ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 944–951

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 661.183.6;661.726;661.897;544.478-03;544.478.02;544.47;546.46;547.313;543.427.2;543.421/.424

ВЛИЯНИЕ ХИТОЗАНА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ АДСОРБИРОВАННОГО МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2023 г. М. И. Шилина[b], Т. К. Обухова[a], Т. И. Батова[a,*], Н. В. Колесниченко[a]

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

[b] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

**e-mail: batova.ti@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 09.11.2022 г.
После доработки 09.11.2022 г.
Принята к публикации 20.01.2023 г.

Методами инфракрасной спектроскопия диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода и рентгеновской абсорбционной спектроскопии исследованы цеолитные катализаторы конверсии диметилового эфира в низшие олефины с одноатомным распределением родия. Для одноатомного распределения активного компонента на поверхности носителя цеолит предварительно обрабатывали ультразвуком, а в качестве среды для диспергирования родия на стадии пропитки использовали полимер (гидрохлорид хитозана). Для сравнения исследован образец, приготовленный методом традиционной пропитки цеолита водным раствором хлорида родия. Показано, что независимо от способа нанесения с участием полимера или без него родий в структуре цеолита, обработанного ультразвуком, находится в виде изолированных металлических центров. Использование хитозана при синтезе способствует более дисперсному распределению родия на внешней поверхности цеолита и большей окислительной способности катализатора.

Ключевые слова: цеолитные катализаторы, модифицирование родием, ИК-спектроскопия адсорбированного CO

DOI: 10.31857/S0044453723070269, **EDN:** SMGLNH

В настоящее время большой интерес представляет процесс получения низших олефинов из CO и H_2 через промежуточный синтез диметилового эфира (ДМЭ) с его последующей переработкой в олефины [1–3].

Среднепористые цеолиты типа ZSM-5, модифицированные различными металлами [4] широко используются как катализаторы в данном процессе. В качестве промоторов используются элементы с основными (Ca, Mg, La) или с амфотерными свойствами (Zr, Zn, Ti), а также благородные металлы (Rh).

Большое внимание исследователей привлекают гетерогенные катализаторы с высокодисперсным распределением активного компонента, что позволяет значительно повысить активность катализатора. В этой связи усиленно разрабатывается и успешно исследуется принципиально новый класс гетерогенных катализаторов с одноатомным распределением активного металлического центра [5–9]. Основной особенностью данных систем является резкое возрастание каталитической активности при низкой концентрации активного компонента. Особенно это актуально при использовании атомов драгоценных металлов в гетерогенных катализаторах.

Для получения высокодисперсного распределения активного компонента на поверхности носителя часто используются полимеры в качестве подложки и стабилизатора [10–15]. Ранее нами показано, что нанесение родия на цеолит, предварительно обработанный ультразвуком (УЗО), в независимости от того, наносится ли он с полимером или без полимера, приводит к одноатомному распределению родия на поверхности цеолита, что значительно повышает выход уксусной кислоты в окислительной конверсии метана [16]. Однако при исследовании этих цеолитных катализаторов в синтезе низших олефинов, в случае использования полимера для диспергирования родия наблюдалось падение активности катализатора [17]. Скорее всего, это связано с электронным состоянием родия, которое иначе проявляется в различных реакциях.

Одноцентровое распределение активного компонента на поверхности гетерогенной подложки, и в частности цеолита, доказано различными методами, включая электронную микроскопию высокого пространственного разрешения и спектральные методы [18]. Среди них ИК-спектроскопия адсорбированного CO является одним из наиболее информативных инструментов анализа. Частоты валентных колебаний и количество полос в спектре CO, адсорбированного на гетерогенном катализаторе позволяют выявить наличие изолированных металлических центров и/или частиц металлов с соседними металлическими центрами. О присутствии последних можно судить по наличии мостиковых полос колебаний CO, проявляющихся в низкочастотной области спектра (ниже 2000 $см^{-1}$) [18–22]. Электронное состояние родия и его распределение на поверхности цеолитного катализатора может меняться в зависимости от метода введения металла (пропитка или ионный обмен), а также структуры, силикатного модуля цеолита и распределения атомов алюминия в его решетке [18, 20, 23]. Недавно мы показали, что в катализаторах Rh/ZSM-5, приготовленных с использованием хитозана, пространственное расположение атомов родия отличается от аналогичных образцов, полученных традиционной пропиткой водным раствором $RhCl_3$ [16]. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при использовании полимерной матрицы различной природы родий находится преимущественно на поверхности цеолитного носителя, в то время как традиционная пропитка приводит к локализации родия внутри микропористых каналов и/или "полостей" пересечений каналов. Однако влияние полимера на электронное состояние активного компонента остается не выясненным.

