

УДК 544.01,546.02

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Ni}/\text{Co})\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ

© 2024 г. А. В. Егорышева^{a, *}, С. В. Голодухина^a, К. Р. Плукчи^{a, b},
Л. С. Разворотнева^{a, c}, А. В. Хорошилов^a, О. Г. Эллерт^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Изучены фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Ni}/\text{Co})\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области. В системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ обнаружено неизвестное ранее соединение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, которое разлагается при температуре 1060°C с образованием La_3SbO_7 и LaSbO_4 . В системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ обнаружены новые тройные оксиды $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. Показано, что впервые синтезированные соединения стабильны и не испытывают полиморфных превращений во всем исследованном интервале температур ($25-1350^\circ\text{C}$). Также подтверждено существование ранее известных тройных оксидов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурами перовскита и розиаита соответственно. Установлено, что в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ кроме известных соединений со структурами перовскита ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$), розиаита ($\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{3/3}\text{O}_6$) и ромбоэдрически искаженного пирохлора ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) присутствуют новые соединения $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, изоструктурные найденным в системе с оксидом никелем. Соединение $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, в отличие от аналогичного соединения никеля, разлагается при температуре 990°C . Для $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ никаких тепловых эффектов на кривых ДСК, связанных с полиморфными переходами или плавлением, не обнаружено вплоть до 1003°C . Анализ оптических спектров диффузного отражения впервые синтезированных фаз $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ показал, что никель и кобальт в них имеют степень окисления +2. Построены изотермические сечения систем $\text{La}_2\text{O}_3-(\text{Ni}/\text{Co})\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C .

Ключевые слова: фазовые равновесия, антимонаты, оксиды никеля, оксиды кобальта

DOI: 10.31857/S0044457X24080095, **EDN:** XJMASX

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых функциональных материалов на основе сложных оксидов и разработка оптимальных методик их синтеза напрямую связаны с изучением фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Несмотря на проведенную к настоящему времени огромную исследовательскую работу по изучению фазовых равновесий в бинарных и многокомпонентных оксидных системах, количество малоизученных систем остается очень большим. К последним можно отнести системы с оксидом сурьмы, поскольку их изучение осложняется его высокой летучестью. В то же время на основе антимонатов создано много перспективных функциональных материалов, в частности катализаторов.

Двойные оксиды $\text{M}-\text{Sb}-\text{O}$ различного состава ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Y}, \text{Ag}, \text{In}, \text{La}, \text{Pb}, \text{Bi}$) уже показали свою эффективность в процессе фотокаталитического разложения воды [1–8]. Антимонаты переходных металлов MSb_2O_6 , где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni , используются в качестве дешевых катализаторов (в составе отсутствуют благородные металлы), отличающихся хорошей энергией связывания кислорода, проводимостью, термической фазовой стабильностью и стабильностью в водной среде. Они могут быть использованы в реакции электрокаталитического восстановления кислорода [3–7], а также для электрохимического выделения хлора [2, 6]. Причиной проявления каталитической активности антимонатов в окислительно-восстановительных реакциях является низкий редокс-

потенциал превращений $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ [9]. Благодаря этой особенности антимонат железа FeSbO_4 является эффективным катализатором окисления в различных реакциях органического синтеза [10–13]. Недавно нами было показано [14–20], что тройные оксиды со структурой пирохлора $(\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{0.2})\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr–Tb, Bi}$) и розиаита $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La–Sm}$) и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ проявляют высокую активность и стабильность в реакциях каталитического окисления CO и полного окисления метана.

Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных оксидных системах, содержащих сурьму, позволит выявить ранее неизвестные фазы и, возможно, расширить круг перспективных функциональных материалов на основе антимонатов. В частности, представляют интерес ранее не изученные системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{–}(\text{Ni/Co})\text{O–Sb}_2\text{O}_5$, двойные граничные системы которых рассмотрены достаточно подробно.

В системе Ni–Sb–O существуют только два смешанных оксида: NiSb_2O_4 и NiSb_2O_6 [21]. NiSb_2O_6 имеет структуру трирутила (пр. гр. $P4_2/mnm$) [22, 23], стабилен на воздухе (по крайней мере до 1523°C) и может быть использован в качестве датчика C_3H_8 и CO [24], а также сжиженного нефтяного газа [25]. NiSb_2O_6 имеет метастабильную модификацию со структурой типа розиаита (пр. гр. $P\bar{3}1m$) [26] и параметрами элементарной ячейки $a = 4.691(7)$, $c = 9.299(3)$ Å. Однако при нагревании более 1 ч при 500°C данное соединение переходит в стабильную фазу. Соединение NiSb_2O_4 относится к структурному типу Pb_3O_4 (пр. гр. $P4_2/mbc$) [27] и может быть получено только путем нагревания смеси NiO и Sb_2O_3 в вакууме или в токе азота [21].

В системе Co–Sb–O, как и в случае никелевой системы, присутствует фаза со структурой трирутила [28]. Известны также фазы $\text{Co}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и $\text{Co}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) со структурами шпинели [29] и пирохлора [30, 31] соответственно. Фаза $\text{Co}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ была получена отжигом при 900°C из сульфата кобальта и оксида сурьмы (Sb_2O_3), $\text{Co}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ – при температуре 450°C из ацетата кобальта и оксида сурьмы (Sb_2O_3), однако неизвестно, устойчива ли эта фаза при высоких температурах.

Система La–Ni–O была подробно изучена при 1200°C [32]. На воздухе в системе могут реализовываться LaNiO_3 , а также гомологический ряд фазы Раддлсдена–Поппера с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (n – количество октаэдрических слоев) [33]: La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Их кристалли-

ческие решетки образованы чередованием слоев со структурой перовскита и слоев, относящихся к структурному типу NaCl. LaNiO_3 имеет структуру перовскита [34], стабилен в диапазоне температур $<850^\circ\text{C}$ на воздухе или при повышенном давлении кислорода. При температурах $>850^\circ\text{C}$ данная фаза постепенно разлагается на оксиды $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ [32, 33, 35]. Также, согласно работе [32], существует фаза $\text{La}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$, которая была получена при 1200°C на воздухе. Однако, по данным [36], рентгенограмма образца номинального состава $\text{La}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$ представляет собой отражения от двух фаз: $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ и NiO. LaNiO_2 существует между 300 и 400°C и только в восстановительной атмосфере [37].

