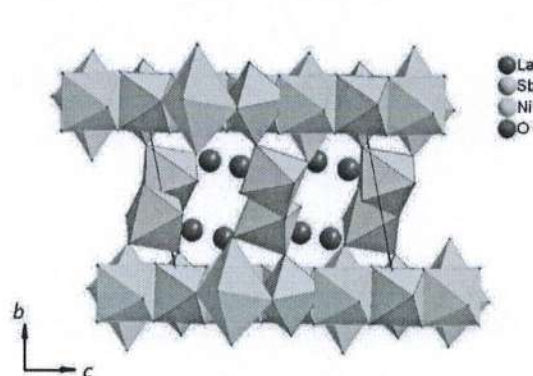


Рисунок 4. Кристаллическая структура $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$

Таким образом для первичных каталитических испытаний нами синтезирован широкий спектр соединений с различной структурой и составом.

3.2 Каталитические свойства антимоанатов в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$

3.2.1 Сравнение каталитической активности Fe-содержащих антимоанатов разного состава

Для изучения влияния состава и структуры сложных антимоанатов была сопоставлена каталитическая активность антимоанатов со слоистой структурой розианта $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) и кубического пирохлора $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$). Все образцы были синтезированы в одинаковых условиях методом соосаждения в растворе NH_3 с последующим отжигом.

Впервые установлено, что $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) и $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La-Sm}$) проявляют высокую активность в реакции окисления CO. Для обоих структурных типов наблюдалась корреляция между порядковым номером лантаноида и величиной каталитической активности, которую оценивали по температурам 50% и 90% конверсии (α) CO в модельной газовой смеси в проточном реакторе. Температуры окисления 90% 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 5 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 5 б), причем в случае

соединений с одинаковым Ln в составе соединения со слоистой структурой розианта проявляли большую активность, чем соединения с кубической структурой пирохлора.

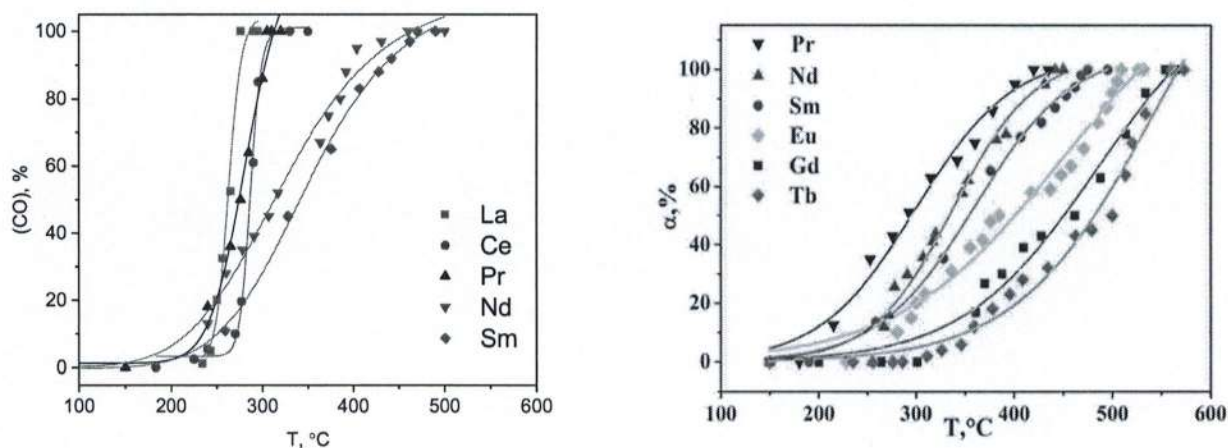


Рисунок 5. Зависимости степени конверсии CO (α , %) от температуры при использовании катализаторов Fe-содержащих антимоанатов лантана со структурами розианта и пирохлора

Таким образом образец $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой розианта проявил наиболее высокую активность (Рис. 7), стабильную при многократных циклах нагревания и охлаждения. Поэтому дальнейшие исследования проводили для La-содержащих образцов.

Таблица 1. Сравнение каталитических характеристик $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$

		$\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$	$\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$
Структурный тип		розиант	пирохлор
Температура 50% конверсии, °C	La	256	-
	Ce	276	-
	Pr	291	287
	Nd	317	330
	Sm	328	350
	Eu	-	396
	Gd	-	462
	Tb	-	500
Температура 90% конверсии, °C	La	272	-
	Ce	303	-
	Pr	305	385
	Nd	392	425
	Sm	426	464
	Eu	-	500
	Gd	-	535
	Tb	-	550

3.2.2 Влияние метода синтеза на морфологию $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$

Поскольку активность катализаторов определяется множеством факторов, в том числе морфологией частиц, которая в свою очередь зависит от метода и условий синтеза, то нами использованы несколько методов синтеза $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, позволивших получить образцы различной морфологии и предысторией термического и химического воздействия (Таблица 2).

