

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^{a, *}, С. В. Голодухина^a, К. Р. Плукчи^a, Е. Ю. Либерман^b, О. Г. Эллерт^a,
А. В. Наумкин^c, А. В. Чистяков^d, И. В. Колесник^e, О. В. Арапова^d

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

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

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

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

^eФакультет 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*, рентгенофотополупроводниковой спектроскопии и термопрограммируемой десорбции 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 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 антимонаты 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 антимонатов РЗЭ со структурой розианта.

Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств в реакциях окисления СО соединения со структурой розианта $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, 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 Sb_2O_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 HNO_3 (ос. ч.). Полученную смесь выдерживали на водяной бане при 80°C до загустевания раствора. После этого реакцию смесь высушивали при 110°C до образования ломкой пены и перетирали. Для удаления нитратов порошок прогревали 4 ч при температуре 350°C и еще 4 ч при температуре 450°C , а затем проводили отжиг по стандартной схеме: 650°C – 24 ч, 900°C – 24 ч и 1050°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 NaOH и перемешивали на магнитной мешалке 20–30 мин. К промытому осадку добавляли Sb_2O_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°C в течение 24 ч. После завершения гидротермальной обработки полученный оса-

док высушивали при 50°C и ступенчато отжигали при температурах 650, 900, 1050°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 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye). Данные дифракции регистрировали в диапазоне углов 2θ от 10° до 65° с шагом 0.01° , 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 термопары в центре реактора на уровне каталитического слоя. Пропускаемая модельная смесь газов в случае реакции окисления СО содержала (об. %): СО – 1.5; O_2 – 10; 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°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 (α , %) 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 газоносителя 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_{α} -излучение мощностью 250 Вт. Спектры записаны при давлении не выше 3×10^{-6} Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1300–0 эВ (AlK_{α}) 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 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 об. %; O_2 – 10 об. %; He – 11.8 об. %; N_2 – 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-

