

УДК 544.478-03:544.476.2:544.478.023.5

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.009>

## Активні центри каталізаторів окисно-відновлювальних процесів

Г.Р. Космамбетова

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
03028 Київ-28, проспект Науки, 31 [kosmambetova@ukr.net](mailto:kosmambetova@ukr.net)

Розглянуто розвиток уявлень про структуру активного центру твердофазних каталізаторів, починаючи від робіт Х. Тейлора до сучасного розуміння складної та багаторівневої структури каталітичних систем. Проаналізовано основні типи активних центрів каталізаторів окисно-відновлювальних процесів глибокого, селективного та вибіркового перетворення. Показано, що для кожного типу реакцій, незалежно від хімічної природи компонентів каталізатора, структура активного центра характеризується певними спільними ознаками та визначає напрямок перетворення. Особливу увагу приділено структурі активних центрів, сформованих за типом ізольованого активного центра ("single site isolation"), які дозволяють досягти високої селективності каталітичних процесів в напрямку створення цільових продуктів і забезпечити протікання нових реакцій. Зокрема, реакція окиснювального карбонілювання метану в оцтову кислоту вперше була проведена в газовій фазі з використанням як окисника молекулярного кисню та каталізаторах, активні центри яких являли собою ізольовані іони  $Rh^{3+}$  у складі селенохлоридів родію. Окремий тип активних центрів представлено атомами, розташованими на границях розділу кристалітів, які виникають внаслідок міжфазної взаємодії між компонентами каталізатора: носієм, активним компонентом, модифікатором, а також границями між однорідними нанокристалітами в агломерованих системах. Показано, що важливу роль у прояві каталітичних властивостей відіграє доступність активних центрів для реагентів, яка обумовлена просторовою структурою каталізаторів. Прикладом таких каталітичних систем є цеоліти, металоорганічні сполуки (MOF), мезоструктурні оксиди, в яких активні центри розташовуються всередині порожнини каналів. Основна стратегія досліджень в галузі створення удосконалених каталізаторів спрямована на розроблення методів синтезу каталітичних матеріалів, у яких забезпечується як утворення максимальної кількості активних центрів, так їх доступність для реагентів і подальше селективне перетворення в цільові продукти. Конструювання таких систем є комплексним завданням, яке ґрунтується на встановленні кореляційних залежностей між складом, структурою і розмірними характеристиками каталітичних матеріалів.

**Ключові слова:** каталіз, каталізатори, активні центри, окисно-відновлювальні процеси

### Вступ

*Розвиток уявлень про структуру активного центру каталізаторів*

Поняття активного центру є ключовим у каталізі. Ідея про активні центри, як особливі ділянки поверхні, на яких відбувається перебіг каталітичної реакції була вперше висловлена Х. Тейлором у 1925 році [1]. Існуючі на той момент прилади для дослідження властивостей твердих речовин не дозволяли отримати інформацію про їх структуру та стан поверхні, але вже тоді Тейлором була висловлена ідея, про те, що висока каталітична активність дисперсних матеріалів обумовлена неоднорідністю їх поверхні. Він припустив, що тільки деякі ділянки поверхні металів проявляють каталітичну активність, оскільки кількість центрів, де відбуваються стадії, які визначають швидкість каталітичної реакції,

набагато менша від загальної кількості центрів, доступних для адсорбції реагентів. Зіставлення структурних характеристик поверхневих центрів різних каталізаторів зі швидкостями реакцій показало, що розрив хімічних зв'язків спостерігається лише на певних ділянках поверхні, які він назвав «активними центрами». Можна відзначити, що саме з цього моменту виникли перші уявлення про каталіз, як про специфічне явище, що відбувається на молекулярному рівні [2]. На підставі уявлень про активні центри було запропоновано кілька теорій щодо природи каталізу і механізму дії каталізаторів. Відповідно до теорії проміжних поверхневих сполук, що була запропонована Полянї і Евансом [3], на активних центрах відбувається активована адсорбція реагуючих молекул, яка призводить до розриву зв'язків між атомами і утворення проміжного

