

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032, 546.02

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ АНТИМОНАТОВ СИСТЕМЫ $\text{La}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$

© 2024 г. А. В. Егорышева^а, *, С. В. Голодухина^а, Л. С. Разворотнева^{а, б},
Е. Ю. Либерман^с, А. В. Чистяков^д, А. В. Наумкин^е, О. Г. Эллерт^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Мясницкая ул., 20, Москва, 101000 Россия

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

^дИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

^еИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 29.07.2024 г.

Принята к публикации 30.07.2024 г.

Однофазные образцы соединений, реализующиеся в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$, синтезированы путем термического разложения нитратов, цитратным методом, соосаждением с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом. Изучены их каталитические свойства в реакции окисления СО. Установлено, что наибольшей активностью при низких температурах и стабильностью при циклических испытаниях обладает катализатор $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита, полученный методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом. В присутствии этого катализатора 90%-ная конверсия СО зафиксирована при 265°C. Методами РФЭС, ТПД-О₂ и ИК-спектроскопии выполнено исследование поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Показано, что модель Ленгмюра—Хиншелвуда является наиболее вероятным механизмом каталитического окисления СО, которое сопровождается окислительно-восстановительными процессами $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ и $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ с участием поверхностно-активных форм кислорода и вакансий. При этом ионы сурьмы в данном процессе играют роль донора электронов, увеличенная концентрация которых способствует ускорению процессов адсорбции и формированию активных форм кислорода на поверхности. Установлено отсутствие загрязнения поверхности образца в процессе катализа, что исключает потребность в его регенерации.

Ключевые слова: поверхность, оксиды кобальта, катализ, окисление СО

DOI: 10.31857/S0044457X24110017, EDN: JMWYID

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия вырос интерес к созданию дешевых эффективных катализаторов окисления СО, не содержащих благородные металлы. Некоторые оксиды, особенно Со-содержащие, уже показали высокую активность в данной реакции [1]. Однако их высокая чувствительность к содержанию серы и H₂O, а также сильная адсорбция СО с образованием поверхностных карбонатных комплексов приводят к их дезактивации при циклических режимах работы.

Показано, что сложные оксиды кобальта менее чувствительны к дезактивации или отравлению, однако их активность уступает простым оксидам [1, 2]. Поэтому задача повышения активности и стабильности Со-содержащих катализаторов по-прежнему актуальна.

На примере $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln = La–Sm) было показано, что антимоанаты, относящиеся к структурному типу розиаита, являются эффективными катализаторами в реакции окисления СО. Их активность выше, чем у железосодержа-

щих перовскитов LnFeO_3 [2] и близких по составу сложных антимонатов $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Tb}$) со структурой пирохлора [3–5]. Каталитическая активность этих соединений обусловлена прежде всего возможностью редокс-превращений $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ на поверхности катализаторов и их высокой вакансионной емкостью по кислороду. Свойством катализировать окисление CO обладают и розиаиты $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ [6, 7]. В связи с этим представляет интерес исследование других кобальтсодержащих антимонатов лантана и выяснение возможного механизма каталитического окисления CO на их поверхности.

Ранее были описаны три антимоната кобальта и лантана: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита [8], ромбоэдрически искаженного пирохлора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [9] и перовскита $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [10]. Изучение фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5$ позволило нам установить существование еще двух новых фаз: $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ [11]. Систематическое изучение каталитических свойств антимонатов кобальта и лантана, относящихся к различным структурным типам, ранее не проводили. В настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования каталитических свойств антимонатов кобальта-лантана различного состава и структуры: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. Изучено влияние условий и метода синтеза на их активность в реакции окисления CO на примере катализаторов, проявивших наибольшую активность, исследована поверхность образцов до и после реакции и установлен механизм окисления CO в их присутствии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазные образцы антимонатов кобальта-лантана были получены цитратным методом, разложением нитратов, соосаждением с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом. Выбор этих методов обусловлен возможностью получения соединений заданного состава при относительно низких температурах, что является важным фактором, учитывая высокую летучесть оксида сурьмы. Условия синтеза образцов аналогичны описанным нами ранее [7]. В качестве исходных реактивов использовали $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.)

и Sb_2O_3 (99.9%, Aldrich). При синтезе методом разложения нитратов оксид сурьмы брали с 10%-ным избытком. В остальных случаях все реактивы брали в стехиометрическом соотношении.

Фазовый состав образцов устанавливали с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE). Идентификацию фаз проводили на основе сравнения рентгенограмм с имеющимися в базе данных PDF2. Элементный состав и морфологию синтезированных образцов определяли, используя трехлучевую рабочую станцию Carl Zeiss NVision40, оснащенную детектором X-Max (Oxford instruments), для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Измерения удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТКН06 (КАТАКОН, Россия). Сорбцию азота проводили при -196°C , десорбцию — при -50°C . Величину удельной сорбции азота измеряли при его парциальных давлениях 0.05–0.2. Парциальное давление азота определяли с помощью катарометра, в качестве газа-носителя использовали гелий марки А, удельную поверхность рассчитывали в рамках модели БЭТ.

Для сравнения каталитической активности антимонатов использовали данные температурных зависимостей конверсии CO. Эксперименты проводили в U-образном проточном кварцевом реакторе, в который между слоями колотого кварца загружали 0.3 г катализатора. Модельную газовую смесь ($\text{CO} - 1.5$ об. %; $\text{O}_2 - 10$ об. %; $\text{N}_2 -$ баланс) подавали со скоростью 1 мл/с. Температуру в реакторе определяли по показаниям термопары в центре реактора на уровне каталитического слоя. Измерение концентрации газов на выходе из реактора производили при помощи газового хроматографа Chrom-5, детектор — катарометр (газ-носитель — гелий марки А). Величину конверсии CO (α , %) оценивали по формуле:

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

где $[\text{A}_0]$ и $[\text{A}]$ — концентрация CO на входе и выходе из реактора (об. %) соответственно.

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с использованием модернизированного электронно-

го спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником $MgK_{\alpha}/AlK_{\alpha}$ XR-50 (Specs GmbH, Германия). Для генерации фотоэлектронов применяли характеристическое немонахроматизированное AlK_{α} -излучение, равное 1486.6 эВ, мощностью 250 Вт. Регистрацию спектров проводили при комнатной температуре и давлении не выше 3×10^{-6} Па. Обзорные спектры регистрировали с шагом 0.5 эВ, спектры высокого разрешения — с шагом 0.1 эВ и энергией пропускания 40 и 10 эВ соответственно. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C—C/C—H, выделенному в спектре C1s, которому была приписана энергия 284.8 эВ. Расчет концентраций элементов проводили с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности, включенных в программное обеспечение спектрометра. Фон неупругих потерь энергии электронов вычитали из спектров по методу Ширли.

Эксперименты по температурно-программируемой десорбции O_2 (ТПД- O_2) проводили на газохимическом анализаторе типа USGA с детектором теплопроводности. Анализ осуществляется следующим образом: подъем температуры со скоростью 7 град/мин до 850°C в токе гелия. Поскольку температура анализа выше температуры предобработки, для поглощения паров воды, выделяемых из образца, использовали ловушку с дробленой щелочью. После завершения анализа печь охлаждали до 50°C.

ИК-спектры в диапазоне 600–4000 cm^{-1} до и после катализа снимали на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX-70 в режиме накопления в течение 5 мин, (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 cm^{-1} в инертной атмосфере. В качестве инертного газа использовали аргон с расходом 0.6 л/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Преимуществом метода соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом (далее по тексту метод соосаждения) является низкая вероятность загрязнения поверхности в процессе синтеза. Поэтому для первичного сравнения каталитической активности антимоноатов различного состава был выбран именно этот метод синтеза.