Использование метода твердофазного синтеза и соосаждения в растворе NH_3 с последующим отжигом приводило к получению образцов, состоящих из соединенных между собой округлых частиц, образующих нерегулярные сетки (Рисунок 6, образцы 1 и 2). При этом в случае твердофазного синтеза и синтеза с использованием соосаждения отличались размер частиц (порядка 1 мкм и 100-200 нм) и удельная поверхность (около 1 и 10 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно). Подобную морфологию имели образцы, полученные цитратным методом (Рисунок 6, образец 6). Их отличие состояло в большей степени срастания отдельных частиц, из-за чего их удельная поверхность была ниже ($<1 \text{ м}^2/\text{г}$).

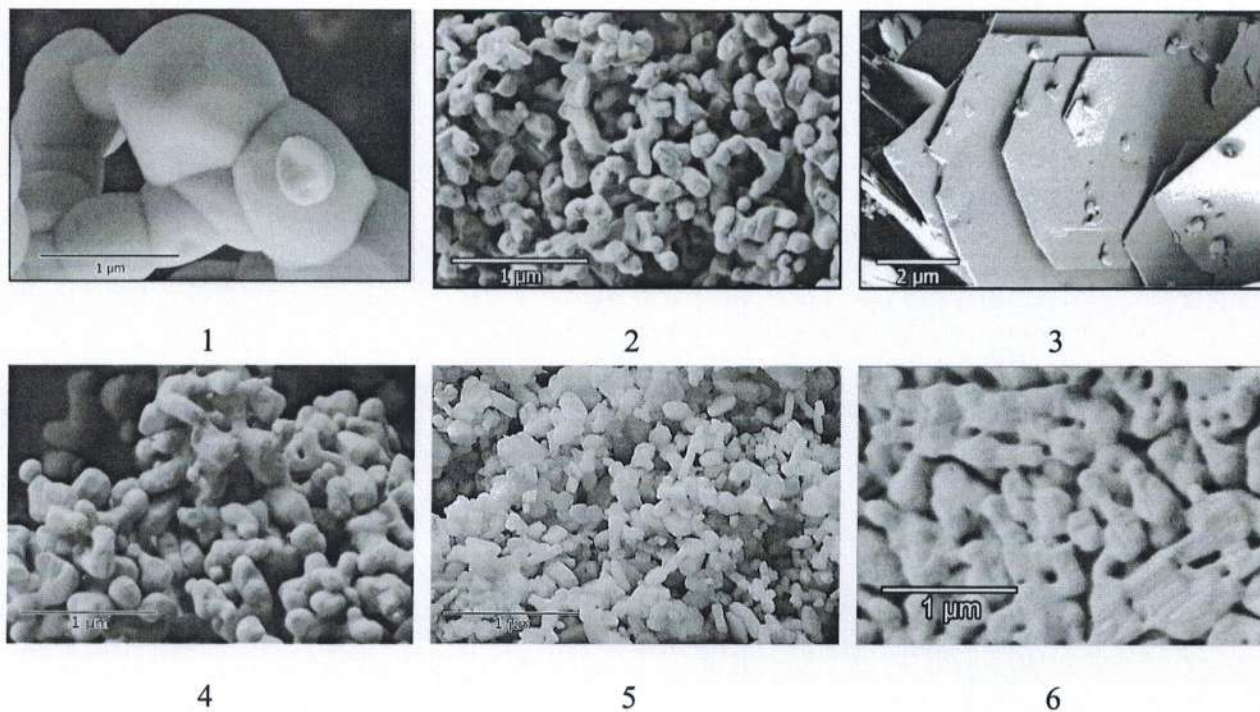


Рисунок 6. Морфология образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированных различными методами, нумерация соответствует Таблица 2.

Принципиально другую форму частиц $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ удалось получить при синтезе из оксидов в эвтектическом расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$. Частицы розиаита $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ кристаллизовались в виде тонких шестиугольных пластин, ориентированных

перпендикулярно направлению [001] (образец 3). Латеральный размер частиц (2-10 мкм) значительно превосходил их толщину (до 40 нм). Удельная поверхность этого образца равнялась $\rho=9.2$ м²/г. При синтезе в расплаве Na₂SO₄/K₂SO₄ из прекурсоров, предварительно осажденных и выдержанных в гидротермально-микроволновых условиях, ширина получаемых пластин LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ была сопоставима с их толщиной, $\rho=11.3$ м²/г (Рисунок 6, образец 5).

3.2.3. Корреляции между условиями синтеза, морфологией и каталитической активностью в реакции окисления СО антимоната LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆

Установлено, что наибольшую активность проявили образцы LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, состоящие из соединенных между собой округлых частиц, которые были синтезированы методами соосаждения с последующим отжигом или твердофазным методом (Таблица 2, Рисунок 7, образцы 1 и 2).

Таблица 2. Температуры 50% и 90%-конверсии образцов LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, полученных различными методами.

