

УДК 543.51:547.621

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА ($\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$) FeSbO_7 ($\text{Ln} = \text{Pr–Tb}$) В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2019 г. О. Г. Эллерт^{1, *}, А. В. Егорышева¹, Е. Ю. Либерман²,
С. В. Голодухина¹, Д. И. Кирдянкин¹, О. М. Гайтко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: oellert@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.02.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 22.05.2019 г.

Методом соосаждения с последующим отжигом синтезирован ряд сложных оксидов ($\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$) FeSbO_7 , где $\text{Ln} = \text{Pr–Tb}$. Расчет по методу Ритвельда показал, что все полученные образцы имеют структуру пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}mz$). Установлено, что соединения ($\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$) FeSbO_7 проявляют высокую активность в реакции окисления СО. Лучший результат показал ($\text{Pr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}$) FeSbO_7 , температура 90%-ной конверсии СО для которого составила $T_{90} = 385^\circ\text{C}$. С увеличением атомного номера в ряду Pr–Tb происходит монотонное увеличение T_{90} с 385 до 550°C . Наиболее вероятно, что такая зависимость объясняется уменьшением дефектности структуры соединений с меньшими радиусами катионов РЗЭ.

Ключевые слова: пирохлоры, оксиды РЗЭ, реакция окисления СО, структура, морфология

DOI: 10.1134/S0002337X19120030

ВВЕДЕНИЕ

Монооксид углерода является одним из самых опасных и распространенных веществ, приводящих к ухудшению экологической ситуации на планете. Поэтому реакция каталитического окисления СО не только является прекрасной моделью для изучения гетерогенного катализа, но имеет большое практическое значение для решения проблемы загрязнения окружающей среды. Катализаторы, содержащие в качестве активного компонента золото, палладий и платину, проявляют наибольшую эффективность в этой реакции, однако их существенными недостатками являются высокая стоимость и ограниченность ресурсов благородных металлов. В этой связи создание катализаторов, не содержащих благородные металлы, но обладающих высокой активностью в окислении при относительно невысоких температурах, является актуальной задачей.

В последнее время возрос интерес к гетерогенным катализаторам на основе сложных оксидов редкоземельных и переходных металлов, проявляющих улучшенные каталитические свойства, устойчивость в реакциях окисления в широком интервале температур, способность к редокс-превращениям, высокую мобильность кислорода в кристаллической решетке и имеющих большое

количество кислородных вакансий [1–5]. Хорошо известны и эффективны в окислении СО и метана сложные оксиды со структурой шпинели [6–9]. Так, например, MgFe_2O_4 используется в качестве подложки для создания перспективного катализатора $\text{Pt/MgFe}_2\text{O}_4$ в реакции окисления СО при комнатной температуре [6]. В качестве катализатора парциального окисления метана для получения синтез-газа может использоваться никель-алюминиевая шпинель, допированная переходным металлом ($\text{Ni}_{1-x}(\text{M}_2\text{O}_3)_x$) $\cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где $\text{M} = \text{Cr, Mn}$ или Fe , $0.01 \leq x \leq 0.99$, $0.01 \leq y \leq 1$ [7]. Механизм полного окисления метана хорошо изучен на примере NiCo_2O_4 , полностью окисляющего метан при температурах $350\text{--}550^\circ\text{C}$ [8]. Примером успешного использования в реакциях окисления катализаторов на основе смешанных оксидов d - и f -элементов являются перовскиты ABO_3 [10–15].

Ранее [16] был синтезирован ряд новых соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La–Sm}$), относящихся к структурному типу PbSbO_6 (пр. гр. $P\bar{3}1m$). Эти антимоанаты показали более высокую активность в окислении СО, чем перовскиты сходного состава LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm}$) [10]. Наилучший результат был получен в случае $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, для

которого температура 90%-ной конверсии CO составила 272°C. С ростом порядкового номера лантаноида в ряду La–Sm наблюдалось монотонное увеличение T_{90} до 426°C. Особенностью структуры $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ является то, что редкоземельные катионы находятся в изолированных пустотах между плотноупакованными отрицательно заряженными слоями, состоящими из гексагональных колец октаэдров $(\text{Sb,Fe})\text{O}_6$. Результаты исследования позволили предположить, что наряду с участием сурьмы и железа важную роль в окислении CO на катализаторах $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ играет их слоистая структура.

