

УДК 546.05; 544.4

LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ – НОВЫЙ ОКСИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ СО[§]© 2021 г. С. В. Голодухина^{1,*}, Л. С. Разворотнева^{1,2}, А. В. Егорышева¹,
О. Г. Эллерт¹, член-корреспондент РАН В. К. Иванов¹

Поступило 15.07.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принято к публикации 03.09.2021 г.

Разработана методика синтеза слоистого оксида LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ со структурой розиаита, основанная на применении метода гидротермальной обработки соосажденных осадков с последующим их отжигом. Исследование каталитических свойств этого материала показало его эффективность при окислении СО. Полученные данные подтверждают перспективность использования соединений со структурой розиаита в реакциях окислительного катализа.

Ключевые слова: розиаит, синтез, морфология, катализ, окисление СО

DOI: 10.31857/S268695352105006X

Вопросу экологической безопасности в современном мире уделяется особое внимание. Основными техногенными источниками загрязнения атмосферы являются транспорт и предприятия энергетики. Монооксид углерода – один из главных побочных продуктов, образующихся при сжигании любых видов топлива [1]. Высокая токсичность СО является серьезной мотивацией для поиска способов его окисления до углекислого газа. Скорость реакции окисления СО кислородом при невысоких температурах в отсутствие катализатора незначительна, поскольку определяется скоростью диссоциации молекул O₂ на атомы, которые быстро реагируют с молекулами СО с образованием СО₂ [2, 3]. Температура, необходимая для инициирования диссоциации кислорода, превышает 700°C, поэтому реакцию окисления СО проводят в присутствии катализаторов. Согласно [1], наибольшую эффективность в реакции окисления СО проявляют катализаторы, содержащие платиноиды (Pd, Pt).

В последнее время сложные оксиды *d*- и *f*-элементов со структурами перовскита, шпинели и пироклора рассматриваются в качестве более эко-

номичной замены Pt и Pd катализаторов [4–6]. Их высокая каталитическая активность определяется их способностью к редокс-превращениям, высокой подвижностью кислорода за счет большого количества кислородных вакансий в кристаллической решетке и химической устойчивостью в широком интервале температур, а высокая изоморфная емкость структур позволяет адаптировать их свойства для применения в различных каталитических процессах.

Подобными свойствами обладают и слоистые оксиды со структурой типа розиаита, относящейся к пространственной группе *P-31m*. Данные соединения практически не изучены. Однако недавно нами было показано, что соединения LnFe_{0,5}Sb_{1,5}O₆ (Ln = La–Sm) со структурой розиаита являются эффективными катализаторами в реакции окисления СО [7, 8], по своей активности превосходящими близкие по составу соединения со структурой перовскита и пироклора [9, 10]. Установлено, что в процессе реакции на их поверхности происходят окислительно-восстановительные процессы с участием катионов Sb³⁺ ↔ Sb⁵⁺ и Fe³⁺ ↔ Fe²⁺, а также решеточного кислорода и кислородных вакансий. Вероятной причиной высокой каталитической активности розиаитов является их слоистая квази-2D структура [7]. Структура розиаита построена из отрицательно заряженных слоев связанных по ребру октаэдров (Fe/Sb)O₆. Катионы Ln³⁺ находятся в межслоевом пространстве. Подобное пространственное разделение заряда повышает вероятность образования и взаимодействия реакционных фрагментов – радикалов и ионов – на поверхности частиц. Это обстоятельство указывает на перспективность даль-

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые РАН”

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 101000 Москва, Россия

*E-mail: brightorangedandelion@gmail.com

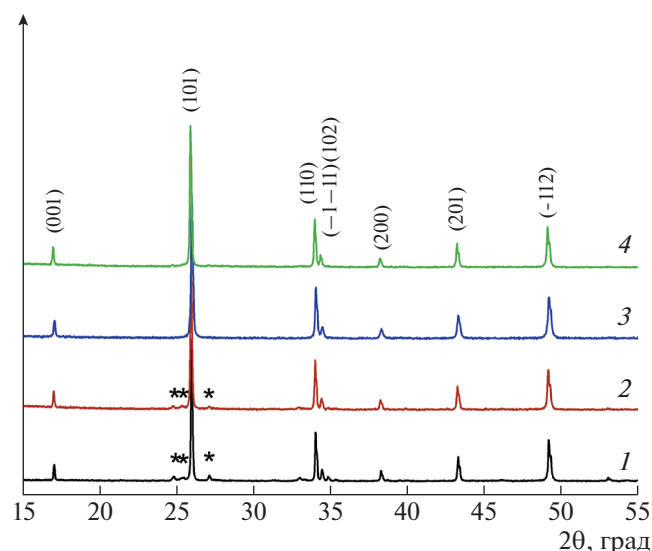


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных различными методами с конечным отжигом при 1050°C : твердофазный метод (кривая 1), разложение нитратов (кривая 2), цитратный метод (кривая 3), соосаждение с последующей гидротермальной обработкой и отжигом (кривая 4). Звездочкой обозначены рефлексы примесных фаз.

