

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО В ПРИСУТСТВИИ  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ ,  
СИНТЕЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2023 г. А. В. Егорышева<sup>a,\*</sup>, С. В. Голодухина<sup>a</sup>, К. Р. Плукчи<sup>a</sup>, Е. Ю. Либерман<sup>b</sup>, О. Г. Эллерт<sup>a</sup>,  
А. В. Наумкин<sup>c</sup>, А. В. Чистяков<sup>d</sup>, И. В. Колесник<sup>e</sup>, О. В. Арапова<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская, пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>c</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

<sup>d</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

<sup>e</sup>Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: anna\_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 18.07.2023 г.

Разработаны методики синтеза  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  со структурой розиаита цитратным методом и соосаждением с последующим отжигом. Показано влияние условий синтеза на морфологию образцов. Проведен сравнительный анализ каталитических свойств  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , синтезированного различными методами, в реакции окисления СО. Наибольшую эффективность и стабильность продемонстрировал катализатор, синтезированный цитратным методом (температура 90%-ной конверсии СО составила  $T_{90} = 336^\circ\text{C}$ ). Методами ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и термопрограммируемой десорбции  $\text{O}_2$  исследована поверхность  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  до и после катализа. Показано, что каталитическое окисление СО на поверхности  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  протекает по механизму Марса–ван Кравелена и сопровождается окислительно-восстановительными процессами  $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ . Установлено отсутствие загрязнения поверхности образца в процессе катализа.

**Ключевые слова:** сложный оксид никеля, розиаит, соосаждение, цитратный синтез, РФЭС, ИК-спектры диффузного отражения *in situ*, ТПД  $\text{O}_2$

**DOI:** 10.31857/S0044457X23601220, **EDN:** USAKQQ

## ВВЕДЕНИЕ

Задача перехода к экологически чистой энергетике в современном мире стоит особенно остро. Важной проблемой является удаление из автомобильных выхлопных газов монооксида углерода — одного из самых токсичных загрязняющих веществ. Одними из наиболее эффективных катализаторов окисления СО на данный момент являются катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt), но их главный недостаток — ограниченность ресурсов и, как следствие, очень высокая цена. Активность катализатора определяется его окислительно-восстановительными свойствами, мобильностью кислорода в кристаллической решетке и наличием большого количества кислородных вакансий, что в значительной степени зависит от состава и структурных особенностей материала. Поэтому решение поставленной задачи требует проведения систематического исследования широкого круга объектов. Обзор отечественной и зарубежной научной литературы показывает, что хо-

рошие результаты показали катализаторы на основе сложных оксидов *d*- и *f*-элементов со структурой перовскита и шпинели [1–5]. Наибольший интерес среди исследователей вызывают катализаторы на основе Ni, что обусловлено их высокой каталитической активностью и низкой ценой [6–9]. Однако многим никелевым катализаторам свойственна быстрая деактивация [10].

Ранее нами предложены новые эффективные катализаторы окисления на основе железосодержащих антимоноатов РЗЭ со структурой розиаита  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{1.5}^{\text{V}}\text{O}_6$  [11–13]. Показана их высокая активность в реакции окисления СО и стабильность работы без предварительной активации. Одним из важнейших факторов, способствующих высокой активности и устойчивости этих катализаторов, является способность к редокс-переходам  $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$  и  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ , обеспечивающим высокую мобильность кислорода в приповерхностном слое катализатора. Существование изоструктур-

ного  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{Sb}_{1.5}^{\text{V}}\text{O}_6$  Ni-содержащего соединения  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  было показано в работе [14]. Сложные антимоанаты никеля в качестве катализаторов ранее не рассматривались. Известно, что выбранный метод синтеза катализатора может значительно влиять на его каталитическую активность. Поэтому представляет интерес исследование каталитических свойств в реакции окисления СО никельсодержащих антимоанатов РЗЭ со структурой розианита.

Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств в реакциях окисления СО соединения со структурой розианита  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , синтезированного различными методами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  синтезировали различными методами: цитратным, соосаждением с последующим отжигом, соосаждением с последующей гидротермальной обработкой и отжигом. Учитывая высокую летучесть оксидов сурьмы, общим требованием к процедуре синтеза являлся ступенчатый отжиг, обеспечивающий синтез промежуточных нелетучих соединений сурьмы при относительно низких температурах. В качестве исходных реактивов использовали  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ос. ч.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.) и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (99%).

При синтезе цитратным методом в небольшом количестве воды смешивали нитраты лантана и никеля, оксид сурьмы, этиленгликоль  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (ч.), одноводную лимонную кислоту (х. ч.), взятые в двухкратном избытке относительно катионов металлов, и  $\text{HNO}_3$  (ос. ч.). Полученную смесь выдерживали на водяной бане при  $80^\circ\text{C}$  до загустевания раствора. После этого реакцию смесь высушивали при  $110^\circ\text{C}$  до образования ломкой пены и перетирали. Для удаления нитратов порошок прогревали 4 ч при температуре  $350^\circ\text{C}$  и еще 4 ч при температуре  $450^\circ\text{C}$ , а затем проводили отжиг по стандартной схеме:  $650^\circ\text{C}$  – 24 ч,  $900^\circ\text{C}$  – 24 ч и  $1050^\circ\text{C}$  – 48 ч.

Использование метода соосаждения позволяет снизить необходимые для синтеза температуры по сравнению с методом термического разложения нитратов. Чтобы приготовить реакцию смесь для синтеза, нитраты лантана и никеля предварительно полностью растворяли в дистиллированной воде. Раствор медленно прикапывали к водному раствору  $\text{NaOH}$  и перемешивали на магнитной мешалке 20–30 мин. К промытому осадку добавляли  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и 40 мл дистиллированной воды, а полученную суспензию помещали в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 100 мл (степень заполнения 40%) и выдерживали при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. После завершения гидротермальной обработки полученный оса-

док высушивали при  $50^\circ\text{C}$  и ступенчато отжигали при температурах 650, 900,  $1050^\circ\text{C}$  по 24 ч. Также для сравнения синтезировали образцы без гидротермальной обработки осадка.

Полноту прохождения реакции оценивали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye). Данные дифракции регистрировали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $65^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$ , время накопления 0.3 с/шаг. Идентификацию известных фаз проводили с помощью базы данных JCPDS Research Associateship.

Морфологию синтезированных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40, оснащенной детектором X-Max Oxford Instruments, позволяющим проводить рентгено-спектральный микроанализ (РСМА) образцов.

