

СИНТЕЗ $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2024 г. А. В. Егорышева^{а,*}, С. В. Голодухина^а, Е. Ю. Либерман^б, Л. С. Разворотнева^{а,с},
Д. И. Кирдянкин^а, Е. Ф. Попова^а

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

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, 125480 Россия

^сНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Покровский бул., 11, Москва, 109028 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.02.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 26.02.2024 г.

Установлены границы существования твердого раствора со структурой пироклора в системе Bi_2O_3 – CoO – Sb_2O_5 . Обнаружен ранее неизвестный тройной оксид $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, относящийся к структурному типу кубического KSbO_3 (пр. гр. $Pn\bar{3}$, $a = 9.5801(1) \text{ \AA}$, $wR = 0.0132$). Проведена триангуляция изотермического сечения системы в области CoO – Bi_3SbO_7 – CoSb_2O_6 – BiSbO_4 при 650°C . Показано, что кобальт в кристаллической решетке пироклора присутствует в степени окисления +2. На примере состава $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ разработана методика гидротермального синтеза пироклора как без микроволнового воздействия, так и с его участием. На основе данных рентгенофазового анализа, локального рентгеноспектрального микроанализа, растровой микроскопии и ИК-спектроскопии предложен механизм образования фазы пироклора в условиях гидротермального воздействия. Синтезированы дисперсные образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ (ОКР = 30 нм) и показана перспективность их использования в качестве катализаторов окисления СО.

Ключевые слова: фазовые равновесия, пироклор, система Bi_2O_3 – CoO – Sb_2O_5 , гидротермальный синтез, каталитическое окисление СО

DOI: 10.31857/S0044457X24070018, EDN: XOSZQB

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическая очистка газовых выбросов промышленных предприятий является важнейшим условием обеспечения экологической безопасности, поэтому задача создания новых эффективных катализаторов не теряет своей актуальности. Особый интерес вызывают соединения на основе антимонатов, содержащих d -элементы [1–3], в частности соединения со структурой пироклора [4, 5]. Их высокая каталитическая активность определяется способностью к редокс-превращениям ионов сурьмы и d -ионов, высокой вакансионной емкостью структуры пироклора, обеспечивающей высокую подвижность кислорода, а также возможностью варьирования в широких пределах их составов. Соединения со структурой пирокло-

ра, в том числе антимонаты $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}–\text{Tb}$) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ [4, 5], ниобаты [6] и многие другие [7, 8], уже показали свою эффективность в качестве недорогих (не содержащих благородные металлы) катализаторов окисления СО. Каталитические свойства известного кобальтсодержащего соединения со структурой пироклора $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ [9] ранее не исследовались, хотя многие соединения кобальта проявляют высокую активность в реакции окисления СО [10, 11].

О свойствах $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ известно очень мало. Им посвящена всего одна работа [9], в которой были представлены результаты исследования его магнитных и проводящих свойств. Также показано, что в кристаллической решетке $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ ионы кобальта частично

занимают позиции висмута. Вхождение иона малого радиуса в позицию Bi^{3+} является типичным для систем с оксидом висмута, фаза пирохлора в которых реализуется в некоторой области твердых растворов [12, 13]. В то же время фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$ не известна и границы области существования пирохлора не установлены. В работе [9] соединение $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ было получено твердофазным методом, причем для получения однофазного образца было предложено использовать небольшой избыток CoO . Твердофазный метод не позволяет получать высокодисперсные образцы с большой удельной поверхностью, обеспечивающей повышенную эффективность работы катализатора. Выбор низкотемпературного метода синтеза, который мог бы обеспечить большую дисперсность $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, затруднен присутствием в его составе различных по своей химической природе элементов. Синтез в гидротермальных условиях был успешно использован для получения дисперсных порошков ряда сложных висмутсодержащих оксидов [14–18]. Однако для соединений, реализующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$, подобные исследования не проводились.

В настоящей работе мы изучили фазовые равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$ в области существования фазы пирохлора, разработали методику синтеза $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в гидротермальных (ГТ) условиях и провели тестовые испытания каталитической активности в реакции окисления СО в сравнении с изученным ранее и полученным в тех же условиях пирохлором $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы для изучения фазовых равновесий системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$ выбирали методом перекрещивающихся разрезов. Синтез образцов проводили цитратным методом, что позволило снизить температуру отжига по сравнению с твердофазным методом. Были использованы следующие реактивы: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и Sb_2O_3 (х. ч.). Лимонную кислоту (1-водная, х. ч.) и этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ч.), взятые в двухкратном избытке относительно катионов металлов, смешивали с нитратами висмута и кобальта и оксидом сурьмы. Полученную смесь выдерживали при 80°C на водяной бане до загустения, высушивали при 110°C и пере-

тирали. Для разложения нитратов и выгорания органических компонентов смесь отжигали при 350 (4 ч) и 450°C (4 ч), после чего температуру отжига поднимали до 650°C (24 ч), а затем до 900 (24 ч) и 1050°C (48 ч). Ступенчатый режим отжига способствовал образованию промежуточных нелетучих продуктов реакции и позволял предотвратить потерю оксида сурьмы. Отжиг проводили в Pt-тиглях на воздухе.