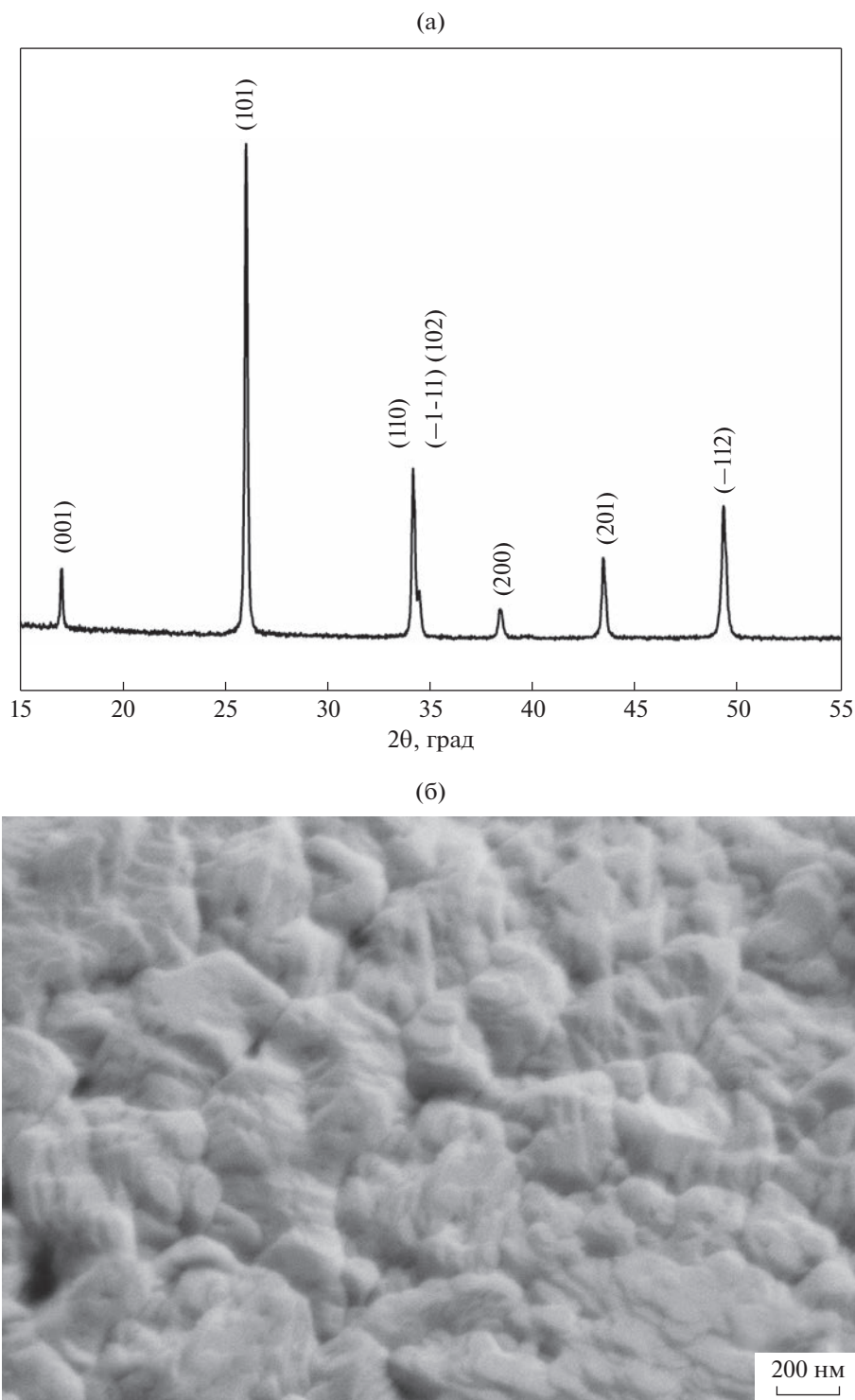


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и РЭМ-изображение (б) розиаита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом.

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

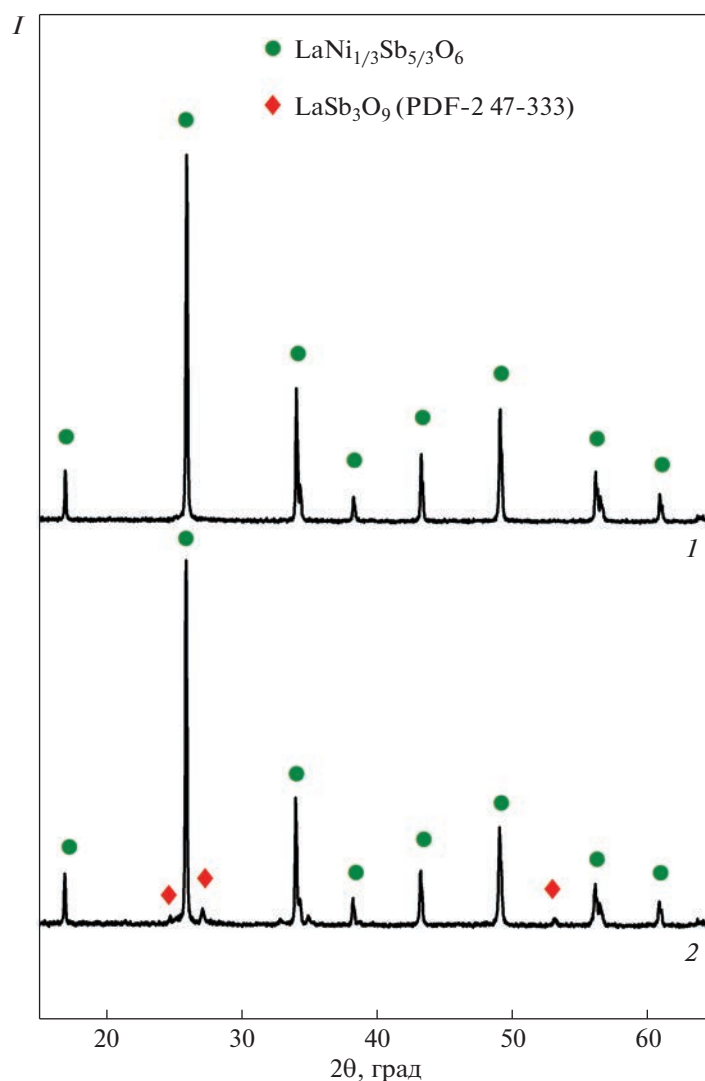


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, прошедших ГТ-обработку при 200°C в течение 4 ч (1) и необработанных (2), после отжига при 1050°C в течение 48 ч.