В данной работе приведены результаты исследования методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода и рентгеновской абсорбционной спектроскопии цеолитных катализаторов, модифицированных родием с использованием полимерной матрицы и без нее, с целью определения влияния полимера на электронное состояние и распределение родия на поверхности цеолитного катализатора конверсии ДМЭ в олефины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы синтеза низших олефинов из ДМЭ готовили на основе цеолита типа ZSM-5 (отечественный аналог с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 32.6$, производство ОАО "Ангарский завод катализаторов и органического синтеза") в аммонийной форме. Водородную форму цеолита (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита NH_4ZSM-5 в течение 4 ч при температуре 500°C на воздухе.

Предварительную ультразвуковую обработку цеолита HZSM-5 проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт в течение 1 ч (HZSM-5 (УЗО), далее HZ).

Родий наносили на катализатор HZ методом безостаточной пропитки из водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (Rh/HZ) или из предварительно подготовленной суспензии из растворенного в воде гидрохлорида хитозана и водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (Rh(X)/HZ) (рис. 1). Для приготовления композита использовали гидрохлорид хитозана (производство "Биопрогресс", г. Москва) с молекулярной массой 10^4 Да. Содержание Rh в составе готового катализатора – 0.15 мас. %.

Физико-химические методы исследования

Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС)

Элементный анализ выполняли на усовершенствованном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'x Sequential XFR ("Thermo Fisher Scientific", Швейцария).

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS)

Спектры EXAFS/XANES образцов (навеска ~100 мг для порошкообразных образцов) были сняты на экспериментальной станции "Структурное материаловедение" (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения [24, 25]. XAS-спектры на K-крае Rh регистрировали в режиме флуоресценции при помощи полупроводникового детектора Amptek X123 (энергетическое разрешение ~100 эВ). Для сканирования по энергии использовали однокристальный монохроматор Si(220) с вырезом ("бабочка"), энергетическое разрешение ~1 эВ. Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измеряли ионизационной камерой, заполненной чистым аргоном. Первичную обработку XAS-спектров выполняли с помощью программного пакета IFEFFIT [26, 27]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали в диапазоне $k = 2–12$ $Å^{-1}$ с весовым коэффициентом k^3.

Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода (ИКСДО CO)

Исследования образцов методом ИКСДО проводились на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в диапазоне 6000–900 $см^{-1}$, снабженном приставкой диффузного отражения. Спектры диффузного отражения образцов с величиной

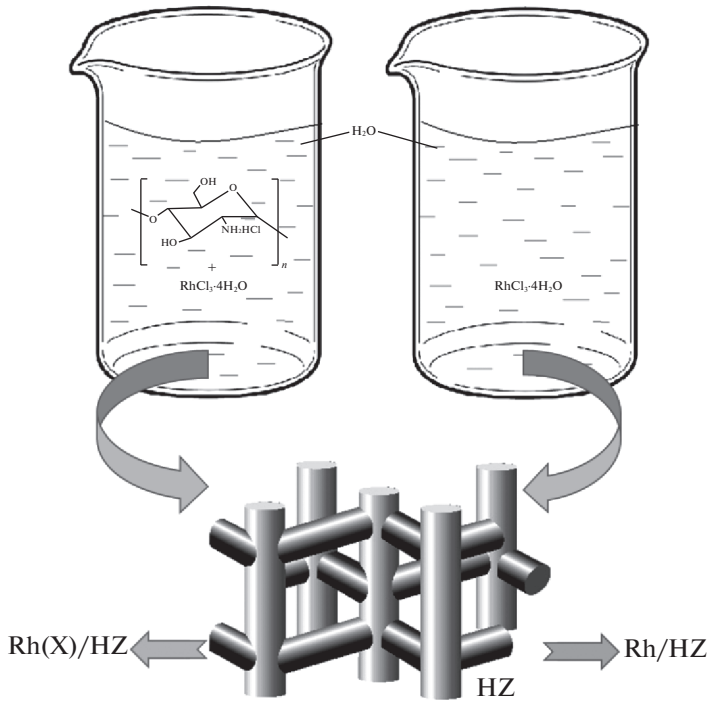


Рис. 1. Схема приготовления катализаторов Rh/HZ и Rh(X)/HZ.