Несмотря на “гибкость” структуры пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, позволяющей варьировать состав соединений в широком диапазоне, а также совмещать различные структурные дефекты, способствующие формированию активных центров на поверхности частиц [17–21], сведения о применении в катализе пирохлоров, содержащих *d*- и *f*-элементы, практически отсутствуют. Тем не менее, представляет интерес провести сравнение каталитических свойств ранее изученных нами слоистых соединений $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и пирохлоров сходного состава $\text{Ln}_2\text{FeSbO}_7$, обладающих кубической структурой. Синтез, структура и магнитные свойства пирохлоров $\text{Ln}_2\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Pr, Gd, Eu, Dy}$) изучены в работах [22–27].

Целью настоящей работы стало изучение каталитических свойств пирохлоров на примере $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$, где $\text{Ln} = \text{Pr–Tb}$, в реакции окисления CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$ были использованы $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (“ос. ч.”) ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$, $x = 5, 6$ в зависимости от лантаноида), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), Sb_2O_3 (“х. ч.”), $\text{HCl}_{\text{конц}}$ (“ос. ч.”), $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц}}$ (“ос. ч.”) и дистиллированная вода. Высокая летучесть сурьмы не позволяет проводить длительные высокотемпературные отжиги, поэтому для синтеза нами был выбран метод осаждения с последующим отжигом, который позволяет снизить температуру и продолжительность отжига. Однако при этом не решается полностью проблема летучести оксида сурьмы, поэтому навески оксида сурьмы брали с 20%-ным избытком. Остальные компоненты брали в стехиометрическом количестве. Осаждение и последующий отжиг проводили по разработанной ранее методике для $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, подробно изложенной в [16].

Контроль полноты прохождения реакции проводили методом РФА и весовым методом из расчета полного удаления избытка оксида сурьмы. Со-

став синтезированных образцов подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа.

Рентгенограммы образцов при комнатной температуре в диапазоне 2θ от 10° до 80° были получены с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE). Данные дифракции были собраны с шагом 0.005°, время накопления 0.3 с/шаг. Параметры решетки определяли методом Ритвельда с помощью программного обеспечения Topas R (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany).

Микроструктуру синтезированных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl-ZeissNvision40 с функцией локального рентгеноспектрального анализа. Величину удельной площади поверхности порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (в качестве газа-носителя использовали гелий марки А) по модели БЭТ.

Каталитическую активность образцов в реакции окисления CO определяли проточным методом с применением газохроматографического анализа. Для этого в U-образный кварцевый реактор загружали 0.3 г катализатора, нагревали до заданной температуры, после чего через реактор пропускали смесь реагентов (производства ОАО “Линде Газ Рус”): 1.2 об. % CO + 10.0 об. % O₂ + 88.8 об. % N₂. Опыты проводили при скорости подачи реагентов 60 мл/мин в диапазоне температур от 20 до 150°C. Концентрацию реагентов и продуктов определяли на хроматографе CHROM-5 (Чехия). Конверсию CO (α) рассчитывали по уравнению

$$\alpha = \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]_1}{[\text{CO}]_0},$$

где $[\text{CO}]_0$ – концентрация CO в исходной газовой смеси (об. %), $[\text{CO}]_1$ – концентрация CO на выходе из реактора (об. %).

