

Обзоры

УДК 546.655

Спилловер водорода на каталитических системах, нанесенных на церийсодержащие подложки*

К. В. Виканова,^{a*} Е. А. Редина,^a Л. М. Кустов^{a,б}

^aИнститут органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47,
E-mail: ks.vikanova@gmail.com

^бМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический Факультет,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Систематизированы и описаны данные по явлению спилловера водорода в каталитических процессах. Представлены различные мнения о его механизме и участии в различных реакциях. Рассмотрено явление спилловера водорода на примере CeO_2 -содержащих систем и проанализированы физико-химические методы исследования этого явления. Описаны некоторые предполагаемые механизмы спилловера водорода и изучена его роль в реакциях каталитического гидрирования.

Ключевые слова: спилловер водорода, оксид церия, каталитическое гидрирование.

Введение

Процессы с участием водорода играют важную роль в современной химической промышленности. Особый интерес вызывают каталитические процессы селективного гидрирования. Выявление факторов, управление которыми позволит значительно увеличить эффективность действия катализатора, является первоочередной задачей. Спилловер водорода — один из наиболее эффективных факторов воздействия на активность и селективность

катализатора. В общем смысле, спилловер водорода представляет собой миграцию активированного (как правило, диссоциативно адсорбированного) водорода от обогащенных водородом частиц металла. Эти частицы действуют как насос, перекачивающий активированный водород к поверхности носителя катализатора^{1–3}. Впервые данное явление было обнаружено в 1964 г. при восстановлении водородом оксида вольфрама при комнатной температуре в присутствии платины на оксиде алюминия. Отмечено, что без контакта с платиной восстановление было возможно лишь при 200 °С⁴. Этот эксперимент доказал, что атомы активированного водорода, образующиеся на поверх-

*Посвящается академику Российской академии наук В. А. Тартаковскому в связи с его 90-летием.

ности платины, могут мигрировать на относительно большие расстояния путем перескоков от частицы к частице и взаимодействовать с оксидом вольфрама. В последнее время интерес к явлению спилловера водорода со стороны исследователей обусловлен не столько его потенциальным применением в катализе, сколько использованием этого эффекта в материалах для хранения водорода^{5–7}. Поскольку перспективы применения этого явления сместились с катализа в область хранения водорода, исследователи, говоря о спиллере водорода, все чаще имеют в виду восстановление носителя. При этом важно понимать, что восстановление подложки — это лишь побочное явление, обусловленное миграцией атомарного водорода с поверхности металла к поверхности носителя.

В катализе явление спилловера водорода имеет большое значение в процессах гидрирования⁸. В реакциях, в которых происходит перенос активированного водорода с поверхности металлической фазы катализатора к органической молекуле реагента, важнейшую роль играет носитель, обеспечивающий этот перенос⁹. В процессе передачи активированного водорода возможно частичное восстановление носителя при низких температурах, что является одним из немногих прямых доказательств спилловера водорода, как это наблюдалось в экспериментах с восстановлением оксида вольфрама. В результате спилловера на поверхности катализатора создается значительно повышенная концентрация водорода (в активированной форме) за счет постоянно происходящего освобождения поверхности металла (М) от водорода и непрерывно протекающей диссоциации водорода на освободившихся участках металлической поверхности. В отсутствие явления спилловера соотношение Н/М обычно существенно меньше единицы с учетом того, что не все атомы металла (включая атомы, расположенные внутри частицы) доступны для адсорбции. Действительно, даже в частицах сравнительно малого размера, например, в частице палладия (или платины), содержащей 55 атомов металла и имеющей размер чуть больше 1 нм, лишь 76% атомов находятся на поверхности, тогда как в реально образующихся при нанесении металла на носитель частицах с размером 2–3 нм (с числом атомов 309 и 561) доля таких атомов уменьшается до 52–44%. Напротив, если присутствует эффект спилловера, то соотношение Н/М может превышать значение, равное 20.

В большинстве случаев оксиды таких металлов, как иридий, железо или кобальт¹⁰ не отличаются большой площадью поверхности и, следовательно, не обеспечивают необходимой дисперсности металла. Восстанавливаемые оксиды, которые наиболее часто используются в качестве носителей катализаторов (оксиды молибдена или титана, а так-

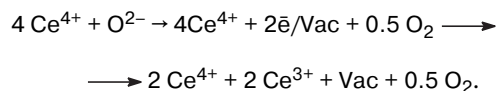
же оксид церия), являются коммерчески доступными и обладают достаточно высокой удельной площадью поверхности от 50 до 100 м²·г^{–1}.^{11–14}

За последние 10 лет опубликовано несколько обзоров, посвященных явлению спилловера водорода, в которых основное внимание уделено использованию этого явления для хранения водорода, поскольку водородная тематика играет важную роль в современных исследованиях^{15–17}. Безусловно, проблемы хранения и транспортировки водорода сейчас являются актуальными, однако применение спилловера водорода в катализе открывает новые возможности в области создания катализаторов с исключительно высокой активностью и селективностью по целевому продукту при низких температурах процесса. Цель данного обзора — рассмотреть явление спилловера водорода на примере CeO₂-содержащих систем, проанализировать методы изучения и механизм этого явления, а также исследовать роль этого явления в каталитических процессах гидрирования. Помимо этого, в последнем разделе настоящего обзора обсуждено влияние некоторых факторов на спилловер водорода на CeO₂-содержащих катализаторах.

Возможные механизмы спилловера водорода на CeO₂

Оксид церия и церийсодержащие оксидные подложки широко используют в качестве носителей для катализаторов, применяемых в различных каталитических процессах: от дожигания выхлопных газов автомобилей^{18–20} и окисления CO^{21–23} до превращений различных органических субстратов в ценные продукты^{24–29}. Оксид церия является восстанавливаемым носителем, который известен благодаря наличию подвижного кислорода в кристаллической решетке и способности проявлять сильное взаимодействие металл–носитель с нанесенными металлами^{30–32}.

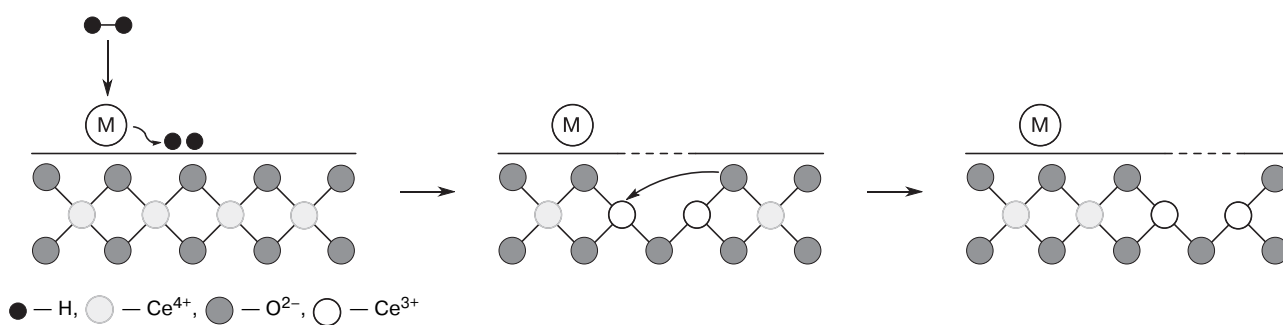
Термин «восстанавливаемый» означает возможность обратимого перехода ионов Ce⁴⁺ в ионы Ce³⁺. Под действием восстановителя может происходить удаление ионов O^{2–} из решетки CeO₂, в которой появляется кислородная вакансия (Vac)³³:



Восстановление оксида церия и образования кислородной вакансии представлено на схеме 1.