№	Метод синтеза	S _{БЭТ} , м ² /г	T ₅₀ , °C	T ₉₀ , °C
1	твёрдофазной реакции, 1180°C	0.98	227	262
2	соосаждение с последующим отжигом, 1050°C	8.6	255	272
3	синтез в расплаве солей Na ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ , 900°C 3 ч	9.2	468	520
4	соосаждение с последующим отжигом и выдержка в расплаве Na ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ , 900°C 3 ч	1.9	256	279
5	обработка соосажденных осадков в гидротермально-микроволновых условиях (2 ч, 200°C) и выдержка в расплаве Na ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄	11.3	241	364
6	Цитратный метод с конечным отжигом при 1050°C	1,3	333	372

Наихудшие результаты продемонстрировал образец, синтезированный в расплаве эвтектической смеси солей Na₂SO₄/K₂SO₄, частицы которого имели форму тонких пластин. Чтобы выяснить, связана ли низкая активность отравлением катализатора в процессе синтеза, был исследован образец 4 другой морфологии, синтезированный соосаждением с последующим отжигом, а затем выдержанный в расплаве сульфатов (Таблица 2). Сравнение активности образцов 3 и 4 показало, что снижение активности образца 3 обусловлено не с присутствием SO₄-ионов на поверхности, а, более вероятно, его морфологией. Из-за значительного различия латерального размера частиц и толщины

(Рисунок 6) наибольший вклад в поверхность образца вносит грань, параллельная плоскости [001]. По-видимому, данная грань имеет меньшую активность, чем по сравнению с другими гранями частицы. Это подтверждается тем, что образец 5, также состоявший из шестиугольных плоских частиц, но имевший сопоставимые размеры толщины и ширины пластинки, т.е. меньший вклад грани [001] в общую площадь поверхности, демонстрировал значительно более высокую активность.

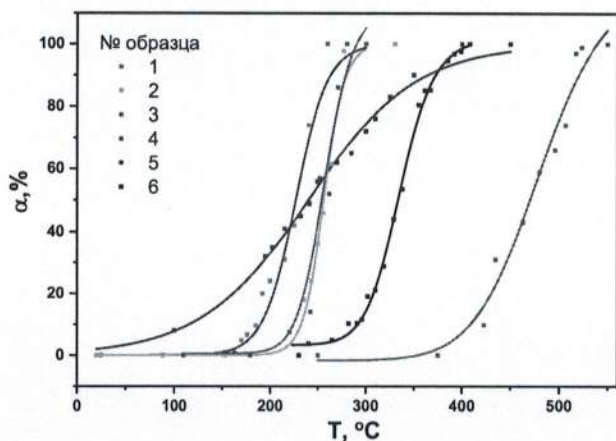


Рисунок 7. Температурная зависимость конверсии CO для образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированных различными методами.

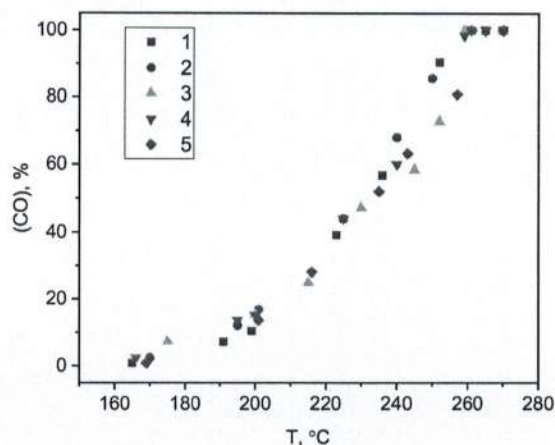


Рисунок 8. Температурная зависимость конверсии окисления CO в циклических испытаниях для образца $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$

Таким образом было установлено, что твердофазный метод и соосаждение с последующим отжигом являются позволяющие получать более активные катализаторы. Катализатор $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, полученный соосаждением с последующим отжигом, демонстрировал стабильность каталитической активности в течение 5 циклов нагревания.

Для сравнения методом соосаждения с последующим отжигом нами также синтезированы розианты с меньшим содержанием железа $\text{LaGa}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Замена железа галлием в $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ привела к ожидаемому повышению температуры конверсии CO (Рис.12). Однако, даже полностью замещенный образец проявлял каталитическую активность (Табл.6). Этот результат указывает на, возможную, промотирующую роль слоистой структуры розианта и перспективность дальнейших исследований соединений данного структурного типа.

3.2.4 Особенности синтеза Co и Ni-содержащих антимоанатов лантана

Эксперимент показал, что используемый ранее твердофазный метод для синтеза фаз $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) [Blasse, Pauw De, 1970] приводит к получению образцов,

загрязненных примесями. Поэтому нами использованы методы синтеза: цитратный и соосаждение с последующим отжигом осадка, прошедшим гидротермальную обработку.

Разработанный для синтеза фаз $\text{LaM}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}$) метод соосаждения в водном растворе NH_3 непригоден для количественного осаждения катионов кобальта и никеля, а значит сохранения стехиометрии продукта. Добиться получения однофазных образцов $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) удалось после отжига прекурсора, полученного после гидротермальной обработки (ГТ) смеси кристаллического Sb_2O_3 и промытого осадка соосажденных в NaOH катионов лантана, кобальта и никеля.

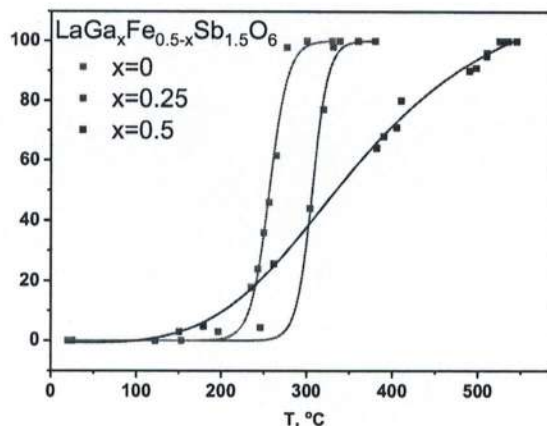


Рисунок 9. Температурная зависимость конверсии окисления CO для образцов $\text{LaMSb}_{1.5}\text{O}_6$ ($M = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}$).