Для синтеза в ГТ-условиях предварительно 0.5243 г нитрата висмута и 0.4365 г нитрата кобальта растворяли в 10 мл концентрированной 70%-ной HNO_3 (ос. ч., ГОСТ 11125-84), а 0.3279 г Sb_2O_3 — в 30 мл раствора NaOH (х. ч.) концентрации 6–10 М. Количество исходных компонентов $[\text{Bi} : \text{Co} : \text{Sb} = 1.5 : 1 : 1.5]$ соответствовало стехиометрическому соотношению пирохлора $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$. Затем раствор нитратов висмута и кобальта медленно прикапывали к щелочному раствору оксида сурьмы и перемешивали на магнитной мешалке в течение 20–30 мин непосредственно в тefлоновом вкладыше автоклава 100 мл. Сначала наблюдалось появление синей окраски раствора за счет образования гидроксокобальтатов $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ [19] в щелочной среде, затем выпадал серый осадок и окраска раствора становилась менее интенсивной. Количество реактивов выбирали из расчета 40%-ного заполнения автоклава. ГТ-обработку проводили при температуре 200°C в течение 1–24 ч. После ее завершения автоклавы охлаждали при комнатной температуре. Полученный продукт отделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали на воздухе при 50°C .

Синтез $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии (ГТМВ) проводили в 100 мл тefлоновых автоклавах с использованием системы микроволнового разложения Milestone Ethos UP.

Фазовый состав образцов определяли методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор Lynxeye). Идентификацию известных фаз проводили в соответствии с базой данных (ICDD) PDF-2, профильный анализ дифрактограмм — в программе Jana2006. Морфологию и состав синтезированных образцов изучали при помощи растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision40, оснащенного детектором X-Max (Oxford Instruments) для проведения локального

рентгеноспектрального микроанализа. Измерения удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТКb06 (Katakon, Россия). В качестве газа-носителя использовали гелий марки А.

Спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали при помощи спектрометра Ocean Optics DH-2000 с использованием излучения ксеноновой лампы (HPX-2000), а также интегрирующей сферы (50 mm ISP-50-8-R-GT). ИК-спектры образцов регистрировали в режиме НПВО на спектрометре Инфралюм ФТ-08, приставке Сресас с кристаллом алмаза.

Каталитическую активность образцов оценивали по температурной зависимости конверсии СО (α , %) с помощью установки, описанной в [1]. Конверсию СО определяли по формуле:

$$\alpha, \% = \frac{[C]_0 - [C]}{[C]_0} \cdot 100\%,$$

где $[C]_0$ — исходная концентрация СО в модельной смеси, об. %; $[C]$ — текущая концентрация газа на выходе из реактора, об. %. Состав используемой в эксперименте модельной смеси соответствовал (об. %): СО — 1.5; O_2 — 10; N_2 — баланс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использование цитратного метода для синтеза образцов необходимо для ускорения установления равновесия. Изотермическое сечение

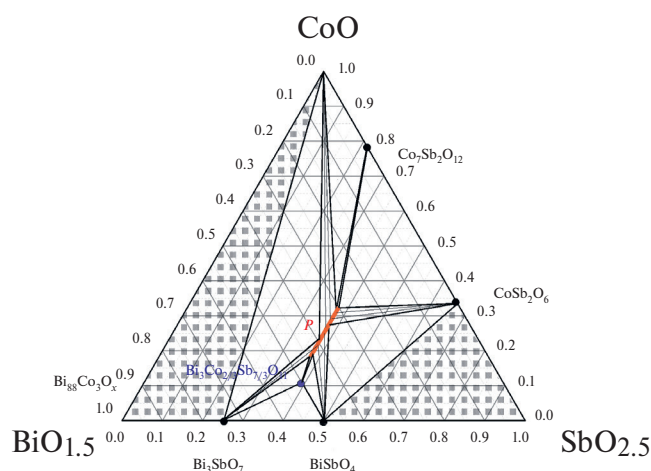


Рис. 1. Изотермическое сечение системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 650°C . P -область твердого раствора со структурой пирохлора.

системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ при 650°C представлено на рис. 1. В данной системе нами был обнаружен ранее неизвестный тройной оксид $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$. Структура этого соединения относится к типу кубического KSbO_3 (пр. гр. $R\bar{3}$), описанного для антимонатов висмута, содержащих трехвалентные катионы [20, 21] и двухвалентный Ni^{2+} [22]. Параметр ячейки $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ составил $a = 9.5801(1) \text{ \AA}$, ($wR = 0.0132$).