В граничной системе La–Co–O в зависимости от соотношения лантана и кобальта термодинамически стабильными являются фазы двойных оксидов: перовскит LaCoO_3 и фазы Раддлсдена–Поппера La_2CoO_4 и $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ [38]. Все фазы содержат катионы кобальта в разной степени окисления [39]. Стабильность фаз зависит от парциального давления кислорода и температуры. Устойчивость фаз, содержащих кобальт +3, больше при низкой температуре и более высоком парциальном давлении кислорода. При синтезе в атмосфере воздуха ($p(\text{O}_2) = 0.2$ атм) соединение LaCoO_3 является единственным устойчивым соединением вплоть до температуры $T < 1600$ К.

Систематическое изучение фазовых равновесий в системе La–Sb–O на воздухе не проводили. Имеются данные о трех соединениях: La_3SbO_7 , LaSbO_4 и LaSb_3O_9 [40–42]. Орторомбическая фаза LaSb_3O_9 (пр. гр. $Cmcm$) стабильна только до 1100°C и инконгруэнтно плавится выше этой температуры с образованием фазы LaSbO_4 [40]. LaSbO_4 имеет моноклинную структуру (пр. гр. $P2_1/m$ [43]) и существует до температуры 1450°C , при которой разлагается, образуя орторомбическую фазу La_3SbO_7 (пр. гр. $Cmcm$) [41]. Следует отметить, что во всех перечисленных выше соединениях сурьма находится в состоянии окисления +5.

В квазитройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{–NiO–Sb}_2\text{O}_3$ на данный момент известно о существовании двух тройных оксидов: $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$. Соединение $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ имеет слоистую структуру типа розиаита (пр. гр. $P\bar{3}1m$) [44, 45]. Слои образованы шестичленными кольцами из сшитых по ребрам октаэдров $(\text{Ni/Sb})\text{O}_6$, в которых ионы Ni^{2+} и Sb^{5+} распределены случайным образом. Ионы La^{3+} находятся в межслоевом пространстве, занимая позиции на тройной оси в гексагонально-призматических туннелях. Параметры элементарной ячейки

$\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ соответствуют $a = 5.26142(4)$ и $c = 5.21945(6)$ Å. Соединение существует вплоть до 1050°C . При более высоких температурах соединение не исследовали. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ имеет моноклинную перовскитоподобную структуру (пр. гр. $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.0675(1)$, $b = 5.6380(1)$, $c = 7.9379(2)$ Å, $\beta = 89.999(6)^\circ$ при комнатной температуре [46]. Две кристаллографически различные октаэдрические позиции заняты статистически ионами Ni^{2+} и Sb^{5+} . Также имеются данные о существовании ограниченного твердого раствора $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1/3$) в температурном диапазоне $850\text{--}950^\circ\text{C}$. В отличие от LaNiO_3 , имеющего ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пр. гр. $R3c$) [47], для твердых растворов $\text{LaNi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 1/3$) характерна структура орторомбически искаженного перовскита (пр. гр. $Pbmn$), в котором катионы Ni и Sb размещены случайным образом в В-узлах решетки [48].

Только смешанные оксиды $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ [44], $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ [49] и $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$ [50], реализующиеся в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$, описаны в литературе. $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ изоструктурен упомянутому выше розианиту $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$. Соединение $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ имеет структуру ромбоэдрически искаженного пирохлора (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 7.52954(2)$, $c = 17.59983(6)$ Å [49]). В его кристаллической решетке катионы Co^{2+} занимают позиции как La, так и Sb в соответствии с формулой $[\text{La}_3\text{Co}'][\text{Sb}_3\text{Co}'']\text{O}_{14}$. При этом атомы La, Sb и Co распределены упорядоченно. Перовскит $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}^{5+}\text{O}_9$ (пр. гр. $P2_1/n$) имеет моноклинную структуру. В $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}^{5+}\text{O}_9$ ионы кобальта и сурьмы занимают одни и те же октаэдрические позиции [50].

Таким образом, на основании имеющихся данных следует считать системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--(Ni/Co)O--Sb}_2\text{O}_5$ недостаточно изученными. В настоящей работе приведены результаты исследования фазовых равновесий в субсолидусной области систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--(Ni/Co)O--Sb}_2\text{O}_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложность синтеза антимоноатов обусловлена высокой летучестью сурьмы. Это делает нежелательным длительный отжиг при высоких температурах. С другой стороны, тугоплавкие исходные реагенты, содержащие лантан, никель и кобальт, вступают в реакцию только при высоких температурах. Поэтому для снижения температуры синтеза был выбран цитратный метод с последующим ступенчатым отжигом. В данном методе синтеза реакция протекает при более низких температурах

(по сравнению с твердофазным методом синтеза из оксидов), а также нивелируется разница в индивидуальном поведении катионов в растворах (что приводит к потере реагентов и отклонению от требуемого состава образцов при синтезе методом соосаждения). Преимуществом цитратного метода также является высокая степень гомогенизации смеси реагентов и меньшее время установления равновесия.

В качестве исходных реагентов 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.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) и Sb_2O_3 (99%). Этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ч.) и лимонная кислота 1-водная (х. ч.) были взяты в двукратном избытке относительно катионов металлов. Компоненты смешивали и выдерживали на водяной бане при 80°C . При этом наблюдалось растворение всех компонентов, загустевание раствора и вспенивание. После этого реакционную смесь высушивали при 110°C до образования ломкой пены и перетирали. Порошок отжигали сначала при 350 (4 ч) и 450°C (4 ч) для разложения нитратов и выгорания органических компонентов. Полученный порошок далее отжигали при 650 (24 ч), 900 (24 ч) и 1050°C (48 ч) в Pt-тиглях на воздухе. Ступенчатый отжиг обеспечивал образование промежуточных нелетучих продуктов реакции, что позволило предотвратить потерю сурьмы.