нейшего исследования каталитических свойств соединений данного структурного типа. Интерес представляют кобальтсодержащие розианиты, поскольку сложные оксиды кобальта демонстрируют высокую активность в реакциях окислительного катализа [10, 11]. Однако исследование каталитических свойств сложных антимонатов кобальта со структурой розианита ранее не проводили. Более того, синтез и свойства единственного известного антимоната кобальта $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розианита также не описаны.

Настоящее исследование посвящено изучению каталитических свойств слоистого соединения $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розианита в реакции окисления CO в зависимости от условий синтеза. Для этого разработаны различные способы получения $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ методами твердофазной реакции, термического разложения нитратов, цитратным способом, а также соосаждения с последующей гидротермальной обработкой осадков и отжигом. Проведен сравнительный анализ каталитической активности полученных соединений с образцом антимоната железа $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, ранее продемонстрировавшим наибольшую активность среди розианитов в реакции окисления CO [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез образцов. Синтез антимонатов редкоземельных элементов (РЗЭ) твердофазным мето-

дом из оксидов имеет ряд особенностей. Из-за высокой летучести оксида сурьмы невозможно проводить синтез при высоких температурах, необходимых для обеспечения достаточной реакционной способности оксидов РЗЭ. Поэтому синтез $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ проводили из шихты с 10%-м избытком Sb_2O_3 путем ступенчатого отжига при температурах 650, 900, 1050 и 1200°C (табл. 1). Выбор температур определялся термодинамическими свойствами оксида сурьмы, а также необходимостью образования промежуточных соединений нелетучих при высокой температуре. Было установлено, что метод твердофазного синтеза не позволяет получить однофазный образец даже при температуре отжига 1200°C (рис. 1). Поскольку неоднородность образцов могла быть вызвана кинетическими затруднениями протекания реакции между твердыми прекурсорами, в качестве исходных соединений также были использованы нитраты соответствующих элементов (табл. 1). Содержание примесей в образцах оказалось ниже, чем при синтезе из оксидов, но получить однофазный образец этим методом также не удалось (рис. 1). Проведение синтеза цитратным методом (табл. 1) позволило получить образец, на дифрактограмме которого отсутствовали рефлексы посторонних фаз (рис. 1). Однако, учитывая, что использование цитратного метода может привести к загрязнению поверхности образцов продуктами сгорания органических прекурсоров и, тем самым, снизить каталитическую активность материала, в качестве базового был выбран метод соосаждения с последующим отжигом.

Сложность разработки метода состояла в том, что из-за растворимости гидроксида кобальта в растворе аммиака, а гидроксида сурьмы в щелочных растворах, совместное осаждение гидроксидов лантана, кобальта и сурьмы невозможно. Было рассмотрено несколько вариантов раздельного получения осадков с их последующим смешением и гомогенизацией, однако ни один из них не позволил получить однофазные образцы. Вероятно, необходимость раздельного промывания осадков от щелочи и аммиака приводила к потере части вещества, что, в свою очередь, могло вызывать отклонение состава от стехиометрического и образование примесных фаз.

Решить задачу получения однофазного образца удалось только с использованием гидротермальной обработки осадков (рис. 1). Смесь свежесоосажденных осадков, полученных методом обратного соосаждения в концентрированном растворе NaOH (0.9 M) из водных растворов смеси нитратов Co и La (0.1 и 0.033 M соответственно), отмывали до нейтрального pH. К промытому осадку добавляли Sb_2O_3 , полученную смесь суспендировали в дистиллированной воде и помещали в автоклав. Для успешного проведения син-

Таблица 1. Сравнение каталитической активности сложных оксидов LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ и LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, синтезированных различными методами