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		305	336
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

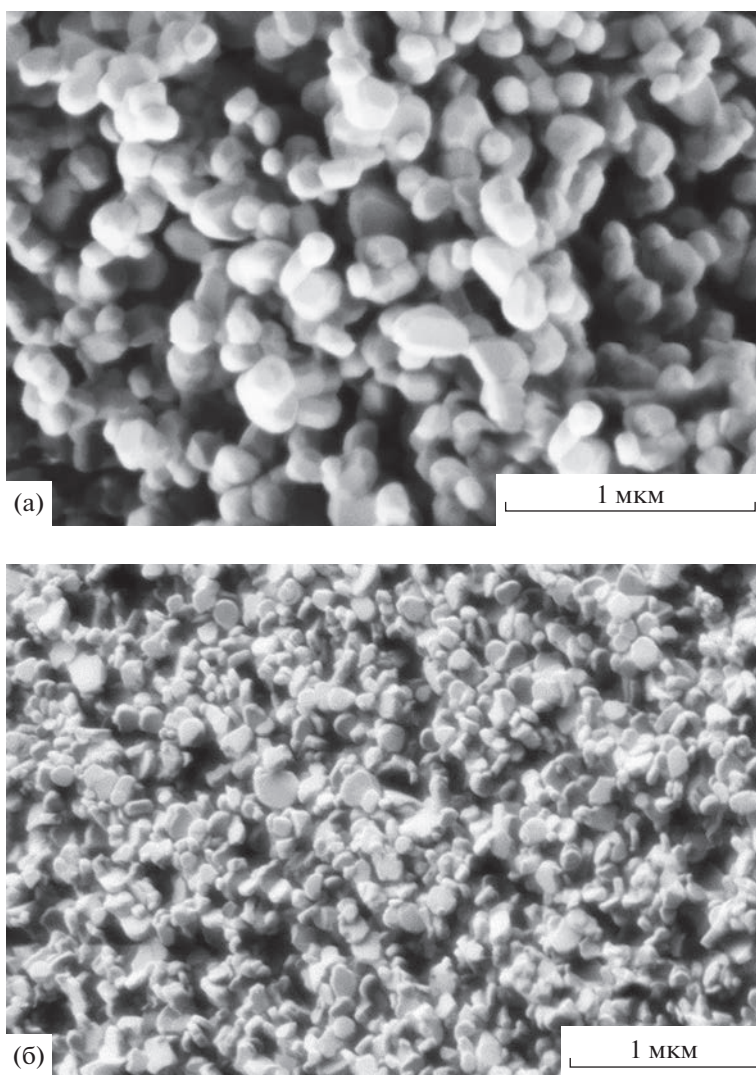


Рис. 3. Влияние продолжительности синтеза на морфологию $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, выдержанного в ГТ-условиях в течение 4 ч (а), 24 ч (б).

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 Sb_2O_3 (539.6 [15], 539.5 [16], 539.6 эВ [17]). Этот 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 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 Sb^{5+} после катализа, поскольку известно, что энергии связи для иона Sb^{5+} соответствуют, по разным данным, 540.6 [15], 540.4 [16], 540.6 эВ [17]. При этом основным состоянием

по-прежнему является Sb^{3+} . На увеличение доли Sb^{5+} после катализа также указывает энергетический интервал, равный ~0.4 эВ, между 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 Ni^0 , Ni^{2+} и Ni^{3+} перекрываются интенсивными полосами $\text{La } 2d_{3/2}$. Ввиду небольшой концентрации Ni оказалось невозможным идентифицировать химическое состояние атомов Ni и в области спектра, занимаемой пиком $\text{Ni } 2p_{1/2}$ и сателлитами.