Установлено, что в этой системе фаза P пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) реализуется в виде широкой области составов вдоль сечения $(\text{Bi}_{1.5-x}\text{Co}_{0.5+x})\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_{7-8}$, где $-0.3 < x < 0.3$ (рис. 2). Данная область включает ранее описанное соединение $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ [9]. Часть позиций Bi^{3+} в кристаллической решетке пирохлора занята ионами кобальта. При этом фаза пирохлора для состава, соответствующего “идеальной” формуле $\text{Bi}_2\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{4/3}\text{O}_7$, не реализуется, что согласуется с данными для ранее изученной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ [22]. Образец с данным составом соответствовал смеси фаз P и Bi_3SbO_7 .

Спектр диффузного отражения в видимой области образца $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ (рис. 3) подтвердил, что кобальт находится в степени окисления 2+. В спектре наблюдается интенсивная полоса в области 500–650 нм, связанная с разрешенным переходом ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$. Мультиплетная структура этой полосы объясняется примешиванием запрещенных по спину переходов. Также в области 700 нм фиксируется полоса, соответствующая переходу ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4A_{2g}$, часто имеющему вид

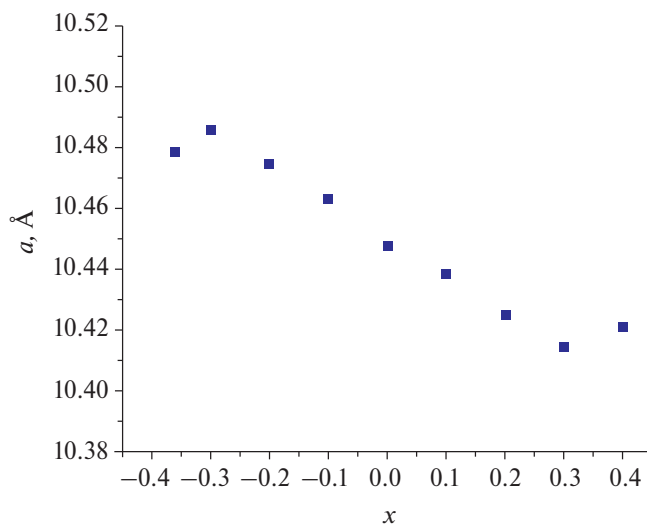


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки a пирохлора $(\text{Bi}_{1.5-x}\text{Co}_{0.5+x})\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_{7-8}$ от x .

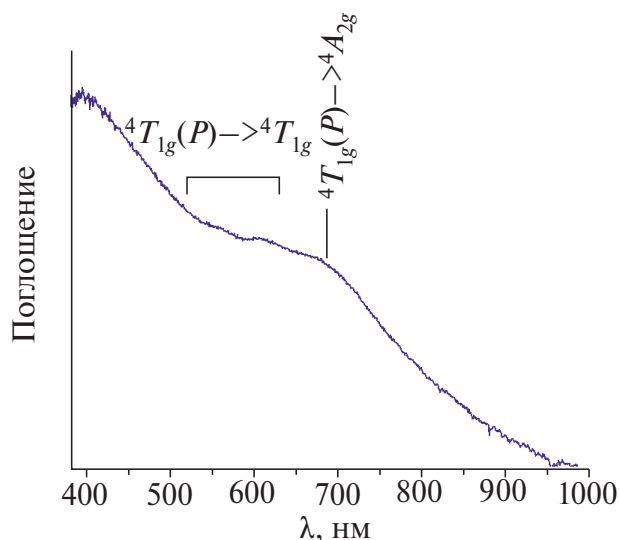


Рис. 3. Спектр поглощения $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$.

плеча на низкоэнергетической стороне полосы перехода ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$ [23].

Таким образом, область $\text{CoO}-\text{Bi}_3\text{SbO}_7-\text{CoSb}_2\text{O}_6-\text{BiSbO}_4$ можно рассматривать как часть тройной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ в отличие от областей, заштрихованных на рис. 1, в которых кобальт и сурьма находятся в смешанных степенях окисления. Изотермическое сечение системы в области $\text{CoO}-\text{Bi}_3\text{SbO}_7-\text{BiSbO}_4-\text{CoSb}_2\text{O}_6$ при 650°C может быть представлено в виде семи треугольников сосуществующих фаз: $\text{CoO}-\text{Bi}_3\text{SbO}_7-P$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7-P-\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_3\text{SbO}_7-\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}-\text{BiSbO}_4$, $\text{BiSbO}_4-\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}-P$, $\text{BiSbO}_4-P-\text{CoSb}_2\text{O}_6$, $\text{BiSbO}_4-\text{CoSb}_2\text{O}_6-\text{Sb}_2\text{O}_5$, $\text{CoSb}_2\text{O}_6-P-\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $P-\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}-\text{CoO}$.

Образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, синтезированные цитратным методом с применением высокотемпературных отжигов, состояли из частиц микронного размера. Удельная поверхность ($1.4 \text{ м}^2/\text{г}$) и каталитическая активность этих образцов оказались невысокими. Для синтеза образцов с большей дисперсностью мы разработали методику получения $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в ГТ-условиях. Преимуществами ГТ-метода являются низкие температуры синтеза, одностадийность, высокая степень смешения реагентов, а также возможность контроля морфологии и фазового состава.