комплексу з атомами каталізатора. Уявлення про проміжні комплекси та активні центри лягли в основу базових теорій гетерогенного каталізу: теорія активних ансамблів М.І. Кобозєва, ланцюгова теорія М.М. Семенова і В.В. Воеводського, мультиплетна теорія О.О. Баландіна. В теорії Н.І. Кобозєва було висловлено припущення, що каталітичні властивості проявляють окремо розташовані атоми або сукупності невеликого числа атомів - «активні ансамблі», які формуються при нанесенні каталітично активного металу на інертний носій [4]. У мультиплетній теорії каталізу О.О. Баландіна визначальну роль в прояві каталітичної дії виконує структурна відповідність відстаней між атомами в молекулах реагентів і параметрами кристалічної решітки каталізатора [5].

В даний час, за пропозицією комісії IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) для поняття активний центр використовується наступне визначення: активний центр каталізатора – атом або група атомів (іонів) каталізатора, при взаємодії яких з молекулами (іонами, радикалами) реагентів або інтермедіатів відбувається прискорення хімічних реакцій [6].

Для твердофазних каталізаторів поняття «активні центри» найчастіше застосовується до центрів адсорбції, на яких адсорбція і каталіз відбуваються з максимальними величинами константи швидкості і мінімальними енергіями активації, тобто активний центр поєднує в собі функції адсорбційного і каталітичного центрів [7]. Часто активний центр твердофазного каталізатора складається не з одного атома, а з ансамблю атомів, тому для позначення таких складних центрів деякі автори використовують поняття «каталітично активний простір» [8].

Прискорення хімічних реакцій в присутності каталізатора здійснюється за рахунок зниження потенційного бар'єру, необхідного для розриву міцних хімічних зв'язків шляхом утворення активованого комплексу (інтермедіата), що складається з атомів каталізатора і молекул реагентів [9]. Протягом існування такого активованого комплексу відбувається локальна структурна перебудова поверхні, що полегшує формування нових хімічних зв'язків і утворення продуктів реакції. Десорбція продуктів призводить до руйнування комплексу і, відповідно, до можливості здійснення нового циклу каталітичної реакції.

Окисно-відновні реакції відбуваються на поверхні металів або напівпровідників, здатних передавати або приймати неспарені електрони від реагуючих молекул [10]. Відповідно, для таких реакцій, найпростішим типом активного центру є атоми на поверхні металу. В більшості випадків перехідні метали за своїми каталітичними і

адсорбційними властивостями значно перевершують всі інші, що обумовлено наявністю в них d-електронів [11]. Активними центрами адсорбції та каталізу на перехідних елементах є координаційно-ненасичені атоми поверхні твердого тіла з недобудованими d-орбіталями.

Серед напівпровідників каталітичну активність виявляють сполуки елементів VI групи періодичної системи (O, S, Se) з перехідними металами. Зазвичай це оксиди, рідше сульфідні метали. Каталітичні властивості таких речовин визначаються наявністю у атомів перехідних металів декількох ступенів окиснення, що полегшує перенесення електрона від активного центра до реагента в процесі його активації. Більш високу каталітичну активність виявляють оксиди металів зі змінною валентністю. Важливим чинником, що визначає каталітичну активність оксидів, є координація металу і кристалічна структура оксиду [12].

*Активні центри каталізаторів глибокого, селективного та вибіркового перетворення*

У реакціях глибокого окиснення вуглеводнів і кисень-вмісних сполук більш активними є оксиди, в яких катіон металу знаходиться в октаедричному оточенні аніонів кисню. У такій координації енергія зв'язку метал-кисень нижча, ніж в тетраедричній, що полегшує відрив кисню ґратки, який є лімітуючою стадією реакцій глибокого окиснення. Саме тому у реакціях глибокого окиснення активними є каталізатори на основі оксидів 3-d металів: кобальту, міді, марганцю, заліза, хрому, нікелю, а також змішані оксиди структури шпінелі і перовскіту на основі таких металів [13, 14]. Високу каталітичну активність у реакціях глибокого окиснення виявляють нанесені системи на основі благородних металів. У роботі [15] показано, що каталізатори, в яких активні центри представлені парою Pt-Pd у співвідношенні 1:1 активніші в глибокому окисненні толуолу, ніж чистий Pd, нанесений на мезопористий оксид алюмінію.