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 La^{3+} [18]. Фотоэлектронные спектры $\text{Cl } 1s$, представленные на рис. 7, практически неразличимы. Это

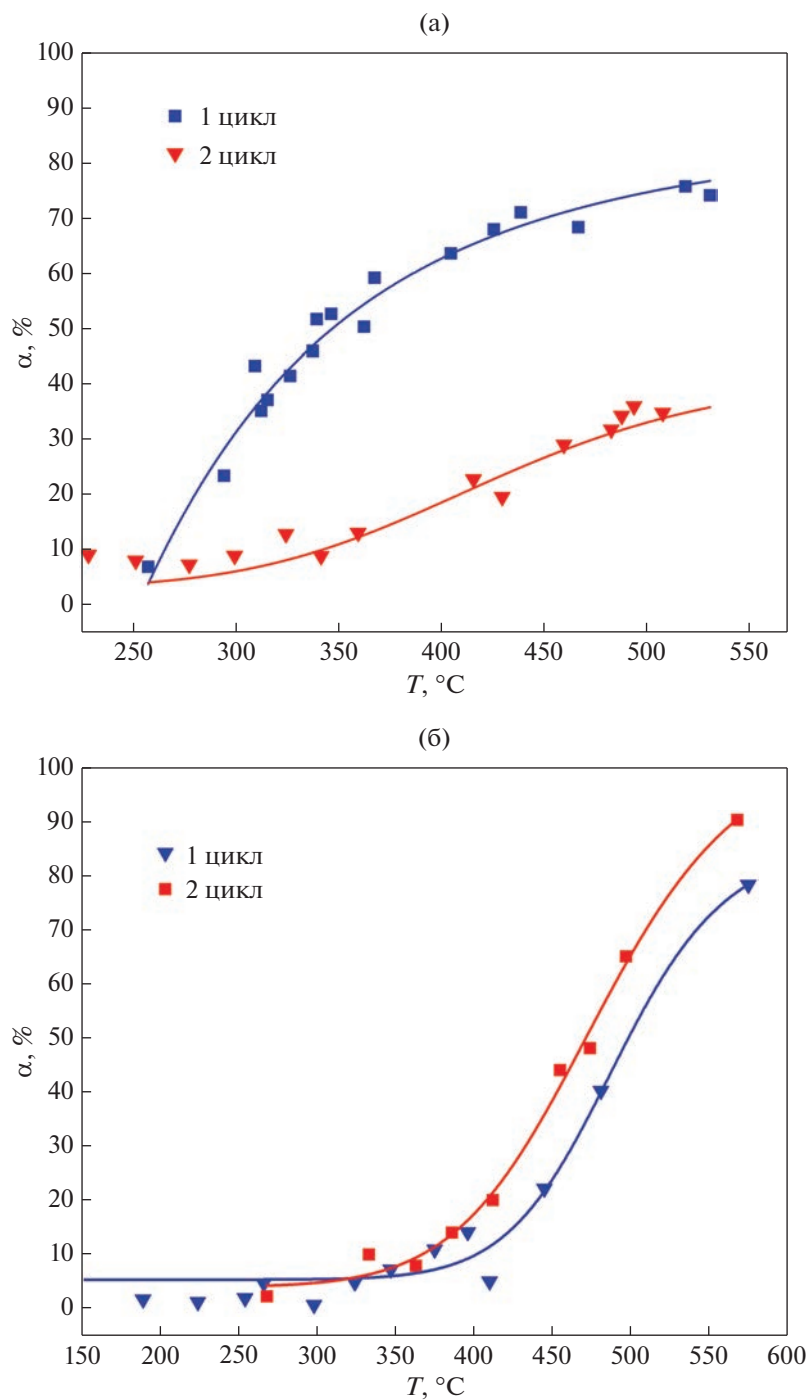


Рис. 4. Влияние продолжительности ГТ-обработки на температурную зависимость конверсии СО в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$: ГТ-обработка 4 ч (а), 24 ч (б).