3.2.5 Сравнение каталитической активности Co и Ni-содержащих антимоноватов разного состава

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 значительно более

высокой активностью (Рисунок 10), чем остальные фазы, синтезированные методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом. В случае системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ (все образцы синтезированы цитратным методом) самую высокую активность показали образцы со структурой розиаита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

Стоит отметить, что каталитическая активность антимоноватов FeSbO_4 , CoSb_2O_6 и NiSb_2O_6 , уже известных своими каталитическими свойствами в различных окислительных реакциях, оказалась значительно меньше, по сравнению с $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных в тех же условиях. Этот результат указывает на значительное влияние кристаллической структуры антимоноватов на каталитическую активность, а не только химического состава. Кроме того, оказалось, что температура 90% окисления CO при использовании в качестве катализатора перовскита LaCoO_3 оказалась ниже, чем у $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, хотя ранее

предполагалось, что присутствие Co^{+3} является ключевым фактором высокой активности данного соединения.

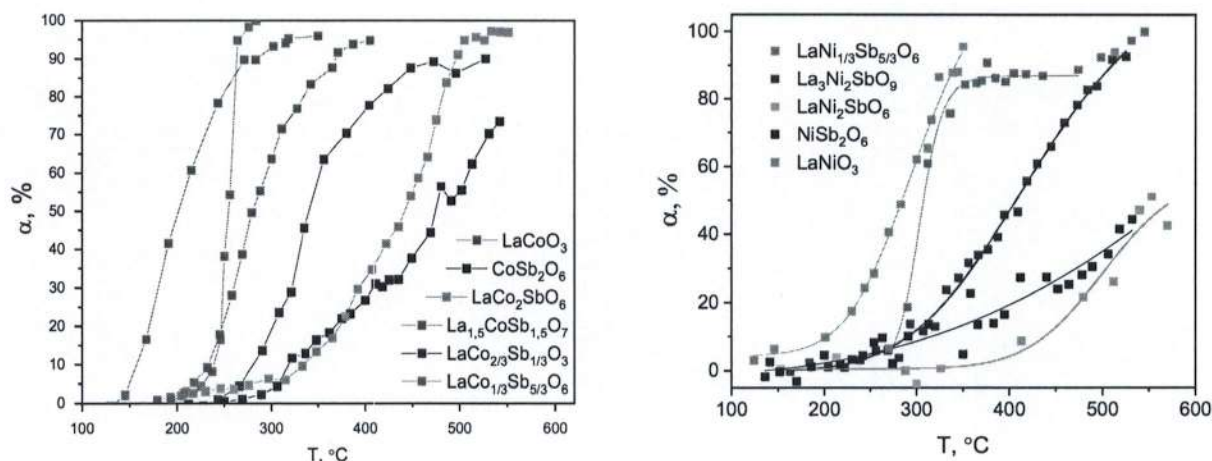


Рисунок 10. Зависимость степени конверсии CO от температуры катализаторов с различной структурой а) синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Co}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$; б) при синтезе цитратным методом в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ni}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$;

При этом оказалось, что в отличие от соединений со структурой розиаита (Рисунок 8) при циклическом нагревании образца $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ каталитическая активность была нестабильной. Таким образом, именно соединения со структурой розиаита оказались наиболее удачным объектом исследования.

3.2.5 Каталитическая активность $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), синтезированных различными методами.

Морфология образцов $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), полученных цитратным методом или методом соосаждения была сходной с аналогичными Fe-содержащими образцами. Для Co-содержащих катализаторов оптимальным методом синтеза является также соосаждение с последующим отжигом (Таблица 3). Вопреки ожиданиям было обнаружено, что активность полученного методом соосаждения образца $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ снижалась при повторном нагревании в токе CO, в результате чего наиболее активным

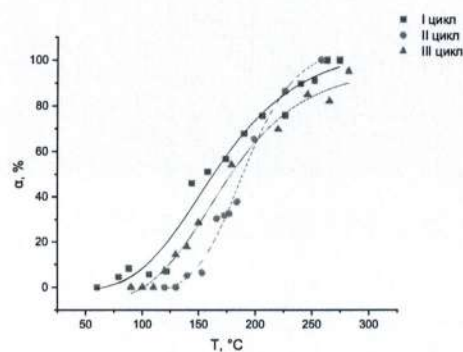


Рисунок 11. Циклические испытания $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$.

оказался образец, полученный цитратным методом, но по своим характеристикам он уступал как кобальт-, так и железосодержащим розиантам.