Каталитические свойства образцов в реакции окисления СО изучали проточным методом с применением газохроматографического анализа. Эксперименты проводили в U-образном проточном кварцевом реакторе, в который между слоями колотого кварца загружали навеску катализатора 0.3 г. Модельная газовая смесь подавалась снизу реактора со скоростью 1 мл/с, температуру в реакторе определяли по показаниям термпары в центре реактора на уровне каталитического слоя. Пропускаемая модельная смесь газов в случае реакции окисления СО содержала (об. %): СО – 1.5;  $\text{O}_2$  – 10;  $\text{N}_2$  – баланс. Измерения концентрации газов на выходе из реактора проводили при помощи газового хроматографа Chrom-5 на набивной разделительной колонке (молекулярные сита 13X) длиной 5 м с внутренним диаметром 4 мм при температуре колонки  $80^\circ\text{C}$ . Концентрацию СО определяли по показаниям катарометрического детектора, обработку хроматограмм проводили в программе Экохром. Поскольку изменением объема реакционной смеси в данной схеме эксперимента можно пренебречь, для расчета конверсии СО ( $\alpha$ , %) использовали формулу:

$$\alpha, \% = \frac{[C_0] - [C]}{[C_0]} \times 100\%,$$

где  $[C_0]$  – исходная концентрация СО в модельной смеси, об. %;  $[C]$  – текущая концентрация газа на выходе из реактора, об. %.

Величину удельной поверхности синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора АТKh06 (Katakon, Россия). В качестве газаносителя использовали гелий марки А. Для расчета удельной поверхности применяли модель Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Фотоэлектронные спектры получали с предварительно дегазированных в вакууме образцов

с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (Specs GmbH) и рентгеновским источником  $MgK_{\alpha}/AlK_{\alpha}$  XR-50 (Specs GmbH). Для фотоэлектронного возбуждения использовали характеристическое  $AlK_{\alpha}$ -излучение мощностью 250 Вт. Спектры записаны при давлении не выше  $3 \times 10^{-6}$  Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1300–0 эВ ( $AlK_{\alpha}$ ) с шагом 0.5 эВ и выдержкой 0.4 с; энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ. Спектры высокого разрешения получены с шагом 0.1 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ. Спектры получены с использованием стандартного программного обеспечения SpecsLab2. В качестве референтной использовали фотоэлектронную полосу C1s, отнесенную к графиту (284.5 эВ). Для анализа спектров применяли программный пакет CasaXPS. Модельное разложение спектров высокого разрешения с целью выделения индивидуальных состояний проводили с учетом таких характеристик фотоэлектронных подуровней, как энергия связи компонентов, соотношение площадей компонентов, спин-орбитальное расщепление.

Эксперименты по термопрограммируемой десорбции  $O_2$  (ТПД  $O_2$ ) проводили с помощью газового хемосорбционного анализатора USGA с детектором теплопроводности. Образцы катализаторов (~0.1 г) для изучения ТПД  $O_2$  предварительной выдерживали при 400°C в 5%-ном потоке кислорода/гелия (20 мл/мин) в течение 1 ч. Затем образцы охлаждали до температуры окружающей среды, а поток переключали на чистый гелий (20 мл/мин). Измерения проводимости кислорода осуществляли с помощью датчика теплопроводности в диапазоне температур от комнатной до 800°C. Скорость нагрева составляла 7 град/мин.

Регистрацию ИКДО-спектров *in situ* проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра Spectrum Three FTIR spectrometer (Perkin Elmer, Waltham), сопряженном с высокотемпературной ячейкой PIKE Diffus IR. Спектры записывали в режиме накопления в течение 5 мин (194 сканирования/спектр) с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  в инертной атмосфере. В качестве инертного газа использовали гелий. В ходе экспериментов по изучению процессов превращения  $CO + O_2$  порошок катализатора (0.11996 мг) предварительно прокаливали до температуры 450°C, затем охлаждали до 200°C, после чего в систему со скоростью потока 0.6 л/ч подавали модельную газовую смесь ( $CO - 1.2 \text{ об. } \%$ ;  $O_2 - 10 \text{ об. } \%$ ;  $He - 11.8 \text{ об. } \%$ ;  $N_2 - \text{баланс}$ ) и проводили ступенчатый нагрев образца до 300°C с шагом 25°C с непрерывной регистрацией ИК-спектров. Обработку ИК-спектров осуществляли в программе OPUS.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что выбранный метод синтеза катализатора может значительно влиять на его каталитическую активность. Поэтому образцы  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  были синтезированы различными методами. Преимуществом цитратного метода синтеза являются более низкая температура синтеза, высокая степень гомогенизации прекурсоров, а также отсутствие необходимости учета различной растворимости в кислотах и щелочах исходных реактивов. Этим методом был получен однофазный образец  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  (рис. 1а). Образец  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  состоял из крупных агрегатов плотно спекшихся между собой частиц с удельной поверхностью  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 1б).

Синтез многокомпонентных соединений растворными методами может быть осложнен различной растворимостью исходных компонентов. Нами разработана методика синтеза розиаита  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  путем соосаждения с последующей гидротермальной (ГТ) обработкой и отжигом, что позволило уменьшить температуру и время выдержки по сравнению с соосаждением без ГТ-обработки, а также увеличить удельную площадь поверхности получаемых материалов. Так, для осадков, не прошедших ГТ-обработку, отжиг при 1050°C в течение 48 ч привел к синтезу розиаита  $LaNi_{2/3}Sb_{5/3}O_6$  с небольшим количеством примеси, идентифицированной как  $LaSb_3O_9$  (PDF-2 47–333) (рис. 2). При использовании ГТ-обработки после отжига был получен однофазный образец розиаита  $LaNi_{2/3}Sb_{5/3}O_6$ .