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 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-

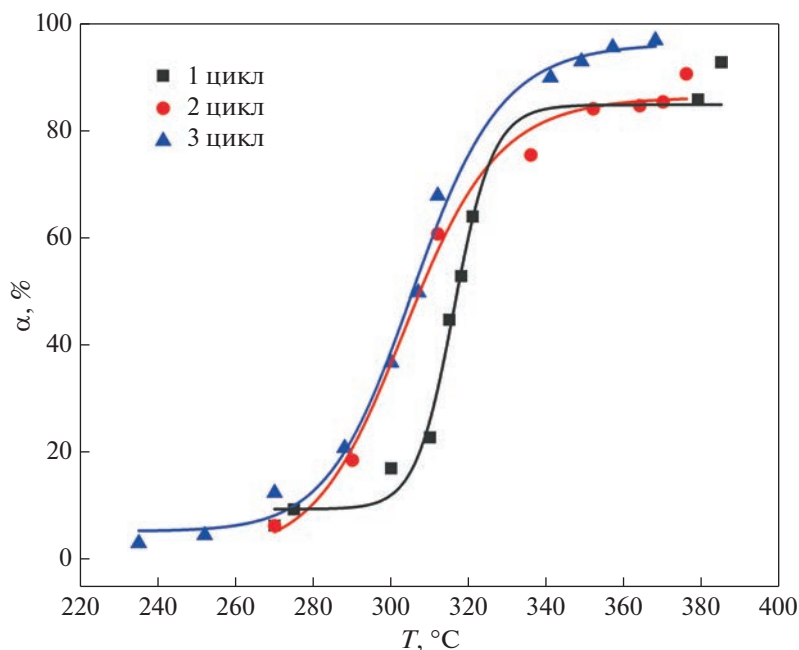


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии CO в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, синтезированного цитратным методом.

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 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 1200–1800 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 см^{-1} характерны для адсорбированных монодентатных карбонатных структур, образующихся при хемосорбировании двуокиси углерода [19]. Полосы при 1740 и 1230 см^{-1} следует отнести к колебаниям карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$) 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 розианита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в ходе каталитической реакции окисления CO, методом ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*. Состав модельной газовой смеси ($\text{CO} - 1.2\%$, $\text{O}_2 - 10-11.8\%$, $\text{N}_2 - 77\%$) 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: 2400–1900 и 1500–800 см^{-1} . ИК-спектры $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, зарегистрированные при подаче модельной смеси при 200°C, содержат только две полосы при 2114 (МСО II) и 2180 см^{-1} (МСО I). С большой вероятностью эти полосы можно отнести к колебаниям газообразного CO [19]. В температурном диапазоне 200–300°C других полос в этой области спектра не зафиксировано. Таким образом, при 200°C на поверхности розианита $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ сорбции CO из газовой фазы не происходит. При этом с ростом температуры наблюдается уширение полос при 2114 и 2180 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°C в ИК-спектрах $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ наблюдается появление новой по-