гранул 0.4–0.8 мм снимали в кварцевых кюветах, через оптическое окошко из фторида кальция при комнатной температуре. Разрешение 4 $см^{-1}$, накопление 256 сканов.

Для снятия ИК-спектров ДО образцы нагревали в кварцевой части реактора-кюветы в вакууме сначала при 150–200°C в течение 2 ч, затем температуру поднимали до 400°C и грели при ней в течение 100 минут. Сразу после откачки и охлаждения образец пересыпали в отросток, снабженный оптическим окошком, и снимали спектры. Адсорбцию оксида углерода на образцы осуществляли при комнатной температуре и давлениях p(CO) от 2 до 10 Торр, а также после вакуумирования до остаточного давления 0.05 Торр.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам рентгено-флуоресцентного анализа промышленный цеолит, на основе которого готовили родийсодержащие цеолитные катализаторы, содержит примесные катионы Na, Mg, Ca и Fe в количестве 0.1–0.24 мас. %. Элементный состав образцов приведен в таблице 1. Содержание родия составляет около 0.15 мас. %.

Родийсодержащие цеолитные катализаторы, приготовленные с/без использования гидрохлорида хитозана для диспергирования родия на поверхности обработанного ультразвуком цеолита были исследованы с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Анализ данных спектроскопии на K-крае Rh показывает, что форма спектров в области XANES идентична для двух родийсодержащих образцов, такая форма характерна для XANES-спектров родия, входящего в структуру цеолита [19, 28, 29] и соответствует разупорядоченному кислородному окружению (рис. 2а). На кривой EXAFS наблюдаются характерный для кислородной координации максимум при R ~ 1.5 Å, что указывает на то, что Rh присутствует в основном в виде изолированных атомов (рис. 2б) [16, 30].

Чтобы подтвердить одноатомность родиевых центров и выявить различия в состоянии родия на поверхности цеолита в зависимости от способа его введения, образцы были исследованы с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного CO. На рис. 3 (а–в) показаны ИК ДО-спектры адсорбированного CO на исходном цеолите HZ и ро-

Таблица 1. Количественный элементный анализ исходного цеолита и родийсодержащих катализаторов, приготовленных на его основе

Образцы	Содержание элемента, %						
	Si	Al	Na	Mg	Ca	Fe	Rh
HZSM-5	43.79	2.93	0.09	0.10	0.11	0.14	–
HZ	43.79	2.93	0.09	0.10	0.11	0.14	–
Rh/HZ	43.36	3.01	0.20	0.06	0.19	0.24	0.15
Rh(X)/HZ	43.60	2.92	0.12	0.10	0.13	0.17	0.16

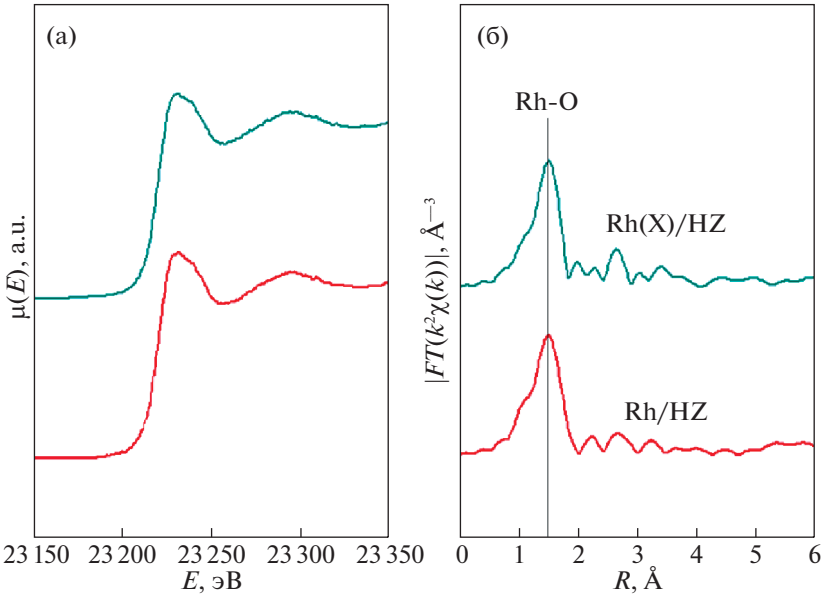


Рис. 2. XANES(а) и EXAFS(б) спектры на K-крае Rh родиевых цеолитных катализаторов, приготовленных с и без использования хитозана.