Для процесів парціального окиснення та дегідрогенізації вуглеводнів більш прийнятні оксиди з високою енергією зв'язку метал-кисень. До такого типу відносяться каталізатори на основі оксидів ванадію, вольфраму, молібдену, нікелю для процесів парціального окиснення метану в кисень-вмісні сполуки та окиснювального дегідрування вуглеводнів [16]. Активними центрами оксидних каталізаторів окисно-відновних реакцій можуть бути також кисневі вакансії, які виникають через дефекти в структурі або наявності домішок [17]. Для активації великих молекул, наприклад, вуглеводнів з довгим вуглецевим ланцюгом відбувається багаточентрова адсорбція і,

відповідно, активний центр включає не один, а декілька атомів, об'єднаних в ансамбль [18].

Каталізатор може включати декілька видів активних центрів, що дозволяє йому брати участь у кількох хімічних реакціях. Центри, активні в одній реакції, можуть не виявляти активності в іншій. Як правило, активні центри формуються на стадії приготування каталізатора та безпосередньо під час каталітичного процесу. Наприклад, оксиди нікелю і молібдену, як каталізатори гідродесульфування, в процесі каталізу відновлюються і перетворюються в сульфіди, які багатозазво збільшують швидкість реакції [19].

Каталізатор може втрачати активність і селективність, якщо активний центр зазнає будь-яких змін складу або структури, блокування продуктами реакції (приклад, закоксування каталізаторів нафтопереробки) [20]. Інший фактор зниження активності каталізатора пов'язаний зі зменшенням кількості активних центрів в результаті спікання або міграції частинок активної фази.

Важливий момент для вирішення проблеми селективності полягає у створенні заданої структури активного центру, що забезпечує перебіг реакції в бік утворення цільових продуктів [21]. Існує ще низка важливих факторів, які необхідно враховувати при розробленні селективних каталізаторів: реакційна здатність вихідних реагентів і продуктів реакції, локальне оточення активного центру, розмір і форма наночастинок активного компонента, взаємодія між наночастинами активного компонента і носія, умови проведення реакції [22]. Складність реакцій селективного перетворення алканів у кисень-вмісні сполуки обумовлена більш високою реакційною здатністю продуктів реакції у порівнянні з вихідними речовинами. В результаті, продукти реакції, які утворюються на поверхні каталізаторів, зазнають подальшого окиснення до  $\text{CO}_2$ , не встигаючи залишити зону реакції. Для ускладнення доокиснення продуктів Р. Граселлі запропонував певну структурну організацію поверхні каталізатора, що являє собою ізольовані активні центри, просторово віддалені один від одного – «single site isolation» [23]. Такі ізольовані активні центри можна розглядати як аналоги активних центрів гомогенних каталізаторів, у яких активація реагентів відбувається шляхом їх впровадження в координаційну сферу центрального атома [24]. Прогрес у цій області перш за все пов'язаний із застосуванням функціональних наноматеріалів, зокрема, молекулярних сит, в структуру яких інкорпоровані іони активних металів, а також металорганічних сполук (MOF, metal-organic framework) [25-26]. Досягненню високої селективності гетерогенно-каталітичних процесів з використанням каталітичних систем, які містять

ізольовані активні центри, присвячені оглядові роботи [27-29]. Такий підхід до створення селективних каталізаторів відкриває можливості до реалізації нових каталітичних маршрутів. Автори [30] вперше здійснили газофазну реакцію окиснювального карбонілювання метану в метилацетат з використанням як окисника закису азоту. Активні центри реакції являли собою ізольовані іони  $\text{Rh}^{3+}$ , інкорпоровані у структуру  $\text{FePO}_4$  у процесі синтезу каталізатора [31]. Нами реакція окиснювального карбонілювання метану в оцтову кислоту вперше була проведена в газовій фазі з використанням як окисника молекулярного кисню та каталізаторів на основі продуктів терморозкладу селенохлоридів родію [32-33]. Показано, що незважаючи на структурну перебудову сполук у процесі термодеструкції, селенохлоридні містки між атомами родію зберігаються у вихідному селенохлориді родію  $\text{Rh}_4\text{Se}_{18}\text{Cl}_{10}$ , продукту його терморозкладу  $\text{Rh}_3\text{Se}_5\text{Cl}$ , а також у каталізаторах на вуглецевих носіях [34]. В основі таких структур лежить кубаноподібне ядро  $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$ , яке зберігається навіть за підвищення температури розкладу до  $700^\circ\text{C}$  (рис.1).