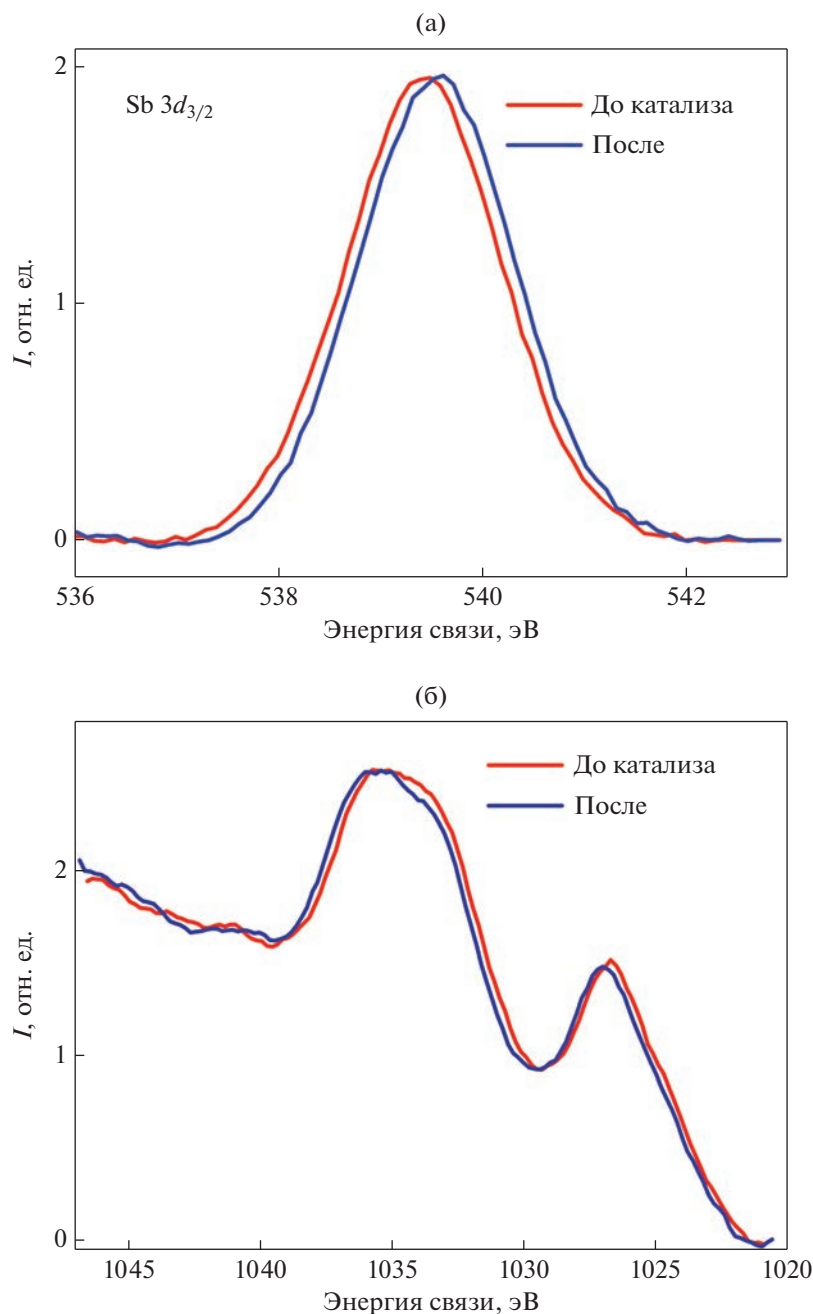


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры $\text{Sb } 3d_{3/2}$ (а) и Sb MNN оже-спектры (б) $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа.

лосы при 2296 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°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 $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в атмосфере CO приводит к замедлению каталитической реакции, и при 200°C карбонаты на поверхности уже не регистрируются. Спектр в области $1500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ полностью совпадает со спектром, зарегистрированным при 200°C в токе азота. Таким образом, на поверхности розиайта после цикла катализа ничего не сор-

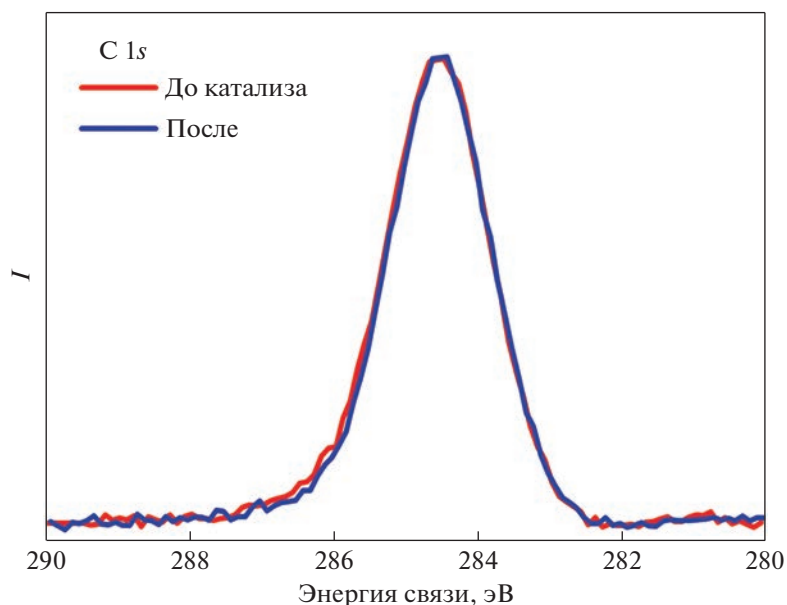


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры C1s образца $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после катализа.