Таблица 3. Температуры окисления 50 и 90% CO на катализаторах $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$), полученных различными методами

	метод	нагрев	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
$\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	цитратный	I	1.6		
		II		295	334
$\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	соосаждение + ГТ + отжиг	I	3,2		
		II		254	265
$\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	цитратный	I	1	317	387
		II		306	374
		III		305	336
$\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$	соосаждение + ГТ + отжиг	I	11	505	-
		II		476	568

3.3. Изучение поверхности $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после реакции окисления CO на поверхности

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

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии исследован электронный профиль поверхности антимоноатов со структурой розианта до и после каталитических испытаний. Установлено, что в ходе каталитического окисления CO на поверхности $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ степени окисления ионов церия и празеодима не изменяются (Рисунок 12), т.е. данные ионы не участвуют в каталитическом процессе. В то же время, соотношения катионов $\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{5+}$ до и после катализа изменяются. Это свидетельствует о происходящих на поверхности катализаторов окислительно-восстановительных процессах $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, что способствует ускорению электронного обмена с участием приповерхностного кислорода и вакансий, и, возможно, обеспечивает высокие каталитические характеристики образцов. Также можно утверждать, что окисление сурьмы $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ происходит медленнее, чем восстановление $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$, поскольку на поверхности преобладают ионы Sb^{3+} .

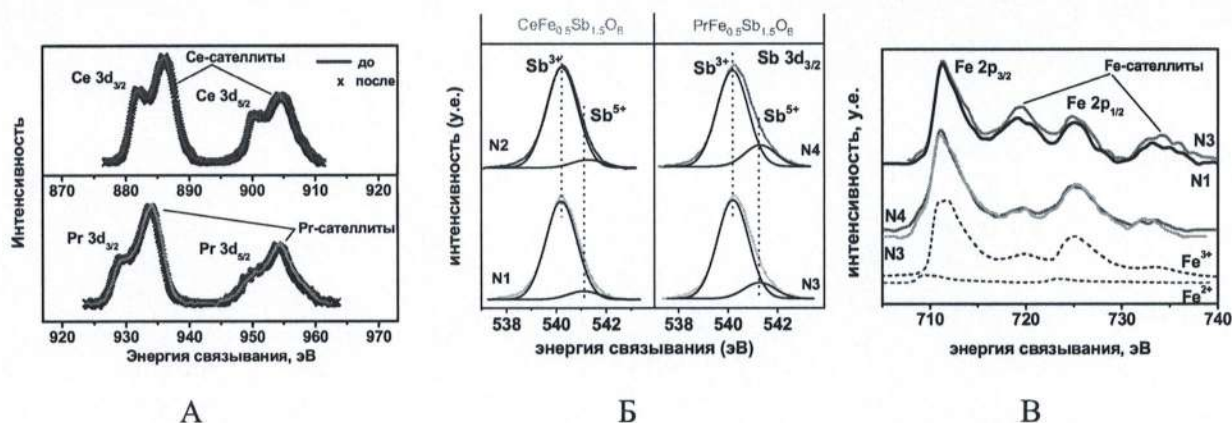


Рисунок 12. РФЭ спектры Ce 3d (а), Pr 3d (а), Sb 3d (б) и Fe 2p (в) соединений $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N1, N2) и $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (N3, N4) до (N1, N3) и после (N2, N4) катализа; также на рисунке (в) для сравнения приведены спектры FeSO_4 (Fe^{2+}) и Fe_2O_3 (Fe^{3+}).

Аналогичные процессы наблюдаются в случае кобальтсодержащих образцов. Основными состояниями катионов на поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ являются Sb^{3+} , Co^{2+} и La^{3+} . Также на поверхности исходного образца возможно присутствие ионов Co^{3+} . В ходе каталитического окисления CO на поверхности происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$, поэтому после завершения катализа на поверхности наблюдается увеличение количества ионов Sb^{5+} . Ионы лантана не принимают участия в каталитическом процессе. В случае $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ также наблюдается переход $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$. Однако, из-за малой концентрации никеля в образце и перекрытия спектров Ni 2p_{3/2} интенсивными полосами La 2d_{3/2} процесс $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ однозначно зафиксировать не удалось. Но изменение положения линии сателлитов Ni также свидетельствует об участии ионов никеля в каталитической реакции и возможном превращении $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$.

Процессы, происходящие на поверхности катализатора в ходе окисления CO, изучались нами методом ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ* на примере $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Модельная газовая смесь (CO – 1.2%, O₂ – 10%, He – 11.8%, N₂ – 78%) по составу соответствовала смеси, использованной в ходе каталитических тестов. Установлено, что механизм протекания каталитической реакции на образцах Fe- и Ni-содержащих антимоанатов со структурой розиаита является идентичным. Было показано, что до температуры, соответствующей началу каталитической активности катализатора в спектрах регистрировались только полосы при 2114 и 2180 см⁻¹, соответствующие колебаниям газообразного CO (Рисунок 13). При увеличении

температуры наблюдается появление новых полос. Колебания с частотой 2296 см^{-1} можно отнести к сорбированному CO_2 , а колебания в диапазоне $2340\text{--}2390\text{ см}^{-1}$ с большой вероятностью соответствуют газообразному CO_2 . Также возникают полосы в области $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$, соответствующие различным группам атомов карбонатных структур, интенсивность которых постепенно растет. Последующее охлаждение катализатора в атмосфере CO замедляет каталитическую реакцию, поэтому при 200°C карбонаты уже не регистрируются. Таким образом, после катализа на поверхности розиаита отсутствуют какие-либо продукты реакции, т.е. катализатор полностью сохраняет структуру поверхности и не требует регенерации.