дийсодержащих образцах Rh(X)/HZ и Rh/HZ, полученных в присутствии хитозана и без него, соответственно.

Следует отметить, что наличие примесных катионов в исходном промышленном цеолите потребовало предварительного исследования ИК-спектров исходного носителя, снятых при разных давлениях монооксида углерода (рис. 3а). Анализ спектров родийсодержащих образцов проводили с учетом возможного взаимодействия CO со всеми адсорбционными центрами поверхности, включая и примесные катионы.

На спектрах всех изученных образцов видны интенсивные полосы поглощения при 2211, 2194 и 2157 $см^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям CO, адсорбированного на льюисовских Al^{3+} центрах цеолита HZ, а также примесных катионов Mg (2212 $см^{-1}$), Na (2175 $см^{-1}$), Fe, Ca (2192–2188 $см^{-1}$) или их оксокомплексов $(M_xO_y)^{2+}$ [31–34]. При увеличении равновесного давления CO от 3 до 10 торр интенсивность этих полос меняется по-разному. Для наглядности на рис. 3 пунктиром показаны разностные спектры, найденные путем вычитания спектров, записанных при давлениях 3 Торр из спектров, полученных при 10 Торр.

Как видно из рис. 3а, в спектрах немодифицированного HZ при увеличении давления CO наблюдается лишь небольшое увеличение интенсивностей полос, что указывает на насыщение сильных льюисовских кислотных центров уже при 3 Торр. Появление на разностных спектрах небольших полос поглощения при 2189, 2173, 2153 $см^{-1}$ связано, по-видимому, с проявлением более слабых кислотных центров, в том числе и примесных катионов. Наличие бренстедовских кислотных центров проявляется в спектрах адсорбированного CO, как правило, при более высоких давлениях CO [34, 35].

В спектрах родийсодержащих образцов (рис. 3б, в) наряду с рассмотренными выше полосами поглощения CO на исходном носителе, появляются новые полосы в низкочастотной области спектра, относящиеся к адсорбции CO на катионах родия. Так же сохраняются, но оказываются менее интенсивными полосы поглощения CO, адсорбированного на примесных катионах; при этом изменение их интенсивностей с повышением давления CO зависит от способа введения родия на поверхность HZ. Из рис. 3б видно, что в спектрах Rh(X)/HZ интенсивности полос 2211, 2194 и 2157 $см^{-1}$ не только не растут с ростом давления CO, но, напротив, уменьшаются. Одновременно в спектрах появляется и растет полоса поглощения в области 2250 $см^{-1}$ (не показана на рис. 3), относящаяся к адсорбированному CO_2 [34], что указывает на протекающие в присутствии родия процессы окисления–восстановления с участием CO и атомов кислорода поверхности цеолита. В результате на разностных спектрах родийсодержащих образцов (спектры *4*, рис. 3б, в) наблюдаются полосы в области отрицательного поглощения. Их появление связано, по-видимому, с уменьшением давления CO над поверхностью образцов в связи с его окислением до CO_2 в присутствии родия. Кроме того, нельзя исключить и изменение концентрации поверхностных