Для синтеза в ГТ-условиях раствор нитратов висмута и кобальта предварительно прикапывали к щелочному раствору оксида сурьмы, в результате чего образовывался осадок серого цвета. РФА показал (рис. 4а), что осадок до ГТ-обработки состоял из аморфной и некоторого количества кристаллической фазы со структурой флюорита (твердого раствора на основе $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$). Образование фазы кобальтсодержащего пирохлора в смеси с нанокристаллическим $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ наблюдалось только после 2 ч ГТ-воздействия. Однофазные образцы пирохлора были получены при обработке в ГТ-условиях в течение 4 ч и более. С увеличением времени синтеза с 4 до 16 ч наблюдался сдвиг рефлексов на дифрактограмме, что соответствовало уменьшению параметров кристаллической решетки образцов (рис. 4б). Причем в случае образцов, синтезированных в течение 16 и 24 ч, различие было незначительным. После ГТ-обработки в течение 24 ч в автоклаве находился зеленовато-коричневый осадок в бесцветном прозрачном маточном рас-

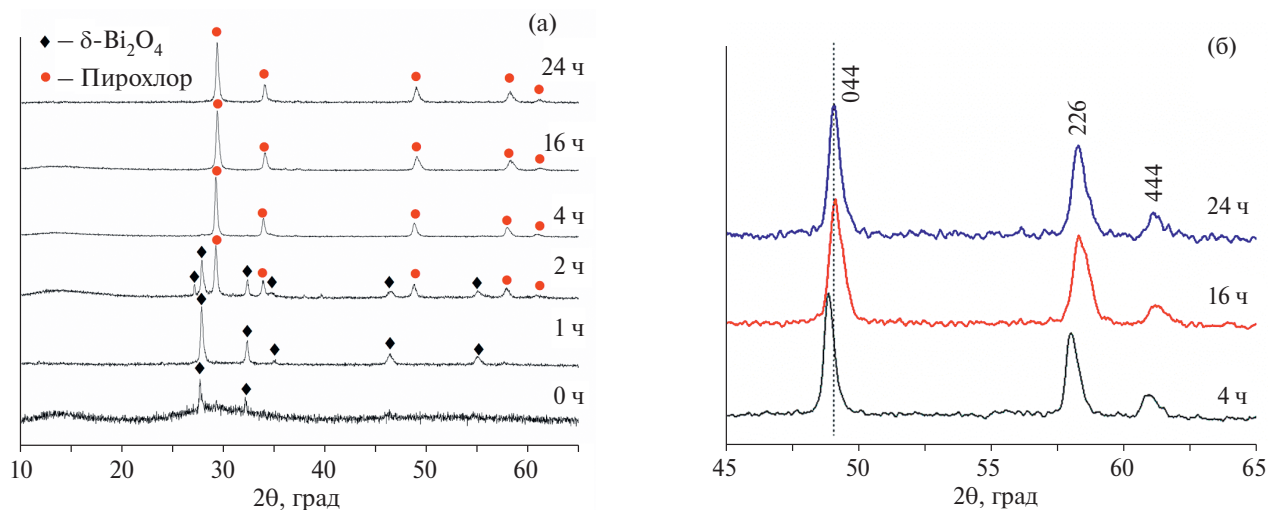


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных в гидротермальных условиях при разных временах синтеза (а). Фрагменты дифрактограмм на больших углах 2θ (б).