Таблица 1. Температуры 50%- (T_{50}) и 90%-ной (T_{90}) конверсии СО и удельные поверхности образцов, синтезированных методом соосаждения

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	T_{50} , °C	T_{90} , °C
$La_3Co_2Sb_3O_{14}$	1.34	202	280
$LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$	3.17	276	295
$LaCoO_3$	0.6	282	367
$La_3Co_2SbO_9$	1.6	343	530
$LaCo_2SbO_6$	0.3	435	510
$CoSb_2O_6$	4.3	480	—

В идентичных условиях (температура последнего этапа синтеза 1050°C) были синтезированы однофазные образцы антимоноатов кобальт-лантана $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, $La_3Co_2SbO_9$, $LaCo_2SbO_6$ и $La_3Co_2Sb_3O_{14}$, а для сравнения — известный ранее катализатор $LaCoO_3$ и антимоноат кобальта $CoSb_2O_6$ (рис. 1). В зависимости от состава удельная поверхность синтезированных образцов варьировала от 0.3 до 4.3 м²/г (табл. 1). Микрофотографии образцов приведены на рис. 2.

Каталитические тесты в реакции окисления СО показали, что активность антимоноатов кобальта разного состава существенно различается. Лучшие результаты продемонстрировали образцы ромбоэдрически искаженного пирохлора $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и розита $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ (табл. 1, рис. 3). Температура 90%-ной конверсии СО в присутствии известного ранее катализатора — перовскита $LaCoO_3$, синтезированного в тех же условиях, — оказалась выше, чем у $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ и $La_3Co_2Sb_3O_{14}$. Наименьшую активность показал $CoSb_2O_6$.

Согласно полученным результатам, активность катализаторов не зависит от соотношения ионов сурьмы и кобальта в образце. В то же время $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ показали лучшие каталитические свойства, чем $LaCoO_3$, что указывает на перспективность их дальнейшего исследования. Поэтому изучение влияния метода и условий синтеза на активность катализаторов мы проводили только для составов $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$.

Для сравнения образцы $La_3Co_2Sb_3O_{14}$ и $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ были синтезированы еще двумя методами: термическим разложением нитратов и цитратным методом (рис. 4). Образцы представляли собой керамику с размером зерна от 100 до

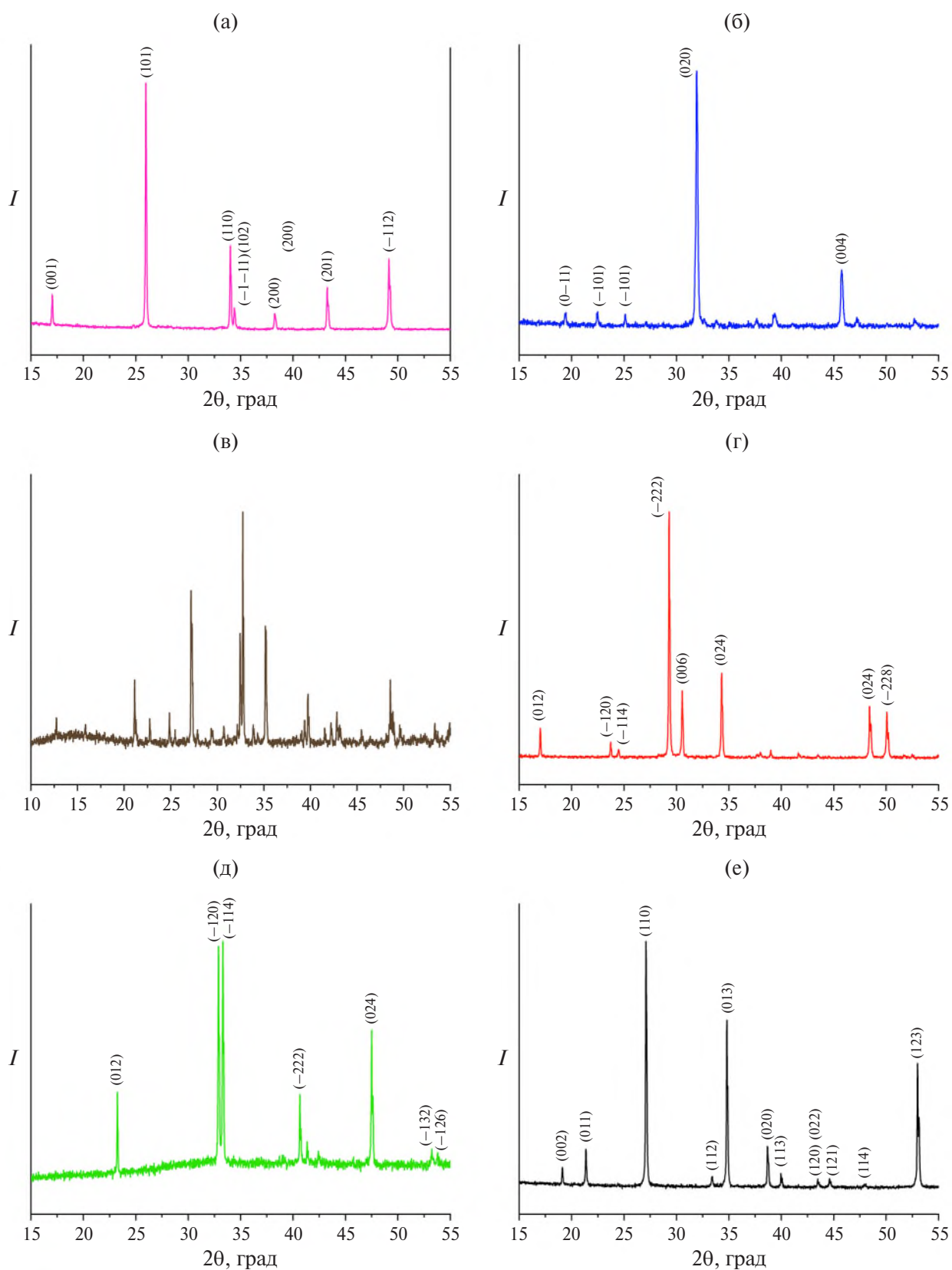


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (а), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ (б), $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (в), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (г), LaCoO_3 (д) и CoSb_2O_6 (е), синтезированных методом соосаждения.