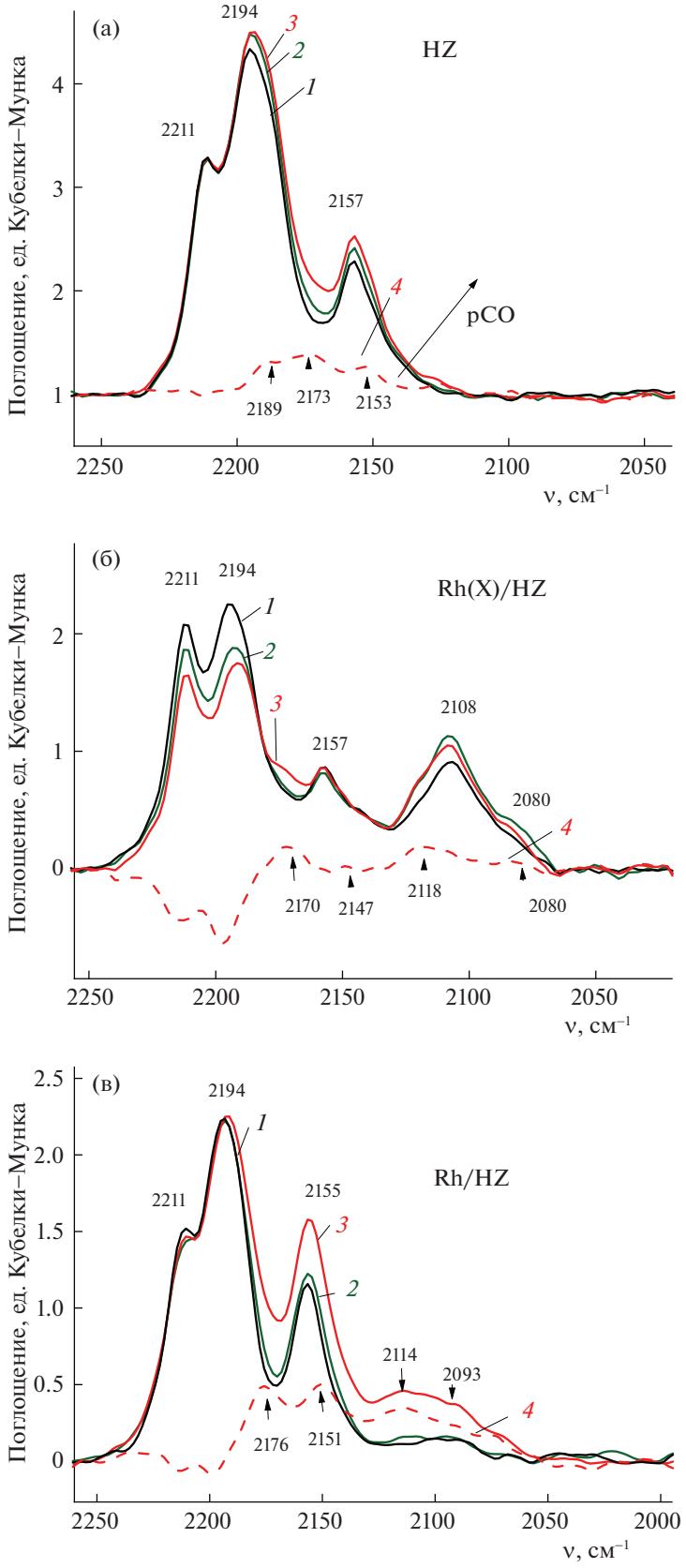


Рис. 3. ИК-спектры ДО адсорбированного CO на немодифицированном HZ (а) и на родийсодержащих образцах Rh(X)/HZ (б) и Rh/HZ (в) при равновесных давлениях 3 (*1*), 5 (*2*) и 10 (*3*) торр и разностные спектры, полученные вычитанием спектров, снятых при давлениях 10 и 3 Торр (*4* – пунктир).

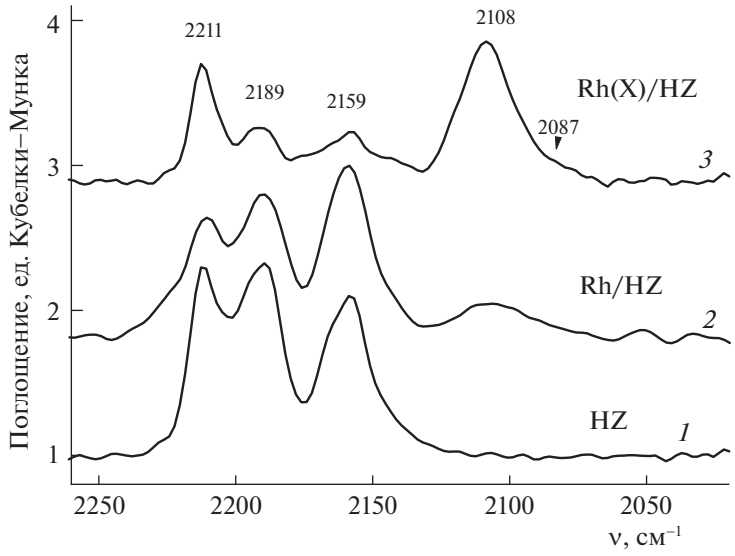


Рис. 4. ИК-спектры ДО адсорбированного CO на немодифицированном HZ (*1*) и на родийсодержащих образцах Rh/HZ (*2*) и Rh(X)/HZ (*3*), снятых после вакуумирования адсорбированного CO до остаточного давления 0.05 Торр.