В работе³⁴ показано, что данный процесс обратим и в результате окисления может происходить обратный переход ионов Ce³⁺ в Ce⁴⁺. Восстановление индивидуального оксида церия молекулярным водородом обычно начинается при температурах выше 500 °С, однако, восстановление

Схема 1



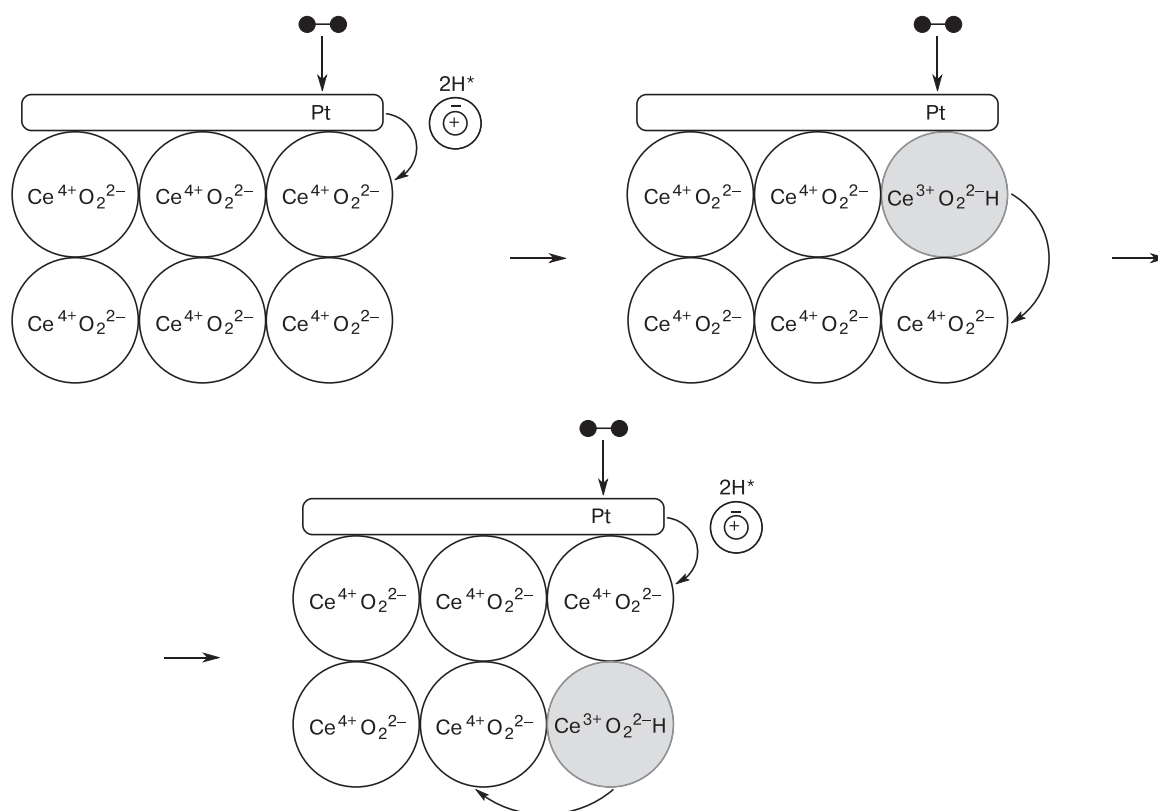
CeO₂ и соответствующее формирование кислородных вакансий в присутствии как благородных (платина^{35–37}, палладий^{38–40}, золото⁴¹, рутений⁴²), так и некоторых неблагородных металлов (серебро⁴³, никель⁴⁴, медь⁴⁵) может протекать при существенно более низкой температуре. Это явление как раз и относят к спilloверу водорода, которое заключается в образовании активного водорода на первичном металлическом центре с последующей миграцией на носитель. Водород, который образуется в ходе первичной диссоциации, обладает высокой реакционной активностью, и, в отличие от молекулярного водорода, способен восстанавливать оксид церия при более низкой температуре.

Тем не менее, подробный механизм взаимодействия оксида церия с нанесенными благородными

металлами в условиях спilloвера водорода до сих пор является предметом дискуссий. Для исследования данного вопроса было предложено несколько моделей на основании результатов квантово-химических расчетов и исследований этого явления физико-химическими методами.

Возможный механизм спilloвера водорода на восстанавливаемых носителях описан в работе⁴⁶ и основан на результатах квантово-химических расчетов⁴⁷. Расчеты системы Pt/MoO₃ методом DFT позволили предположить, что при хемосорбции молекулы водорода на благородном металле образуются атомы водорода H*, которые затем перемещаются к поверхности восстанавливаемой подложки, становясь донорами протонов и электронов. Электроны расходуются на восстановле-

Схема 2



ние катиона оксидного носителя (Mo^{6+}), в то время как протоны связываются с поверхностными кислородными анионами. Восстановление носителя начинается с переноса электрона к катионам, расположенным на границе Pt—носитель. Затем происходит многократная передача электронов от восстановленных катионов к невосстановленным. В то же время, повторно окисленный катион оксидной подложки на периферии частицы металла может быть восстановлен другим атомом H^* . Таким образом обеспечивается восстановление поверхности оксидной подложки с возможностью распространения процесса восстановления в объем носителя и со временем все больше и больше катионов носителя оказываются вовлечены в процесс передачи электрона и подвергаются восстановлению. Данное предположение, примененное к системе Pt/CeO₂, можно изобразить схемой 2.

Восстановление подложки CeO₂ согласно схеме, в которой происходит переход электронов от оксидных частиц, находящихся в непосредственном контакте с металлом, к частицам оксида в объеме может сопровождаться появлением на диаграмме температурно-программированного восстановления катализатора водородом (ТПВ-H₂) пика вос-

становления подложки при значительно более низкой температуре, чем в случае восстановления индивидуального оксида без нанесенного металла.

В работе⁴⁸ предпринята попытка использовать комплекс квантово-химических расчетов UA-QCMD (Ultra Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics) для пошагового моделирования процесса спилловера водорода на системе Pt/CeO₂ в интервале от 0 (исходная структура Pt/CeO₂) до 853 фс. Моделирование было завершено после полной диссоциации молекулы водорода на кластере платины (рис. 1). Результаты проведенных расчетов показали, что сначала происходит «закрепление» молекулы водорода обоими атомами H на кластере платины. Затем связь между атомами водорода удлиняется, что приводит к диссоциации молекулы H₂ с последующим гомолитическим разрывом связи H—H. Далее связь Pt—H разрывается и атом водорода десорбируется с поверхности металла-катализатора в газовую фазу.

Было сделано предположение о том, что атомарный водород из газовой фазы может адсорбироваться на поверхности оксида церия и взаимодействовать с граничным атомом кислорода решетки оксида церия, восстанавливая ион церия и обра-