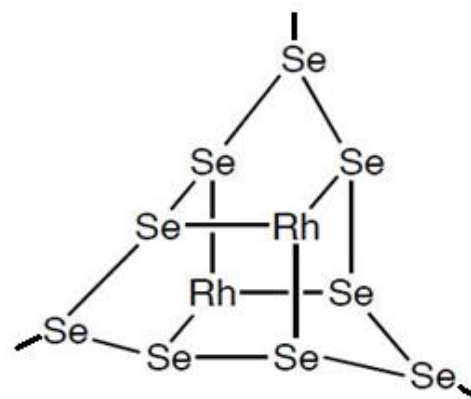
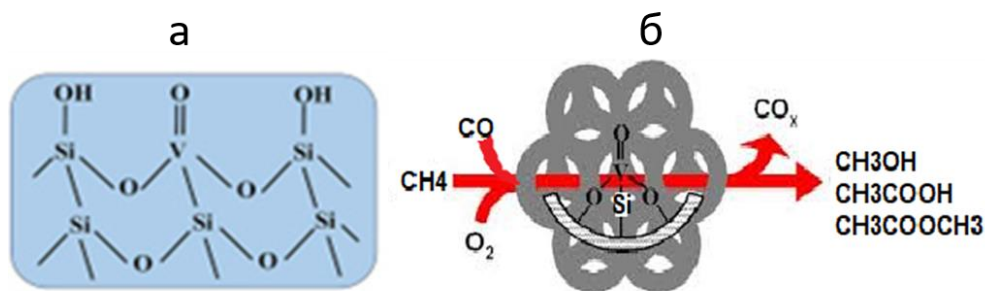


Рис.1. Фрагмент кубаноподібного ядра  $[\text{Rh}_4(\mu_3\text{-Se})_4]$  в структурі селенохлоридів родію.

Дослідження ванадій- та молібден-вмісних кремнеземів та мезопористих молекулярних сит SBA-15 і MCM-41, показало, що синтезу оцтової кислоти та її похідних сприяє не тільки певна структурна організація активного центру а також пориста структура каталізатора. Зокрема, встановлено, що  $\text{C}_2\text{-C}_3$ -оксигенати утворюються на ванадій- та молібден-вмісних молекулярних ситах SBA-15 і MCM-41, активні центри яких представлені інкорпорованими в їх структуру атомами ванадію і молібдену (рис.2. а, б), а розмір пор 3-4 нм створює просторові обмеження для зростання вуглецевого ланцюжка з утворенням  $\text{C-C}$  зв'язку [35].



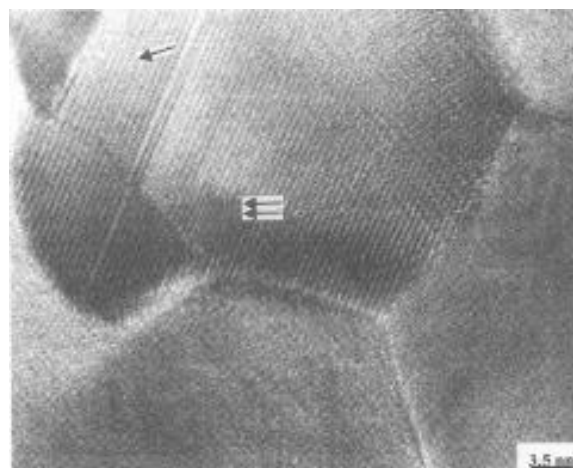
**Рис.2.** Структура активного центру на поверхні V-MCM-41 (а), та схема утворення оцтової кислота та її похідних у порах V-MCM-41 (б).