адсорбционных центров за счет частичного восстановления оксокомплексов примесных металлов. При сравнении разностных спектров двух Rh-модифицированных образцов можно отметить, что на образце Rh/HZ процессы окисления–восстановления идут в меньшей степени по сравнению с Rh(X)/HZ, поскольку абсолютные значения интенсивностей полос отрицательного поглощения в области 2190–2200 $см^{-1}$ оказываются меньше в спектре катализатора, полученного в отсутствие хитозана.

Как видно из рис. 3б и в, электронное состояние родия на поверхности Rh(X)/HZ и Rh/HZ не одинаково. В спектрах образца, полученного в присутствии хитозана (рис. 3б), уже при малых давлениях CO (3 Торр) обнаруживается широкая полоса поглощения с максимумом при 2108 $см^{-1}$ и плечом при 2080 $см^{-1}$. С увеличением p(CO) до 5 Торр (кривая *2*) интенсивность полосы немного возрастает, а при дальнейшем повышении p(CO) напротив, снижается. На разностном спектре рис. 3б, кривая *4* хорошо видно, что повышение давления CO способствует формированию бикарбонилов $Rh^+(CO)_2$, с полосами поглощения при 2118 и 2080 $см^{-1}$, относящимися к симметричному и антисимметричному колебаниям CO [20, 36, 37]. Напротив, вакуумирование образца до остаточного давления 0.05 торр способствует стабилизации монокарбонилов родия с полосой поглощения при 2108 $см^{-1}$.

В отличие от Rh(X)/HZ на образце, полученном без хитозана Rh/HZ (рис. 3в), полосы поглощения в области 2108 $см^{-1}$, относящиеся к карбонилам Rh^+ [20, 36, 37], практически не проявляются при давлениях менее 5 Торр. Увеличение *p*(CO) до 10 Торр (рис. 3в, кривая *3*) приводит к появлению в спектре Rh/HZ широкой полосы при ~2114 $см^{-1}$, которую также можно отнести к суперпозиции полос би- и монокарбонилов Rh^+. После вакуумирования до остаточного давления 0.05 Торр (рис. 4, кривая *2*) в спектре Rh/HZ остается полоса при 2108 $см^{-1}$, интенсивность которой значительно выше, чем при начальной адсорбции CO при давлениях менее 5 торр (рис. 3в). По всей видимости, Rh в этом образце изначально был в степени окисления более чем 1+, а затем после адсорбции CO при 10 Торр частично восстановился и стал заметен в ИК ДО-спектре в виде карбонилов Rh+.

Идентификация в исследуемых образцах родия в более высокой степени окисления (>1) осложняется присутствием на поверхности HZ примесных катионов, полосы поглощения адсорбированного CO на которых лежат в той же области спектра, что и предположительно на окисленных формах Rh (+2, +3). По данным [36], бикарбонилы Rh^{n+} проявляются при 2176 и 2142 $см^{-1}$. Тем не менее, представленные на рис. 3 (а–в) зависимости вида спектров родийсодержащих образцов от равновесного давления CO позволяют выявить присутствие родия в более высоких, чем 1+ степенях окисления.

Сравнение рис. 3а и в показывает, что несмотря на то, что при увеличении давления CO интенсивности полос колебаний CO на примесных катионах уменьшаются в области 2190–2200 $см^{-1}$, интенсивность полосы при 2156 $см^{-1}$, напротив, увеличивается. Кроме того, ее интенсивность превышает интенсивность аналогичной полосы в

спектре исходного носителя даже на вакуумированных образцах (рис. 4, кривые *2* и *1*).