Метод синтеза	LaCo _{1/3} Sb _{5/3} O ₆			LaFe _{0.5} Sb _{1.5} O ₆		
	S _{уд} , м ² г ⁻¹	T ₅₀ , °C	T ₉₀ , °C	S _{уд} , м ² г ⁻¹	T ₅₀ , °C	T ₉₀ , °C
Твердофазный из оксидов: ступенчатый отжиг смеси оксидов La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ и Sb ₂ O ₃ при 650°C – 24 ч, 900°C – 24 ч, 1050°C – 48 ч, 1200°C – 24 ч	–	–	–	–	–	–
Разложение нитратов: ступенчатый отжиг смеси La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O, Co(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O и Sb ₂ O ₃ при 650°C – 24 ч, 900°C – 24 ч, 1050°C – 48 ч	1.4	–	–	0.9	–	–
Цитратный: полимеризация смеси нитратов La, Co и оксида Sb ₂ O ₃ с лимонной кислотой и этиленгликолем при 80°C, отжиг при 450°C – 6 ч, 650°C – 24 ч, 900°C – 24 ч, 1050°C – 48 ч	1.6	295	334	1.3	333	372
Соосаждение с последующей гидротермальной обработкой и отжигом: соосаждение щелочью (NaOH) из водных растворов La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O и Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, отмывание до нейтрального pH, суспендирование смеси осадков и Sb ₂ O ₃ в дистиллированной воде, выдерживание в гидротермальных условиях при 200°C в течение 24 ч и отжиг при 1050°C – 24 ч	3.2	254	263	1.8	245	263

теза и получения впоследствии однофазного образца, продолжительность гидротермальной обработки смеси составила не менее 24 ч при температуре 200°C. После выдерживания смеси в гидротермальных условиях в течение 24 ч наблюдалось образование промежуточных кристаллических фаз, идентифицировать которые не удалось. Вероятно, образование этих промежуточных фаз является ключевым при дальнейшем синтезе LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆. Последующий отжиг смеси приводил к получению однофазного образца. Применение данного метода позволило понизить температуру начала образования фазы LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ с 900 до 650°C, по сравнению с твердофазным методом, и отказаться от использования избытка оксида сурьмы. Однако для получения однофазного образца требовался отжиг при 1050°C в течение 24 ч.

Элементный состав полученных однофазных образцов, синтезированных цитратным методом и соосаждением с гидротермальной обработкой, был установлен методом рентгеноспектрального микроанализа (табл. 2). Состав образцов близок к теоретическому, рассчитанному для LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆. Спектры диффузного отражения образцов LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ (рис. 2) подтвердили присутствие

кобальта в степени окисления 2+ в октаэдрическом окружении. В спектре присутствуют две широкие полосы поглощения. Полоса поглощения при 450–455 нм обусловлена переходом ⁴T_{1g}(t⁵e²) → ⁴T_{1g}(t⁴e³), а широкую полосу с максимумом при 615 нм можно отнести к переходу ⁴T_{1g}(t⁵e²) → ⁴A_{2g}(t³e⁴) [11].

Образцы имеют морфологические различия, однако величины их удельной поверхности оказались сопоставимы (табл. 1). Синтезированные путем термического разложения нитратов и цитратным методом образцы представляли собой керамику с размером зерна от 100 нм до 1 мкм (рис. 3). Величины их удельной поверхности, определен-

Таблица 2. Массовые доли элементов (%) в образцах LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆, синтезированных различными методами

	La	Co	Sb
Рассчитано для LaCo _{1/3} Sb _{5/3} O ₆	38.0	5.0	56.0
Метод соосаждения с последующей гидротермальной обработкой и отжигом	38.5	4.7	56.8
Цитратный метод	31.4	6.0	62.6

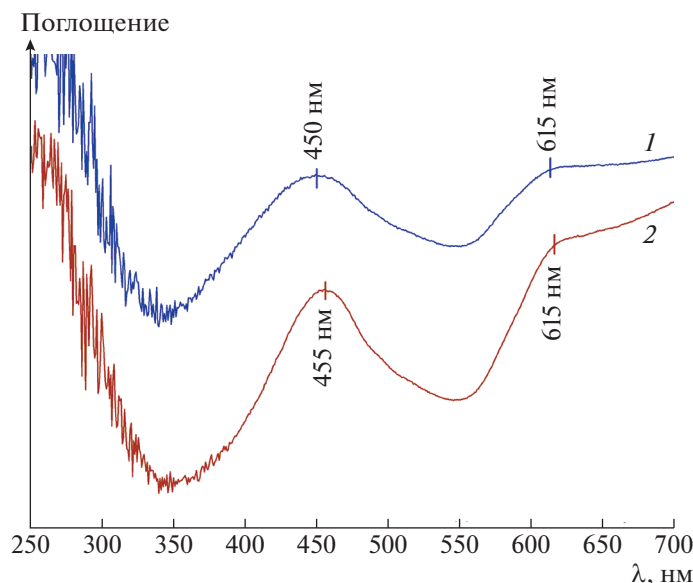


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных различными методами: цитратный метод (кривая 1), соосаждение с последующей гидротермальной обработкой и отжигом (кривая 2).