Фазовый состав образцов определяли методом РФА с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE). Для идентификации известных фаз использовали базу данных (ICDD) PDF-2. Термическое поведение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH DSC 404 F1. Измерения проводили в платинородиевых тиглях с крышкой в атмосфере сухого аргона марки 5.5 (99.9995 об. % Ar) со скоростью 10 град/мин.

Спектр диффузного отражения в диапазоне $300\text{--}1100$ нм регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics DH-2000, оснащенного интегрирующей сферой (50 mm ISP-50-8-R-GT). В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу НРХ-2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано во введении, в отличие от граничных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MO}$ и $\text{MO--Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ в атмосфере воздуха изучены недостаточно. Поэтому мы рассмотрели возможность существования в ней ранее неизвестных фаз. Был синтезирован ряд

образцов с различным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_5$ и обнаружено новое соединение $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ (рис. 1). Количество кислорода в формуле данного соединения указано в расчете на присутствие ионов Sb^{5+} . Данные о межплоскостных расстояниях $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ приведены в приложении (табл. 1).

Обнаружено, что $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ существует до температуры 1060°C . На ДСК-кривой нагревания образца в диапазоне $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ имеется три эндотермических эффекта (рис. 2а). Первый эффект начинается при температуре 1060°C и соответствует разложению фазы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ с образованием La_3SbO_7 и LaSbO_4 (рис. 2б). Эндотермический эффект с началом при 1320°C связан с инконгруэнтным плавлением LaSbO_4 , в результате которого образуется жидкая фаза. Присутствие жидкой фазы создает благоприятные условия для улетучивания оксида сурьмы, поэтому состав образца при охлаждении не соответствует первоначальному. Это объясняет от-

сутствие эффектов на кривой охлаждения. Другие ранее неизвестные фазы в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ нами не обнаружены.

Триангуляцию систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(\text{Ni}/\text{Co})\text{O--Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C проводили методом перекрещивающихся разрезов на основе данных РФА.

В квазитройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ впервые были обнаружены новые тройные оксиды $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (рис. 3, табл. 2, 3). Данные соединения оказались устойчивыми при нагревании во всем исследованном интервале температур ($25\text{--}1350^\circ\text{C}$). Также подтверждено существование двух ранее известных фаз $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурами перовскита и розиаита соответственно [44–46].

Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ (рис. 4) при 1050°C содержит четыре тройных оксида: $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$, $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. Вследствие того, что устойчивой формой оксида сурьмы при 1050°C на воздухе является Sb_2O_4 , изображение равновесия между компонентами LaSb_3O_9 , NiSb_2O_6 и оксидом сурьмы является

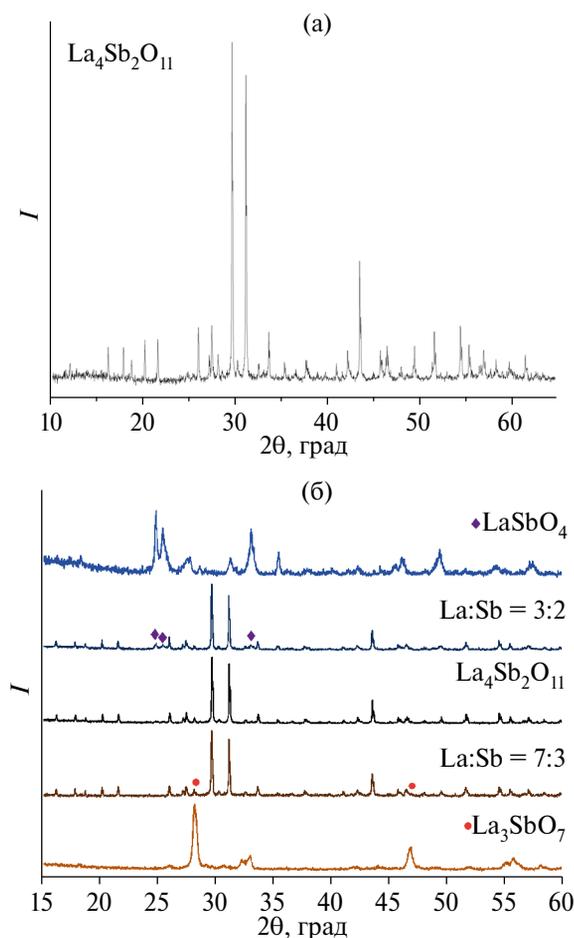


Рис. 1. Рентгенограмма фазы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ после отжига при 1050°C (а); дифрактограммы образцов с различным соотношением $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_5$ (б). Для идентификации фаз использованы данные PDF 36-950 (LaSbO_4) и PDF 23-1138 (La_3SbO_7).

Таблица 1. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
12.074	7.324	49	5	41.022	2.1984	33	4
16.23	5.4569	115	12	42.232	2.1381	62	7
17.878	4.9574	128	14	43.56	2.0764	227	25
18.493	4.7939	24	3	45.764	1.981	85	9
18.77	4.7236	68	7	45.948	1.9735	43	5
20.216	4.389	149	16	46.482	1.9521	30	3
21.612	4.1084	159	17	48.054	1.8918	23	2
26.029	3.4204	185	20	49.487	1.8403	52	6
27.205	3.2752	78	8	51.422	1.7758	55	6
27.489	3.2421	160	17	51.66	1.7685	185	20
28.164	3.1658	65	7	54.495	1.6828	236	26
28.596	3.119	23	2	55.416	1.6569	161	17
29.694	3.0061	921	100	56.554	1.6264	53	6
30.294	2.9479	33	4	57.011	1.6145	95	10
31.19	2.8652	822	89	58.361	1.5801	33	4
32.562	2.7476	44	5	59.025	1.5638	30	3
33.681	2.6588	116	13	59.791	1.5457	47	5
37.702	2.384	80	9	61.545	1.5058	109	12
37.713	2.3833	28	3				

проекцией более сложной системы LaSb_3O_9 – NiSb_2O_6 – Sb_2O_3 – Sb_2O_5 . Также мы подробно не изучали область La_2O_3 – NiO_x – La_3SbO_7 , так как из-за присутствия в этой области никеля в смешанной степени окисления ее надо рассматривать как проекцию четверной системы. Следует отметить, что новые тройные оксиды в областях составов, относящихся к четверным системам, нами не обнаружены. Сечение La_3SbO_7 – NiO – NiSb_2O_6 – LaSb_3O_9 может быть представлено в виде 11 треугольников сосуществующих фаз: La_3SbO_7 – $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ – $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – LaSbO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – LaSbO_4 – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ – $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – NiO , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – NiO – NiSb_2O_6 , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – NiSb_2O_6 , $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, LaSbO_4 – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, LaSbO_4 – $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – LaSb_3O_9 , $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – NiSb_2O_6 – LaSb_3O_9 .