Точнее выделить вклад примесных катионов в наблюдаемые спектры и выявить полосы колебаний CO, относящиеся к присутствию родия в образцах, оказалось возможным на основе более детального анализа разностных спектров родий-цеолитов, приведенных на рис. 3, кривые *4*. Из рис. 3в, кривая *4,* видно, что при увеличении давления CO в спектрах Rh/HZ растут полосы поглощения при 2176 и 2151 $см^{-1}$, относящиеся, по всей видимости, к бикарбонилам Rh^{n+}, где $n > 1$ [36]. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах Rh(X)/HZ (рис. 3б, спектр *4*), однако здесь доля родия, находящегося исходно в виде окисленных катионов Rh^{n+} меньше, чем в образце, полученном без хитозана. Основная часть родия в Rh(X)/HZ присутствует в виде Rh^{1+}, что видно и на рис. 4, где интенсивность полосы карбонилов Rh^{+} при 2108 $см^{-1}$ много выше, чем в спектрах Rh/HZ.

Таким образом, по данным ИКСДО адсорбированного CO электронное состояние Rh в образцах Rh/HZ и Rh(X)/HZ различно. В случае традиционной пропитки цеолита водным раствором $RhCl_3$ родий находится в состоянии Rh^{n+}, но при введении монооксида углерода происходит его частичное восстановление до Rh^{1+}. В случае использования хитозана в качестве среды для диспергирования Rh регистрируется в восстановленных формах Rh^{1+} уже при очень низких давлениях CO, что свидетельствует, по меньшей мере, о более легкой способности к восстановлению металла в Rh(X)/HZ. Происходит ли изменение электронного состояния исходного Rh^{3+} уже в процессе синтеза катализатора или только при анализе методом ИКСДО однозначно судить нельзя. По данным РФЭС на поверхности родиевых цеолитных катализаторов, полученных с использованием полимеров, но содержащих большее количество металла (0.5 мас. %), родий находится преимущественно в окисленном состоянии [16].

Следует отметить, что в обоих полученных образцах родий присутствует на поверхности цеолита в виде изолированных катионов. В ИК-спектрах исследованных систем не зарегистрировано полос поглощения, которые могли бы относиться к CO, адсорбированному на наночастицах родия и проявляющихся обычно в более низкочастотной области спектра [21, 22].

Высокая доля восстановленных форм родия, наблюдаемая в образце Rh(X)/HZ уже при низких давлениях CO, свидетельствует о более дисперсном распределении активного компонента на поверхности цеолита. Введение родия совместно с хитозаном способствует, по-видимому, преимущественному распределению его на внешней поверхности цеолита, меньшему проникновению в каналы и более подверженному восстановлению в присутствии CO. В то же время, в отсутствие полимера катионы родия более глубоко проникают в каналы цеолита, занимая ион-обменные позиции, где они более крепко связаны с атомами кислорода решетки и менее подвержены восстановлению монооксидом углерода. В результате при малых давлениях CO в спектрах образцов Rh/HZ наблюдаются преимущественно окисленные формы Rh^{n+} ($n = 2, 3$), восстановление которых в Rh^{1+} происходит только при относительно высоких (более 10 торр) давлениях CO. Приведенные результаты согласуются с данными РФЭС, полученными ранее [16], где даже 0.5 мас.% металла в образце Rh/ZSM-5, приготовленного без участия полимера, не удается зарегистрировать в спектрах РФЭ в отличие от образцов, полученных в присутствии хитозана.

На основании полученных результатов рентгеновской абсорбционной спектроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного CO можно заключить, что независимо от способа нанесения родий находится в структуре цеолита, обработанного ультразвуком, в виде изолированных металлических центров. Использование хитозана при синтезе способствует более дисперсному распределению родия на внешней поверхности цеолита и большей окислительной способности катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M. et al.* // Pet. Chem. 2019. V. 59. № 3. P. 247. https://doi.org/10.1134/S0965544119030101
2. *Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 2. P. 191. [*Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 2. С. 191. https://doi.org/10.1070/RCR4900]. https://doi.org/10.1070/RCR4900
3. *Khadzhiev S.N., Ezhova N.N., Yashina O.V.* // Pet. Chem. 2017. V. 57. № 7. P. 553. [*Хаджиев С.Н., Ежова Н.Н., Яшина О.В.* // Нефтехимия. 2017. Т. 2. № 1. С. 3. https://doi.org/10.1134/S241421581701004X] https://doi.org/10.1134/S0965544117070040
4. *Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Batova T.I.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 4. P. 459. [*Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Батова Т.И.* // Нефтехимия. 2020. Т. 2. № 1. С. 74. https://doi.org/10.53392/27130304_2020_2_1_74] https://doi.org/10.1134/S0965544120040064
5. *Samantaray M.K., D'Elia V., Pump E. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 734. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00238