Анализ морфологии и текстурных характеристик розиаита  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ , полученного с использованием различной по продолжительности ГТ-обработки, показал, что отжиг при температуре 1050°C после 4 ч обработки приводит к образованию крупных квазисферических частиц (150–200 нм). В свою очередь, отжиг прекурсоров после 24 ч ГТ-обработки приводит к появлению маленьких (50–100 нм) гексагональных пластинок с выраженными гранями (рис. 3). Таким образом, варьирование времени выдержки в ГТ-условиях при неизменной продолжительности отжига оказывает существенное влияние на удельную поверхность материала. При обработке в течение 4 ч удельная поверхность составила  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как более продолжительная выдержка в течение 24 ч привела к увеличению удельной поверхности до  $11 \text{ м}^2/\text{г}$ . Каталитические тесты показали, что, вопреки ожиданиям, образцы розиаита  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ , полученные методом соосаждения с последующей ГТ-обработкой и отжигом, не продемонстрировали высокой каталитической активности, несмотря на более высокие значения удельной поверхности (рис. 4, табл. 1). Лучшие результаты показал обра-

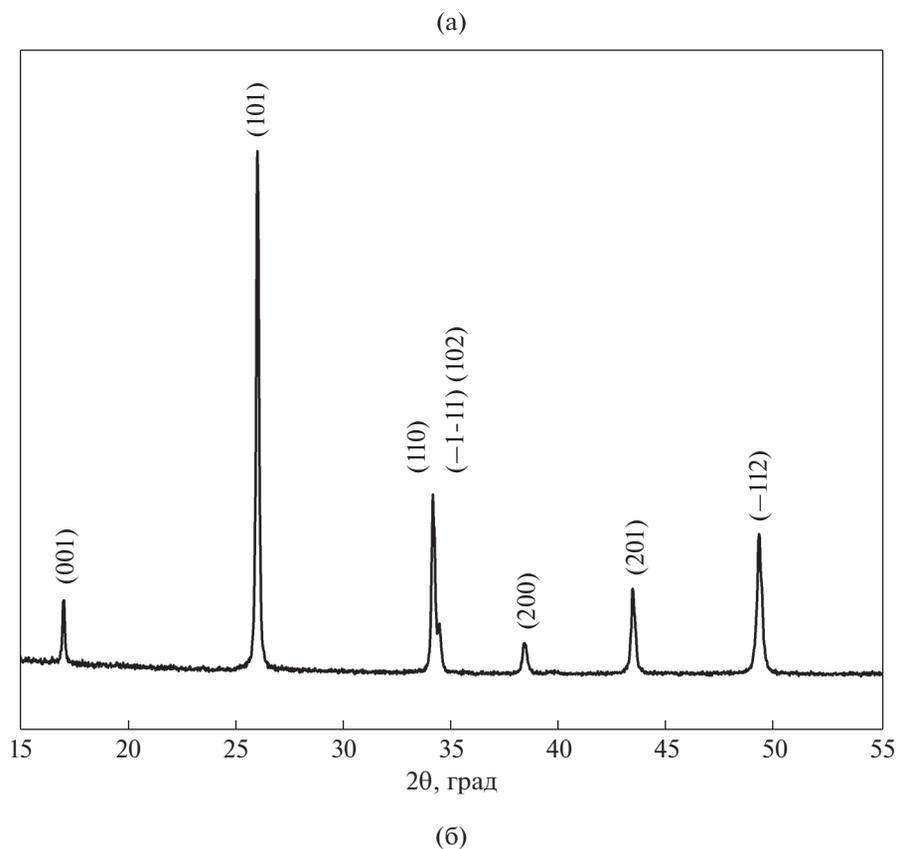


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и РЭМ-изображение (б) розиита  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , синтезированного цитратным методом.

зец, синтезированный цитратным методом (рис. 5). Температура 90%-ной конверсии СО ( $T_{90}$ ) в его присутствии в первом цикле составила  $387^\circ\text{C}$  и последовательно снижалась в каждом последующем цикле (табл. 1). В третьем цикле величина  $T_{90}$  составила  $336^\circ\text{C}$  без предварительной активации

образца. Таким образом, сравнение каталитической активности  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , синтезированного различными методами, показало, что удельная поверхность является важным параметром, но не единственным фактором, влияющим на каталитическую активность катализатора.