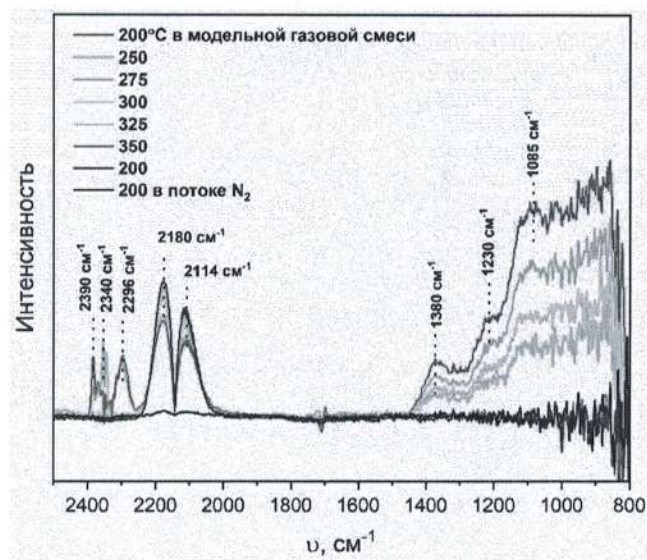


Рисунок 13. ИК-спектры диффузного отражения *in situ* для $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в потоке модельной газовой смеси

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 . ТПД- O_2 профиль розиаитов содержит две полосы. Низкотемпературная широкая полоса в области $40\text{--}400^\circ\text{C}$ соответствует десорбции нескольких форм адсорбированного кислорода: слабосвязанному кислороду O_2 ($<100^\circ\text{C}$), хемосорбированному поверхностному O_2^- или O_2^{2-} ($<300^\circ\text{C}$) и подповерхностно-активному кислороду O^- ($<400^\circ\text{C}$), химически адсорбированному на кислородных вакансиях с сильным взаимодействием со структурными дефектами кристаллической решетки. Широкая полоса в области $450\text{--}800^\circ\text{C}$ – решеточному кислороду O^{2-} . Наличие широких полос явно указывает на неоднородность центров хемосорбции кислорода в розиаитах. Низкий сигнал в области $35\text{--}400^\circ\text{C}$ указывает на то, что концентрация таких активных форм кислорода, как O_2^- , O^- на поверхности розиаитов невелика, что, может быть, связано с высокой концентрацией кислородных вакансий на поверхности. В этой ситуации большое значение для протекания каталитической реакции имеет высокая подвижность приповерхностного кислорода.

3.3.1 Механизм окисления СО на поверхности антимоанатов со структурой розиаита

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 на поверхности формы кислорода, как слабосвязанный O_2 , хемосорбированный поверхностный O_2^- , так и подповерхностно-активный O^\cdot . Присутствие этих форм указывает на возможность прохождения каталитической реакции по механизму Эли-Ридеала, при котором окисление молекул СО происходит из газовой фазы. Однако, результаты РФЭС и ИК СДО *in situ* показали, что в ходе каталитического окисления СО происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}^{2+}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, а также регистрируется образование различных карбонатных структур. Поэтому более вероятным механизмом является модель Ленгмюра - Хиншелвуда, что также согласуется с рабочим диапазоном температур синтезированных нами катализаторов.

Исходя из полученных результатов модель механизма реакции окисления СО на поверхности розиаитов может быть описана следующим образом. Ионы d-элемента и сурьмы, находясь в соседних соединенных ребрами октаэдрах $(\text{M}/\text{Sb})\text{O}_6$ (Рисунок 1), формируют на поверхности активные центры $-\text{[Sb}^{3+} - \text{V}_\text{O}^- - \text{Fe}^{3+}]^-$, где V_O^- - захватившая электрон кислородная вакансия. Молекула СО абсорбируется вблизи иона M^{3+} (Рисунок 13) 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^\cdot . В результате, происходит окисление сурьмы до Sb^{5+} . СО 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.

Таким образом, ионы сурьмы в данном процессе играют роль донора электронов, увеличенная концентрация которых способствует ускорению процессов адсорбции и формирования активных форм кислорода на поверхности катализатора.

Интересно, что именно соединения со структурой розиаита проявили наибольшую активность среди всех исследованных антимоанатов. Очевидно, что данный факт нельзя связать ни с концентрацией d-элемента, ни сурьмы, т.к. нами были изучены соединения большим содержанием этих элементов. Одной из наиболее вероятных причин высокой

активности розианита может являться его слоистая структура. Поскольку чередование отрицательно заряженных слоев, образованных $(M/Sb)O_6$ октаэдрами, и положительно заряженных ионов лантаноидов в межслоевом пространстве (Рисунок 1) создает на поверхности определенных граней благоприятные условия для адсорбции различных активных групп. Косвенным доказательством связи слоистой структуры и каталитических свойств может являться обнаруженный нами эффект зависимости каталитической активности розианитов от радиуса лантаноида, который и определяет расстояние между слоями $(M/Sb)O_6$ октаэдров. Также на связь со структурой указывает низкая активность образцов розианитов, имеющих форму тонких гексагональных пластин, поверхность которых представлена единственной гранью параллельной слою $(M/Sb)O_6$ октаэдров (Таблица 2).