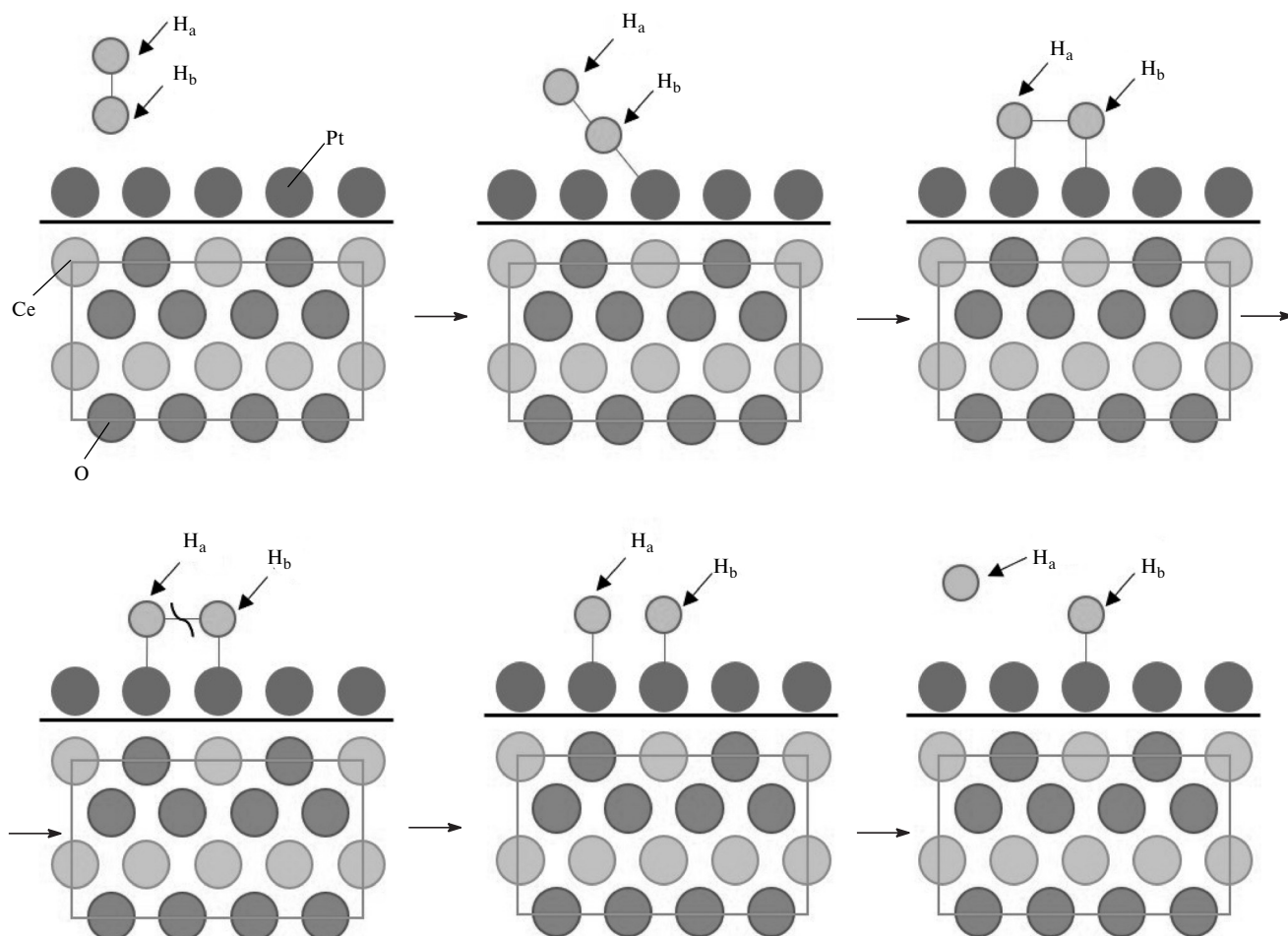


Рис. 1. Возможный механизм адсорбции водорода на Pt/CeO₂, основанный на результатах UA-QCMD симуляции⁴⁸.

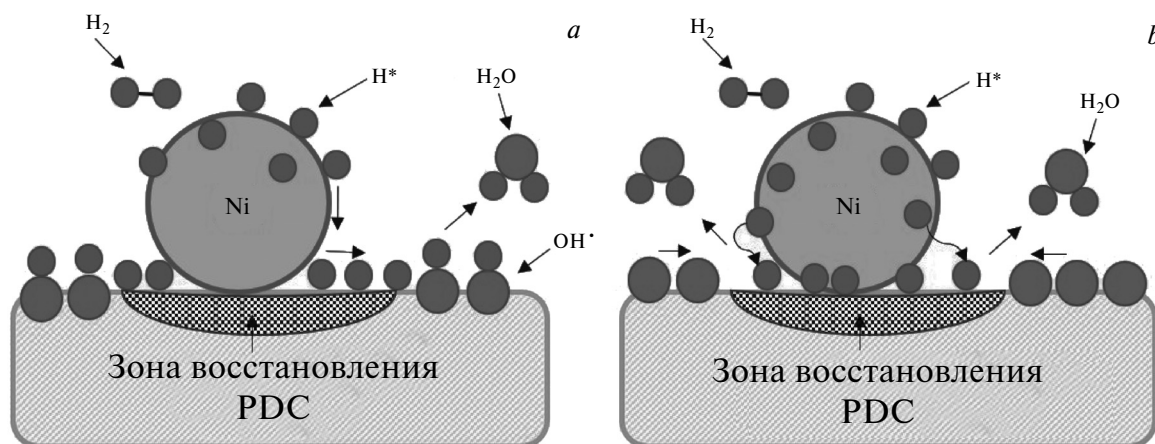


Рис. 2. Механизмы образования зоны восстановления на Ni/PDC катализаторе: (a) спилловер H₂ с последующей диффузией водорода по поверхности носителя; (b) спилловер H₂ с последующей миграцией кислорода к границе раздела фаз металл—носитель⁴⁹.

зуя гидроксильную группу на поверхности. Дальнейшее присоединение водорода приводит к образованию воды, которая затем десорбируется с поверхности, оставляя на своем месте кислородную вакансию.

Данная схема интересна предположением о десорбции атомарного водорода в газовую фазу. Именно этим авторы объясняют восстановление оксида не только в области контакта с платиной, но и на удаленном расстоянии от нее.

Предположение, что восстановление носителя может наблюдаться не только в области контакта оксида церия с металлом, получило экспериментальное подтверждение⁴⁹. Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) была обнаружена потеря энергии образцом после *in situ* восстановления катализатора при температуре более чем на 200 °C ниже температуры, необходимой для восстановления индивидуально-го носителя. При этом область исследования была выбрана приблизительно в 15 нм непосредственно от области контакта с металлической нанесенной частицей. Обнаруженная потеря энергии в этой области указывала на наличие восстановленного церия, тем самым подтвердив, что носитель может восстанавливаться не только в области контакта металл—носитель, но и на некотором расстоянии от него. По результатам наблюдений было сделано предположение о том, что увеличение области восстановления происходит за счет двух процессов. С одной стороны, атомы водорода диффундируют по поверхности носителя с металлической частицы во всех направлениях (рис. 2, a). Атомы кислорода на поверхности носителя PDC (CeO₂, допированный Pr) реагируют с высоко активным атомарным водородом, образуя группы OH⁻. Поверхностные гидроксильные группы, в свою очередь, взаимодействуют с активным водородом, образо-

вавшимся в ходе спилловера, что приводит к образованию молекулы H₂O, которая в дальнейшем десорбируется с поверхности, образуя таким образом кислородную вакансию.

С другой стороны, происходит миграция атомов кислорода из объема к поверхности носителя, поскольку они стремятся заполнить образовавшуюся кислородную вакансию на границе металл—носитель. Продолжающееся взаимодействие с атомарным водородом приводит к повторному образованию воды и процесс повторяется снова и снова вызывая удаление кислорода с поверхности и увеличивая концентрацию кислородных вакансий (рис. 2, b).

Стоит отметить, что представленные механизмы справедливы только для поверхности, где атомы кислорода слабо координированы и имеют слабую связь с решеткой CeO₂.

Методы обнаружения эффекта спилловера водорода на CeO₂-содержащих системах

Для изучения необычных свойств каталитических систем M/CeO₂ широко применяются различные физико-химические методы исследования. В последнее время для исследования спилловера используют все больше новых современных методов анализа материалов, таких как электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS)^{50,51}, фотоэлектронная спектроскопия синхротронного излучения высокого разрешения (SRPES)⁵², *in situ* спектро-микроскопия отдельных наночастиц⁵³. Тем не менее, у многих исследователей не всегда есть доступ к новейшим методам, поэтому в данном разделе акцент будет сделан на классические рутинные методы характеристики этого явления и интерпретацию полученных этих результатов.

Методы адсорбции водорода

Наиболее распространенным приемом при исследовании явления спилловера водорода является изучение количества поглощенного водорода и температурных диапазонов его взаимодействия с нанесенным металлом и носителем методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2). Восстановление носителя в сравнительно «мягких», нетипичных для этого материала условиях, наряду с повышенным количеством поглощенного водорода, превышающее стехиометрическое, может являться одним из немногих прямых доказательств наличия спилловера водорода. Авторы работы⁵⁴ обратили внимание на значительное снижение температуры восстановления оксида церия в присутствии платины (табл. 1). Первый пик восстановления индивидуального CeO_2 был отмечен в области 550 °С. Однако после нанесения платины наблюдался сдвиг пика к температуре 250 °С, который исследователи отнесли к способности платины промотировать восстановление оксида церия путем спилловера водорода к носителю. Недавно было обнаружено, что количество водорода, поглощенного катализатором 1%Pt/ CeO_2 — ZrO_2 в области температур от –50 до 25 °С, превышало стехиометрическое значение более чем в 11 раз. Авторы объяснили этот факт частичным восстановлением оксида церия в области контакта с нанесенным металлом в ходе спилловера водорода²⁹. При исследовании⁴¹ системы Au/ CeO_2 методом ТПВ- H_2 был отмечен интенсивный пик в области 150 °С, при этом поглощение водорода в этой области в 4 раза превысило количество, необходимое для восстановления прекурсора металла (см. табл. 1). В связи с этим, исследователи предположили частичное восстановление оксида церия в области контакта металла с носителем в результате спилловера водорода, промотируемого частицами золота. При изучении катализаторов Cu/ CeO_x и Co/ CeO_x ⁵⁵ было также отмече-

но повышенное поглощение водорода, превосходящее теоретическое в 5 и 2 раза соответственно, а также сдвиг пика восстановления оксида церия в область более низких температур. Наблюдаемое явление авторы связывают с восстановлением CeO_2 в области взаимодействия с нанесенными металлами с помощью активного водорода, образовавшегося в ходе спилловера H_2 . В Таблице 1 представлены данные о смещении пика восстановления оксида церия в присутствии некоторых благородных и неблагородных металлов в область низких температур, что может являться свидетельством наличия спилловера водорода на данных системах.