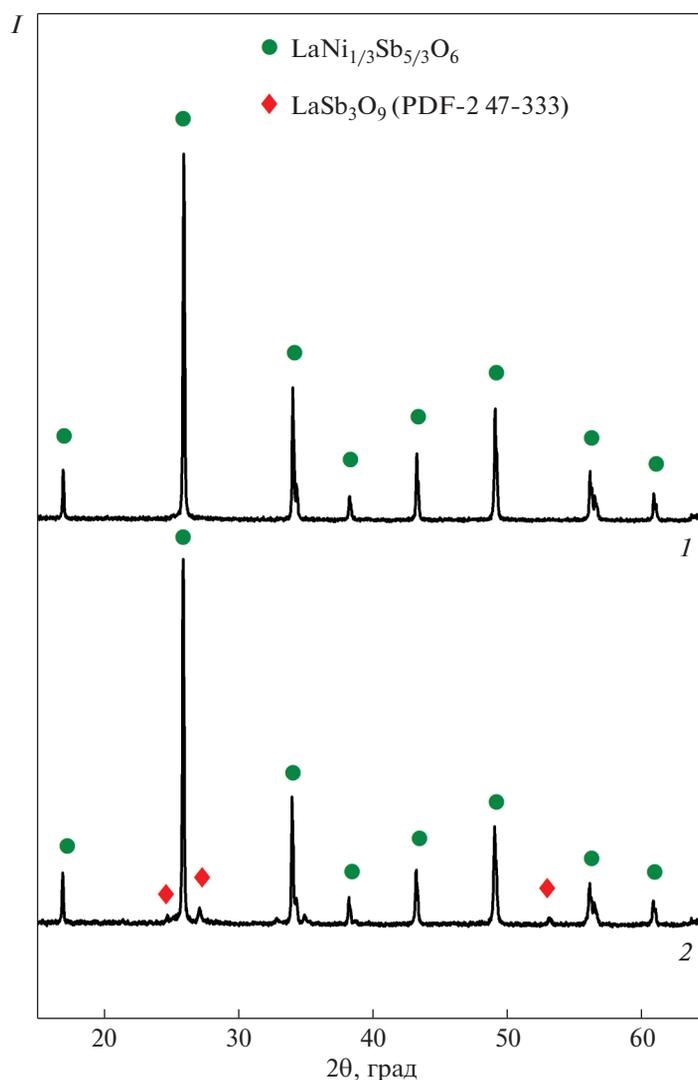


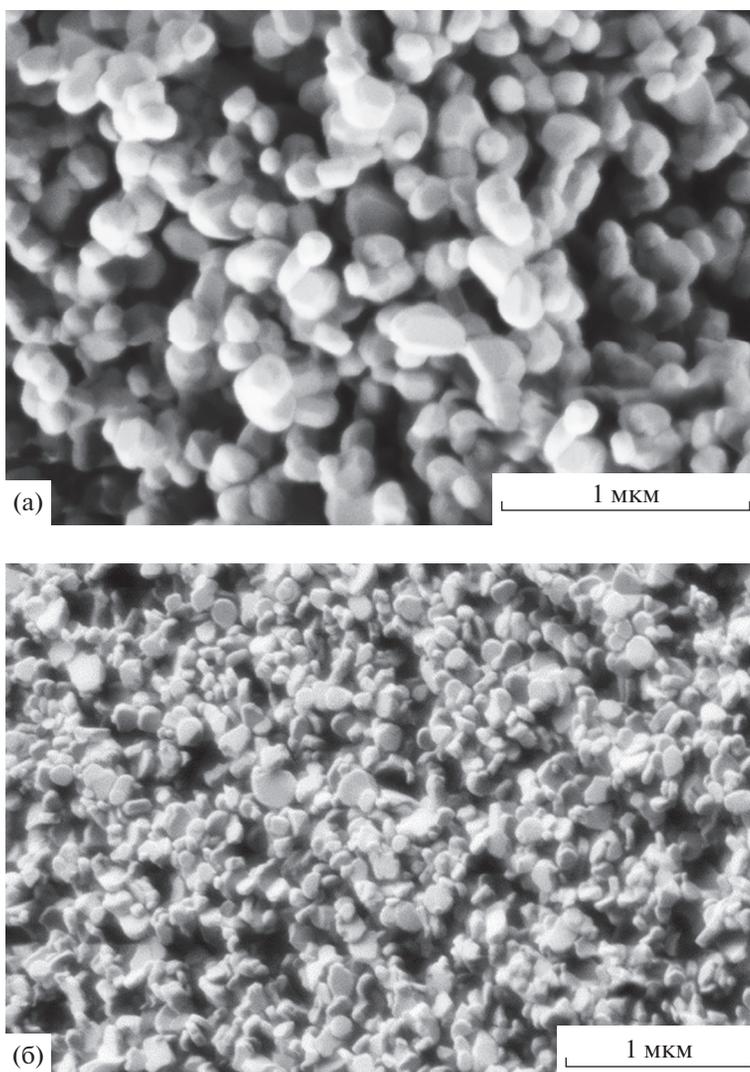
Рис. 2. Рентгенограммы образцов  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , прошедших ГТ-обработку при  $200^\circ\text{C}$  в течение 4 ч (1) и необработанных (2), после отжига при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

Поскольку  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , синтезированный цитратным методом, оказался более предпочтительным материалом для каталитического окисления CO, анализ поверхности был проведен именно для этого образца.

Изучение электронного профиля поверхности до и после катализа проводили методом РФЭС. Полосы, относящиеся к спин-орбитальному дублету  $\text{Sb } 3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$ , лежат в области 544–526 эВ. На спектре РФЭС образца до катализа хорошо

Таблица 1. Каталитическая активность  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , синтезированного различными методами

Метод синтеза	Цикл	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
Цитратный	I	1	317	387
	II		306	374
	III		<b>305</b>	<b>336</b>
Соосаждение с последующей ГТ-обработкой (4 ч) и отжигом	I	5	340	527
	II		—	—
Соосаждение с последующей ГТ-обработкой (24 ч) и отжигом	I	11	505	—
	II		476	568



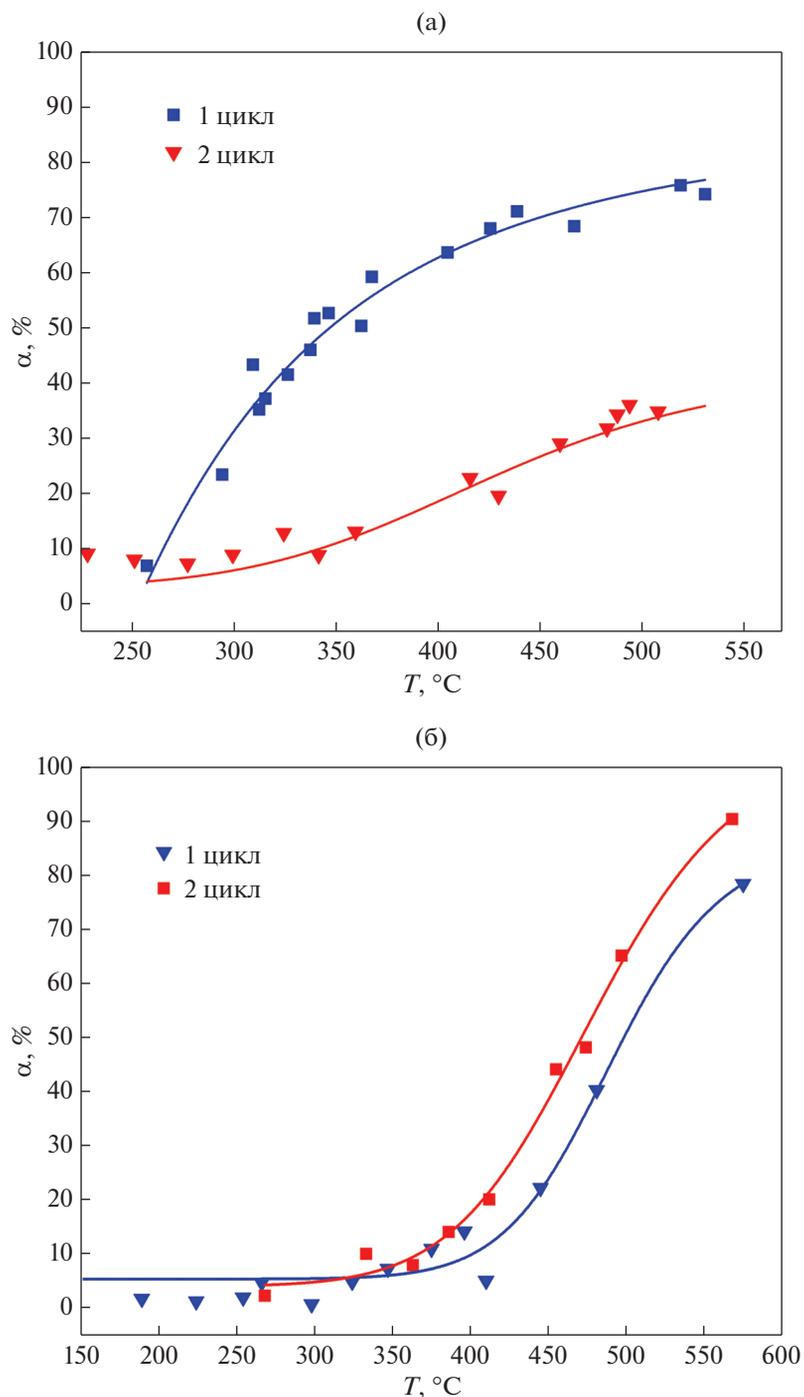
**Рис. 3.** Влияние продолжительности синтеза на морфологию  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , выдержанного в ГТ-условиях в течение 4 ч (а), 24 ч (б).