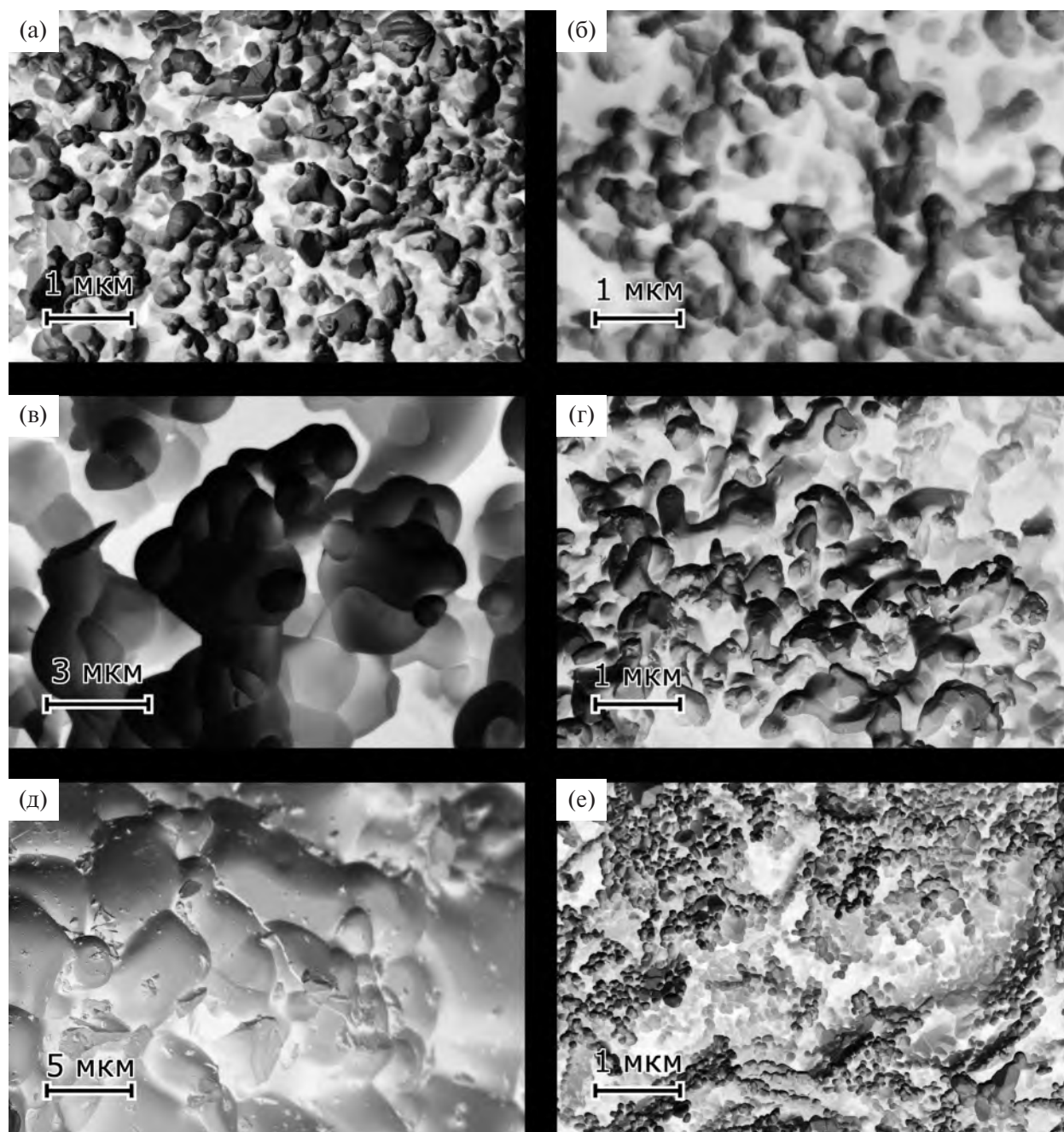


Рис. 2. Морфология $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (а), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ (б), $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (в), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (г), LaCoO_3 (д) и CoSb_2O_6 (е), синтезированных методом соосаждения.

500 нм. Величина их удельной поверхности не превышала $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Каталитическая активность образцов $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных цитратным методом и термическим разложением нитратов, оказалась ниже, чем у полученных методом соосаждения (рис. 5), что указывает на меньшую эффективность использования данных методов синтеза и преимущество метода соосаждения.

Циклические испытания образцов, синтезированных методом соосаждения, показали нестабильность катализатора $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (рис. 6). При этом активность $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ возрастала, его характеристики T_{50} и T_{90} уменьшались от цикла к циклу (табл. 2) и достигли значений $T_{50} = 254^\circ\text{C}$ и $T_{90} = 265^\circ\text{C}$.

На основе полученных данных о каталитической активности антимоанатов кобальта различного состава можно сделать вывод о том, что со-

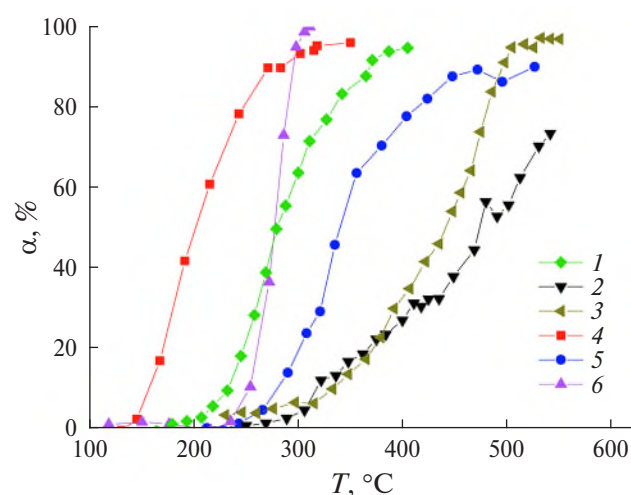


Рис. 3. Зависимость степени конверсии СО от температуры в присутствии антимонов различного состава, синтезированных методом соосаждения: LaCoO_3 (1), CoSb_2O_6 (2), $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (3), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (4), $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ (5) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (6).

Таблица 2. Температуры 50%- (T_{50}) и 90%-ной (T_{90}) конверсии СО на поверхности $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой и последующим отжигом для нескольких последовательных циклов нагревания–охлаждения

Цикл	T_{50} , °C	T_{90} , °C
$\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$		
I	163	241
II	178	280
III	202	280
$\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$		
I	276	295
II	258	274
III	254	265

единение со структурой розиита является наиболее перспективным для дальнейших исследований, так как его образец, синтезированный методом соосаждения, проявляет активность при наименьших температурах, не повышающихся при последующем циклировании. Поэтому исследование поверхности катализаторов и установление механизма каталитического окисления СО мы проводили на образцах данного состава, синтезированных различными методами.

Методом РФЭС исследовано зарядовое состояние атомов на поверхности образцов розиита $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа. Анализ не выявил отличий в спектрах образцов, полученных различными методами, что указывает на схожесть процессов, происходящих на их поверхности в ходе каталитической реакции.

В РФЭ-спектрах Со наблюдаются пики при ~ 779.3 и ~ 795.7 эВ, соответствующие спин-орбитальному дублету $\text{Co}2p_{3/2}$ и $\text{Co}2p_{1/2}$ соответственно (рис. 7). Оба пика сопровождаются менее интенсивными пиками саттелитов. Спин-орбитальное расщепление Δ_2 для образцов до и после катализа составляет ~ 16 эВ (табл. 3), что указывает на преимущественное зарядовое состояние Co^{2+} в обоих образцах [12–14]. Для сравнения спин-орбитальное расщепление для Co^{3+} близко к 15 эВ [14, 15]. Кроме того, интенсивные сателлитные пики при $\text{Co}2p_{3/2}$ и $\text{Co}2p_{1/2}$ являются дополнительным свидетельством присутствия Co^{2+} в высокоспиновом состоянии [16]. В то же время из табл. 3 видно, что 1) интенсивность сателлитного пика $2p_{3/2}$ у образца после катализа выше, чем до катализа; 2) после катализа наблюдается незначительное смещение сателлита в сторону более высоких энергий связи; 3) спин-орбитальное расщепление Δ_2 после катализа незначительно увеличивается; 4) энергетический разрыв между основной полосой $\text{Co}2p_{3/2}$ и сателлитом Δ_1 также увеличивается после катализа. Совокупность этих фактов может указывать на то, что наряду с Co^{2+} на поверхности образца до катализа присутствует и некоторое количество Co^{3+} , который восстанавливается до Co^{2+} в процессе окисления СО [15, 17].