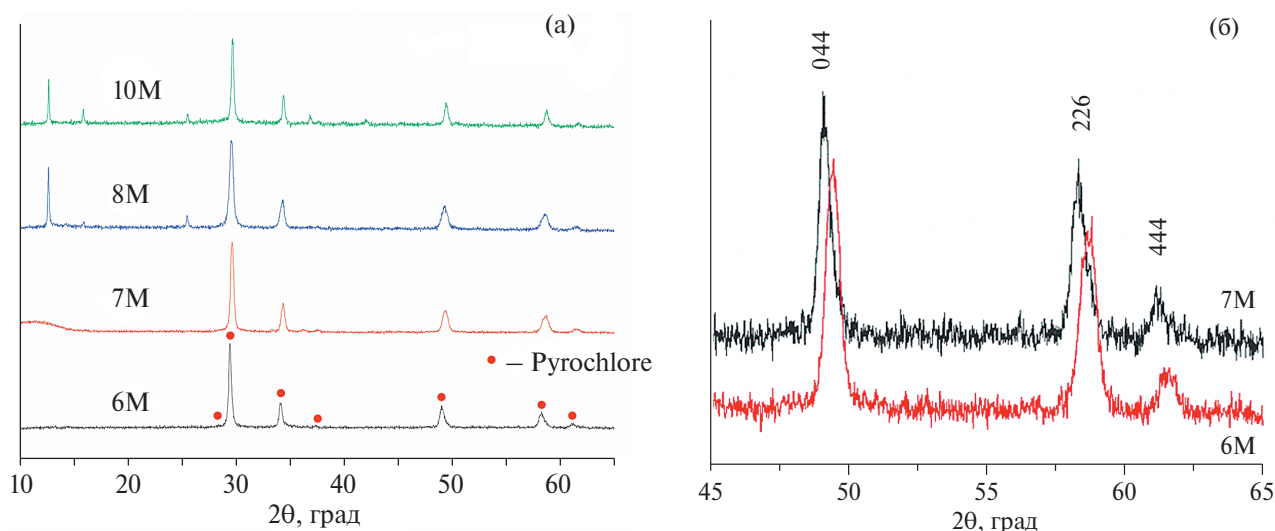


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных при различной концентрации NaOH (а). Фрагменты дифрактограмм на больших углах 2θ (б).

творе. Изучение влияния концентрации щелочи на фазовый состав продукта реакции показало (рис. 5), что однофазный продукт можно получить в узком диапазоне концентраций 6–7 М NaOH. В экспериментах с большим содержанием щелочи (8–10 М NaOH) в продукте реакции помимо пирохлора обнаруживалась примесь неизвестной фазы.

Анализ состава осадка, полученного в течение различного времени ГТ-обработки (табл. 1), дает возможность предположить механизм образования фазы пирохлора. На первом этапе синтеза образуются нанокристаллы твердого раствора на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита. С увеличением времени ГТ-обработки происходит перекристаллизация этой метастабильной фазы с образованием твердого раствора с увеличенным содержанием сурьмы и кобальта. Структура пирохлора является производной от флюорита [24], поэтому при достижении определенного соотношения крупных катионов висмута и мень-

ших по размеру катионов сурьмы и кобальта структура пирохлора становится термодинамически более выгодной. Также известно, что для пирохлоров висмута сурьмы характерно существование широких областей твердых растворов, что объясняет изменение состава и параметров решетки синтезированного образца с увеличением времени обработки. Таким образом, показано, что для получения образцов заданного нами состава $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ необходимо проведение ГТ-обработки в течение 24 ч.

Изменение морфологии продуктов с увеличением времени синтеза представлено на рис. 6. Сразу же после соосаждения в щелочном растворе осадок является неоднородным и состоит из смеси крупных частиц фазы твердого раствора на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а также сросшихся в пористые агрегаты наночастиц с повышенным содержанием кобальта и сурьмы. Выдержка в гидротермальных условиях приводит к уменьшению количества мелких наночастиц в составе продукта

Таблица 1. Элементный состав образцов (по данным метода РСМА), полученных в гидротермальных условиях (200°C) в течение различного времени, ат. %

Образец; время синтеза, ч	Co	Sb	Bi
$\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ теоретический состав	25	37.5	37.5
1	18.7	30.0	51.3
2	20.7	30.2	49.1
4	23.8	35.0	41.2
16	24.1	36.3	39.6
24	24.3	37.1	38.6