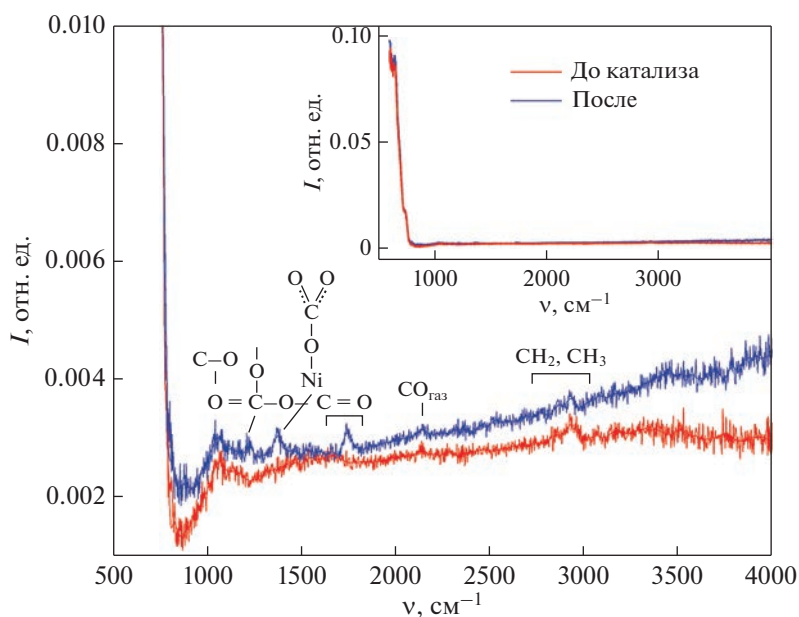


Рис. 8. ИК-спектры $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ до и после каталитических испытаний в реакции окисления СО.

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- 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°C соответствует де-

сорбции O_2 , а широкая полоса с максимумом при 623°C — решеточному кислороду [20]. Низкий сигнал в области $150\text{--}500^\circ\text{C}$ указывает на то, что концентрация таких активных форм кислорода, как O_2^- , O^- и 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

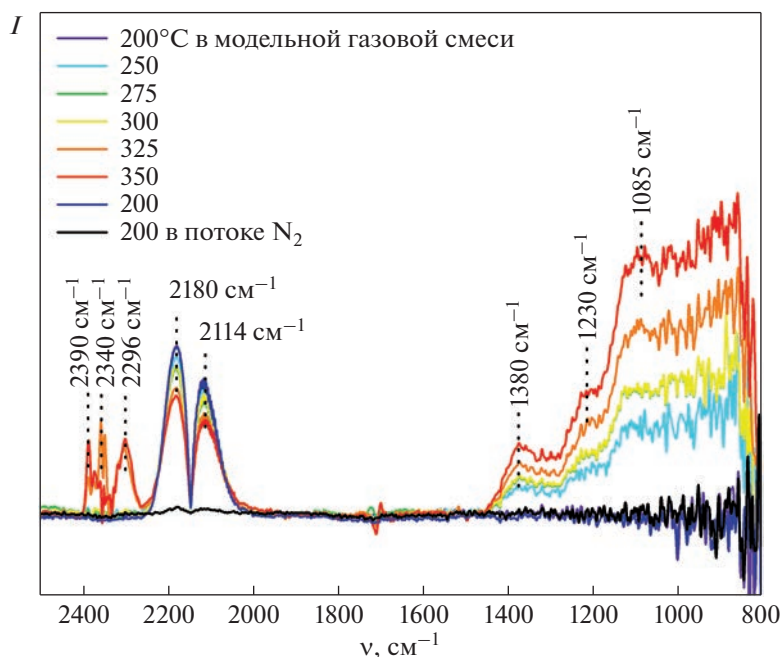


Рис. 9. ИК-спектры диффузного отражения *in situ* для $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ в потоке модельной газовой смеси (CO – 1.2%, O_2 – 10%, He – 11.8%, N_2 – 78%).