В работе⁶⁰ было отмечено наличие корреляции между содержанием серебра и величиной сдвига пика восстановления носителя на кривой ТПВ- H_2 . Было сделано предположение о том, что чем ниже содержание металла, на котором происходит первичная диссоциация водорода, тем больше расстояние, на которое диссоциированный водород может мигрировать по поверхности восстанавливаемого носителя (CeO_2). В связи с этим, скорость миграции водорода снижается, что проявляется на кривой ТПВ в виде высокотемпературного сдвига пика. При высоком содержании металла наблюдается образование большого числа атомов водорода, что уменьшает дистанцию для миграции водорода и сдвигает пик восстановления носителя на кривой ТПВ в область более низких температур. Этот эффект подтвержден результатами работы²⁸, в которой отмечен сдвиг пика поглощения водорода при снижении содержания платины в катализаторах Pt/ CeO_2 — ZrO_2 в высокотемпературную область. Таким образом, чем выше содержание нанесенного металла, тем больше число ионов Ce^{3+} , а следовательно и кислородных вакансий, будет образовываться в подложке после восстановления катализатора.

В работе⁶¹ для изучения системы Pt/ CeO_2 был использован метод титрования водородом при комнатной температуре (рис. 3). В ходе анализа опре-

Таблица 1. Результаты исследований ТПВ- H_2 различных катализаторов на основе CeO_2

Катализатор	$T_{\max}$ пика восстановления/°С			Ссылка
	МО*	CeO_2 в катализаторе	CeO_2 индивидуального	
Pt/ CeO_2	170	170	510	56
	100—200	250	550	54
Au/ CeO_2	140	150	—	41
Cu/ CeO_x	150	412	470	55
Co/ CeO_x	200	416	470	55
Ni/ CeO_2	215	370	500	57
Ru/ CeO_2	90	320	500	57
Ag/ CeO_2 /SiO ₂	50—130	130	450	58
Pd/ CeO_2	>100	>200	<600	59

* Оксид нанесенного металла.

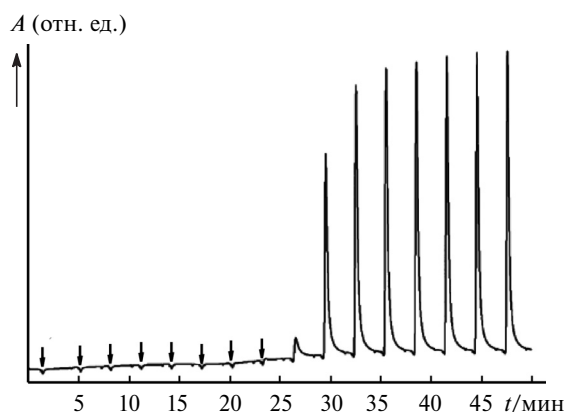


Рис. 3. Исследование катализатора 1%Pt/CeO₂ методом титрования водородом при комнатной температуре⁶¹. Стрелками отмечен порционный напуск H₂. Публикуется с разрешения издательства American Chemical Society.

деленное количества водорода неоднократно подавали в реактор, содержащий катализатор, предварительно обработанный смесью кислорода с гелием. После напуска H₂ следили за поглощением водорода, который реагировал с PtO_x с образованием связи Pt—H, затем регистрировали остаточное содержание водорода в камере. Отмечено, что сигнал водорода на детекторе появился лишь после девятой инъекции водорода в реактор, в то время как восемь предыдущих поданных объемов газа были полностью поглощены катализатором. Рассчитанный объем водорода, поглощенного образцом, превышал стехиометрическое значение более чем в 10 раз. Такое явление не могло быть вызвано взаимодействием H₂ с решеточным кислородом оксида церия, поскольку обратный спилловер водорода на данных системах происходит только при высоких температурах. Поэтому такое большое поглощение водорода авторы отнесли к спилловеру водорода, в ходе которого диссоциировавший на платине водород «перетекает» на носитель и взаимодействует с кислородом носителя на поверхности раздела металл—носитель уже при комнатной температуре.

Спектроскопические методы

Как было отмечено ранее, в результате «перетекания» образовавшегося в ходе диссоциации водорода с металлического центра на CeO₂ возможно восстановление оксида в области температур, значительно ниже значений, при которых происходит восстановление молекулярным водородом. В результате восстановления оксида церия происходит обратимое превращение ионов Ce⁴⁺ в ионы Ce³⁺ с образованием кислородной вакансии. В таком случае, изучение электронного состояния элементов катализатора различными спектроскопическими

методами также может косвенно подтвердить (или опровергнуть) наличие спилловера водорода.

Рассмотрим результаты исследования⁶² методом *in situ* РФЭС с измерением спектров в атмосфере водорода и кислорода образца CeO₂ при температуре 350 °С и катализатора Pt/CeO₂ в диапазоне температур 150—350 °С (табл. 2). В образце чистого оксида церия в атмосфере кислорода содержание ионов Ce³⁺ составляло 4%. В атмосфере водорода доля ионов Ce³⁺ практически не изменилась и лишь повышение температуры до 450 °С вызвало ее увеличение до 6%. Исследование методом РФЭС катализатора Pt/CeO₂ в атмосфере кислорода показало содержание ионов Ce³⁺ на поверхности образца не более 5% при 350 °С. В атмосфере водорода анализ проводился в разных температурных режимах, начиная со 150 °С и выше. В этом случае доля ионов Ce³⁺ увеличилась до 20% и продолжала расти при дальнейшем увеличении температуры. При повторной обработке кислородом образца Pt/CeO₂ доля ионов Ce³⁺ снова снизилась до 4%, указывая таким образом на обратимость процессов окисления—восстановления в выбранных условиях.

Такое поведение авторы объясняют наличием спилловера водорода от платины к поверхности носителя с последующим восстановлением оксида церия. Исследователи предположили, что платина вызывает диссоциацию молекулы H₂ на атомы водорода, которые затем «перетекают» на поверхность оксида церия. Поскольку атом водорода обладает реакционной способностью и подвижностью на поверхности, он восстанавливает оксид церия, образуя OH-группы или кислородные вакансии согласно схеме 3.

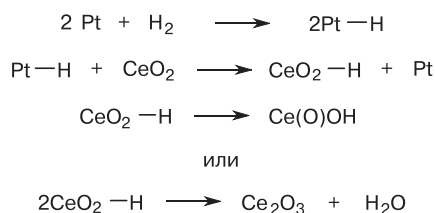
Предложенная схема хорошо согласуется с описанными выше концепциями спилловера водорода на Pt/CeO₂ катализаторах, полученных в результате DFT-расчетов.

Построенные на основании полученных экспериментальных данных кривые иллюстрирующие

Таблица 2. Результаты анализа методом *in situ* РФЭС образцов катализаторов CeO₂ и Pt/CeO₂ в атмосфере кислорода и водорода⁶²

Обра- зец	Условия анализа		Содержание ионов (%)	
	$(P = 15 \text{ Па})$		Ce^{3+}	Ce^{4+}
	$T/^{\circ}\text{C}$	Среда		
CeO_2	350	O_2	4	96
	350	H_2	4	96
	450	H_2	6	94
Pt/CeO_2	350	O_2	5	95
	150	H_2	19	81
	350	H_2	36	67

Схема 3



влияние температуры на процесс образования ионов Ce^{3+} , показали снижение энергии восстановления оксида церия с 215 (для CeO_2) до 60 кДж·моль⁻¹ (для Pt/CeO_2). Авторы связывают такое изменение $E^{\text{red}}(\text{CeO})$ с наличием активных частиц водорода, образующихся в ходе спилловера водорода, которые способны значительно снижать кинетический барьер восстановления оксида.

В ходе исследования⁶³ катализатора Ru/CeO_2 методом спектроскопии комбинационного рассеяния обнаружено присутствие нескольких полос на спектре в области 250–360 см⁻¹, свидетельствующих о наличии различных электронных дефектов. Авторы утверждают, что в данном случае речь может идти как о присутствии поверхностных кислородных вакансий, так и о наличии дефектов Френкеля в объеме носителя. Отметим, что перед исследованием катализатор предварительно восстанавливали в токе водорода при температуре 300 °С, что, согласно литературным данным, достаточно для получения фазы металлического рутения, но недостаточно для восстановления индивидуального оксида церия. Таким образом, возникновение подобных дефектов явно указывает на частичное восстановление ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} , что, с учетом температуры обработки катализатора, может являться следствием спилловера водорода.