3.4 Использование $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ в качестве активного носителя частиц PdO_x в реакции полного окисления метана

Для расширения области возможного практического применения каталитических свойств сложных антимонатов была изучена возможность использования их в качестве активной подложки платиновых металлов для создания катализаторов полного окисления CH_4 .

Нанесение частиц PdO_x на поверхность $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ($Ln = La - Sm$) проводили, совместно упаривая спиртовой раствор ацетилацетоната Pd в котором был суспендирован порошок антимоната, после чего прокаливая продукт на воздухе. В результате этого наночастицы PdO_x оказывались равномерно распределены по поверхности катализатора (Рисунок 14), присутствие палладия в форме PdO до и после каталитических испытаний определено методом РФЭС.

Изучена зависимость активности полученных катализаторов от содержания Pd, температуры и продолжительности прокаливания. Наилучшие результаты демонстрировали образцы, которые прокаливали при температурах 400-600°C. Активность катализаторов возрастала и достигала максимума при увеличении содержания Pd с 0.1 до 1% масс. в пересчете на металл. Без предварительной активации катализаторы $PdO_x/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ обеспечивали окисление 90% CH_4 в модельной смеси (1% CH_4 , 6% O_2 , N_2 -баланс) при температуре 360-382°C, не снижающуюся при нескольких циклах нагрева и охлаждения. Полученный в аналогичных условиях катализатор, содержащем 1% масс. Pd на $\alpha-Al_2O_3$, имел большую температуру окисления

CH₄ (Рисунок 15), что показывает промотирующее влияние носителя LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ на активность частиц PdO_x.

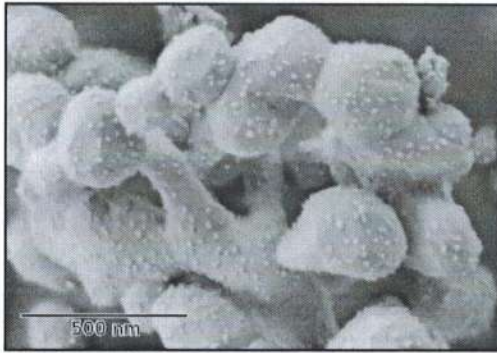


Рисунок 14. Микрофотография частиц PdO_x на поверхности LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆.

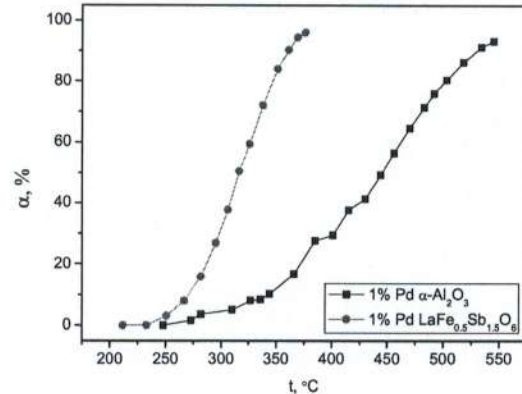


Рисунок 15. Сравнение конверсии CO на катализаторах 1% масс. PdO_x (в пересчете на металл), нанесенном на на LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ и α-Al₂O₃.

При помощи метода ТПД-O₂ было обнаружено, что по сравнению с носителем LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ на поверхности катализатора PdO_x/LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ наблюдается значительно увеличение интенсивности сигнала в области 100-350°C, соответствующем поверхностному O_α кислороду, который, вероятно, десорбируется с частиц PdO_x, а также значительное уменьшение сигнала в области 450-800°C, соответствующий решеточному кислороду O²⁻, что свидетельствует о возможном переносе приповерхностного кислорода носителя LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ на поверхность частиц PdO_x. На основании полученных данных предложено объяснение промотирующего эффекта носителя LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆.

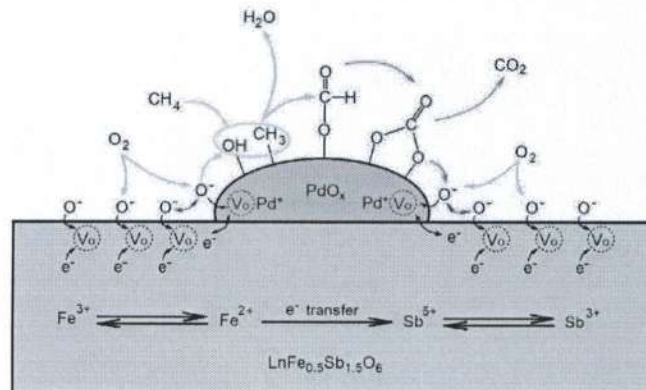


Рисунок 16. Схема, иллюстрирующая возможный механизм активации частиц PdO_x на поверхности LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆.