Активность катализаторов оценивали по температурам достижения 50- и 90%-ной конверсии CO (T_{50} и T_{90} соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [24] на примере празеодимсодержащего пирохлора было показано, что соединение со структурой пирохлора реализуется в области составов $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ с $x = 0.1–0.4$. Состав, соответствующий “идеальной” формуле $\text{Pr}_2\text{FeSbO}_7$, лежит вне этой области. О существовании пирохлора “неидеального” состава $(\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ сообщалось также в [26]. Поэтому был синтезирован ряд твердых растворов состава $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$, $\text{Ln} = \text{Pr–Tb}$. Синтез лантансодержащего соединения не проводился,

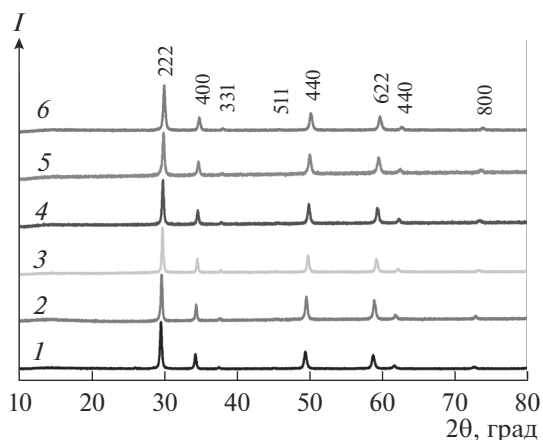


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных соединений со структурой пирохлора $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$: Ln = Pr (1), Nd (2), Sm (3), Eu (4), Gd (5) и Tb (6).

т.к. в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ фаза со структурой пирохлора не образуется [28]. Однофазность всех синтезированных образцов

$(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ и их принадлежность к кубической структуре пирохлора подтверждены данными РФА (рис. 1).

Изучение морфологии показало, что в ряду Pr–Tb происходит изменение не только размера, но и микроструктуры синтезированных образцов. Pr-содержащий образец состоит из слабоагрегированных кубических частиц размером 50–70 нм (рис. 2). В случае Nd и Sm образцы представляют собой сложные сетчатые структуры, образованные из сросшихся квазисферических частиц с размерами менее 50 нм. Необходимо отметить, что, несмотря на высокую агрегированность, в этой нерегулярной сетке легко выделить отдельные частицы. Для образцов с Eu, Gd и Tb характерно еще большее слияние частиц и уменьшение их размеров. Эти образцы состоят из крупных агрегатов ячеистой структуры, размер частиц в которых не превышает 25 нм (в случае Eu). Удельная площадь поверхности образцов зависела от состава. Ее величина возрастала с 2.0 до 5.5 м²/г с увеличением порядкового номера лантаноида.