В диапазоне энергий связи 526–544 эВ зарегистрированы два пика при ~ 530 и ~ 539 эВ (рис. 8). Первый пик является суперпозицией пиков $\text{O}1s$ и $\text{Sb}3d_{5/2}$, тогда как второй принадлежит уровню $\text{Sb}3d_{3/2}$. Поэтому для анализа состояния сурьмы на поверхности образцов использовали только второй пик с энергией связи 539.37 (табл. 4), которая близка к значениям для Sb_2O_3 (539.6 [18], 539.5 [19], 539.6 эВ [20]) и указывает на преимущественное состояние сурьмы Sb^{3+} на поверхности катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. После прохождения каталитической реакции пик $\text{Sb}3d_{5/2}$ совпадает по форме с исходным, но смещен в сторону большей энергии связи на 0.06 эВ (рис. 8). Известно, что энергия связи для Sb^{5+} находит-

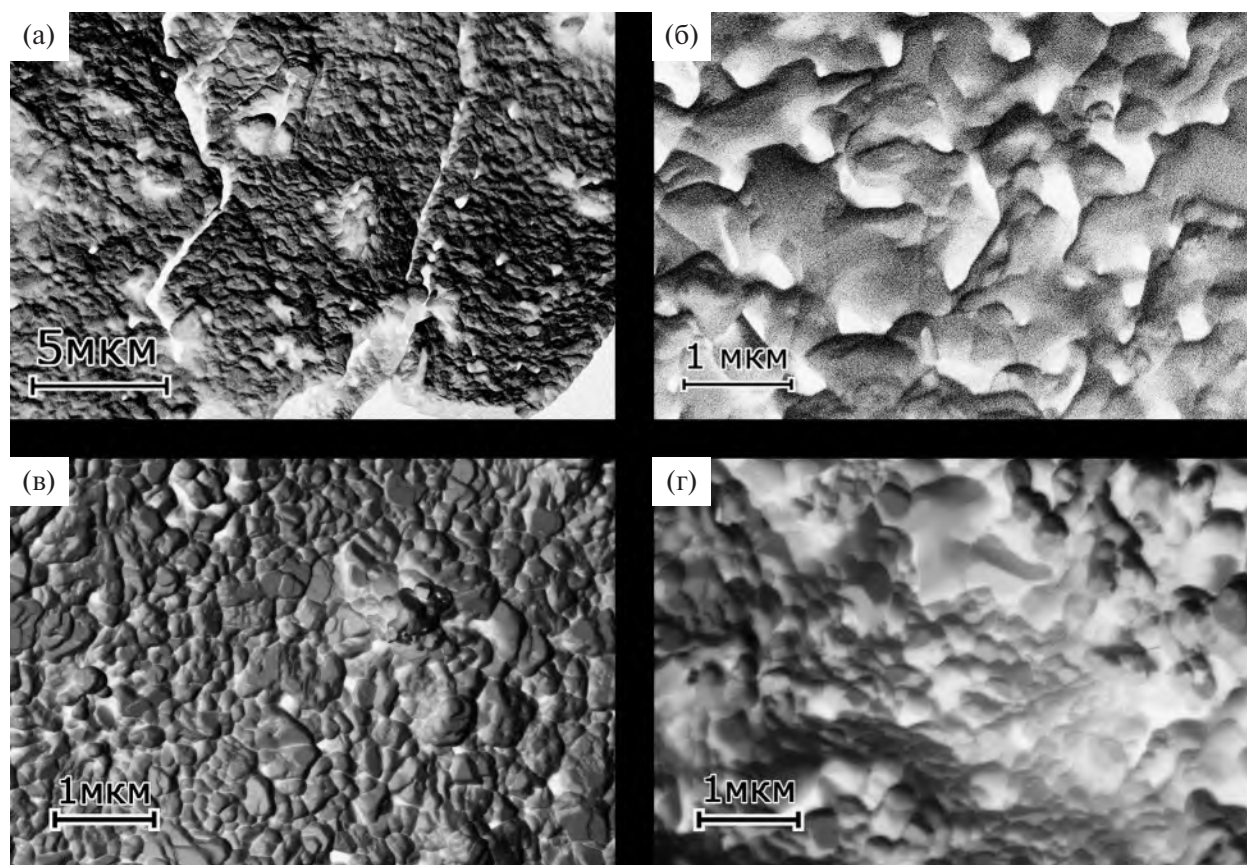


Рис. 4. Морфология $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (а, б) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (в, г), синтезированных цитратным методом (а, в) и термическим разложением нитратов (б, г).

Таблица 3. Характеристики фотоэлектронных спектров $\text{Co}2p$: энергия связи ($E_{\text{св}}$), ширина (W) и относительная интенсивность ($I_{\text{отн}}$) фотоэлектронных пиков для катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом

Образец	Параметр	$\text{Co}2p_{3/2}$	Sat 1	Δ_1	$\text{Co}2p_{1/2}$	Sat 2	Δ_2
До катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	779.4	785.6	6.2	795.7	803.2	16.3
	W , эВ	2.04	2.3		2.04	3.2	
	$I_{\text{отн}}$	0.41	0.12		0.21	0.26	
После катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	779.2	786.4	7.2	795.7	802.8	16.5
	W , эВ	2.1	3.1		2.1	3.26	
	$I_{\text{отн}}$	0.38	0.21		0.19	0.22	

$$\Delta_1 = \text{sat1} - \text{Co}2p_{3/2}, \Delta_2 = \text{Co}2p_{1/2} - \text{Co}2p_{3/2}.$$

ся в диапазоне 540.4–540.6 эВ [18–20]. Поэтому данный результат может указывать на незначительное увеличение концентрации Sb^{5+} после катализа, однако основным состоянием сурьмы по-прежнему остается Sb^{3+} . На увеличение доли Sb^{5+} после катализа указывает также снижение величины оже-параметра от 990.12 до 989.86 (табл. 4).

Форма и энергия связи пиков в спектрах $\text{La}3d$ образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа не изменяются (рис. 9, табл. 5). Энергия связи 835.0 эВ уровня $\text{La}3d_{5/2}$ соответствует данным для иона La^{3+} [21].

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что основными состояниями катионов на поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ яв-

Таблица 4. Энергия связи ($E_{\text{св}}$), ширина (W) фотоэлектронных пиков, кинетическая энергия ($E_{\text{кин}}$) и оже-параметры для катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом

Образец	Параметр	$\text{Sb}3d_{3/2}$	$\text{Sb}3d_{5/2}$	Sb MNN	$\text{Sb}3d_{5/2} + \text{Sb MNN}$
До катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	539.37	530.02		
	W , эВ	1.6			
	$E_{\text{кин}}$, эВ			460.1	990.12
После катализа	$E_{\text{св}}$, эВ	539.43	530.08		
	W , эВ	1.57			
	$E_{\text{кин}}$, эВ			459.78	989.86

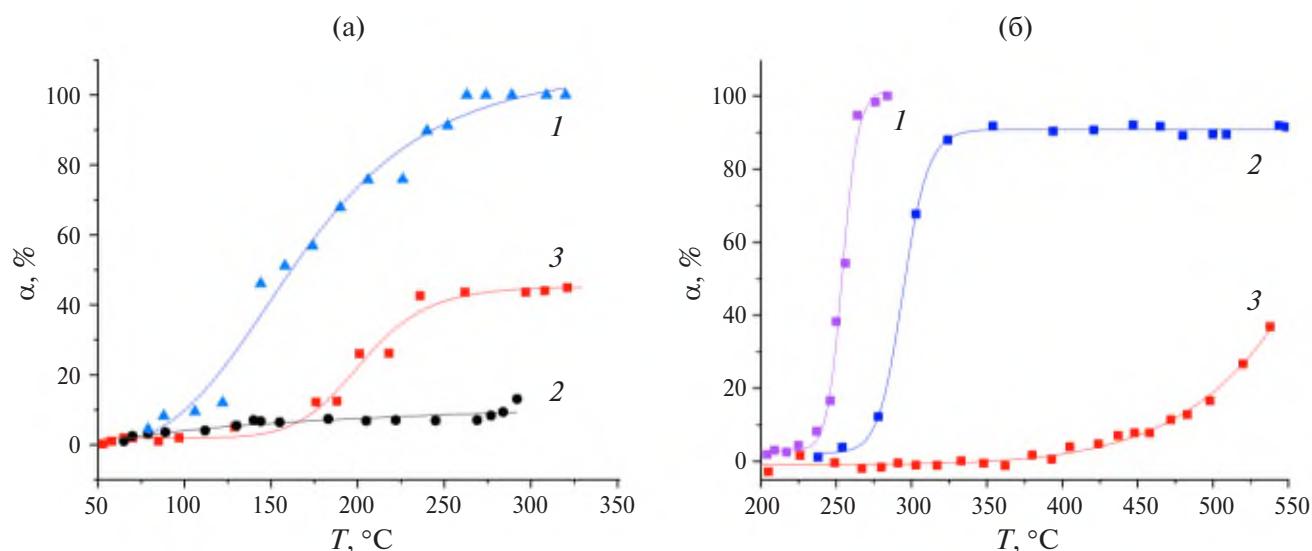


Рис. 5. Зависимости степени конверсии СО от температуры на поверхности образцов $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (а) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (б), синтезированных методом соосаждения (1), цитратным методом (2) и методом термического разложения нитратов (3).