видны два максимума с энергиями связи 530.5 и 539.4 эВ (рис. 6а). Однако из-за перекрывания спектра  $\text{Sb } 3d_{5/2}$  со спектром  $\text{O } 1s$  для анализа может быть использован только  $\text{Sb } 3d_{3/2}$  с максимумом около 539.4 эВ. Данная величина энергии связи близка к наблюдаемым ранее для уровня  $\text{Sb } 3d_{3/2}$  в  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (539.6 [15], 539.5 [16], 539.6 эВ [17]). Это указывает на то, что на поверхности катализатора  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  до катализа ионы сурьмы присутствуют преимущественно в виде  $\text{Sb}^{3+}$ . Спектр образца после катализа практически совпадает по форме, но смещен в сторону больших энергий связи на 0.2 эВ. Это свидетельствует об увеличении концентрации  $\text{Sb}^{5+}$  после катализа, поскольку известно, что энергии связи для иона  $\text{Sb}^{5+}$  соответствуют, по разным данным, 540.6 [15], 540.4 [16], 540.6 эВ [17]. При этом основным состоянием

по-прежнему является  $\text{Sb}^{3+}$ . На увеличение доли  $\text{Sb}^{5+}$  после катализа также указывает энергетический интервал, равный  $\sim 0.4$  эВ, между  $\text{Sb MNN}$  оже-спектрами, приведенными на рис. 6б.

Анализ спектров РФЭС в области  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  существенно затруднен, поскольку все линии спектра для возможных состояний  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  перекрываются интенсивными полосами  $\text{La } 2d_{3/2}$ . Ввиду небольшой концентрации  $\text{Ni}$  оказалось невозможным идентифицировать химическое состояние атомов  $\text{Ni}$  и в области спектра, занимаемой пиком  $\text{Ni } 2p_{1/2}$  и спутниками.

Энергия связи  $\text{La } 3d_{5/2}$  для  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  до и после катализа имеет значение 834.6 эВ, что соответствует известным данным для иона  $\text{La}^{3+}$  [18]. Фотоэлектронные спектры  $\text{Cl } 1s$ , представленные на рис. 7, практически неразличимы. Это



**Рис. 4.** Влияние продолжительности ГТ-обработки на температурную зависимость конверсии СО в присутствии  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ : ГТ-обработка 4 ч (а), 24 ч (б).

свидетельствует о том, что химическое состояние примесного углерода не изменяется в процессе катализа.

Полученные данные показывают, что основным состоянием сурьмы на поверхности катализатора  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  является  $\text{Sb}^{3+}$ . Несмотря на

отсутствие возможности идентифицировать степень окисления никеля по указанным выше причинам, можно предположить, что в процессе катализа на поверхности происходят окислительно-восстановительные процессы  $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$  и  $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ . В то же время ион лантана не является актив-

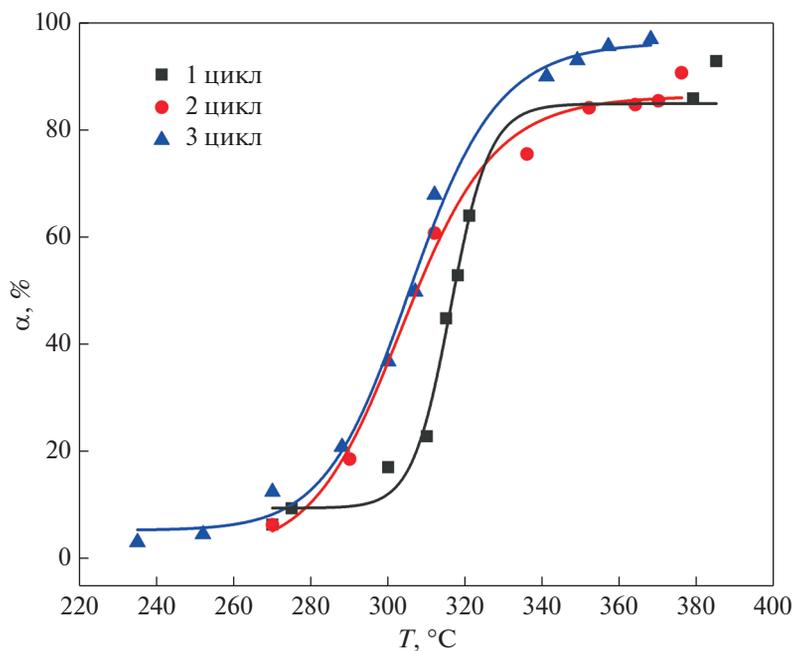


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии CO в присутствии  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , синтезированного цитратным методом.

ным участником каталитических процессов. Химическое состояние примесного углерода также не изменяется.

Несмотря на то, что  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  был получен цитратным методом, анализ его поверхности до катализа методом ИК-спектроскопии показал отсутствие ее загрязнения в процессе синтеза (рис. 8). Были зафиксированы только следовые количества продуктов разложения органических прекурсоров, к которым можно отнести полосы при  $1050$  и  $2940\text{ см}^{-1}$  [19]. Следует отметить уменьшение интенсивности этих полос после катализа, что говорит об очищении поверхности образца в процессе окисления CO.

ИК-спектры после каталитического окисления практически идентичны спектрам до катализа (рис. 8). Различия наблюдаются только в области  $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . В спектре на уровне шума наблюдаются колебания различных групп атомов промежуточных продуктов реакции, присутствующих на поверхности в незначительном количестве. Так, полосы при  $1640$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  характерны для адсорбированных монодентатных карбонатных структур, образующихся при хемосорбировании двуокиси углерода [19]. Полосы при  $1740$  и  $1230\text{ см}^{-1}$  следует отнести к колебаниям карбонильных групп ( $\text{C=O}$ ) и COO соответственно в составе структуры, напоминающей органический карбонат [19]. Пренебрежимо малая интенсивность этих полос говорит об отсутствии науглероживания поверхности катализатора и потребности в его регенерации.