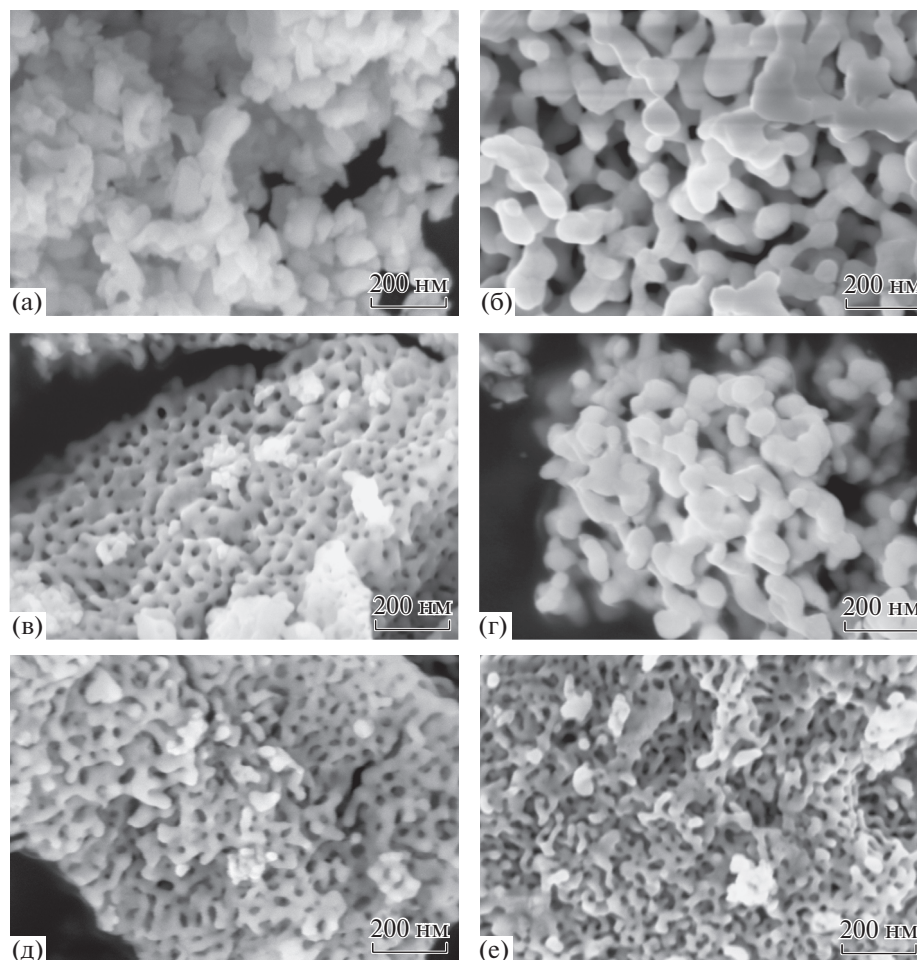


Рис. 2. Микрофотографии синтезированных образцов: $\text{Pr}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (а), $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (б), $\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (в), $\text{Eu}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (г), $\text{Gd}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (д), $\text{Tb}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (е).

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SbFeO}_7$ со структурой пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}mz$)

Соединение	$\text{Pr}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$	$\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$	$\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$	$\text{Eu}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$	$\text{Gd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$	$\text{Tb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$
$a, \text{Å}$	10.4020(3)	10.3756(4)	10.3292(3)	10.3056(4)	10.2823(5)	10.2566(4)
$V, \text{Å}^3$	1125.52(9)	1116.97(13)	1102.05(9)	1094.51(13)	1087.12(17)	1078.97(12)
ОКР, нм	49	48	55	47	34	30
LVol-IB, нм	24.6(2)	29.2(5)	30.6(4)	25.5(4)	22.1(3)	21.4(3)
LVol-FWHM, нм	30.8(4)	39.8(9)	38.6(6)	32.7(6)	30.7(4)	28.0(4)
Заселенность Fe позиции A (16d)	0.10(2)	0.10(3)	0.10(2)	0.10(4)	0.10(5)	0.10(3)
x_{O}	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
DW	1.47	1.25	1.73	1.77	1.67	1.87

Методом Ритвельда для модели пр. гр. $Fd\bar{3}mz$ были уточнены структуры всех соединений (табл. 1). Величины найденных параметров находятся в согласии с известными данными [23–27]. В ряду соединений $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$ с $\text{Ln} = \text{Pr–Tb}$ параметр кристаллической решетки a линейно уменьшается с уменьшением ионного радиуса РЗЭ (рис. 3). Структуру пирохлора можно представить как трехмерный каркас, состоящий из двух взаимопроницающих подрешеток. Первую образуют соединенные вершинами октаэдры $(\text{Fe,Sb})\text{O}_6$, а вторую тетраэдры OLn_4 . При этом для кристаллических решеток пирохлоров характерно сильное разупорядочение, связанное с входжением атомов Fe в часть позиций Ln, что сопровождается возникновением анионных и катионных вакансий [29]. Ранее [22] было показано, что фаза со структурой пирохлора может быть реализована, если радиусы катионов соединения $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ удовлетворяют условию $r_{\text{A}}/r_{\text{B}} \leq 1.61$. Именно по этой причине не существует фаза со структурой пирохлора в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{–Fe}_2\text{O}_3\text{–Sb}_2\text{O}_5$. Для нее $r_{\text{A}}/r_{\text{B}} = 1.62$, что лишь незначительно превышает величину критерия. Для синтезированных соединений $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$ в ряду Pr–Tb величина $r_{\text{A}}/r_{\text{B}}$ уменьшается с увеличением порядкового номера лантаноида. Устойчивость соединений с Pr и Nd, соответствующих границе критерия существования фазы пирохлора, должна уступать устойчивости соединений с меньшими радиусами