ляются Sb^{3+} , Co^{2+} и La^{3+} . Также на поверхности исходного образца могут присутствовать ионы Co^{3+} . В ходе каталитического окисления СО 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 и присутствие ионов Sb^{5+} . Ион лантана не принимает участия в каталитическом процессе.

Анализ активных форм кислорода на поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами, проводили методом термопрограммируемой десорбции O_2 . Как видно на рис. 10, на кривых ТПД- O_2 розаитов можно выделить две области десорбции кислорода при 50–400 и 400–800°C. Низкотемпературная широкая полоса имеет сложную форму, что указывает на присутствие на поверхности катализа-

торов нескольких форм адсорбированного кислорода. В области α -кислорода (<300°C) различают слабосвязанный кислород с энергией активации десорбции до 90 кДж/моль (<100°C) и хемосорбированные формы поверхностного кислорода (O_2^- или O_2^{2-}) со слабым взаимодействием с поверхностными вакансиями с энергией активации десорбции до 130 кДж/моль (<300°C) [22, 23]. Количество десорбированного α -кислорода для образцов, синтезированных разложением нитратов, цитратным методом и соосаждением, составило 13, 14 и 18 мкмоль/г соответственно. Таким образом, активность катализаторов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных различными методами, коррелирует с их способностью активировать кислород в низкотемпературной области.

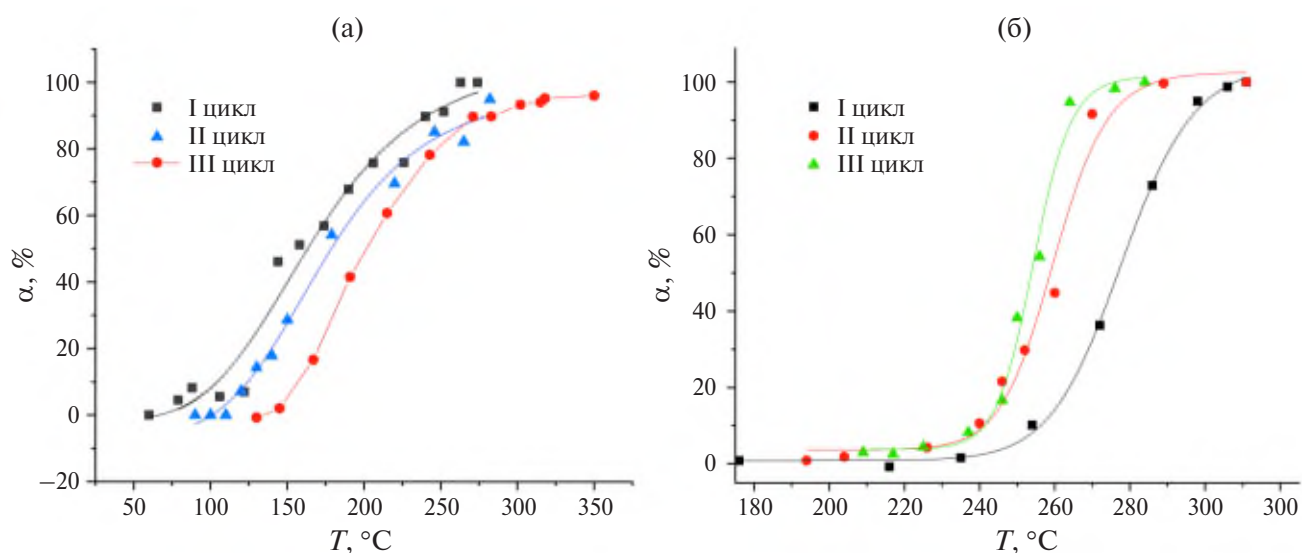


Рис. 6. Зависимости степени конверсии СО от температуры на поверхности образцов $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (а) и $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ (б), синтезированных методом соосаждения, для нескольких последовательных циклов нагревания—охлаждения.

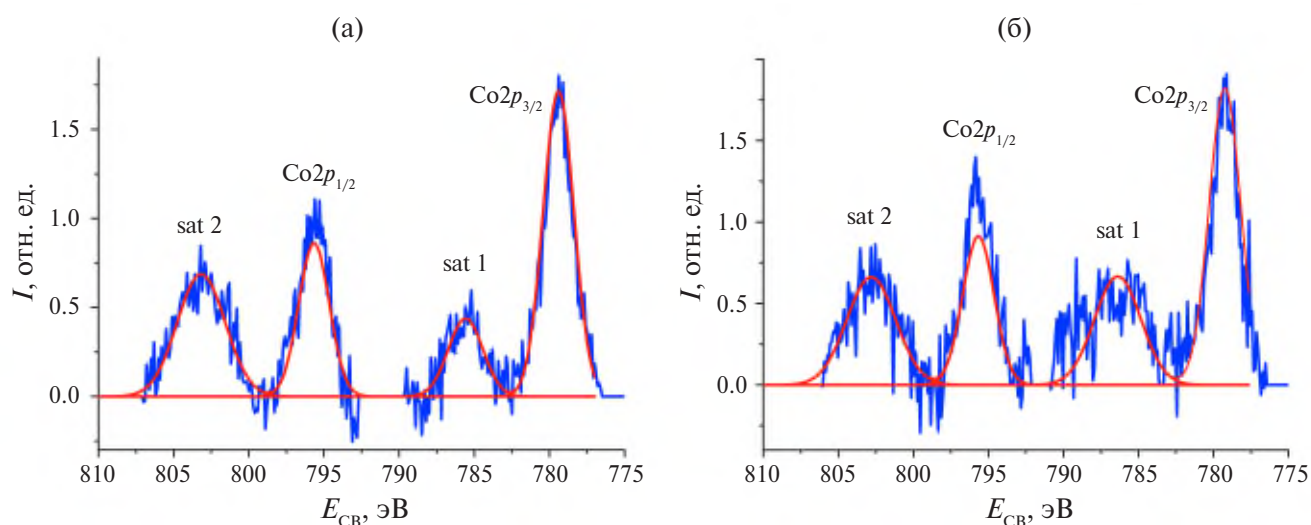


Рис. 7. РФЭ-спектры $\text{Co}2p$ образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированных методом соосаждения, до (а) и после (б) окисления СО.