Методом EXAFS был исследован катализатор Pt/CeO_2 .⁶² В ходе анализа было обнаружено увеличение длины связи Ce-O , сопровождающееся уменьшением координационного числа церия в ближайшей координации Ce-O в среде водорода. Данный эффект авторы объяснили удалением атома кислорода из решетки CeO_2 с образованием кислородной вакансии. Исследования катализаторов методом NEXAFS, позволяющим изучать электронные состояния не только на поверхности, но и в приповерхностном слое глубиной до нескольких нанометров, показали, что восстановление оксида церия в ходе спилловера водорода, а следовательно, и образование кислородных вакансий, возможно также и в объеме образца и что оно интенсифицируется при увеличении температуры.

Дифракционные методы

Косвенно подтвердить наличие спилловера водорода на церий-содержащей оксидной системе

оказалось возможным с помощью рентгенофазового анализа (РФА) при исследовании в атмосфере водорода. Оказалось, что в восстановительной среде возможно обратимое расширение и сокращение решетки оксида церия в присутствии нанесенного благородного металла (рис. 4, а)⁶². Так, в среде кислорода параметр решетки $a = 5.4008 \pm 0.0010$ Å, в то время как в среде H_2 при 25 °С $a = 5.4094 \pm 0.0007$ Å, что соответствовало среднему расширению $0.2 \pm 0.001\%$. При этом постоянное переключение сред анализа с восстановительной (H_2) на окислительную (O_2) при температуре 250 °С показало обратимость циклов расширения—сжатия кристаллической решетки. Увеличение параметра решетки, вероятно, связано с образованием ионов Ce^{3+} , ионный радиус которого (0.115 нм) больше, чем у ионов Ce^{4+} (0.101 нм). Отметим, что параметр решетки продолжал увеличиваться с дальнейшим ростом температуры, что свидетельствует об увеличении доли ионов Ce^{3+} в образце (рис. 4, б). При проведении аналогичных исследований для чистого оксида церия в восстановительной среде значительных изменений параметра решетки обнаружено не было.

Аналогичный эффект был отмечен при исследовании⁵⁹ методом РФА катализатора Pd/CeO_2 . Установлено, что после восстановления параметр решетки оксида церия увеличивался, поскольку ионы Ce^{3+} обладают большим радиусом, чем ионы Ce^{4+} . Отмечено, что образование кислородных вакансий совместно с образованием ионов Ce^{3+} приводит к нарушению локальной симметрии в кри-

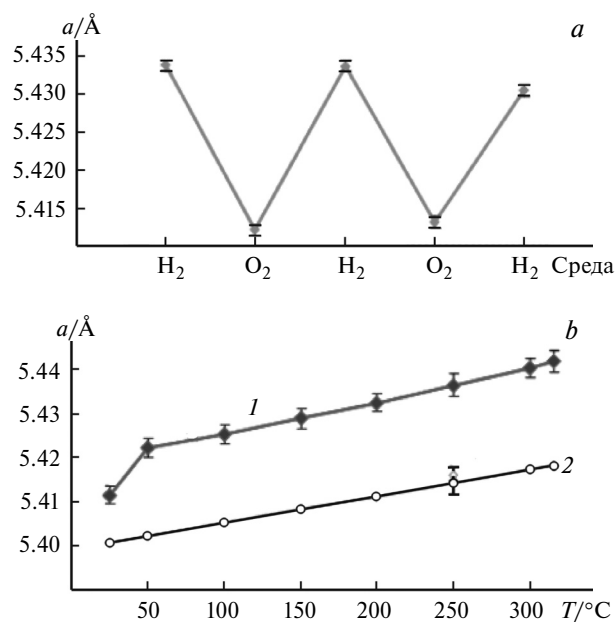


Рис. 4. Изменение параметра решетки CeO_2 в катализаторе Pt/CeO_2 в зависимости от условий анализа: (а) окислительная или восстановительная среда при $T = 250$ °С; (б) варьирование температуры при давлении 2 кПа в среде H_2 ⁶² для систем: Pt/CeO_2 (1) и CeO_2 (2). Публикуется с разрешения издательства American Chemical Society.

сталлической решетке CeO_2 , изменяя длину связи $\text{Ce}-\text{O}$ и расширяя кристаллическую решетку.

Таким образом, установлено, что в катализаторах, содержащих как благородные, так и неблагородные металлы, часть ионов Ce^{4+} восстанавливается до ионов Ce^{3+} в области температур, существенно более низких, чем температуры восстановления индивидуального оксида церия. Считается, что данное явление представляет собой очевидный признак наличия спилловера водорода несмотря на то, что каждый из перечисленных методов по отдельности невозможно использовать как способ установления спилловера водорода. Таким образом, вывод о наличии эффекта спилловера следует делать лишь после анализа результатов, полученных с использованием совокупности нескольких физико-химических методов.

Роль спилловера водорода в реакциях с участием H_2

Ранее было отмечено, что спилловер водорода может играть важную роль в реакциях с участием молекул H_2 . Ключевой стадией таких реакций часто является перенос водорода от металлического центра к субстрату. В таком случае, восстанавливаемый носитель, обеспечивающий этот перенос, играет в каталитическом процессе роль некоего «резервуара» подвижного и активного атомарного водорода.⁶⁴

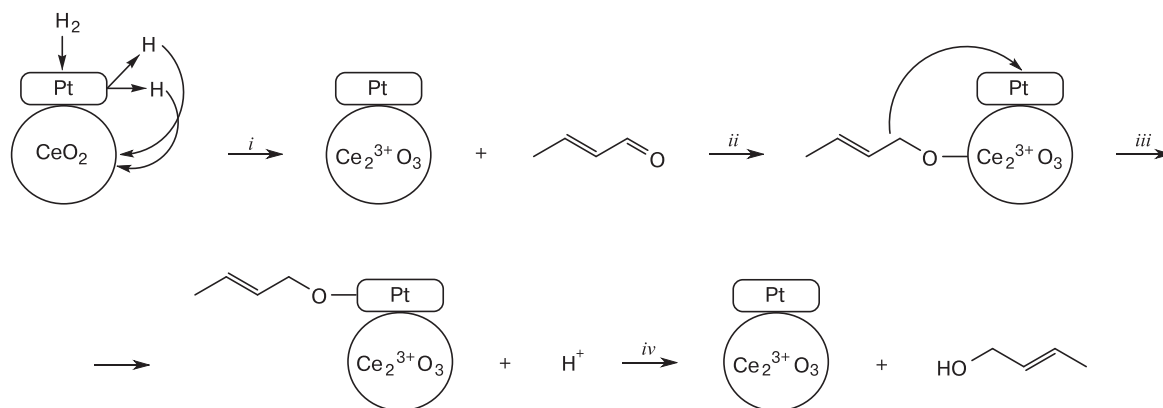
Обратимся к результатам исследования каталитической активности катализатора Pt/CeO_2 в реакции гидрирования кротонового альдегида⁶⁵. Было показано, что активация карбонильной группы происходит на кислородных вакансиях, образующихся в ходе восстановления подложки атомарным водородом в результате спилловера водорода. Согласно предположению авторов, на поверхно-

сти носителя происходило формирование промежуточного кротилокси-соединения, а конечное образование незамещенного спирта реализуется уже после обратного спилловера интермедиата на центры нанесенной платины. Восстановление интермедиата атомарным водородом протекало достаточно быстро, поскольку после разрыва связи $\text{H}-\text{H}$ атом водорода обладал высокой реакционной способностью. На схеме 4 показан предполагаемый механизм реакции гидрирования кротонового альдегида.

Наличие ионов Ce^{3+} в носителе было подтверждено методом РФЭС, при этом соотношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ снижалось с уменьшением содержания благородного металла в катализаторе. По утверждению авторов содержание платины является критическим для катализа параметром, который отвечает за образование активного водорода и последующее восстановление подложки. В случае низкого покрытия металлом спилловер может быть недостаточен, что может привести к образованию малого числа ионов Ce^{3+} и кислородных вакансий, необходимых для активации субстрата, а следовательно, станет причиной низкой активности и селективности катализатора. Отметим, что экспериментальные данные указанной работы хорошо согласуются с предположением о связи содержания металла и интенсивности эффекта спилловера⁶⁰.