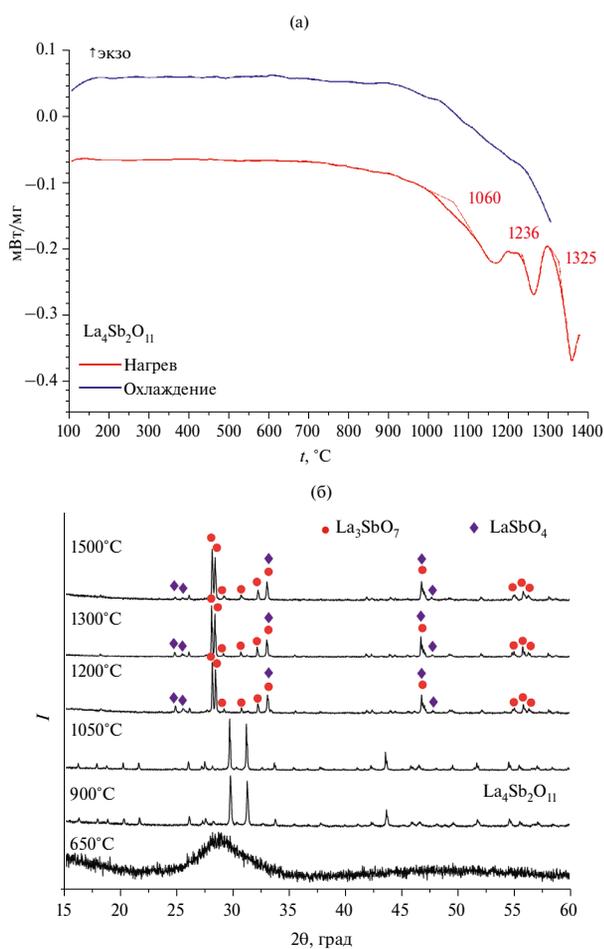


Рис. 2. ДСК-кривые нагревания и охлаждения $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ (а); дифрактограммы $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ после отжига при различной температуре (б). Для идентификации фаз использованы данные PDF 36-950 (LaSbO_4) и PDF 23-1138 (La_3SbO_7).

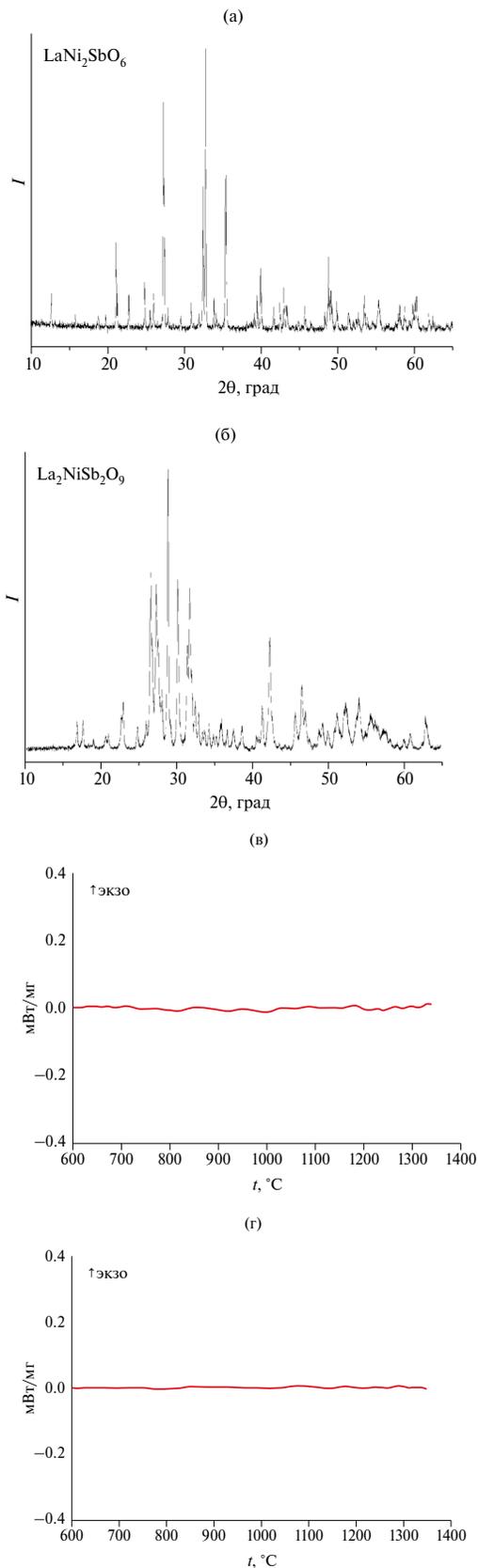


Рис. 3. Дифрактограммы (а, б) и ДСК-кривые нагревания (в, г) тройных оксидов $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ (а, в) и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (б, г).

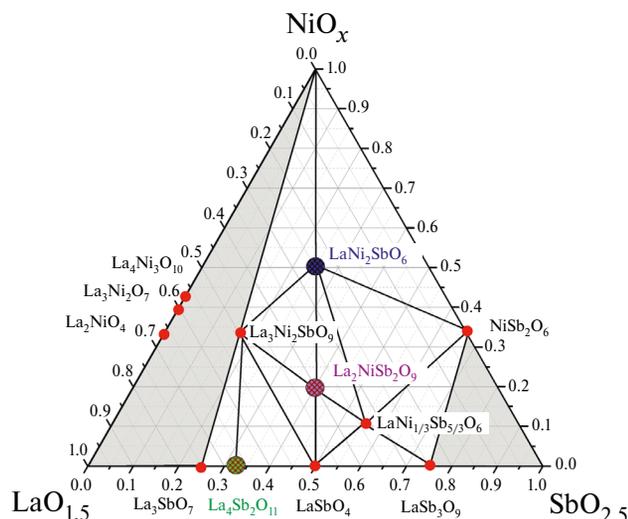


Рис. 4. Изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 1050°C .