Таблица 5. Характеристики фотоэлектронных спектров $\text{La}3d$: энергия связи ($E_{\text{св}}$), ширина (W) и относительная интенсивность ($I_{\text{отн}}$) фотоэлектронных пиков для катализатора $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом

Образец	Параметр	$\text{La}3d_{5/2}$	$\text{La}3d_{5/2}, \text{sat}$	$\text{La}3d_{3/2}$	$\text{La}3d_{3/2}, \text{sat}$
До катализа	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	835.0	838.7	851.8	855.5
	$W, \text{эВ}$	2.31	2.52	2.29	2.5
	$I_{\text{отн}}$	0.31	0.29	0.22	0.18
После катализа	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	835.0	838.6	851.8	855.5
	$W, \text{эВ}$	2.25	2.53	2.16	2.59
	$I_{\text{отн}}$	0.31	0.30	0.21	0.19

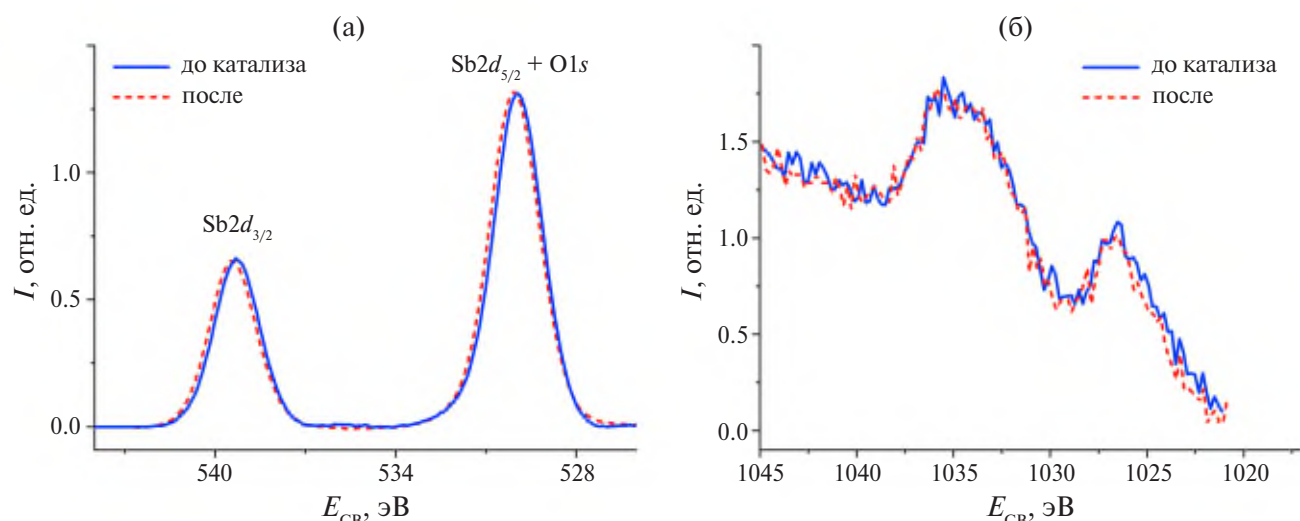


Рис. 8. РФЭ-спектры $Sb3d$ и $O1s$ (а) и Sb MNN оже-спектры (б) образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, синтезированных методом соосаждения, до и после окисления CO .

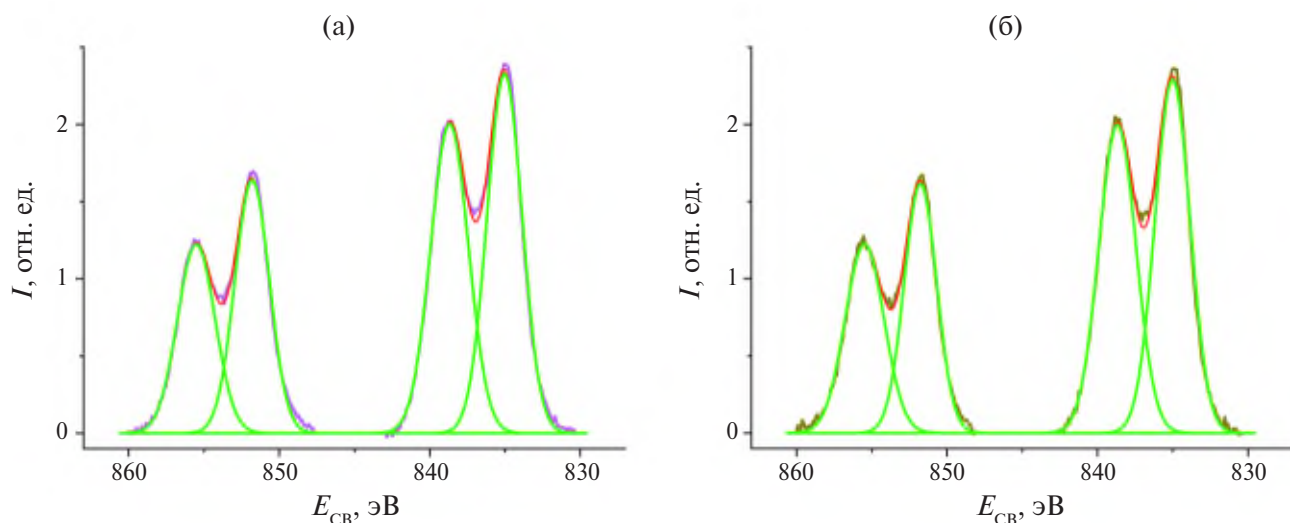


Рис. 9. РФЭ-спектры $La3d$ образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ до (а) и после (б) окисления CO .

Формы кислорода, десорбируемые в диапазоне $300\text{--}500^\circ\text{C}$, можно отнести к хемосорбированному поверхностному (O_2^- или O_2^{2-}) и подповерхностно-активному кислороду (O^-) — β -кислород. Подповерхностно-активный кислород (O^-) химически адсорбирован на кислородных вакансиях с сильным взаимодействием со структурными дефектами кристаллической решетки [22, 23]. На профиле ТПД- O_2 образца, полученного цитратным методом, в области 490°C хорошо видно плечо, отвечающее β -кислороду. Именно этот температурный диапазон соответствует началу каталитической активности образца. Формы кислорода, десорбируемые при 500°C , относят к объемному решеточному кисло-

роду (O_2^-), так называемому γ -кислороду. В случае образцов, синтезированных соосаждением и цитратным методом, γ -кислород не участвует в процессе каталитического окисления CO , так как температура его десорбции существенно выше рабочего диапазона данных катализаторов.

В ИК-спектрах образцов $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, синтезированных соосаждением и разложением нитратов, до и после катализа отсутствуют признаки каких-либо примесей. Спектры катализатора до и после эксперимента практически идентичны (рис. 11).

В отличие от них в ИК-спектре образца $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$, синтезированного цитратным методом, до катализа присутствуют полосы,

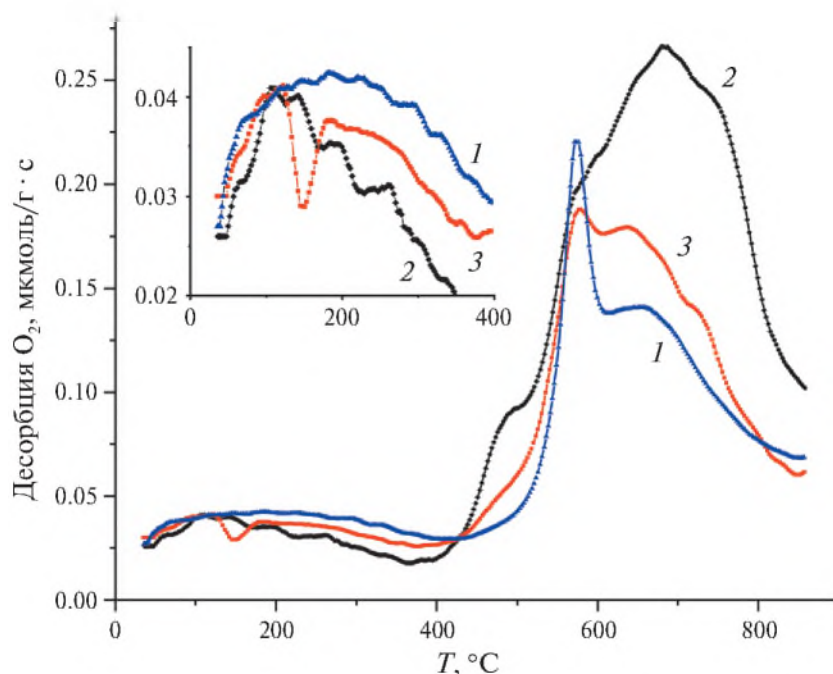


Рис. 10. ТПД- O_2 кривые образцов, синтезированных соосаждением (1), цитратным методом (2) и методом термического разложения нитратов (3).