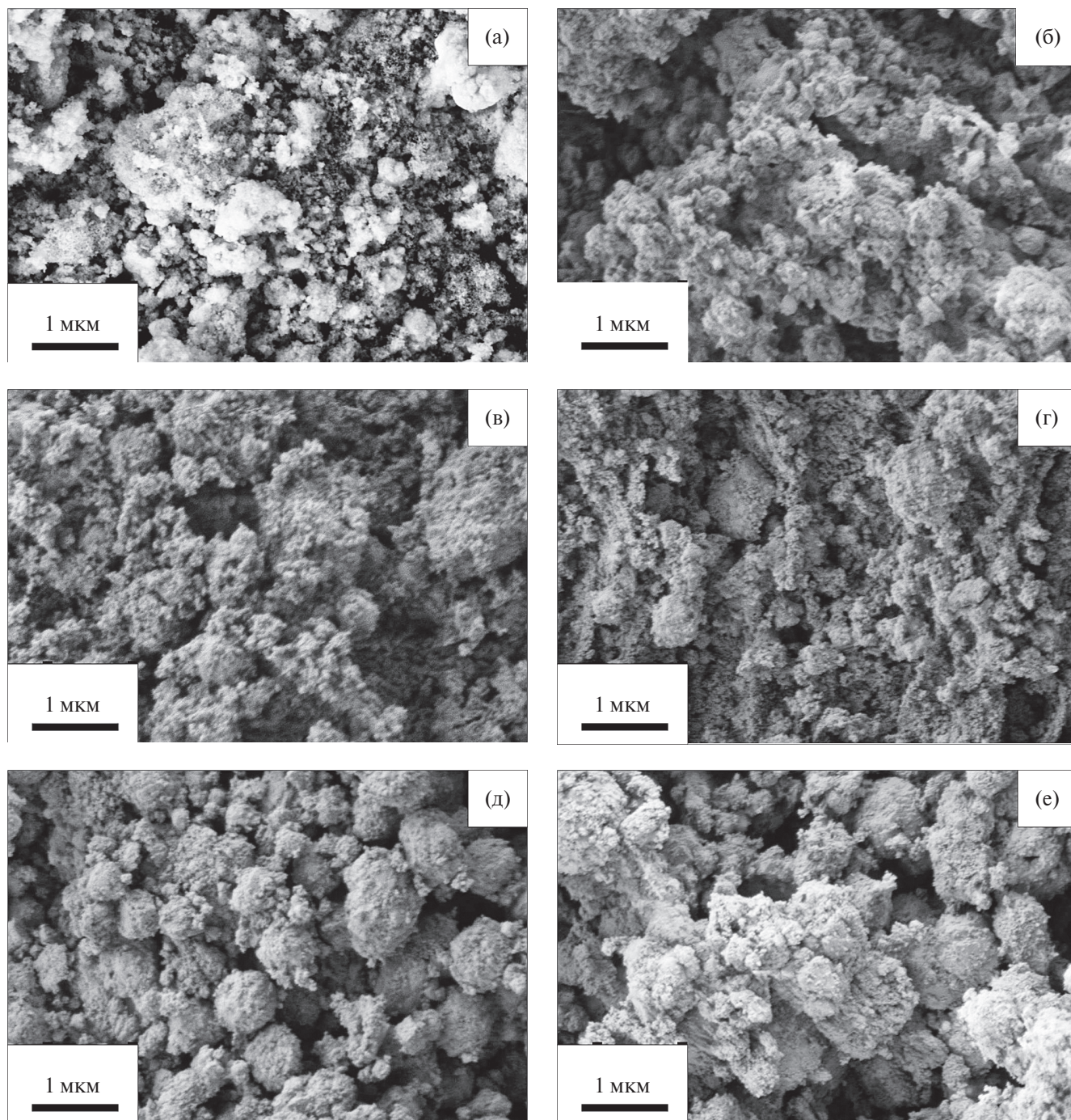


Рис. 6. Микрофотографии образцов, полученных после соосаждения (а) и гидротермальной обработки при 200°C в течение 1 (б), 2 (в), 4 (г), 16 (д) и 24 ч (е).

и разрастанию агломератов. Величина ОКР для образца, синтезированного в течение 24 ч, равна 30 нм, а удельная поверхность образца составляет 9.5 м²/г.

ИК-спектры хорошо отражают изменения, происходящие в фазовом составе продукта в процессе синтеза. Как видно на рис. 7, после осаждения и до гидротермальной обработки

осадка его спектр представлен полосами, которые с большой степенью вероятности можно отнести к нитрокомплексам (полосы при 1440, 1335, 830 и 570 см⁻¹) и к нитратокомплексам кобальта (полосы при 1550, 1130 и 1037 см⁻¹) [25]. Эти же полосы присутствуют в спектре продукта после 1 ч ГТ-обработки. Интенсивные полосы при 3600–3400 и 1630 см⁻¹, соответствующие ва-

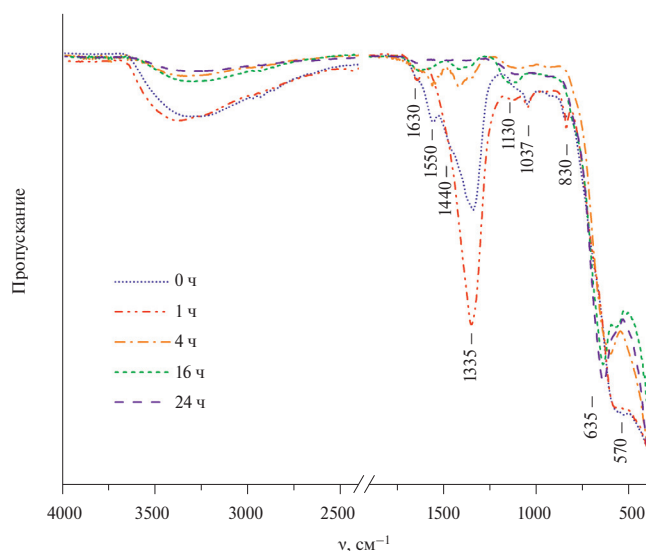


Рис. 7. ИК-спектры образцов, полученных при разных временах синтеза в гидротермальных условиях.