Таблица 2. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
16.977	5.2182	45	8	33.504	2.6725	37	6
17.795	4.9803	65	11	33.774	2.6517	32	6
20.708	4.2857	46	8	34.344	2.609	53	9
21.087	4.2095	43	7	35.339	2.5378	23	4
22.795	3.8979	64	11	35.8	2.5061	35	6
23.047	3.8558	79	14	36.027	2.4909	35	6
24.96	3.5645	48	8	36.773	2.442	33	6
26.072	3.415	52	9	37.489	2.3971	48	8
26.663	3.3406	318	55	38.703	2.3246	53	9
26.91	3.3105	147	25	41.33	2.1827	47	8
27.398	3.2526	278	48	42.303	2.1347	155	27
27.671	3.2211	153	26	45.698	1.9837	84	14
28.158	3.1665	85	15	46.515	1.9507	83	14
28.945	3.0821	580	100	48.831	1.8635	39	7
30.223	2.9547	335	58	49.268	1.848	47	8
31.483	2.8393	165	28	49.978	1.8234	32	6
31.797	2.8119	237	41	51.197	1.7828	53	9
32.076	2.7881	76	13	52.039	1.7559	41	7
32.522	2.7508	60	10	53.997	1.6968	89	15
32.961	2.7152	80	14	54.025	1.696	71	12

В отличие от никельсодержащей системы, для системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ ранее было известно три соединения со структурами розиита ($\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$), ромбоэдрически искаженного пироклора ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) и перовскита ($\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$) [44, 49, 50]. Кроме перечисленных соединений, нами показано существование еще двух – $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, изоструктурных найденным в системе с никелем (рис. 5, табл. 4, 5). Соединение $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ устойчиво во всей области исследования вплоть до 1350°C , $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, в отличие от изоструктурного ему соединения никеля, разлагается при температуре 1003°C . В области $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--La}_3\text{SbO}_7$ тройных оксидов не обнаружено. Таким образом, изотермическое сечение $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C в области $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--CoO--LaSb}_3\text{O}_9\text{--CoSb}_2\text{O}_6$ может быть представлено в виде 14 треугольников сосуществующих фаз (рис. 6): $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}\text{--La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}\text{--La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}\text{--La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}\text{--La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9\text{--LaSbO}_4$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}\text{--LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9\text{--LaCo}_2\text{SbO}_6\text{--CoO}$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6\text{--CoO--Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6\text{--Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}\text{--La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}\text{--CoSb}_2\text{O}_6$,

Таблица 3. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
12.735	6.9456	150	12	39.112	2.3016	68	5
15.831	5.5935	53	4	39.457	2.2823	165	13
18.84	4.7063	48	4	39.912	2.2574	414	33
19.756	4.4901	53	4	41.61	2.1692	113	9
21.129	4.2013	376	30	42.404	2.1302	150	12
22.781	3.9002	138	11	42.929	2.1054	240	19
24.844	3.5808	179	14	43.268	2.0896	115	9
25.561	3.482	74	6	44.829	2.0202	63	5
27.265	3.2681	890	70	45.657	1.9857	136	11
27.383	3.2544	470	37	46.502	1.9513	47	4
27.86	3.1997	67	5	48.266	1.8844	97	8
29.544	3.0221	47	4	48.63	1.8708	118	9
30.883	2.8934	108	9	48.772	1.8658	385	30
31.898	2.8032	44	3	49.08	1.8549	245	19
32.441	2.758	265	21	49.809	1.8294	169	13
32.764	2.7315	1269	100	51.343	1.7781	93	7
33.841	2.6478	188	15	53.389	1.7147	178	14
35.343	2.5382	949	75	53.768	1.7035	71	6
35.435	2.5377	490	39	55.275	1.6605	74	6

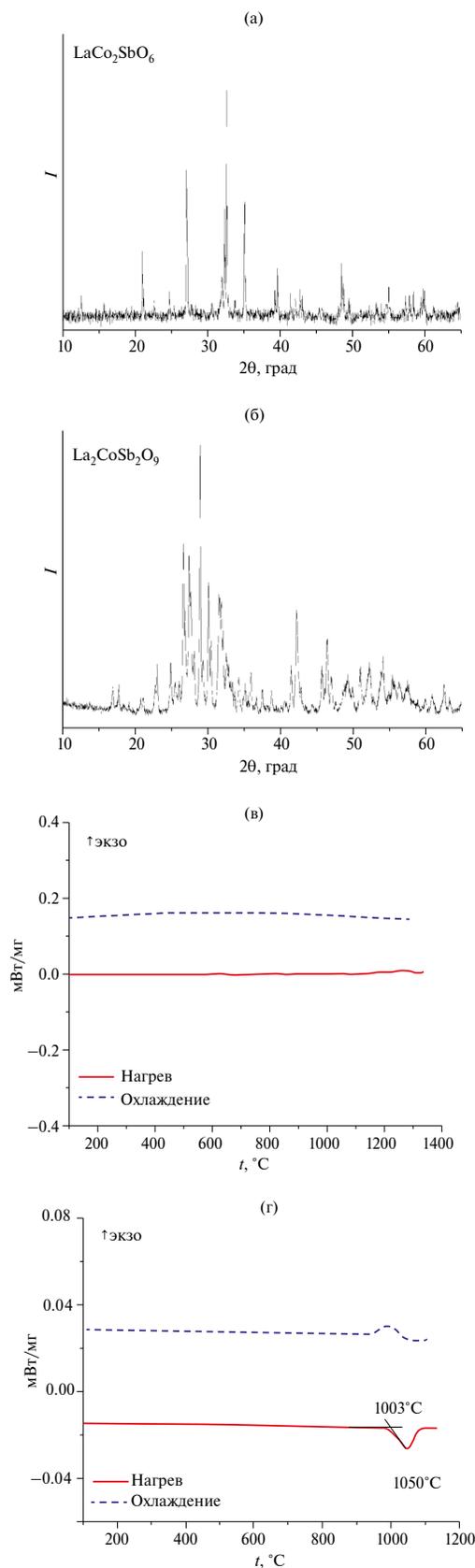


Рис. 5. Дифрактограммы (а, б) и кривые ДСК (в, г) новых тройных оксидов $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ (а, в) и $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ (б, г).