которые можно отнести к следовым количествам продуктов разложения органических прекурсоров. Это полосы при 2870 и 2930 см^{-1} , соответствующие хемосорбированному на поверхности CH_3 и CH_2 , и полосы колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ в составе органической соли в области 1000–1100 см^{-1} [24]. Наблюдаются также полосы при 1550 и 1640 см^{-1} , характерные для адсорбированных би- и монодентатных карбонатных структур, которые образуются в результате хемосорбции CO_2 . После катализа полосы, связанные с хемосорбцией CO_2 , становятся более явными, появляются полосы при 1750, 1355, 1260 см^{-1} и широкая полоса в области 1100–900 см^{-1} . Полосы при 1750 и 1260 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$) и COO соответственно [24]. Свой вклад в этой области могут давать колебания различных активных форм кислорода O_2^x ($x = 0, 1$ или 2), хемосорбированных на поверхности катализатора [25–28]. Известно, что в зависимости от состава катализатора в области 1350–1150 см^{-1} лежат полосы, соответствующие колебаниям O_2^- . Колебания O_2^- фиксировали в области 1050–850 см^{-1} . В [29] к колебаниям O_2^- на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отнесена серия полос при 1090, 1060, 1035, 1010, 990 и 930 см^{-1} . Полоса в области 1100–900 см^{-1} может быть связана с

колебаниями связи $\text{Co}=\text{O}$, возникающей на поверхности катализатора в результате частичной диссоциации адсорбированного кислорода.

Анализ ИК-спектров показал, что поверхность образцов, полученных соосаждением и разложением нитратов, не нуждается в регенерации после каталитической реакции. Этим объясняется стабильность их каталитических характеристик. Поверхность образца, синтезированного цитратным методом, напротив, оказалась сильно загрязнена продуктами разложения органических прекурсоров, что определило его низкую активность в окислении CO .

Изучение поверхности катализаторов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученных в различных условиях, показало, что высокая активность образца, синтезированного соосаждением, обусловлена большим количеством поверхностного α -кислорода, который, вероятно, в условиях реакции быстро рекомбинирует. Следовательно, в ходе каталитического окисления CO на этом образце реализуется механизм Эля-Ридела или Ленгмюра–Хиншелвуда [1]. В то же время, согласно данным РФЭС, в ходе каталитической реакции происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$. На основании этого с учетом температурного диапазона синтезированных нами

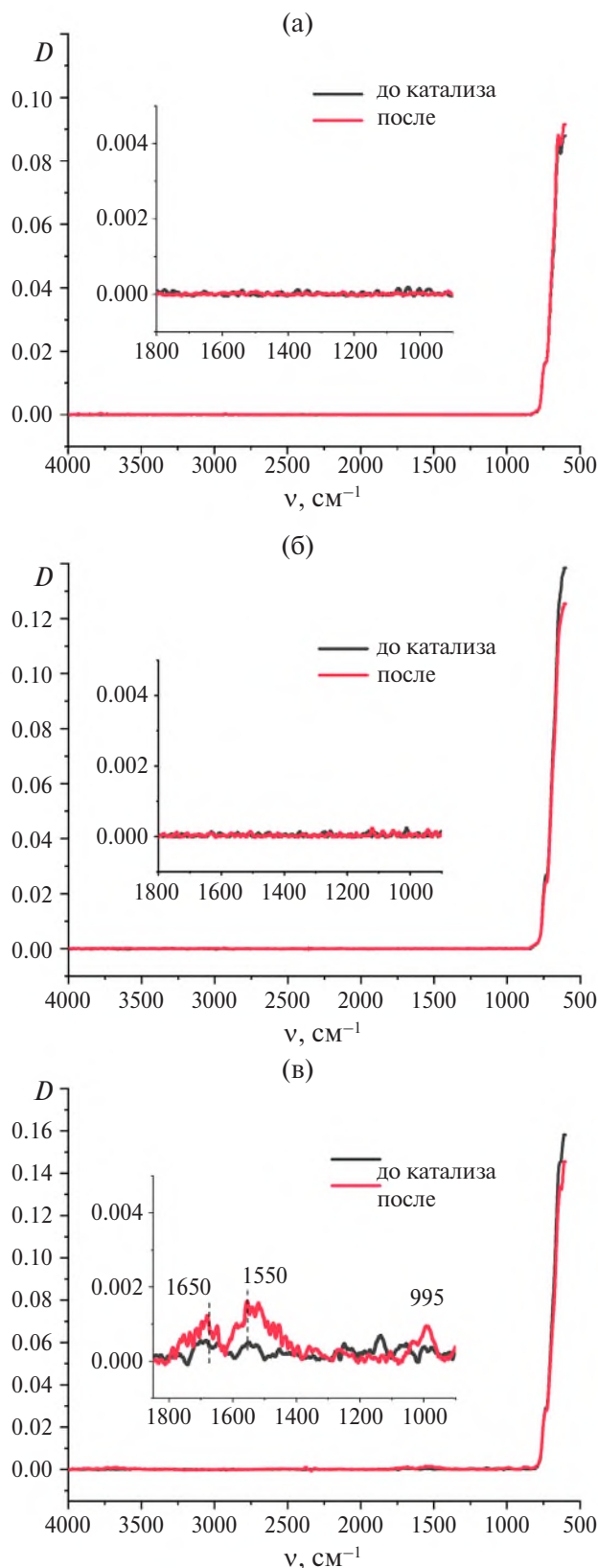


Рис. 11. ИК-спектры образцов $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученных соосаждением с гидротермальной обработкой и последующим отжигом (а), разложением нитратов (б), цитратным методом (в).

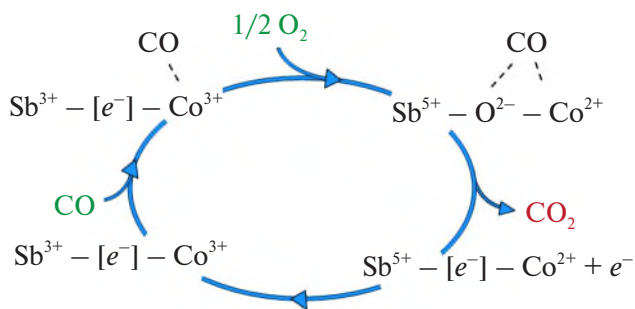


Рис. 12. Схема окисления CO в присутствии $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

катализаторов модель Ленгмюра–Хиншелвуда является более вероятным механизмом.

Сравнение образцов, синтезированных цитратным методом и разложением нитратов, показывает практически равное количество α -кислорода. Однако сильно загрязненная поверхность цитратного образца не позволяет ему проявить активность в этом диапазоне температур. Повышение его каталитической активности при более высоких температурах объясняется взаимодействием с поверхностно-активированными молекулами CO подповерхностного β - и объемного γ -кислорода. Количество этих активных форм кислорода в цитратном образце больше, чем в других катализаторах. Можно предположить, что в данном образце реализуется механизм Марса–Ван Кревелена.