иона РЗЭ, лежащих в середине области допустимых значений $r_{\text{A}}/r_{\text{B}}$. Как правило, менее устойчивые соединения характеризуются большей концентрацией дефектов в кристаллической решетке, что дает основание предположить, что число вакансий в синтезированных соединениях растет с увеличением ионного радиуса катиона РЗЭ.

Каталитические тесты показали, что все соединения со структурой пирохлора $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr–Tb}$) проявляют высокую активность в реакции окисления CO. При этом наилучшие результаты демонстрирует образец с Pr (табл. 2). С увеличением атомного номера температура 90%-ной конверсии CO (T_{90}) монотонно увеличивается с 385 до 550°C в ряду Pr–Tb . Кривые $\alpha(t)$ для пирохлоров имеют S-образную форму (рис. 4).

Каталитическая активность пирохлоров оказалась ниже, чем у изученных нами ранее розиаитов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. На это указывают более высокие значения T_{50} и T_{90} для пирохлоров (табл. 2). В то же время T_{50} для пирохлоров примерно такая же, как и в случае соединений близкого состава LnFeO_3 со структурой типа перовскита. Таким образом, сравнение активности трех типов структур: слоистой квази-2D-структуры розиаитов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La–Sm}$), кубической 3D пирохлоров $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr–Tb}$) и орторомбической перовскитов LnFeO_3 , показало, что наиболее активным является розиаит, а одной из вероятных причин его высокой активности мо-

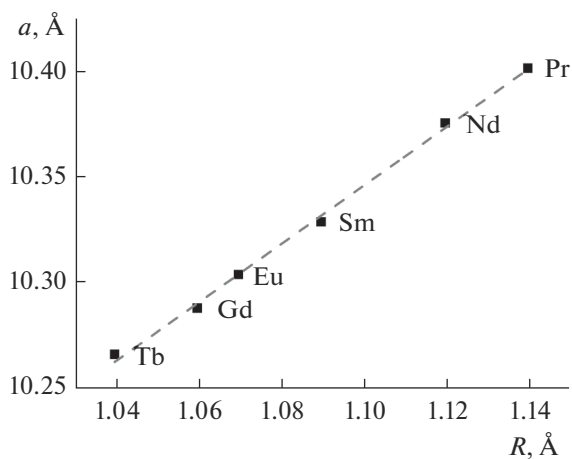


Рис. 3. Зависимость параметра решетки a от ионного радиуса Ln^{3+} для $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$.

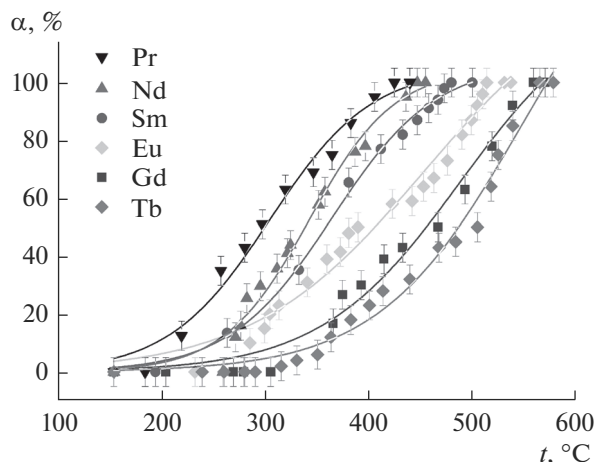


Рис. 4. Зависимости конверсии CO (α) от температуры на катализаторах со структурой пирохлора $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$.