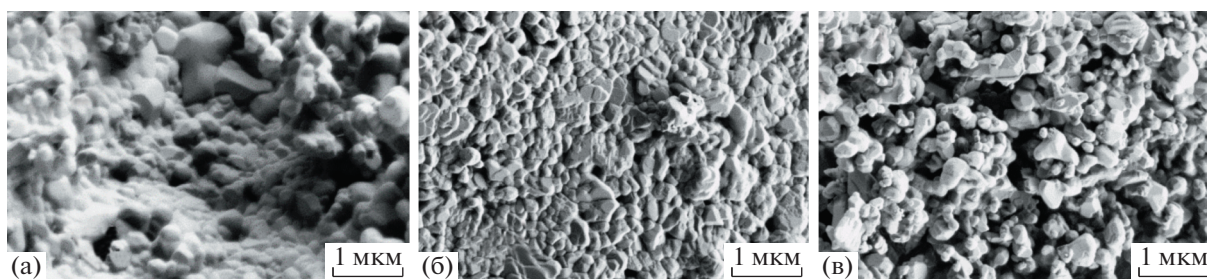


Рис. 3. Микрофотографии образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных при разложении нитратов (а), цитратным методом (б) и соосаждением с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом (в).

ные методом низкотемпературной абсорбции азота, не превышали $2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Образец, полученный методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадков, состоял из сросшихся друг с другом частиц от 100 до 500 нм, образующих подобие объемной сетки. Величина его удельной поверхности составила $3.2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

В соответствии с разработанными методиками для синтеза $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ нами была предпринята попытка получить другие соединения изоструктурного ряда $\text{LnCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Gd}, \text{Er}$). Однако все синтезированные образцы представляли собой смесь различных фаз. Вероятной причиной может являться уменьшение радиуса катиона редкоземельного элемента (РЗ-катион) в ряду $\text{La}-\text{Er}$. Ранее на примере соединений $\text{LnM}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$ [7, 15], нами было показано, что устойчивость кристаллической решетки розиаита обеспечивается электростатическим взаимодействием между отрицательно заря-

женными слоями сочлененных октаэдров $(\text{M}/\text{Sb})\text{O}_6$ и РЗ-катионами в межслоевом пространстве. Сближение слоев из-за уменьшения радиуса РЗ-катиона может привести к снижению электростатической стабилизации и потере устойчивости слоистой структуры. В результате этого соединение состава $\text{LnCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита существует только в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$. С остальными РЗЭ ряда соединение со структурой розиаита не кристаллизуется.

Исследование каталитических свойств. Анализ каталитической активности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в реакции окисления CO проводили на образцах, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой, цитратным методом, а также путем разложения нитратов. Для сравнения теми же методами были синтезированы образцы $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, проявившего ранее [7, 8] высокие каталитические свойства. Состав модельной смеси газов соответствовал (об. %): $\text{CO} - 1.5$;

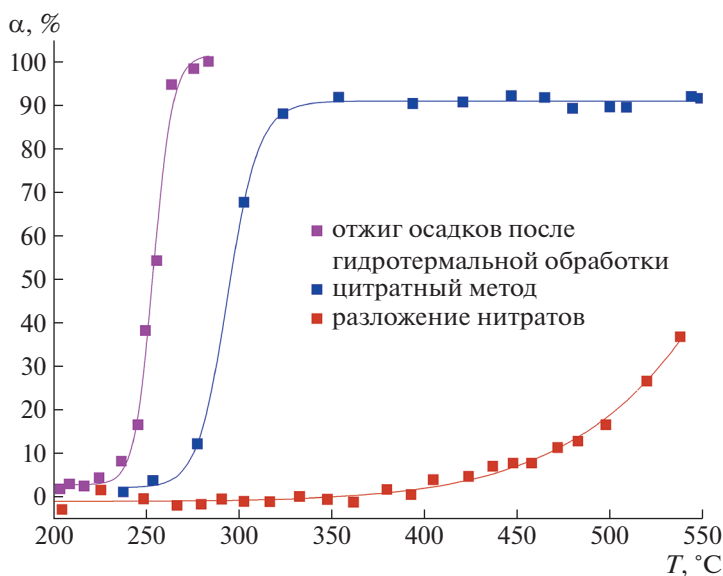


Рис. 4. Температурная зависимость степени конверсии CO (α) на поверхности образцов LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆, полученных различными методами.

O₂ – 10; N₂ – баланс. Для оценки степени протекания реакции окисления CO (α , %) использовали формулу: $\alpha = [(C_0 - C)/C_0] \times 100$, где C_0 – исходная концентрация CO в модельной смеси, об. %; C – текущая концентрация газа на выходе из реактора, об. %.