Для полного понимания механизма каталитических реакций на поверхности исследуемых образцов необходимо определить последовательность элементарных стадий, через которые проходит каталитическая реакция. Нами выполнены исследования процессов, происходящих на поверхности розиита  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  в ходе каталитической реакции окисления CO, методом ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*. Состав модельной газовой смеси ( $\text{CO} - 1.2\%$ ,  $\text{O}_2 - 10\text{--}11.8\%$ ,  $\text{N}_2 - 77\%$ ) был подобран в соответствии с газовой смесью, использованной в каталитических испытаниях.

Как видно на рис. 9, можно выделить две области спектра, в которых наблюдаются заметные изменения в процессе каталитического окисления CO:  $2400\text{--}1900$  и  $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ , зарегистрированные при подаче модельной смеси при  $200^\circ\text{C}$ , содержат только две полосы при  $2114$  (МСО II) и  $2180\text{ см}^{-1}$  (МСО I). С большой вероятностью эти полосы можно отнести к колебаниям газообразного CO [19]. В температурном диапазоне  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  других полос в этой области спектра не зафиксировано. Таким образом, при  $200^\circ\text{C}$  на поверхности розиита  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  сорбции CO из газовой фазы не происходит. При этом с ростом температуры наблюдается уширение полос при  $2114$  и  $2180\text{ см}^{-1}$ , что является закономерным, так как при росте температуры заселенность возбужденных вращательных уровней растет, при этом форма пиков не меняется. При увеличении температуры до  $325^\circ\text{C}$  в ИК-спектрах  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  наблюдается появление новой по-

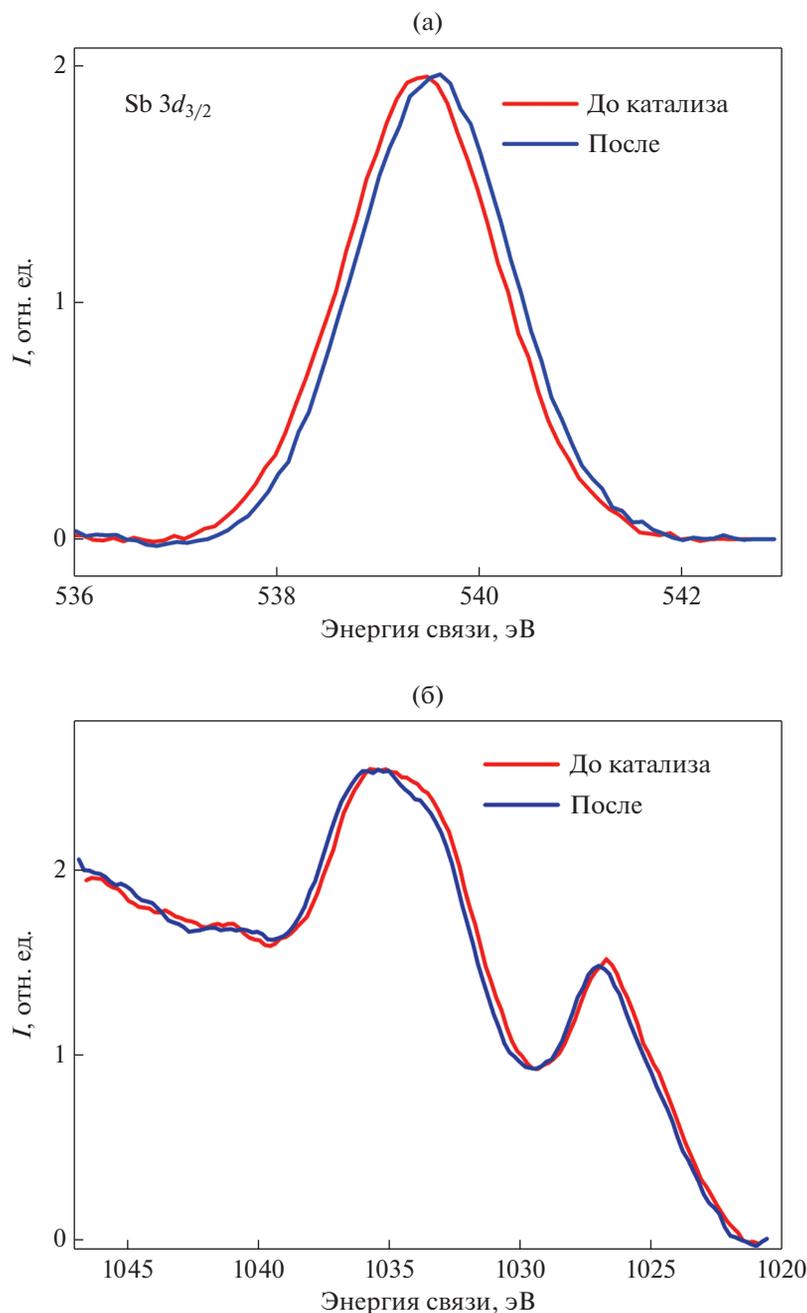


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры  $Sb 3d_{3/2}$  (а) и  $Sb MNN$  оже-спектры (б)  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  до и после катализа.

лосы при  $2296\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к сорбированному  $CO_2$ . Также наблюдаются колебания в диапазоне  $2340\text{--}2390\text{ см}^{-1}$ , которые с большой вероятностью относятся к колебаниям газообразного  $CO_2$ .

В области  $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$  с ростом температуры появляются полосы, соответствующие колебаниям различных групп атомов карбонатных структур на поверхности катализатора [19]. При увеличении температуры до  $325^\circ\text{C}$  и выше растет кон-

версия  $CO$  в  $CO_2$  и количество карбоната на поверхности катализатора. Это соответствует увеличению интенсивности полос в области  $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . Последующее охлаждение розиайта  $LaNi_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  в атмосфере  $CO$  приводит к замедлению каталитической реакции, и при  $200^\circ\text{C}$  карбонаты на поверхности уже не регистрируются. Спектр в области  $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$  полностью совпадает со спектром, зарегистрированным при  $200^\circ\text{C}$  в токе азота. Таким образом, на поверхности розиайта после цикла катализа ничего не сор-