жет быть его слоистая структура. Необходимо отметить, что как для пирохлора, так и для розиаита наблюдается зависимость полной конверсии от атомного номера редкоземельных элементов. Подобный эффект наблюдался также для твердых растворов $\text{Ln}_{0.1}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$, где $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}$ [30].

По мнению авторов, такая закономерность обусловлена “лантаноидным сжатием” ионов РЗЭ, следствием которого является формирование менее дефектной структуры. В то же время такая зависимость активности от ионного радиуса не является типичной. Например, в [31] показано, что

Таблица 2. Сравнение каталитических характеристик $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ и LnFeO_3

Соединение	$\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ [16]	$(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$	LnFeO_3 [10]	
Структурный тип	Розиаит	Пирохлор	Перовскит	
Метод синтеза	Соосаждение с последующим отжигом при 1050°C	Соосаждение с последующим отжигом при 900°C	Метод Печини, отжиг при 800°C	
Состав реакционной газовой смеси	CO – 1.1% O ₂ – 8.9% N ₂ – баланс	CO – 1.1% O ₂ – 8.9% N ₂ – баланс	CO – 1% O ₂ – 20% N ₂ – баланс	
Масса катализатора, г	0.3	0.3	0.5	
Объемная скорость потока газа ω , см ³	12000	12000	12000	
Удельная площадь поверхности, м ² /г	10	9.5	2.3–9.7	
Температура 50%-ной конверсии, °C	La	256	348	
	Ce	276	–	
	Pr	291	287	
	Nd	317	330	
	Sm	328	350	
	Eu	–	396	
	Gd	–	462	
Температура 90%-ной конверсии, °C	Tb	–	500	
	La	272	–	400
	Ce	303	–	–
	Pr	305	385	–
	Nd	392	425	388
	Sm	426	464	442
	Eu	–	500	–
Gd	–	535	–	
Tb	–	550	–	