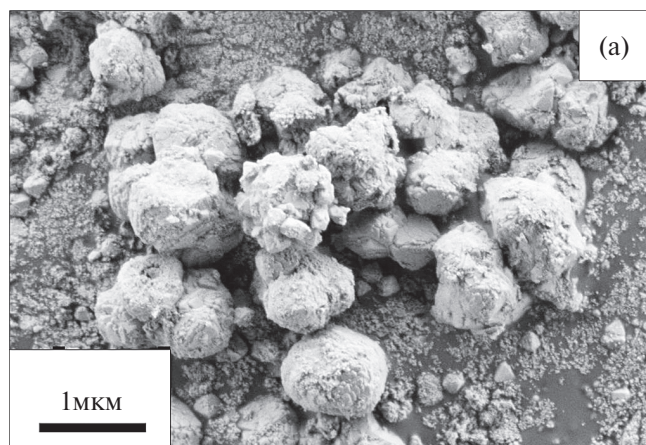
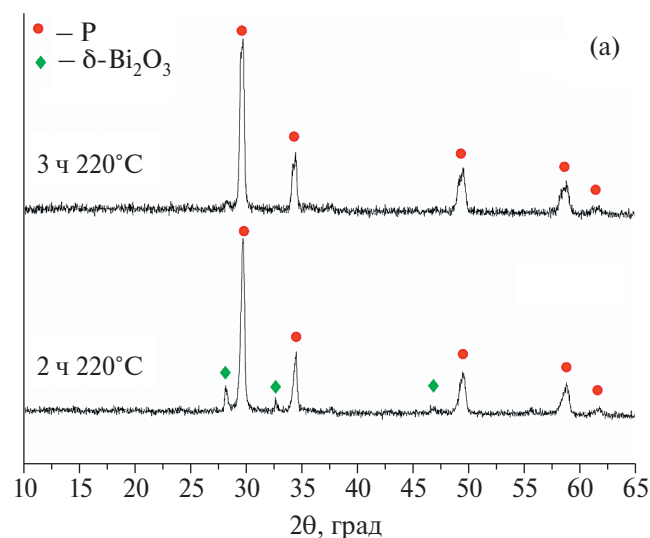


Рис. 8. Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, синтезированных в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии в течение различного времени (а). Микрофотография образца, синтезированного в гидротермально-микроволновых условиях при 220°C в течение 3 ч (б).

лентным О–Н и деформационным колебаниям Н–О–Н, указывают на присутствие в образцах воды в значительных концентрациях. Спектры образцов, в которых фаза пирохлора является основной, со временем ГТ-обработки 4 ч и более существенно различаются. В них отчетливо проявляется полоса при 635 см^{-1} , связанная с симметричными колебаниями CoO_6 -октаэдра [26], происходит снижение интенсивности ранее наблюдаемых полос для образцов с 24 ч ГТ-обработкой вплоть до их исчезновения. Данный результат подтверждает сделанный ранее вывод о достаточности 24 ч для завершения синтеза $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ пирохлора в гидротермальных условиях.

Одной из разновидностей гидротермального метода является синтез в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии. Преимущество этого метода состоит в существенном сокращении времени синтеза. Используя разработанную нами методику для ГТ-синтеза, мы получили образцы $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ пирохлора методом ГТМВ (рис. 8). Время синтеза составило 3 ч. По своим текстурным характеристикам полученный образец не уступал синтезированному в ГТ-условиях в течение 24 ч. Удельная поверхность образца составляла $9.0\text{ см}^2/\text{г}$. В образцах, полученных в ГТМВ-условиях, как и в образцах, синтезированных в ГТ-условиях, наблюдалось образование крупных агрегатов наночастиц ($\text{ОКР} = 30\text{ нм}$).

Каталитические тесты в реакции окисления СО проводили на образцах $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, про-

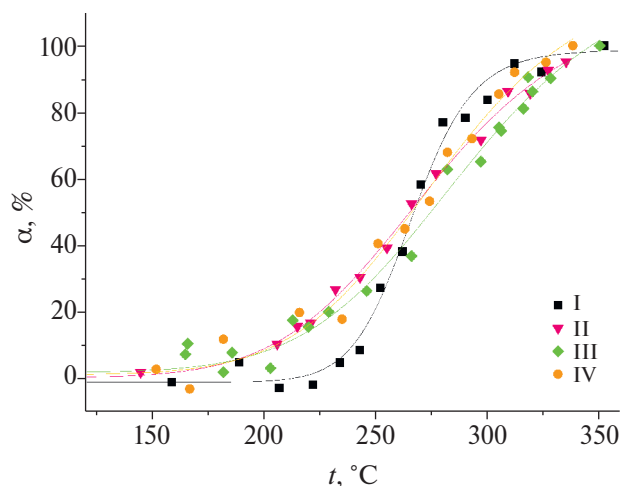


Рис. 9. Температурная зависимость конверсии СО (α , %) в присутствии $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, полученного гидротермальным методом. Римскими цифрами указан номер цикла.