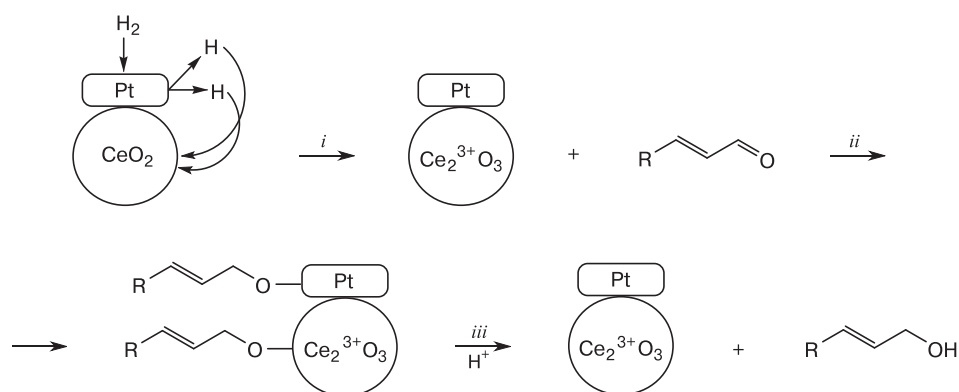
Описаны результаты каталитических исследований системы Pt/CeO_2 в реакции гидрирования коричневого альдегида⁶⁶. Авторы утверждают, что активация карбонильной группы происходит на центрах носителя Ce^{3+} , образующихся в результате спилловера водорода. В отличие от предыдущей работы, здесь исследователи предполагают, что субстрат может адсорбироваться как на металле, так и на подложке. Таким образом, ионы Ce^{3+} предоставляют дополнительные центры для адсорбции

Схема 4



i. Восстановление ионов Ce^{4+} до ионов Ce^{3+} . *ii.* Адсорбция субстрата на носитель (CeO_2). *iii.* Обратный спилловер с поверхности носителя на Pt. *iv.* Гидрирование на металлических центрах.

Схема 5



i. Восстановление подложки. *ii.* Параллельная адсорбция субстрата на центрах носителя и на металлических центрах. *iii.* Гидрирование.

альдегида, что позволяет достигнуть селективности выше 90% на этой каталитической системе. После этого активированная карбонильная группа может легко восстанавливаться атомарным водородом, образующимся на центрах металла (схема 5).

Схожая схема механизма реакции предложена в работе⁵⁶. Авторы отметили, что в ходе селективного гидрирования 5-НМФ (5-гидроксиметилфурфула) на катализаторах Pt/CeO₂—ZrO₂, адсорбция субстрата может происходить как на кислородных вакансиях оксида церия, образующихся в ходе спилловера водорода и расположенных вблизи платины, так и непосредственно на первичных металлических центрах.

Несмотря на то, что предложенные исследователями механизмы реакций гидрирования ненасыщенных альдегидов в присутствии Pt/CeO₂ имеют различия, они неизменно сходятся в одном: образование ионов Ce³⁺ и кислородных вакансий является необходимым условием для селективной адсорбции карбонильной группы.

На основании данных, полученных в ходе DRIFT-исследований был предложен возможный механизм гидрирования CO₂ с получением метанола на PdZn/CeO₂-катализаторах⁶⁷. Авторы предположили, что сначала молекула CO₂ адсорбируется на кислородных вакансиях носителя (CeO₂) с образованием активных поверхностных карбонатных частиц. Далее происходит гидрирование карбонатов с образованием формиатов при участии атомов водорода, образовавшихся на металлических центрах (PdZn) в ходе диссоциации молекулярного водорода. Гидрирование протекает ступенчато с образованием в качестве промежуточных соединений CH₂O и MeO. В отличие от описанных выше возможных механизмов, в данном случае авторы считают, что адсорбция молекулы CO₂ происходит только на кислородных ваканси-

ях носителя, в то время как металлические центры необходимы исключительно для образования «активного» водорода.

Таким образом, несмотря на то, что предложенные механизмы имеют значительные различия, все они демонстрируют существенную роль образования кислородных вакансий на оксиде церия и взаимодействие субстрата с «активным» водородом.

Факторы, влияющие на интенсивность спилловера водорода на CeO₂-содержащих системах

Обобщив и проанализировав возможные механизмы спилловера водорода на катализаторах, полученных на основе оксида церия, а также способы его обнаружения и возможные механизмы протекания различных реакций, необходимо рассмотреть какие факторы влияют на интенсивность процесса спилловера.

Известно, что развитая удельная поверхность носителя обеспечивает высокую дисперсность наносимого металла и, соответственно, влияет на размер получаемых частиц. Многие авторы^{38,68} утверждают, что высокая степень дисперсности металла усиливает эффект спилловера водорода. Известно, что при высокой дисперсности возрастает число наночастиц металла меньшего размера. Поскольку наночастицы металла являются центрами диссоциативной хемосорбции водорода, увеличение числа таких центров приводит к интенсификации процесса спилловера⁶⁵. Другим возможным объяснением является предположение о том, что наиболее эффективно спилловер протекает на атомах платины с наибольшей свободной энергией — а именно на гранях и углах⁶⁹. При этом, как известно, с уменьшением размера частицы доля атомов, расположенных на гранях и углах, возрастает⁷⁰. Кроме того, считается⁶⁹, что увеличение удельной площади поверхности приводит к росту периметра кон-

такта носителя с металлическими частицами. Экспериментально взаимосвязь между площадью поверхности и спилловером водорода была обнаружена при исследовании невосстанавливаемых носителей⁷¹. В ходе эксперимента в реактор помещали Pt-содержащий катализатор, необходимый для образования активного водорода с его последующим спилловером, и носитель, служивший реципиентом активного водорода. Предварительно в камеру напускали смесь водорода с аргонem и выдерживали при комнатной температуре в течение 40 мин, затем измеряли десорбцию с поверхности реципиента методом ТПД-Н₂. Наибольший сигнал на кривой ТПД был отмечен для цеолита типа HY, который характеризуется наибольшей удельной поверхностью.

Необходимо отметить, что природа нанесенной металлической фазы также играет большую роль в характере протекания процесса спилловера. Как уже было сказано ранее, эффект спилловера водорода наблюдался на целом ряде переходных металлов: как благородных, так и неблагородных.

На рисунке 5 представлена зависимость энергии образования (E) связи металл—водород от каталитической активности металла в электрохимических реакциях⁷². Отметим, что наблюдаемая «вулканообразная» зависимость справедлива не только для электрохимических процессов, но и для реакций гидрирования органических субстратов, в которых есть стадия диссоциации молекулярного водорода⁷³. Основываясь на результатах полученной зависимости условно все металлы можно разделить на несколько групп. Для металлов I группы сила связи М—Н слишком мала для того, чтобы инициировать разрыв связи Н—Н. Металлы III

группы слишком сильно связываются с водородом, что усложняет последующую десорбцию атомарного водорода, необходимого для осуществления реакции. Для металлов II группы энергия связи М—Н близка к энергии связи Н—Н в молекуле водорода и практически совпадает с таковой для металлов платиновой группы. Таким образом, именно на этих металлах возможен разрыв связи Н—Н в молекуле водорода с образованием атомарного водорода с последующим спилловером на носитель.

Анализ группы элементов⁷⁴, выделенной на основании DFT расчетов⁷⁵, показал взаимосвязь ширины d-зоны и способности металла связываться с адсорбатом. Было сделано предположение о том, что такие металлы, как серебро и золото, адсорбируют водород слишком слабо, поэтому для диссоциации молекулы водорода требуется преодолеть активационный барьер. В случае металлов платиновой группы, активационный барьер для диссоциации водорода незначителен, поэтому их называют «металлами, спонтанно активирующими водород». В присутствии этих металлов спилловер водорода будет характеризоваться низкой температурой начала восстановления оксида церия. Для систем CeO₂/M/Al₂O₃ на основании результатов ТПВ-Н₂ была получена зависимость между температурой восстановления оксида металла и температурой начала восстановления оксида церия, находящимся в прямом контакте с благородным металлом (рис. 6)⁷⁴. Положение серебра вне полученной прямой авторы объяснили именно наличием активационного барьера диссоциации молекулярного водорода. Видно, что восстановление оксида платины до Pt(O) и последующее на-