Показано, що конструювання атомно дисперсних металевих каталізаторів для реакції електровідновлення кисню є перспективним підходом для досягнення ефективного перетворення енергії. Зокрема встановлено, що темплатний синтез вуглецевої матриці, допованої азотом та сіркою, з ізольованими активними атомами заліза призводить до утворення каталізатора, більш ефективного у порівнянні з промисловим каталізатором Pt/C [36].

Особливий тип активних центрів представлено атомами, розташованими на границях розділу кристалітів, які бувають двох типів [37]. Перший є міжфазною границею між окремими компонентами каталізатора, носієм, активним компонентом, модифікатором. Другий – границя між однорідними нанокристалітами в агломерованих системах [38]. Такий тип називають ще границями зерен [39]. Структура границь залежить перш за все від взаємної орієнтації сусідніх кристалів і типу міжатомної взаємодії. Атомна щільність міжзеренних границь на 20-40% менша від щільності нанокристалітів, що є результатом невідповідності структур різних нанокристалітів, розгорнутих хаотично відносно один одного. У наближенні до сферичної форми зерна, що має діаметр  $d$  і товщину границі розділення  $\delta$ , частка міжзеренних границь розділення в загальному об'ємі частинки дорівнює [40]:

$$\Delta V/V = \left[ \frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left( \frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \sim \frac{6\delta}{d}$$

За товщини границі розділення у 3–4 атомних моношари (0,5–1,5 нм), і середньому розмірі зерна 10–20 нм на поверхневий шар припадає до 50% всієї речовини. Міжзеренні границі чітко ідентифікуються методом електронної мікроскопії високої роздільної здатності, як це показано на рис.3 на прикладі наноматеріалу складу  $Zr_{52}Ti_6Al_{10}Cu_{18}Ni_{14}$  [40].



**Рис. 3.** ПЕМ ВР зображення границь розділення в наноматеріалі складу  $Zr_{52}Ti_6Al_{10}Cu_{18}Ni_{14}$  [40].

У наноматеріалах з розміром зерен від 10 до 100 нм міжзеренні границі містять від 10 до 50% атомів нанокристалічного твердого тіла [41]. В нанорозмірних каталізаторах частка атомів, розташованих на границях розділення є значною, але такий тип активних центрів найменш досліджений у гетерогенному каталізі. Є лише декілька робіт, в яких обговорюються активні центри, розташовані на міжзеренних границях. Зокрема показано, що окрім розміру, форми та наявності граней з низькокоординуваними атомами на каталітичну активність монодисперсних наночастинок платини у реакції відновлення нітрофенолу впливає агломерація наночастинок [42]. Встановлено, що швидкість реакції на наночастинках платини, що з'єднані у ланцюжки, істотно вища, порівняно зі швидкістю на ізольованих наночастинках платини на носії. Автори пояснюють отриманий результат великою кількістю міжзеренних границь між наночастинками платини, які зв'язані у ланцюжки. Висока каталітична активність у реакції окиснення метану нанесених нанорозмірних перовскитів  $(La-Ce)(Fe, Mn, Co, Pd)O_3$ , також обумовлена формуванням міжзеренних границь між окремими

нанокристалітами, які полегшують міграцію кисню в об'ємі каталізатора (рис.4) [43].

В оксидних системах формування міжзеренних границь полегшує міграцію кисню в об'ємі каталізатора і підвищує його активність в окисно-відновних реакціях. На прикладі ітрій-стабілізованого діоксиду цирконію (YSZr) показано, що при переході в наноструктурований стан його каталітична активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю підвищується у 2-3 рази. Це обумовлено не лише розміром частинок у нанометровому діапазоні, але й досягненням певного способу організації частинок в наносистемі та формуванням міжзеренних границь, тобто морфологічними змінами [44]. За даними ПЕМ (просвічуючої електронної мікроскопії) формуванню міжзеренних границь в структурі YSZr сприяє підвищення температури прожарювання до 800-1000°C (рис.5).



активна поверхня

наночастинки

Рис. 4. Міжзеренні границі в наночастинках перовскитів (La-Ce)(Fe, Mn, Co, Pd)O<sub>3</sub> [43].