$\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ – CoSb_2O_6 – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ – $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ – LaSbO_4 – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, LaSbO_4 – $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – LaSb_3O_9 , $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ – LaSb_3O_9 – CoSb_2O_6 .

Оптические спектры (рис. 7) диффузного отражения впервые полученных фаз подтвердили, что никель и кобальт находятся в них в степени окисления +2. Известно [51], что в спектре октаэдрически координированного Ni^{2+} наблюдаются три разрешенных d – d -перехода с основного уровня ${}^3A_{2g}$ на ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$ и ${}^3T_{1g}(P)$. В оксидах соответствующие этим переходам полосы наблюдаются в диапазонах 7000 – $10\,000$, $12\,000$ – $16\,000$ и $22\,000$ – $27\,000$ cm^{-1} . Возможно также наблюдение полос, связанных с запрещенными по спину переходами ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$. Состояния 1E_g и ${}^3T_{1g}$ по энергиям близки. В результате спин-орбитального взаимодействия интенсивность запрещенного перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ возрастает за счет разрешенного, поэтому в спектрах Ni^{2+} в области $12\,000$ – $16\,000$ cm^{-1} наблюдается дублет. Запрещенный по спину переход ${}^3A_{2g} \rightarrow$

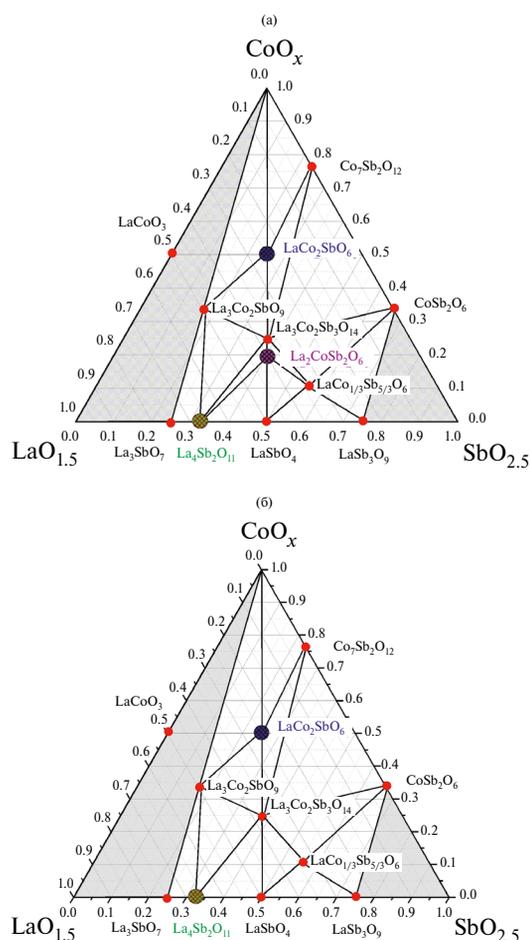


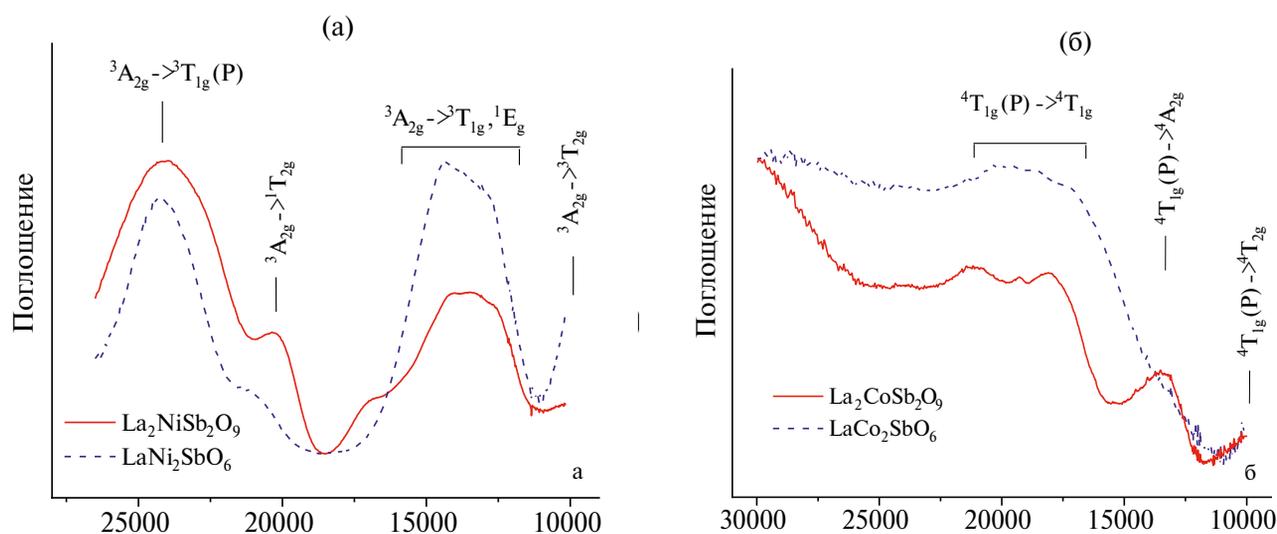
Рис. 6. Изотермические сечения системы La_2O_3 – CoO – Sb_2O_5 при 900 (а) и 1050°C (б).