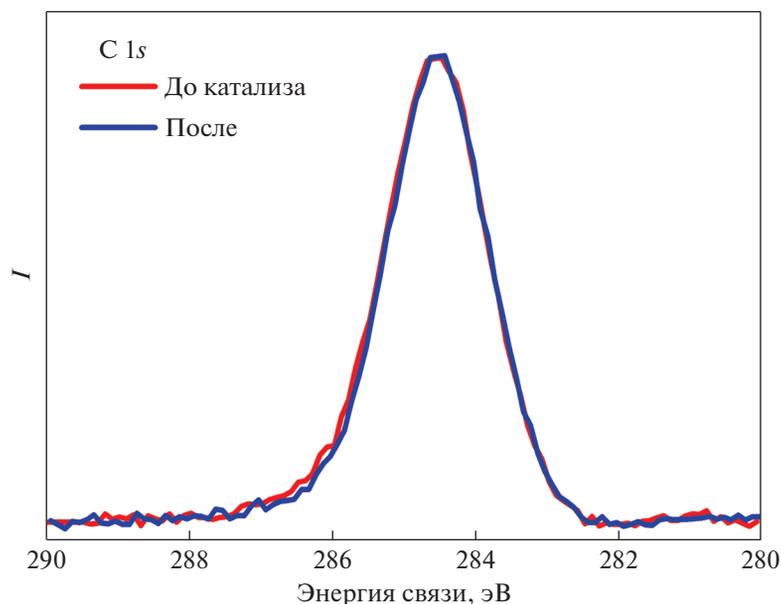


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры C 1s образца  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  до и после катализа.

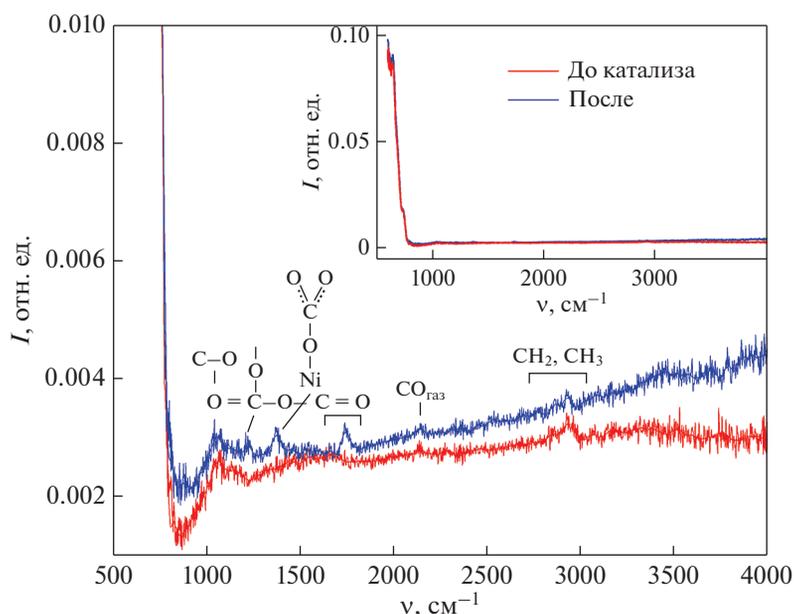
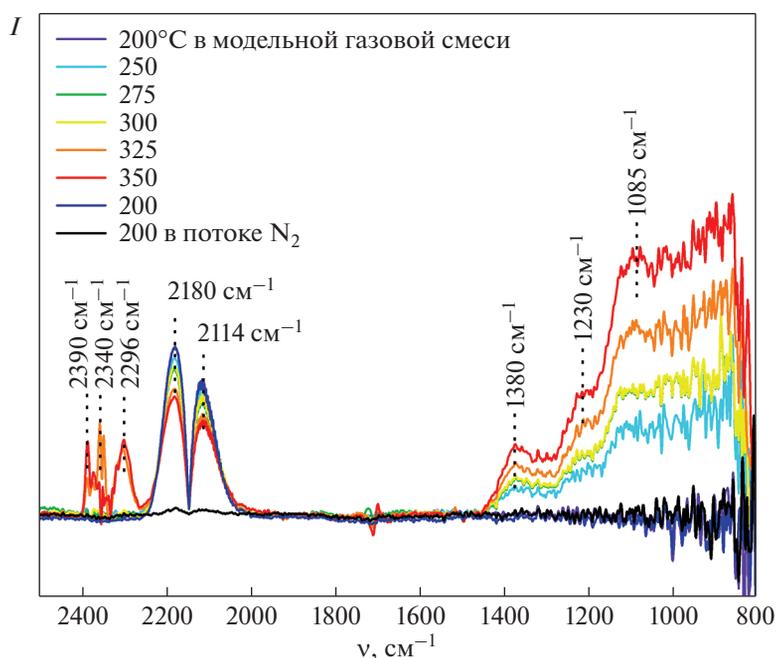


Рис. 8. ИК-спектры  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  до и после каталитических испытаний в реакции окисления СО.

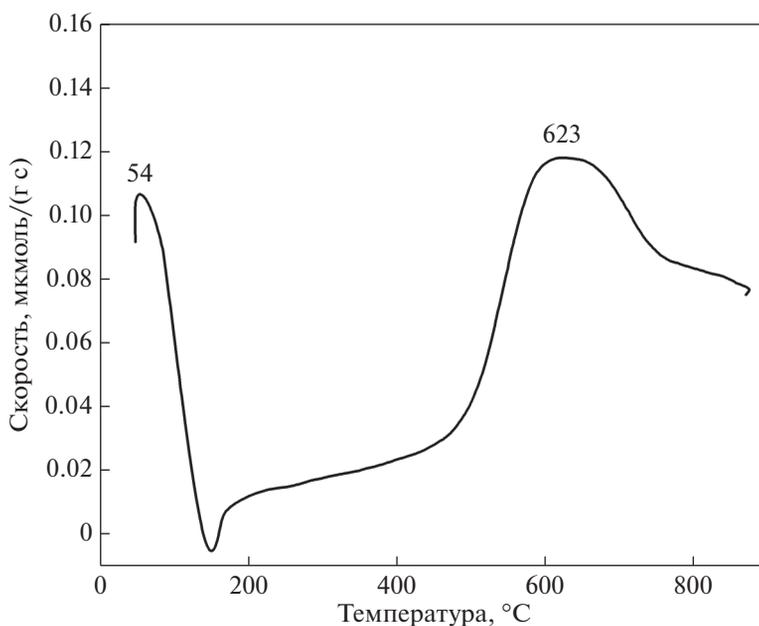
бируется, и можно сделать вывод о том, что катализатор полностью сохраняет свою структуру.