6. *Ding Sh., Hülsey M.J., Pérez-Ramírez J., Yan N.* // Joule. 2019. V. 3. P. 2897. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.015

7. *Bai S., Liu F., Huang B. et al.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 954. https://doi.org/10.1038/s41467-020-14742-x

8. *Zhang T., Chen Z., Walsh A.G. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 44. P. 2002910. https://doi.org/10.1002/adma.202002910

9. *Ji Sh., Chen Y., Wang X. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11900. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00818

10. *Budiman A.W., Nam J.S., Park J.H. et al.* // Catal. Surv. Asia. 2016. V. 20. P. 173. https://doi.org/10.1007/s10563-016-9215-9

11. *Ren Z., Lyu Y., Song X. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1904976. https://doi.org/10.1002/adma.201904976

12. *Ren Z., Lyu Y., Feng S. et al.* // Mol. Catal. 2017. V. 442. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.007

13. *Park K., Lim S., Baik J.H. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 2894. https://doi.org/10.1039/C8CY00294K

14. *Saikia P.K., Sarmah P.P., Borah B.J. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 412. P. 27. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.015

15. *Qi J., Finzel J., Robatjazi H.et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 33. P. 14178. https://doi.org/10.1021/jacs.0c05026

16. *Kolesnichenko N.V., Batova T.I., Stashenko A.N. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 344. P. 112239. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112239

17. *Batova T.I., Obukhova T.K., Stashenko A.N. et al.* // Pet. Chem. 2022. V. 62. P. 425. https://doi.org/10.1134/S0965544122020165

18. *Babucci M., Guntida A., Gates B.C.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11956. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00864

19. *Ogino I., Gates B.C.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 18. P. 8405. https://doi.org/10.1021/jp100673y

20. *Osuga R., Saikhantsetseg B., Yasuda S. et al.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 5913. https://doi.org/10.1039/D0CC02284E

21. *Asokan C., Thang H.V., Pacchioni G., Christopher P.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 1597. https://doi.org/10.1039/D0CY00146E

22. *Matsubu J.C., Yang V.N., Christopher P.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 3076. https://doi.org/10.1021/ja5128133

23. *Hou Y., Ogasawara S., Fukuoka A., Kobayashi H.* // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 6132. https://doi.org/10.1039/C7CY02183F

24. *Chernyshov A., Veligzhanin A., Zubavichus Y.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167

25. *Trofimova N., Veligzhanin A., Murzin V. et al.* // Ross. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 396. https://doi.org/10.1134/S1995078013030191

26. *Ravel B., Newville M.* // J. Synchrotron. Rad. 2005. V. 12. P. 537 https://doi.org/10.1107/S0909049505012719

27. *Newille M.* // J. Synchrotron. Rad. 2001. V. 8. 322. https://doi.org/10.1107/S0909049500016964

28. *Sun Q., Wang N., Zhang T. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 51. P. 18570. https://doi.org/10.1002/anie.201912367

29. *Liang A.J., Gates B.C.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 18039. https://doi.org/10.1021/jp805917g

30. *Kolesnichenko N.V., Snatenkova Y.M., Batova T.I. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 330. P. 111581. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111581

31. *Bulanek R., Voleska I., Ivanova E. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 25. P. 11066. https://doi.org/10.1021/jp901575p

32. *Voleská I., Nachtigall P., Ivanova E. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 243. P. 53. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.029

33. *Arean C.O., Nachtigallova D., Nachtigall P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. No. 12. P. 1421. https://doi.org/10.1039/b615535a

34. *Davydov A.* Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. England: John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003. p.668.

35. *Shilina M.I., Udalova O.V., Nevskaya S.M.* // Kinet. Catal. 2013. V. 54. P. 691. [*Шилина М.И, Удалова О.В., Невская С.М.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 731. https://doi.org/10.7868/S0453881113060117] https://doi.org/10.1134/S0023158413060116

36. *Ivanova E., Mihaylov M., Thibault-Starzyk F. et al.* // J. Catal. 2005. V. 236. P. 168–171. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.017

37. *Hadjiivanov K., Ivanova E., Dimitrov L., Knözinger H.* // J. Molec. Struct. 2003. V. 661–662. P. 459. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.09.007