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что в процессе окисления CO на поверхности розиантов образуются активные центры $-\text{[Sb}^{3+}-\text{V}_\text{O}-\text{Co}^{3+}]$ -, где V_O - — кислородная вакансия, захватившая электрон. Абсорбированная молекула CO взаимодействует с ближайшим ионом Co^{3+} с образованием поверхностного карбонатного комплекса (рис. 12). При этом Co^{3+} восстанавливается до Co^{2+} . В это же время молекула O_2 адсорбируется вблизи Sb^{3+} на кислородной вакансии, окисляя Sb^{3+} до Sb^{5+} и формируя активные формы O_2^- или O^- . Активные формы кислорода взаимодействуют с CO-группами карбонатных комплексов с образованием CO_2 , который десорбирует в газовую фазу. Последующее восстановление $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ и реокисление $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ замыкают цикл каталитической реакции.

Известно [30], что в случае окисления CO по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда скорость реакции определяется концентрацией поверхност-

ного α -кислорода. Присутствие ионов сурьмы, обладающих низким редокс-потенциалом превращений $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ [31], создает условия для быстрого формирования активных форм кислорода на поверхности катализатора путем увеличения концентрации свободных электронов и тем самым способствует ускорению каталитического процесса.

Интересно, что среди всех исследованных нами антимоноатов кобальта именно $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиайта проявил наибольшую каталитическую активность. Этот результат нельзя связать ни с концентрацией кобальта и сурьмы, ни с их соотношением, так как были изучены соединения с различным содержанием этих элементов. Способствовать высокой каталитической активности розиайта может его слоистая структура, которая сформирована из отрицательно заряженных слоев $(\text{Co/Sb})\text{O}_6$ -октаэдров и положительных ионов лантана, находящихся в межслоевом пространстве. Вероятно, что чередование положительно и отрицательно заряженных областей также создает благоприятную среду для различных адсорбционных явлений на его поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами соосаждения с гидротермальной обработкой осадка и последующим отжигом, цитратного синтеза и термического разложения нитратов получены однофазные образцы с различной морфологией: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_{14}$. Установлено, что наибольшей активностью при низких температурах и стабильностью при циклических испытаниях в реакции окисления СО обладает катализатор $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиайта, синтезированный методом соосаждения ($T_{90} = 265^\circ\text{C}$). Проведено сравнительное исследование поверхности $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного различными методами, что позволило выявить причины различия их каталитических свойств. Показано, что каталитическое окисление СО на поверхности образца, обладающего максимальной активностью, протекает по механизму Ленгмюра–Хиншеллуда и сопровождается окислительно-восстановительными процессами $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ и $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ с участием поверхностно-активных форм кислорода и вакансий. При этом ионы сурьмы в данном про-

цессе играют роль донора электронов, увеличенная концентрация которых способствует ускорению процессов адсорбции и формированию активных форм кислорода на поверхности катализатора. Установлено отсутствие загрязнения поверхности образца в процессе катализа, что исключает потребность в его регенерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-0011. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН и Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 24.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
2. Royer S., Duprez D., Can F. et al. // Chem Rev. 2014. V. 114. P. 10292.
<https://doi.org/10.1021/cr500032a>
3. 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>
4. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Liberman E.Yu. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 27725.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.271>
5. Элерт О.Г., Егорышева А.В., Либерман Е.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1335.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19120030>
6. Егорышева А.В., Голодухина С.В., Плукчи К.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1702.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601220>
7. Голодухина С.В., Разворотнева Л.С., Егорышева А.В. и др. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 500. № 1. С. 29.
<https://doi.org/10.31857/S268695352105006X>
8. Blasse G., De Pauw A.D.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 8. P. 2533.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80298-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80298-6)
9. Li K., Hu Y., Wang Y. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 217. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.003>

10. *Franco D.G., Fuertes V.C., Blanco M.C. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 194. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.045>
11. *Егорышева А.В., Голодухина С.В., Плукчи К.Р. и др.* // *Журн. неорганич. химии.* 2024. Т. 69. № 8. В печати
12. *Li J.-G., Buchel R., Isobe M. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 8009.
<https://doi.org/10.1021/jp8080047>
13. *Jeong B.-S., Heo Y.W., Norton D.P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 2608.
<https://doi.org/10.1063/1.1691499>
14. *Riva R., Miessner H., Vitali R., Del Piero G.* // *Appl. Catal., A: Gen.* 2000. V. 196. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00460-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00460-3)
15. *Mathew T.* // *J. Catal.* 2002. V. 210. P. 405.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3712>
16. *Towle S.N., Bargar J.R.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 187. P. 62.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4539>
17. *Anantharamaiah P.N., Joy P.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 10516.
<https://doi.org/10.1039/C6CP00369A>
18. *Birchall T., Connor J.A., Hillier L.H.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975. V. 20. P. 2003.
<https://doi.org/10.1039/dt9750002003>
19. *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
20. *Garbassi F.* // *Surf. Interface Anal.* 1980. V. 2. P. 165.
<https://doi.org/10.1002/sia.740020502>
21. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Utkin I.O., Ryzhkov M.V.* // *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 2004. V. 137–140. P. 601.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.014>
22. *Che M.* // *Adv. Catal.* 1983. V. 32. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60439-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60439-3)
23. *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)
24. *Little L.H. Infrared Spectra of Adsorbed Species.* London: Academic Press, 1966. P. 428.
25. *Li C., Domen K., Maruya K., Onishi T.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. P. 1541.
<https://doi.org/10.1039/C39880001541>
26. *Li Z., Xu G., Hoflund G.B.* // *Fuel Process Technol.* 2003. V. 84. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00099-1)
27. *Tsyganenko A.A., Rodionova T.A., Filimonov V.N.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. V. 11. P. 113.
<https://doi.org/10.1007/BF02074196>
28. *Zecchina A., Spoto G., Coluccia S.* // *J. Mol. Catal.* 1982. V. 14. P. 351.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)80095-3](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)80095-3)
29. *Al-Mashta F., Sheppard N., Lorenzelli V., Busca G.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1982. V. 78. P. 979.
<https://doi.org/10.1039/F19827800979>
30. *Campbell C.T., Ertl G., Kuipers H., Segner J.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 5862.
<https://doi.org/10.1039/F19827800979>
31. *Carrazan S.R.G., Cadus L., Dieu P. et al.* // *Catal. Today.* 1996. V. 32. P. 311.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00184-8)

CO OXIDATION CATALYSTS BASED ON COMPLEX ANTIMONATES OF THE $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ SYSTEMS

A. V. Egorysheva^{a, *}, S. V. Golodukhina^a, L. S. Razvorotneva^{a, b}, E. Yu. Liberman^c,
A. V. Chistyakov^d, A. V. Naumkin^e and O. G. Ellert^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

^b National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

^c Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

^d Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^e Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119334 Russia

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Single-phase samples of compounds crystalized in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ system have been synthesized by several methods. Catalytic properties of these samples were studied in the CO oxidation reaction. It was found that the $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ catalyst with a rosielite structure synthesized by coprecipitation with hydrothermal treatment of sediment and subsequent annealing has the largest activity at low temperatures and stability during cyclic tests. This catalyst provides the 90% CO conversion at 265°C. The surface of $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ was studied using XPS, TPD O_2 and IR spectroscopy. It is shown that the CO catalytic oxidation proceeds according to the Langmuir-Hinshelwood mechanism and is accompanied by $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ and $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ redox processes with the participation of surfactants and oxygen vacancies. At the same time, antimony ions in this process act as an electron donors, the increasing concentration of which promotes the adsorption and formation of active oxygen species on the surface. The absence of contamination of the surface during the catalytic process has been established, which eliminates the need for its regeneration.

Keywords: $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, surface, cobalt oxides, catalysis, CO oxidation