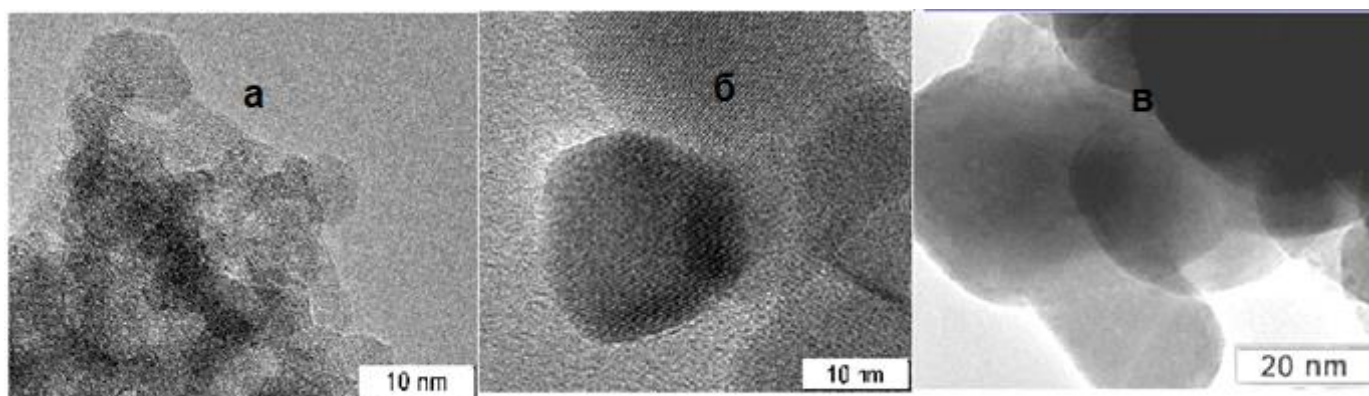


Рис.5. ПЕМ зразків YSZr прожарених за температур 300 °C (а), 800 °C (б), 1000 °C (в).

Швидкість окиснення CO на зразках YSZr зростає зі збільшенням розміру наночастинок та ступеня їх агломерації внаслідок формування за підвищення температури прожарювання кисневих містків розташованих у міжзеренних границях – активних центрів реакції окиснення CO (рис. 6). Найвища швидкість окиснення CO спостерігалась на каталізаторах YSZr -1000 [45].

Активні центри в зонах міжфазної взаємодії виникають в результаті сильної взаємодії компонентів каталізатора, як правило, активного компонента і оксидного носія. Відповідно до визначення, даного в роботі [46], ефектом сильної взаємодії метал-носій (СВМН) називається група явищ, що призводять до зміни електронних і структурних властивостей нанесених металевих частинок, що супроводжується відповідними змінами адсорбційних і каталітичних (швидкість реакції, селективність) характеристик. Зміни електронних і структурних властивостей призводять до прояву синергетичного ефекту та підвищення активності і селективності каталі-

затора, що викликані формуванням активних центрів у зоні контакту неоднорідних фаз [47].

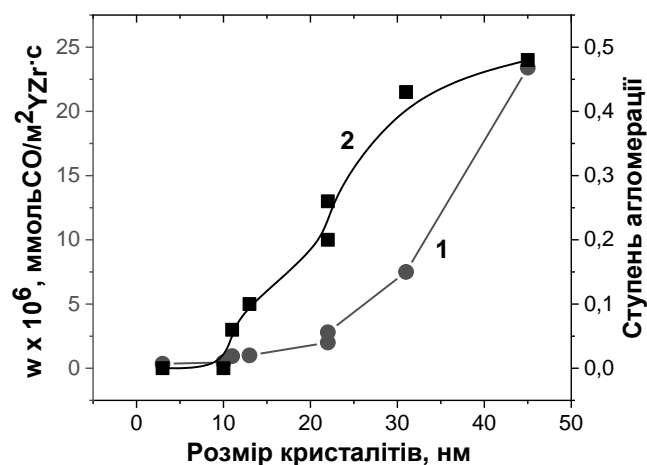


Рис.6. Залежність швидкості окиснення CO (1) та ступеня агломерації (2) наночастинок у каталізаторах YSZr -300-1000 від їх розміру [45].