каталитическая активность LnCoO_3 подчиняется прямо противоположной зависимости $\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Eu}$, что хорошо коррелирует с высокой температурой восстановления и энергией связи кислорода на поверхности этих соединений. Анализ кинетики окисления CO в присутствии LnCoO_3 [32] показал другой порядок активности — $\text{Gd} > \text{La} > \text{Nd}$. Что касается $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$, то, как было показано выше, число вакансий в синтезированных нами соединениях с высокой вероятностью растет с увеличением ионного радиуса катиона РЗЭ, что в свою очередь приводит к повышению каталитической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ механизмов реакции окисления на сложных оксидах показывает, что, наиболее вероятно, окисление CO протекает на дефектной поверхности соединений, а именно, на активных центрах, содержащих ионы переходных металлов, при непосредственном участии решеточного кислорода и многочисленных вакансий. Очевидно, что в случае пироксидов $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ наряду с железом значительную роль в процессе окисления CO играют ионы сурьмы, а также значительное число вакансий. Появление вакансий связано с разупорядочением структуры пироксидов. При этом количество вакансий возрастает с увеличением ионного радиуса лантаноида.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа частично выполнена (измерение каталитических свойств) при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-00470-а). Оставшаяся часть (разработка метода синтеза и изучение морфологии) выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Satsuma A., Osaki K., Yanagihara M., Ohyama J., Shimizu K.* Activity Controlling Factors for Low-Temperature Oxidation of CO over Supported Pd Catalysts // *Appl. Catal. B.* 2013. V. 132–133. P. 511–518. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.025>
2. *Huang X., Sun H., Wang L., Liu Y., Cao Y.* Morphology Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au/CeO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation // *Appl. Catal. B.* 2009. V. 90. P. 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.015>
3. *Kudo S., Maki T., Yamada M., Mae K.* A New Preparation Method of Au/Ferric Oxide Catalyst for Low Temperature CO Oxidation // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. № 1. P. 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.05.044>
4. *Liu L., Zhou F., Wang L., Qi X., Deng Y.* Low-Temperature CO Oxidation over Supported Pt, Pd Catalysts: Particular Role of FeO_x Support for Oxygen Supply During Reactions // *J. Catal.* 2010. V. 274. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.022>
5. *Ye Q., Zhao J., Huo F., Wang D., Dai H.* Nanosized Au Supported on Three-Dimensionally Ordered Mesoporous $\beta\text{-MnO}_2$: Highly Active Catalysts for the Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide, Benzene, and Toluene // *Micro. Meso. Mater.* 2013. V. 172. P. 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.01.007>
6. *Zheng B., Wu S., Yang X., Jia M., Zhang W., Liu G.* Room Temperature CO Oxidation over Pt/MgFe₂O₄: A Stable Inverse Spinel Oxide Support for Preparing Highly Efficient Pt Catalyst // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2016. V. 8. № 40. P. 26683–26689. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06501>
7. *Kikuchi R., Yokoyama M., Tada S., Takagaki A., Sugawara T., Oyama S.* Novel Nickel Catalysts Based on Spinel-Type Mixed Oxides for Methane and Propane Steam Reforming // *J. Chem. Eng. Jpn.* 2014. V. 47. № 7. P. 530–535. <https://doi.org/10.1252/jcej.13we305>
8. *Tao F., Shan J., Nguyen L., Wang Z., Zhang S., Zhang L., Wu Z., Huang W., Zeng S., Hu P.* Understanding Complete Oxidation of Methane on Spinel Oxides at a Molecular Level // *Nature Commun.* 2015. V. 6. P. 7798. <https://doi.org/10.1038/ncomms8798>
9. *Severino F., Brito J.L., Laine J., Fierro J.L.G., López Agudo A.* Nature of Copper Active Sites in the Carbon Monoxide Oxidation on CuAl₂O₄ and CuCr₂O₄ Spinel Type Catalysts // *J. Catal.* 1998. V. 177. P. 82–95. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2094>
10. *Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Lisi L., Russo G.* AFeO₃ (A = La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}Mg_xO₃ Perovskites as Methane Combustion and CO Oxidation Catalysts: Structural, Redox and Catalytic Properties // *Appl. Catal. B. Environ.* 2001. V. 29. № 4. P. 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00215-0)
11. *Seiyama T.* Total Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1992. V. 34. P. 281–300. <https://doi.org/10.1080/01614949208016313>
12. *Zhong Z., Chen K., Ji Y., Yan Q.* Methane Combustion over B-Site Partially Substituted Perovskite-Type LaFeO₃ Prepared by Sol-Gel Method // *Appl. Catal. A.* 1997. V. 156. P. 29–41. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00003-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00003-3)
13. *Salomonsson P., Griffin T., Kasemo B.* Oxygen Desorption and Oxidation-Reduction Kinetics with Methane and Carbon Monoxide over Perovskite Type Metal Oxide Catalysts // *Appl. Catal. A.* 1993. V. 104. P. 175–197. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85097-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85097-9)
14. *Zhang H.M., Shimizu Y., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe N.* Oxygen Sorption and Catalytic Properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ Perovskite-Type Oxides // *J. Catal.* 1990. V. 121. P. 432–440. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90251-E](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90251-E)
15. *Royer S., Duprez D.* Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides // *Chem-CatChem.* 2011. V. 3. P. 24–65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>

16. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Yu., Kiryankin D.I., Golodukhina S.V., Gajtko O.M., Svetogorov R.D. Synthesis and Characterization of New Isostructural Series $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) Exhibiting High Catalytic Activity in CO Oxidation // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 777. P. 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>
17. Kamba S., Porokhonsky V., Pashkin A., Bovtun V., Petzelt J., Nino J.C., Trolrier-McKinstry S., Lanagan M.T., Randall C.A. Anomalous Broad Dielectric Relaxation in $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ Pyrochlore // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 054106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054106>
18. Valant M., Babu G.S., Vrcon M., Kolodiaznyy T., Axelson A.-K. Pyrochlore Range from $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_3$ System for LTCC and Photocatalysis and the Crystal Structure of New $\text{Bi}_3(\text{Fe}_{0.56}\text{Te}_{0.44})_3\text{O}_{11}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. P. 644–650. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04801.x>
19. Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M., Levin I., Roth R.S., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. Phase Formation, Crystal Chemistry, and Properties in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 3900–3910.
20. Kim J.Y., Kim D.W., Jung H.S., Hong K.S. Voltage-Tunable Dielectric Properties of Pyrochlore Bi–Zn–Nb–Ti–O Solid-Solution Thin Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. P. 6648–6653. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.036>
21. Nguyen B., Liu Y., Withers R.L. The Local Crystal Chemistry and Dielectric Properties of the Cubic Pyrochlore Phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{M}^{2+}\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ and Mg^{2+}) Systems // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 549–557. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.039>
22. Knop O., Brisse F., Meads R.E., Bainbridge J. Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mössbauer Studies of A_2FeSbO_7 Pyrochlores // *Canad. J. Chem.* 1968. V. 46. P. 3829–3832. <https://doi.org/10.1139/v68-635>
23. Matsuda C.K., Barco R., Sharma P., Biondo V., Paesano A., Cunha J.B.M., Hallouche B. Iron-Containing Pyrochlores: Structural and Magnetic Characterization // *Hyperfine Interact.* 2007. V. 175. № 1–3. P. 55–61. <https://doi.org/10.1007/s10751-008-9588-x>
24. Егорышева А.В., Элерт О.Г., Гайтко О.М., Берсенева А.А., Максимов Ю.В. Магнитные свойства твердых растворов со структурой типа пирохлора $\text{Pr}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{FeSbO}_7$, $\text{A} = \text{La}, \text{Pr}$ // Неорг. материалы. 2016. Т. 52. С. 1106–1115. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16100079>
25. Berndt G., Silva K.L., Ivashita F.F., Paesano A., Blanco M.C., Miner E.V.P., Carbonio R.E., Dantas S.M., Ayala A.P., Isnard O. Structural, Hyperfine and Raman Properties of $\text{RE}_2\text{FeSbO}_7$ Compounds. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 618. P. 635–642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.068>
26. Whitaker M.J., Marco J.F., Berry F.J., Raith C., Blackburn E., Greaves C. Structural and Magnetic Characterisation of the Pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{FeSb})\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$), $\text{Nd}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{FeSb})\text{O}_7$ and $\text{Pr}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 198. P. 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.10.021>
27. Jana Y.M., Halder P., Ali Biswas A., Roychowdhury A., Das D., Dey S., Kumar S. Synthesis, X-ray Rietveld Analysis, Infrared and Mössbauer Spectroscopy of R_2FeSbO_7 ($\text{R}^{3+} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Bi}$) Pyrochlore Solid Solution // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 656. P. 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.194>
28. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gajtko O.M., Berseneva A.A., Maksimov Yu.V., Svetogorov R.D. 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.* 2016. V. 42. P. 13976–13982. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.211>
29. Krayzman V., Levin I., Woicik J.C. Local Structure of Displacively Disordered Pyrochlore Dielectrics // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 932–936. <https://doi.org/10.1021/cm062429g>
30. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В. Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов $\text{M}_{0.1}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$, где М – редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 54–59.
31. Futai M., Yonghua C., Louhui. Characterization of Perovskite-Type Oxide Catalysts RECoO_3 by TPR // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 31. P. 47–53. <https://doi.org/10.1007/BF02062510>
32. George S., Viswanathan B. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on LnCoO_3 Perovskite Oxides // *J. Colloid Interface Sci.* 1983. V. 95. P. 322–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90191-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90191-1)