Каталитическая активность образцов LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ и LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, синтезированных методом термического разложения нитратов и цитратным методом, оказалась низкой (рис. 4), что можно объяснить возможным отравлением поверхности катализатора в процессе синтеза. Наилучшие результаты в реакции окисления CO продемонстрировали образцы, синтезированные методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом. Следует отметить, что температура, при которой окисляется 90% CO, для образца LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ составила 265°C и практически совпала с аналогичной характеристикой для LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (263°C, табл. 1). При этом концентрация ионов кобальта, принимающих участие в каталитическом превращении,

в LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ в полтора раза ниже, чем ионов железа в LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆. Повторные испытания показали стабильность каталитических свойств LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ и LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны новые методики синтеза слоистого соединения со структурой розиаита LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ с различной морфологией. Исследована зависимость каталитических свойств LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ от метода синтеза материалов. Благодаря использованию метода гидротермальной обработки соосажденных осадков получен новый эффективный материал LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ для каталитического окисления CO. Обобщая полученные данные и результаты проведенных нами ранее исследований LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ [7, 8], можно сделать вывод о перспективности нового класса соединений со структурой розиаита при их использовании в реакциях окислительного катализа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Таблица 3. Температуры окисления 50 и 90% монооксида углерода в циклических испытаниях катализаторов LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ и LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆

Номер цикла	LaCo _{1/3} Sb _{5/3} O ₆		LaFe _{0.5} Sb _{1.5} O ₆	
	T ₅₀ , °C	T ₉₀ , °C	T ₅₀ , °C	T ₉₀ , °C
I	259	270	251	269
II	254	263	245	263
III	–	–	251	267

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (Eds.) Handbook of Heterogeneous Catalysis. VCH, 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527619474>
2. Heck R.M., Farrauto R.J., Gulati S.T. Catalytic Air Pollution Control. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2009. <https://doi.org/10.1002/9781118397749>
3. Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 24–65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
4. Dey S., Dhal G.C. // Mater. Sci. Energy Technol. 2019. V. 2. P. 575–588. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.003>
5. Pakhare D., Schwartz V., Abdelsayed V., Haynes D., Shekhawat D., Poston J., Spivey J.J. // Catal. 2014. V. 316. P. 78–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.023>
6. Zhang Y.Q., Xuan Y., Qian S.S., Li X.L., Jia Y.Q. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 4475–4480. <https://doi.org/10.1023/A:1004685104797>
7. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Y., Kirdyankin D.I., Golodukhina S.V., Gajtko O.M., Svetogorov R.D. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>
8. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Liberman E.Y., Golodukhina S.V., Arapova O.V., Bondarenko G.N. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 27725–27733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.271>
9. Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Lisi L., Minelli G., Porta P., Russo G. // Appl. Catal. B Environ. 2001. V. 29. P. 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00215-0)
10. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Liberman E.Y., Golodukhina S.V., Kirdyankin D.I., Gajtko O.M. Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 1257–1263. <https://doi.org/10.1134/S0020168519120033>
11. Álvarez-Galván M.C., Constantinou D.A., Navarro R.M., Villoria J.A., Fierro J.L.G., Efstathiou A.M. // Appl. Catal. B Environ. 2011. V. 102. P. 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.015>
12. Faure B., Alphonse P. // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 180. P. 715–725. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.019>
13. Blasse G., De Pauw A.D.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2533–2537. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80298-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80298-6)
14. Свиридов Д.Т., Свиридова П.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 268 с.
15. Egorysheva A.V., Golodukhina S.V., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Veselova V.O., Svetogorov R.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1073–1080. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090109>

LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ – A NEW OXIDE CATALYST FOR CO OXIDATION

**S. V. Golodukhina^{a,#}, L. S. Razvorotneva^{a,b}, A. V. Egorysheva^a,
O. G. Ellert^a, and Corresponding Member of the RAS V. K. Ivanov^a**

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation

^b The National Research University Higher School of Economics, 101000 Moscow, Russian Federation

[#] E-mail: brightorangedandelion@gmail.com

A procedure for the synthesis of the LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O₆ layered oxide with rosielite structure has been developed. The method is based on the hydrothermal treatment of the coprecipitated sediments with their subsequent annealing. The resulting material has proven to be an effective catalyst in the CO oxidation reaction. This result confirms the prospectivity of the compounds with the rosielite structure for the use in oxidative catalysis reactions.

Keywords: rosielite, synthesis, morphology, catalysis, CO oxidation