Таблица 4. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
17.012	5.2077	58	8	33.429	2.6782	54	7
17.832	4.9699	63	8	33.762	2.6526	43	6
20.813	4.2644	35	5	34.304	2.6119	78	10
21.186	4.1902	30	4	35.206	2.547	50	7
22.792	3.8984	49	6	35.553	2.523	26	3
23.09	3.8488	128	17	35.952	2.4959	99	13
24.954	3.5653	91	12	36.722	2.4453	29	4
25.57	3.4808	32	4	37.526	2.3947	56	7
26.146	3.4054	51	7	38.799	2.3191	44	6
26.7	3.336	410	54	41.465	2.1759	111	15
27.471	3.2441	279	37	42.244	2.1376	186	24
27.779	3.2089	192	25	45.684	1.9843	79	10
28.187	3.1633	124	16	46.43	1.9541	142	19
28.996	3.0769	788	104	48.789	1.865	77	10
30.49	2.9294	178	23	49.155	1.852	94	12
31.589	2.83	162	21	49.899	1.8261	31	4
31.903	2.8028	132	17	50.992	1.7895	69	9
32.155	2.7815	128	17	52.032	1.7561	130	17
32.602	2.7443	78	10	53.998	1.6967	143	19
32.895	2.7205	67	9	55.376	1.6577	48	6

Таблица 5. Межплоскостные расстояния для соединения $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$

2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %	2θ , град	d , Å	I , отн. ед.	I , %
12.733	6.9464	120	5	39.013	2.3068	53	2
15.854	5.5852	67	3	39.357	2.2876	155	7
18.848	4.7043	52	2	39.718	2.2677	482	21
19.674	4.5086	30	1	41.526	2.1727	105	5
21.123	4.2026	358	16	42.185	2.1406	172	8
22.751	3.9064	155	7	42.814	2.1106	233	10
24.853	3.5809	249	11	43.119	2.0961	142	6
25.466	3.4955	101	4	44.625	2.0289	42	2
27.189	3.279	1529	67	45.485	1.9925	73	3
27.261	3.2686	780	34	46.38	1.9561	37	2
27.842	3.2017	63	3	48.114	1.8896	63	3
29.363	3.0393	79	3	48.426	1.8782	142	6
30.71	2.9089	112	5	48.562	1.8731	506	22
31.846	2.8077	49	2	48.833	1.8634	232	10
32.451	2.7572	778	34	49.567	1.8377	137	6
32.733	2.7342	2277	100	51.127	1.7851	48	2
33.838	2.6469	127	6	53.332	1.7162	132	6
35.145	2.5515	1114	49	53.651	1.7069	65	3
35.234	2.5451	796	35	55.074	1.6662	169	7

**Рис. 7.** Спектры диффузного отражения в видимой области $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (а) и $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ (б).

$\rightarrow {}^1T_{2g}$ обычно наблюдается в виде слабой полосы с длинноволнового края перехода ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$. Как видно из рис. 7, в спектрах $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$

и $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ наблюдаются все перечисленные особенности. $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ приведен в качестве образца сравнения. Это указывает на то, что в этих

соединениях ионы никеля присутствуют в степени окисления +2.

В спектрах октаэдрически координированного Co^{2+} обычно наблюдаются две интенсивные полосы в областях 8000–10 000 и 16 000–20 000 cm^{-1} , связанные с разрешенными переходами ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ соответственно [51]. Полоса ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, как правило, имеет мультиплетную структуру из-за примешивания запрещенных по спине переходов. В области 11 000–14 000 cm^{-1} фиксируется менее интенсивный переход ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, часто имеющий вид плеча на низкоэнергетической стороне полосы перехода ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$. Спектры $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, так же как и спектр $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, приведенного в качестве образца сравнения, имеют все перечисленные особенности, что указывает на присутствие в этих соединениях ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении. Различная степень расщепления наблюдаемых переходов объясняется структурными особенностями этих соединений.

Таким образом, исходя из того, что во всех синтезированных тройных оксидах никель и кобальт существуют в виде Ni^{2+} и Co^{2+} , рассмотренные нами области $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--NiO--NiSb}_2\text{O}_6\text{--LaSb}_3\text{O}_9$ и $\text{La}_3\text{SbO}_7\text{--CoO--LaSb}_3\text{O}_9\text{--CoSb}_2\text{O}_6$ действительно принадлежат системам $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--Sb}_2\text{O}_5$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--(Ni/Co)O--Sb}_2\text{O}_5$ не являются тождественными. В них реализуются четыре пары изоструктурных соединений: $\text{La}(\text{Ni/Co})_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, $\text{La}_3(\text{Ni/Co})_2\text{SbO}_9$, $\text{La}(\text{Ni/Co})_2\text{SbO}_6$ и $\text{La}_2(\text{Ni/Co})\text{Sb}_2\text{O}_9$, однако в системе с оксидом кобальта существует еще одно соединение $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$. Все перечисленные соединения отличаются разным соотношением катионов $(\text{Ni/Co})^{2+}/\text{Sb}^{5+}$ и имеют различную структуру. Свойства известных ранее соединений уже изучены. Показано, что некоторые из этих тройных оксидов обладают функциональными свойствами, которые позволяют считать их перспективными для применения. Так, соединение $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ со структурой розиаита уже показало высокую каталитическую активность в реакции окисления CO [20]. Поэтому дальнейшее изучение впервые синтезированных в данном исследовании фаз представляет несомненный интерес.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 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

1. *Sato J., Saito N., Nishiyama H. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2002. V. 148. № 1–3. P. 85. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00076-X)*
2. *Moreno-Hernandez I.A., Brunshwig B.S., Lewis N.S. // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. № 4. P. 1241. <https://doi.org/10.1039/C8EE03676D>*
3. *Gunasooriya G.K. K., Kreider M.E., Liu Y. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 6334. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c00420>*
4. *Moreno-Hernandez I.A., MacFarland C.A., Read C.G. et al. // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. № 10. P. 2103. <https://doi.org/10.1039/C7EE01486D>*
5. *Zhou L., Shinde A., Montoya J.H. et al. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 12. P. 10938. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02689>*
6. *Evans T.A., Choi K.-S. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 6. P. 5563. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00526>*
7. *Ham K., Hong S., Kang S. et al. // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. № 2. P. 364. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c02359>*
8. *Zhou L., Wang Y., Kan K. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. V. 10. № 48. P. 15898. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05239>*
9. *Gadgil M.M., Kulshreshtha S.K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. V. 95. № 3. P. 211. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00027-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00027-1)*
10. *Karimi M., Dariush S., Kobra A. et al. // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. № 21. P. 2674. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.03.114>*
11. *Grasselli R.K. // J. Chem. Educ. 1986. V. 63. P. 216. <https://doi.org/10.1021/ed063p216>*
12. *Burriesci N., Garbassi F., Petrerera M. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. № 3. P. 817. <https://doi.org/10.1039/F19827800817>*
13. *Teller R.G., Brazdil J.F., Grasselli R.K. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1985. V. 81. P. 1693. <https://doi.org/10.1039/F19858101693>*
14. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E. Yu. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 655. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008>*