Выводы

1. Проведено систематическое исследование каталитических свойств широкого ряда сложных антимоанатов РЗЭ и Fe/Co/Ni, отличающихся составом, структурой и методом синтеза, и предложены новые катализаторы окисления СО на основе слоистых розиантов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La-Sm), стабильно работающие при многократном циклировании без дополнительной активации. Показана возможность их использования в качестве активного носителя являются подложкой для новых высокоэффективных катализаторов $1\% \text{Pd}/\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ 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 и показана их стабильность при нагревании до 1350°C . Установлены пределы существования изоструктурных рядов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La-Sm) и $\text{Ln}_2\text{FeSbO}_7$ (Ln=Pr-Tb). Решены структуры впервые синтезированных соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La – Sm), $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (Ln = Pr – Tb), $\text{La}_2\text{MSb}_2\text{O}_9$ и LaM_2SbO_6 (M = Co, Ni).
3. Разработаны новые методы синтеза сложных антимоанатов La-M-Sb-O (M = Fe, Co, Ni) с различной морфологией: цитратным методом, при разложении нитратов, синтезом в расплаве солей и методом соосаждения с последующим отжигом.
4. Проведен сравнительный анализ каталитической активности в реакции окисления СО рядов соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La – Sm), $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (Ln = Pr – Tb), а также антимоанатов различного состава, образующихся в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO-Sb}_2\text{O}_5$ (M = Co, Ni). Показано влияние условий и метода синтеза на морфологию и каталитические характеристики образцов. Установлено, что наибольшей активностью при низких температурах и стабильностью при циклических испытаниях обладают катализаторы со структурой розианта $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($T_{90}=262^\circ\text{C}$) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($T_{90}=263^\circ\text{C}$), синтезированных 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 СО на его поверхности розианта протекает по механизму Ленгмюра - Хиншеллуда с образованием промежуточных карбонатных структур и сопровождается окислительно – восстановительными процессами $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{3+}$ (M = Fe, Ni, 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 образцов в процессе катализа, что исключает потребность в их регенерации. Выдвинуто предложение о связи высокой каталитической активности розиантов с их слоистой структурой, которая создает благоприятную среду для различных адсорбционных явлений.

6. Впервые разработана методика нанесения наночастиц PdO_x на поверхность $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и синтезированы 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 стимулирующую роль оксидного носителя со структурой розианта. Предложен механизм полного окисления CH_4 на $\text{PdO}_x/\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$.

Список литературы

1. Blasse G., Pauw A. D. M. De. Compounds with lead antimonate structure // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1970. – V. 32. – № 8. – p. 2533–2537.
2. Carrazán S. R. G. и др. Synergetic effects in multiphase catalysts: The role of FeSbO_4 as donor-acceptor of spillover oxygen // Catal Today. – 1996. – V. 32. – № 1–4. – P. 311–319.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. А. В. Егорышева, и др. Фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-(Ni/Co)O-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области // Журнал неорганической химии – принята к публикации.
2. Егорышева А. В. и др. Каталитическое окисление CO в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами // Журнал неорганической химии – 2023. – Т. 68. – №. 12. – С. 1702-1714.
3. Эллерт О.Г. и др., Магнитные свойства $\text{LaM}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ и Cu) - новых слоистых соединений со структурой типа "пчелиных сот" // Известия академии наук. Серия химическая – 2021. – №12. – С. 2397-2404
4. S. V. Golodukhina, L.S. Razvorotneva, A. V. Egorysheva, O.G. Ellert, V.K. Ivanov, $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ —A New Oxide Catalyst for CO Oxidation // Dokl. Chem. 500 (2021) 199–204.
5. Ellert, O.G., Egorysheva, A.V., Liberman, E.Y., Golodukhina, S.V., Arapova, O.V., Bondarenko, G.N. Comparative study on redox properties in CO oxidation of layered oxides

$\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La, Ce, Pr) synthesized by different methods // *Ceramics International* – 2020, – V. 46. – № 17. – P. 27725-27733.

6. Liberman, E.Y., Ellert, O.G., Naumkin, A.V., Golodukhina, S.V., Egorysheva, A.V. A Mechanistic Study of CO Oxidation on New Catalysts $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ and $\text{PrFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ Using the X-ray Photoelectron Spectroscopy Method // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 65 – №4. – pp. 592-596.

7. Egorysheva, A.V., Ellert, O.G., Liberman, E.Y., Kirdyankin, D.I., Golodukhina, S.V., Gajtko, O.M., Svetogorov, R.D. Synthesis and characterization of new isostructural series $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La-Sm) exhibiting high catalytic activity in CO oxidation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 777. – pp. 655-662.

8. Egorysheva A. V. et al. Catalytic Oxidation of Methane over $\text{PdO/LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) Catalysts // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2022. – V. 67. – №. 13. – С. 2127-2139.

9. Патент № 2795468 Российская Федерация. Способ получения катализатора полного окисления метана на основе $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln=La-Sm) со структурой розианита : № 2795468 : заявл. 03.05.2023 : опубл. 17.06.2023 / Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Голодухина С.В., Либерман Е.Ю.

Благодарности

Автор искренне признателен своему научному руководителю д.х.н. А.В. Егорышевой за внимательное руководство и неоценимую помощь.

Автор выражает искреннюю благодарность Либерман Е.Ю., Араповой О.В, Чистякову А. В., Наумкину А.В., Эллерт О.Г., Светогорову О.Д., Беззубову С.И., Поповой Е.Ф., Колесник И.В., Плукчи К.Р., Разворотневой Л.С. и всему коллективу лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья за помощь в получении результатов и их плодотворное обсуждение.