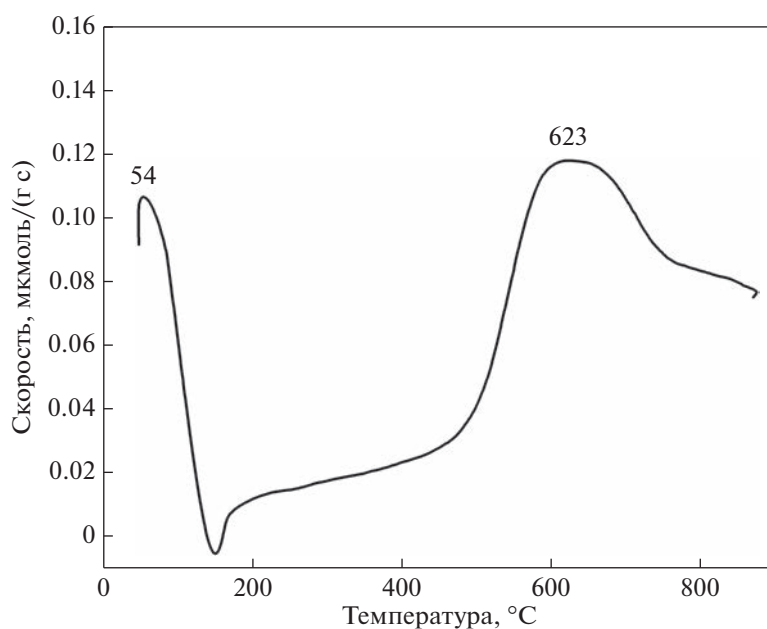


Рис. 10. ТПД- O_2 профиль образца $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ после катализа.

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 Sb^{3+} . Показано отсутствие на поверхности активных форм кислорода (O_2^- , O^- и O^{2-}), что свидетельствует об участии в процессе каталитического окисления CO решеточного кислорода из приповерхностной области катализатора. Совокупность полученных фактов дает основание предположить, что окисление CO на поверхности

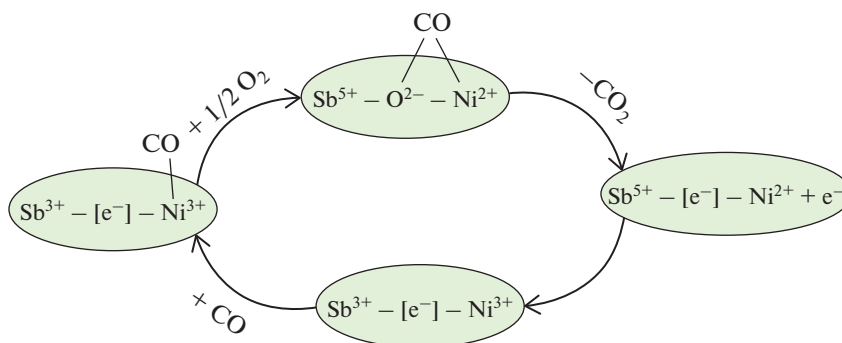
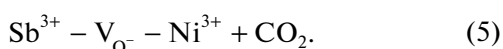
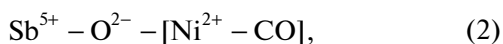
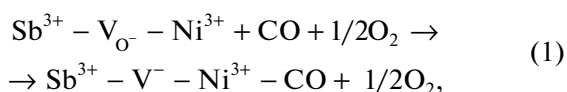


Рис. 11. Схема механизма окисления СО в присутствии $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$.

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 $\text{Cl}s$ -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 РНФ 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 Jj., 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
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)