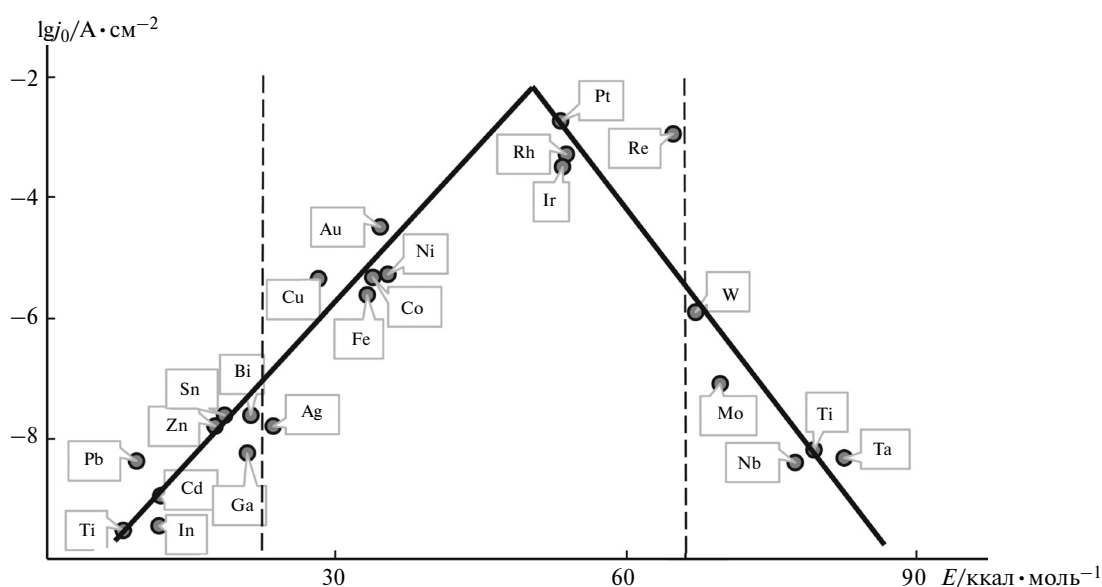


Рис. 5. Зависимость каталитической активности металла в электрохимических реакциях от энергии образования связи металл—водород⁷².

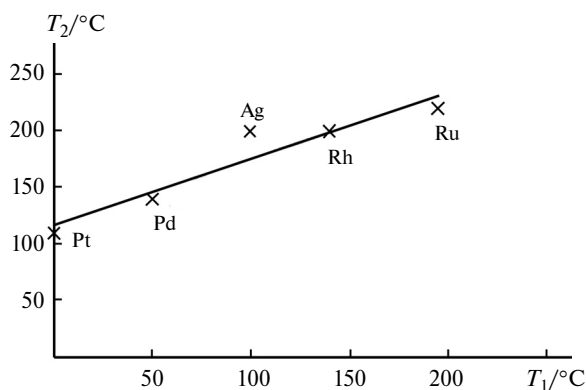


Рис. 6. Зависимость между температурой восстановления оксида металла (T_1) и температурой восстановления оксида церия (T_2) в системе $\text{CeO}_2/\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$.⁷⁴ Публикуется с разрешения издательства WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Weinheim).

чало восстановления оксида церия происходит при наименьшей температуре среди других благородных металлов.

Таким образом, можно предположить, что эффект спилловера водорода и, соответственно, образование кислородных вакансий на системе Pt/CeO_2 возникает при наиболее низкой температуре по сравнению с системами, содержащими другие металлы. Следует отметить, что выбор металла — это комплексная задача, которую необходимо решать индивидуально для каждого процесса.

Заключение

Катализаторы на основе Се-содержащих носителей имеют огромный потенциал применения в процессах гидрирования. Высокая активность таких систем обусловлена в том числе и возникновением эффекта спилловера водорода. Использование современных рутинных методов физико-химических исследований предоставляет возможность всесторонне изучить это явление на катализаторах на основе оксида церия, тем самым расширяя знания о подобных каталитических системах. Исследование спилловера водорода на церий-оксидных системах позволяет выявлять и находить закономерности протекания различных реакций в их присутствии, что является важным шагом на пути к разработке более современных и эффективных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-46013).

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

1. Y. Geng, H. Li, *ChemSusChem*, 2022, **15**, e202102495; DOI: 10.1002/cssc.202102495.
2. T. Liu, W. Gao, Q. Wang, M. Dou, Z. Zhang, F. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**(46), 20423; DOI: 10.1002/anie.202009612.
3. J. Park, S. Lee, H. E. Kim, A. Cho, S. Kim, Y. Ye, J. W. Han, H. Lee, J. H. Jang, J. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**(45), 16038; DOI: 10.1002/anie.201908122.
4. S. Khoobiar, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 411; DOI: 10.1021/j100784a503.
5. J. H. Guo, S. J. Li, Y. Su, G. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45**(48), 25900; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.146.
6. R. Shi, H. Yan, J. Zhang, H. Gao, Y. Zhu, Y. Liu, X. Hu, Y. Zhang, L. Li, *Small*, 2021, **17**(31), 2100852; DOI: 10.1002/sml.202100852.
7. E. Boateng, A. Chen, *Mater. Today Adv.*, 2020, **6**, 100022; DOI: 10.1016/j.mtadv.2019.100022.
8. K. Murakami, Y. Sekine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 22852; DOI: 10.1039/D0CP04139D.
9. M. Choi, S. Yook, H. Kim, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 1048; DOI: 10.1002/cctc.201500032.
10. X. Kong, L. Chen, *Appl. Catal. A*, 2014, **476**, 34; DOI: 10.1016/j.apcata.2014.02.011.
11. G. Kennedy, L. R. Baker, G. A. Somorjai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 3405; DOI: 10.1002/anie.201400081.
12. M. M. Wang, L. He, Y. M. Liu, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, *Green Chem.*, 2011, **13**, 602; DOI: 10.1039/c0gc00937g.
13. А. И. Мытарева, Д. А. Бокарев, Г. Н. Баева, А. Ю. Стахеев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, 2274 [A. I. Mytareva, D. A. Bokarev, G. N. Baeva, A. Yu. Stakheev, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 2274; DOI: 10.1007/s11172-020-3043-9].
14. Е. М. Марцинкевич, А. А. Афаунов, В. Р. Флид, Л. Г. Брук, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2021, 2031 [E. M. Martsinkevich, A. A. Afaunov, V. R. Flid, L. G. Bruk, *Russ. Chem. Bull.*, 2021, **70**, 2031; DOI: 10.1007/s11172-021-3313-1].
15. H. Shen, H. Li, Z. Yang, C. Li, *Green Energy & Env.*, 2022; DOI: 10.1016/j.gee.2022.01.013.
16. M. M. Bettahar, *Catal. Rev.*, 2022, **64**, 87; DOI: 10.1080/01614940.2020.1787771.
17. D. Pyle, E. Gray, C. Webb, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**(42), 19098; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.061.
18. Q. Liang, X. Wu, X. Wu, D. Weng, *Catal. Lett.*, 2007, **119**(3–4), 265; DOI: 10.1007/s10562-007-9228-0.
19. J. Fan, Yu. Chen, X. Jiang, P. Yao, Y. Jiao, J. Wang, Ya. Chen, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 104236; DOI: 10.1016/j.jece.2020.104236.
20. Y. Liu, J. Yang, J. Yang, L. Wang, Y. Wang, W. Zhan, Y. Guo, Y. Zhao, Y. Guo, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **556**, 149766; DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149766.
21. M. V. Grabchenko, N. N. Mikheeva, G. V. Mamontov, M. A. Salaev, L. F. Liotta, O. V. Vodyankina, *Catalysts*, 2018, **8** (7), 285; DOI: 10.3390/catal8070285.
22. W. Jang, H. Kim, J. Shim, S. Yoo, K. Jeon, H. Na, Y. Lee, D. Jeong, J. Bae, I. Nah, H. Roh, *Green Chem.*, 2018, **20**, 1621; DOI: 10.1039/C7GC03605A.
23. G. Xiao, S. Li, H. Li, L. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **120**, 426; DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.12.015.
24. H. Lan, J. Zeng, B. Zhang, Y. Jiang, *Res. Chem. Intermediat.*, 2019, **45**, 1565; DOI: 10.1007/s11164-018-3694-4.