Активность  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  на II и III циклах катализа существенно превышала его показатели на I цикле испытаний. Поэтому анализ активных форм кислорода на поверхности имеет смысл проводить только после катализа. ТПД- $\text{O}_2$  профиль  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  после катализа содержит две полосы (рис. 10). Низкотемпературная узкая полоса с максимумом при  $56^\circ\text{C}$  соответствует де-

сорбции  $\text{O}_2$ , а широкая полоса с максимумом при  $623^\circ\text{C}$  – решеточному кислороду [20]. Низкий сигнал в области  $150\text{--}500^\circ\text{C}$  указывает на то, что концентрация таких активных форм кислорода, как  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ , на поверхности  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  минимальна. Вероятно, это связано с высокой концентрацией кислородных вакансий на поверхности. В этой ситуации большое значение для протекания каталитической реакции имеет



**Рис. 9.** ИК-спектры диффузного отражения *in situ* для  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  в потоке модельной газовой смеси ( $\text{CO} - 1.2\%$ ,  $\text{O}_2 - 10\%$ ,  $\text{He} - 11.8\%$ ,  $\text{N}_2 - 78\%$ ).



**Рис. 10.** ТПД- $\text{O}_2$  профиль образца  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  после катализа.

высокая подвижность решеточного кислорода из приповерхностной области.

Таким образом, на основании проведенных исследований сделан вывод, что на поверхности катализатора  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  в процессе реакции происходят окислительно-восстановительные процессы с участием катионов  $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ . При этом

основным состоянием сурьмы на поверхности является  $\text{Sb}^{3+}$ . Показано отсутствие на поверхности активных форм кислорода ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ ), что свидетельствует об участии в процессе каталитического окисления  $\text{CO}$  решеточного кислорода из приповерхностной области катализатора. Совокупность полученных фактов дает основание предположить, что окисление  $\text{CO}$  на поверхности

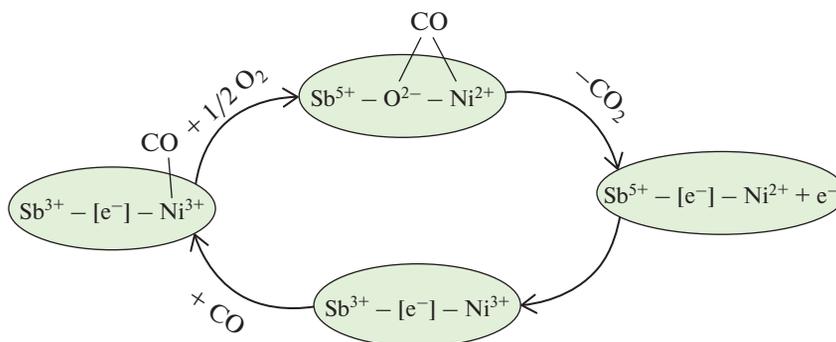
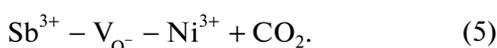
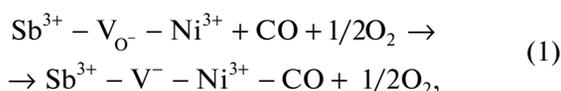


Рис. 11. Схема механизма окисления СО в присутствии  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ .

синтезированных катализаторов протекает по механизму Марса–ван Кревелена.

Согласно структурным данным [14], ионы никеля и сурьмы статистически распределены по центрам соединенных ребрами октаэдров  $(\text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_6$ . Находясь в соседних октаэдрах, они формируют фрагменты  $-\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Sb}^{5+}-$ , которые могут служить активными каталитическими центрами. Учитывая данные ИК-спектров, согласно которым после катализа на поверхности  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  фиксировались следовые количества промежуточных продуктов окисления СО, а именно адсорбированных карбонатных структур, а также опираясь на известные данные [7] о редокс-процессах  $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$  при окислении СО на Ni-содержащих катализаторах, можно предположить, что процесс окисления СО на поверхности  $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$  соответствует следующей последовательности превращений:



Графически данный процесс представлен на рис. 11.

Следует отметить, что отсутствие заметных изменений в ИК-спектрах и  $\text{C}1s$ -спектрах РФЭС до и после катализа говорит о “чистоте” поверхности катализатора, что вместе с наблюдаемым увеличением активности катализатора после нескольких циклов использования может служить залогом его стабильной работы в течение длительного времени.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 23-23-00113. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН”, Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН и ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seiyama T.* // *Catal. Rev.* 1992. V. 34. P. 281. <https://doi.org/10.1080/01614949208016313>
2. *Eyssler A., Mandaliev P., Winkler A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 4584. <https://doi.org/10.1021/jp911052s>
3. *Tao F.F., Shan J., Nguyen L. et al.* // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 7798. <https://doi.org/10.1038/ncomms8798>
4. *Chang H., Bjørgum E., Mihai O., et al.* // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 3707. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05154>
5. *Zhang X., House S.D., Tang Y. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 6467. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00234>
6. *Wang D., Xu R., Wang X., Li Y.* // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. P. 979. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/023>
7. *Royer S., Duprez D.* // *ChemCatChem.* 2011. V. 3. P. 24. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
8. *Zhu J., Gao Q.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 124. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.003>
9. *Mahammadunnisa Sk., Manoj Kumar Reddy P., Lingaiah N., Subrahmanyam Ch.* // *Catal. Sci. Technol.* 2013.

- V. 3. P. 730.  
<https://doi.org/10.1039/C2CY20641B>
10. *Chen J., Zou X., Rui Z., Ji H.* // *Energy Technol.* 2020. V. 8. P. 1900641.  
<https://doi.org/10.1002/ente.201900641>
11. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Yu. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 777. P. 655.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>
12. *Liberman E.Yu., Ellert O.G., Naumkin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 592.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040117>
13. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Yu. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 2127.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601349>
14. *Ellert O.G., Egorysheva A.V., Golodukhina S.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. P. 2397.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3359-0>
15. *Birchall T., Connor J.A., Hillier L.H.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. V. 20. P. 2003.  
<https://doi.org/10.1039/dt9750002003>
16. *Carlson T.A.* Auger electron spectroscopy // *Photoelectron Auger Spectroscopy.* Boston: Springer US, 1975. P. 279.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0118-0\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0118-0_6)
17. *Garbassi F.* // *Surf. Interface Anal.* 1980. V. 2. P. 165.  
<https://doi.org/10.1002/sia.740020502>
18. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Utkin I.O., Ryzhkov M.V.* // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 2004. V. 137–140. P. 601.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.014>
19. *Little L.H.* *Infrared Spectra of Adsorbed Species.* London: Academic Press, 1966. 428 p.
20. *Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., Seiyama T.* // *Surf. Sci.* 1979. V. 86. P. 335.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90411-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90411-4)