15. Элерт О.Г., Егорышева А.В., Либерман Е.Ю. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1335.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X191200301>
16. 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>
17. 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>
18. Egorysheva A. V., Ellert O. G., Liberman E. Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Т. 67. № 13. P. 2127.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601349>
19. Egorysheva A. V., Plukchi K. R., Golodukhina S. V. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 608.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.005>
20. 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>
21. Swaminathan K., Sreedharan O. M. // J. Alloys Compd. 1999. V. 292. № 1–2. P. 100.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00283-2)
22. Haeuseler H. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Spectrosc. 1981. V. 37. № 7. P. 487.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(81\)80036-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(81)80036-0)
23. Ehrenberg H., Wltschek G., Rodriguez-Carvajal J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 184. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01122-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01122-0)
24. Rodríguez-Betancourt V. M., Bonilla H. G., Martínez M. F. et al. // J. Nanomater. 2017. V. 2017. Art. 8792567.
<https://doi.org/10.1155/2017/8792567>
25. Singh A., Singh A., Singh S. et al. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 646. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.01.005>
26. Nikulin A. Y., Zvereva E. A., Nalbandyan V. B. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 6059.
<https://doi.org/10.1039/C6DT04859E>
27. Gavarrri J. R., Chater R., Ziótkowski J. // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. № 2. P. 305.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90114-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90114-4)
28. Turbil J. P., Bernier J. C. // C. R. Acad. Sci. (Paris), Ser. C. 1973. V. 277. P. 1347.
29. Odier P., Nigara Y., Coutures J. et al. // J. Solid State Chem. 1985. V. 56. № 1. P. 32.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90249-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90249-X)
30. Brito M. S. L., Escote M. T., Santos C. O. P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. P. 404.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.008>
31. Zhou H. D., Wiebe C. R., Janik J. A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 890.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.025>
32. Kitayama K. // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90078-C](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90078-C)
33. Ram R. A. M., Ganapathi L., Ganguly P. et al. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90163-5)
34. Wold A., Post B., Banks E. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4911.
<https://doi.org/10.1021/ja01575a022>
35. Zinkevich M., Aldinger F. // J. Alloys Compd. 2004. V. 375. № 1–2. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.138>
36. Demina A. N., Cherepanov V. A., Petrov A. N. et al. // Inorg. Mater. 2005. V. 41. P. 736.
<https://doi.org/10.1007/s10789-005-0201-2>
37. Hayward M. A., Green M. A., Rosseinsky M. J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8843.
<https://doi.org/10.1021/ja991573i>
38. Zhang W.-W., Povoden-Karadeniz E., Xu H. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. P. 219.
<https://doi.org/10.1007/s11669-019-00717-z>
39. Adachi Y., Hatada N., Uda T. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. F1084.
<https://doi.org/10.1149/2.0811609je>
40. Ok K. M., Gittens A., Zhang L. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 116.
<https://doi.org/10.1039/B307496J>
41. Siqueira K. P. F., Borges R. M., Granado E. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 203. P. 326.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.001>
42. Варфоломеев М.Б., Тороренская Т.А., Бурылев В.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 319.
43. Siqueira K. P. F., Borges R. M., Soares J. C. et al. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 140. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.031>
44. 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)
45. Элерт О.Г., Егорышева А.В., Голодухина С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2021. № 12. С. 2397.
46. Battle P. D., Evers S. I., Hunter E. C. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 11. P. 6648.
<https://doi.org/10.1021/ic400675r>
47. Alvarez I., Veiga M. L., Pico C. // Solid State Ionics. 1996. V. 91. № 3–4. P. 265.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)83028-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83028-1)
48. Alvarez I., Veiga M. L., Pico C. // J. Alloys Compd. 1997. V. 255. № 1–2. P. 74.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02870-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02870-8)
49. 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>
50. 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>
51. Lever A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. V. 2. Elsevier A. 1984.

**PHASE EQUILIBRIA IN THE La_2O_3 –(Ni/Co)O– Sb_2O_5 SYSTEMS
IN THE SUBSOLIDUS REGION****A. V. Egorysheva^{a, *}, S. V. Golodukhina^a, K. P. Plukchi^{a, b}, L. S. Razvorotneva^{a, c},
A. V. Khoroshilov^a, O. G. Ellert^a**^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*^b*Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*^c*National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia***e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru*

Subsolidus phase equilibria in the La_2O_3 –(Ni/Co)O– Sb_2O_5 systems have been studied. A previously unknown compound $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ was found in the system La_2O_3 – Sb_2O_5 . $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ has been shown to be decomposed at a temperature of 1060°C to form La_3SbO_7 and LaSbO_4 . Two ternary oxides $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$ and $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$ were found in the La_2O_3 –NiO– Sb_2O_5 system for the first time. These new compounds are stable and do not undergo polymorphic transformations throughout the studied temperature range (25–1350°C). The existence of previously known triple oxides $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ and $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ with structures of perovskite and rosiaite, respectively, has also been confirmed. Two more new compounds $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ and $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ are formed in the La_2O_3 –CoO– Sb_2O_5 system along with previously known compounds with the structures of perovskite $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, rosiaite $\text{LaCo}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ and rhombohedral pyrochlore $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. These compounds are isostructural to those found in the nickel oxide system. The $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ compound, unlike similar nickel compound, decomposes at a temperature of 990°C. For $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, no thermal effects on DSC curves associated with polymorphic transitions or melting were detected up to 1350°C. Analysis of the optical diffuse reflection spectra of the newly synthesized phases $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$ and $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$ showed that nickel and cobalt in them are in the oxidation state of 2+. Isothermal sections of La_2O_3 –(Ni/Co)O– Sb_2O_5 systems at 1050°C have been constructed.

Keywords: phase equilibria, $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$, $\text{LaCo}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$, antimonates, nickel oxides, cobalt oxides