25. A. Barroso-Bogeat, B. Núñez-Pérez, G. Blanco, J. M. Pintado, J. C. Hernández-Garrido, J. J. Calvino, *Surface and Interface Analysis*, 2018, **50**, 1025; DOI: 10.1002/sia.6444.
26. M. P. Kapoor, A. Raj, Y. Matsumura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **44–45**, 565; DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00235-9.
27. K. V. Vikanova, E. A. Redina, G. I. Kapustin, V. D. Nissenbaum, I. V. Mishin, E. M. Kostyukhin, L. M. Kustov, *Ceramics Int.*, 2020, **46**, 13980; DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.197.
28. K. Vikanova, M. Chernova, E. Redina, G. Kapustin, O. Tkachenko, L. Kustov, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2021, **96**, 2421; DOI: 10.1002/jctb.6785.
29. E. Redina, K. Vikanova, G. Kapustin, I. Mishin, O. Tkachenko, L. Kustov, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, **2019**, 4159; DOI: 10.1002/ejoc.201900215.
30. J. A. Rodriguez, D. C. Grinter, Z. Liu, R. M. Palomino, S. D. Senanayake, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 1824; DOI: 10.1039/c6cs00863a.
31. M. Salae, A. Salae, T. Kharlamova, G. Mamontov, *Appl. Catal., B*, 2021, **295**, 120286; DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120286.
32. N. Evdokimenko, A. Kustov, K. Kim, I. Mishin, V. Nissenbaum, G. Kapustin, L. Kustov, *Funct. Mater. Lett.*, 2020, **1**, 2040004; DOI: 10.1142/S1793604720400044.
33. R. Brayner, T. Coradin, F. Fiévet, *Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective*, 2013; DOI: 10.1007/978-1-4471-4213-3.
34. J. Lee, Y. Ryou, X. Chan, T. J. Kim, D. H. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 25870; DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08656.
35. Y. Yang, S. Wang, Y. Jiang, X. Wu, C. Xia, R. Peng, Y. Lu, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 17092; DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02878.
36. S. Zhang, Z. Xia, T. Ni, Z. Zhang, Y. Ma, Y. Qu, *J. Catal.*, 2018, **359**, 101; DOI: 10.1016/j.jcat.2018.01.004.
37. Q. Wu, J. Ba, X. Yan, J. Bao, Z. Huang, S. Dou, D. Dai, T. Tang, W. Luo, D. Meng, *Catal. Commun.*, 2017, **98**, 34; DOI: 10.1016/j.catcom.2017.04.045.
38. Z. Peng, Z. Li, Y-Q. Liu, S. Yan, J. Tong, D. Wang, Y. Ye, S. Li, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5958; DOI: 10.1039/C7CC02235B.
39. D. Kaya, D. Singh, S. Kincal, D. Uner, *Catal. Today*, 2019, **323**, 141; DOI: 10.1016/j.cattod.2018.04.063.
40. S. K. Konda, A. Chen, *Mater. Today*, 2016, **19**(2), 100; DOI: 10.1016/j.mattod.2015.08.002.
41. C. Pischetola, L. Collado, M. A. Keane, F. Cárdenas-Lizana, *Molecules*, 2018, **23**(11), 1; DOI: 10.3390/molecules23112905.
42. Y. Guo, S. Mei, K. Yuan, D. Wang, H. Liu, C. Yan, Y. Zhang, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 6203; DOI: 10.1021/acscatal.7b04469.
43. M. Liu, X. Wu, S. Liu, Y. Gao, Z. Chen, Y. Ma, R. Ran, D. Weng, *Appl. Catal. B*, 2017, **219**, 231; DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.07.058.
44. M. A. Ocsachoque, J. I. Eugenio Russman, B. Irigoyen, D. Gazzoli, M. G. González, *Mater. Chem. Phys.*, 2016, **172**, 69; DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.12.062.
45. F. Lucci, M. Marcinkowski, T. Lawton, E. Sykes, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 24351; DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05562.
46. R. Prins, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2714; DOI: 10.1021/cr200346z.
47. L. Chen, A. C. Cooper, G. P. Pez, H. Cheng, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1755; DOI: 10.1021/jp7119137.
48. F. Ahmed, M. Alam, R. Muira, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 7643; DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.06.021.
49. V. Sharma, P. A. Crozier, R. Sharma, J. B. Adams, *Catal. Today*, 2012, **180**, 2; DOI: 10.1016/j.cattod.2011.09.009.
50. S. Ø. Stub, E. Vøllestad, T. Norby, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 12817; DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b03005.
51. R. Manabe, S. Ø. Stub, T. Norby, Y. Sekine, *Solid State Commun.*, 2018, **270**, 45; DOI: 10.1016/j.ssc.2017.11.010.
52. Y. Lykhach, J. Kubát, A. Neitzel, N. Tsud, M. Vorokhta, T. Skála, F. Dvorak, Y. Kosto, K. Prince, V. Matolin, V. Johanek, J. Myslivecek, J. Libuda, *J. Chem. Phys.*, 2019, **151**, 204703; DOI: 10.1063/1.5126031.
53. W. Karim, A. Kleibert, U. Hartfelder, A. Balan, J. Gobrecht, J. A. van Bokhoven, Y. Ekinci, *Sci. Rep.*, 2016, **6**(1), 18818; DOI: 10.1038/srep18818.
54. B. Reddy, K. Rao, G. Reddy, *Catal. Lett.*, 2009, **131**(1–2), 328; DOI: 10.1007/s10562-009-9945-7.
55. X. Wang, C. Zhang, Z. Zhang, Y. Gai, Q. Li, *J. Colloid. Interface Sci.*, 2022, **615**, 19; DOI: 10.1016/j.jcis.2022.01.168.
56. K. Vikanova, E. Redina, G. Kapustin, M. Chernova, O. Tkachenko, V. Nissenbaum, L. Kustov, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 1161; DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06560.
57. I. Lucentini, A. Casanovas, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 12693; DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.154.
58. G. Mamontov, M. Grabchenko, V. Sobolev, V. Zaikovskii, O. Vodyankina, *Appl. Catal. A*, 2016, **528**, 161; DOI: 10.1016/j.apcata.2016.10.005.
59. F. Jiang, S. Wang, B. Liu, J. Liu, L. Wang, Y. Xiao, Y. Xu, X. Liu, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 11493; DOI: 10.1021/acscatal.0c03324.
60. K. Liu, P. Yan, H. Jiang, Z. Xia, Z. Xu, S. Bai, Z. Zhang, *J. Catal.*, 2019, **369**, 396; DOI: 10.1016/j.jcat.2018.11.033.
61. M. Mao, H. Lv, Y. Li, Y. Yang, M. Zeng, N. Li, X. Zhao, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 418; DOI: 10.1021/acscatal.5b02371.
62. S. Alayoglu, K. An, G. Melaet, S. Chen, F. Bernardi, L. W. Wang, A. Linderman, N. Musselwhite, J. Guo, M. Marcus, G. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 26608; DOI: 10.1021/jp407280e.
63. I. Lucentini, G. García Colli, C. D. Luzi, I. Serrano, O. M. Martínez, J. Llorca, *Appl. Catal. B*, 2021, **286**, 119896; DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.119896.
64. J. Terreni, E. Billeter, O. Sambalova, X. Liu, M. Trottmann, A. Sterzi, H. Geerlings, P. Trtik, A. Kaestner, A. Borgschulte, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 22979; DOI: 10.1039/d0cp03414b.
65. X. Yang, Y. Mueannngern, Q. A. Baker, L. R. Baker, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 6824; DOI: 10.1039/c6cy00858e.
66. S. Wei, Y. Zhao, G. Fan, L. Yang, F. Li, *Chem. Eng. J.*, 2017, **322**, 234; DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.026.
67. A. Malik, S. Zaman, A. Al-Zahrani, M. Daous, H. Driss, L. Petrov, *Appl. Catal. A*, 2018, **560**, 42; DOI: 10.1016/j.apcata.2018.04.036.
68. G. Psafogiannakis, G. Froudakis, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7933; DOI: 10.1039/c1cc11389e.
69. N. R. Stuckert, L. Wang, R. T. Yang, *Langmuir*, 2010, **26**, 11963; DOI: 10.1021/la101377u.

70. M. Qureshi, A. Garcia-Esparza, G. Jeantelot, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, J. Hazemann, J. Basset, D. Loffreda, T. Le Bahers, K. Takanabe, *J. Catal.*, 2019, **376**, 180; DOI: 10.1016/j.jcat.2019.06.045.
71. H. Zhang, Y. Meng, G. Song, F. Li, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2016, **46**, 940; DOI: 10.1080/15533174.2013.862651.
72. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, **39**, 163; DOI: 10.1016/S0022-0728(72)80485-6.
73. H. Wendt, E. Spinacé, A. Oliveira Neto, M. Linardi, *Quimica Nova*, 2005, **28**, 1066; DOI: 10.1590/S0100-40422005000600023.
74. N. Acerbi, S.C. Edman Tsang, G. Jones, S. Golunski, P. Collier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 7737; DOI: 10.1002/anie.201300130.
75. A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **115**, 421; DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00348-2.

Поступила в редакцию 4 мая 2022;
после доработки — 20 июня 2022;
принята к публикации 22 июня 2022