Таблица 2. Температуры 50%- и 90%-ной конверсии СО в присутствии антимоноатов висмута и кобальта/железа со структурой пироксидов

Соединение	Метод синтеза	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$t_{50}, ^\circ\text{C}$	$t_{90}, ^\circ\text{C}$
$\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$	Цитратный	1.4	460	—
$\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$	Гидротермальный	9.5	266	303
$\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$	Гидротермальный	29	333	444

шедших 24 ч обработку в ГТ-условиях. Образцы показали высокую каталитическую активность (табл. 2), превосходящую активность образцов, полученных цитратным методом. Температуры 50%- и 90%-ной конверсии СО для последовательно проведенных циклов практически не изменялись (рис. 9), что указывает на устойчивость данного катализатора. Неизменившаяся величина ОКР образцов до и после проведения катализа (30 нм) свидетельствует об отсутствии спекания частиц. Сравнение температур 50%- и 90%-ной конверсии СО на образцах пироксидов кобальта и железа, полученных в одинаковых условиях методом ГТ-синтеза, показало преимущество кобальтсодержащих образцов.

Таким образом, нами были изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO—Sb}_2\text{O}_5$, определены границы существования твердого раствора со структурой пироксидов и обнаружен новый тройной оксид $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$. Разработана методика синтеза дисперсных образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ в гидротермальных условиях и показана перспективность их использования в качестве катализаторов окисления СО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 23-23-00113. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

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

- 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>
- Gadgil M.M., Kulshreshtha S.K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. V. 95. P. 211.
[https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00027-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00027-1)
- Carrazán 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)
- Egorysheva A.V., Plukchi K.R., Golodukhina S.V. et al. // Mend. Comm. 2023. V. 33. P. 608.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.005>
- 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>
- Zhang Y.Q., Xuan Y., Qian S.S. et al. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 4475.
<https://doi.org/10.1023/A:1004685104797>
- Korf S.J., Koopmans H.J.A., Lippens B.C. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. P. 1485.
<https://doi.org/10.1039/F19878301485>
- Xu J., Xi R., Xu X. et al. // J. Rare Earths. 2020. V. 38. P. 840.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.002>
- Sellami M., Bekka A., Bettahar N. et al. // Comptes Rendus Chimie. 2009. V. 12. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.01.002>
- Simonot L., Garin F., Maire G. // Appl. Catal. B. 1997. V. 11. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00046-X)
- Royer S., Duprez D., Kaliaguine S. // Catal. Today. 2006. V. 112. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.020>
- Miles G.C., West A.R. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 1042.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00799.x>
- Khaw C.C., Tan K.B., Lee C.K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 671.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.012>
- Daniels L.M., Playford H.Y., Grenèche J.-M. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 13197.
<https://doi.org/10.1021/ic502411z>
- Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 13–14. P. 2193.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501159>
- Lomakin M.S., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 820.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060134>

17. Saiduzzaman M., Takei T., Kumada N. // Inorg. Chem. Frontiers. 2021. V. 8. P. 2918.
<https://doi.org/10.1039/d1qi00337b>
18. Elovikov D.P., Tomkovich M.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 850.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060067>
19. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия. М.: Академия, 2007. Т. 3.
20. Ismunandar, Kennedy B.J., Hunter B.A. // J. Solid State Chem. 1996 V. 127. P. 178.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0374>
21. Ramesha K., Prakash A.S., Sathiya M. et al. // Bull. Mater. Sci. 2011. V. 34. P. 271.
<https://doi.org/10.1007/s12034-011-0090-8>
22. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Zubavichus Y.V. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 225. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.12.001>
23. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. 445 с.
24. Minervini L., Grimes R.W., Sickafus K.E. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 1873.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01484.x>
25. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер с англ. Христенко Л.В. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
26. Jana Y.M., Halder P., Ali Biswas A. et al. // Vib. Spectrosc. 2016. V. 84. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.03.004>

SYNTHESIS OF $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ PYROCHLORE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS AND ITS CATALYTIC PROPERTIES IN THE CO OXIDATION

A. V. Egorysheva^{a,*}, S. V. Golodukhina^a, E. Yu. Liberman^b, L. S. Razvorotneva^{a,c},
D. I. Kirdyankin^a, E. F. Popova^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bD. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

^cNational Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

The pyrochlore solid solution region in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_3$ system is determined. A previously unknown ternary oxide $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ with cubic KSbO_3 structure (sp. gr. $Pn-3$, $a = 9.5801(1) \text{ \AA}$, $wR = 0.0132$) is found. An isothermal section of the system is constructed in the region of $\text{CoO--Bi}_3\text{SbO}_7\text{--CoSb}_2\text{O}_6\text{--BiSbO}_4$ at 650°C . It is shown that cobalt state in pyrochlore crystal lattice is Co^{2+} . For pyrochlore composition $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, the synthetic methods under hydrothermal conditions of both without microwave-assisted treatment and with it have been developed. Based on the data of X-ray diffraction analysis, local energy-dispersive X-ray analysis, scanning microscopy and IR spectroscopy, a mechanism for the pyrochlore phase formation under hydrothermal condition is proposed. The dispersed $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$ samples ($\text{SCD} = 30 \text{ nm}$) are synthesized and the prospects of their use as catalysts for CO oxidation are shown.

Keywords: phase equilibrium, pyrochlore, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_3$ system, hydrothermal synthesis, catalytic CO oxidation