Ефект СВМН зазвичай проявляється на носіях с відновлювальними властивостями:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  [48]. СВМН грає важливу роль у прояві каталітичної активності та стабільності нанорозмірного золота нанесеного на поверхню носія. Наночастинки золота, нанесені на оксидні носії, такі як  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{CeO}_2$ , мають значну вищу активність у реакціях окислення, в порівнянні з нестабілізованими наночастинками золота [49-50]. Важливість взаємодії між золотом і оксидним носієм була продемонстрована в роботі [51]. На прикладі окисно-відновних реакцій: окиснення  $\text{CO}$ , реакції водяного зсуву та парціального окиснення пропану показано, що активними центрами всіх трьох реакцій є зони контакту золота з оксидним носієм. На підставі експериментальних даних, отриманих трансмісійною ІК спектроскопією, результатів каталітичних досліджень і розрахунку електронних структур в рамках теорії функціонала щільності (DFT – Density function theory) було запропоновано структуру активного центру каталізатора  $\text{Au/TiO}_2$  [52]. Показано, що важлива стадія активації кисню відбувається шляхом переносу заряду від золота до антизв'язуючої  $2p^*$  орбіталі кисню  $\text{O}_2$  внаслідок взаємодії в зоні контакту центрів  $\text{Au-Ti}^{4+}$  зі створенням проміжного активованого комплексу  $\text{Au-O-O-Ti}^{4+}$ . На активних центрах, розташованих по периметру наночастинки золота адсорбований кисень здатний безпосередньо реагувати з адсорбованим  $\text{CO}$  вже за температур нижче 130 К. У той же час відзначається що  $\text{CO}$ , міцно адсорбований на інших ділянках золота, не активний до 120 К, внаслідок дифузійних обмежень, що не дозволяють йому мігрувати до контактних зон, на яких активується кисень. У цій же роботі було продемонстровано, що окиснення водню і парціальне окиснення оцтової кислоти відбувається за участю кисню, активованого також на ділянках золота, розташованих по периметру наночастинки.

Залежність активності в реакції окислення  $\text{CO}$  каталізаторів  $\text{Au}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  від величини периметру наночастинки золота з носієм вивчена в роботі [53]. Розмір наночастинок золота варіювався в діапазоні 2-20 нм і регулювався вмістом золота на носії від 0,95 до 4,5%, а також методом приготування. На думку авторів, механізм окиснення  $\text{CO}$  на нанорозмірному каталізаторі  $\text{Au}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  принципово відрізняється від механізму на каталізаторі  $\text{Au/TiO}_2$ , зокрема адсорбція кисню на  $\text{Au}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  відбувається на атомах заліза, розташованих по периметру контактної зони наночастинки золота і носія або ж на сусідніх кисневих вакансіях.

Визначальна роль в активації реагентів атомів активного металу (або оксиду металу),

розташованих місцях їх контакту з носієм, виявлена для наночастинок золота, нанесених на оксид цинку, вуглецевий носій і германій [54-56]. У випадку нанорозмірного паладію, нанесеного на оксид алюмінію показано, що незважаючи на те, що цей носій не є відновлюваним оксидом, більш висока активність центрів, розташованих по периметру наночастинки паладію обумовлена більш високою міцністю зв'язку  $\text{CO}$ -метал на поверхні наночастинки, в порівнянні з ділянками паладію, що знаходяться в контакті з носієм та гальмують перебіг реакції окиснення  $\text{CO}$  [57].

Для того, щоб виявити вплив координації атомів, розташованих по периметру наночастинок на їх активність були вивчені каталітичні властивості в реакції окислення  $\text{CO}$  модельних каталізаторів на основі нікелю, паладію і платини, нанесених на діоксид церію [58]. Були розроблені регульованим розміром наночастинок, вузьким розподілом за розмірами та однаковою формою. Варіюючи природу поверхнево-активної речовини та температуру термічної обробки були отримані наночастинки малого, середнього і великого розміру: для нікелю від 4 до 12 нм, для паладію від 2,5 до 6,3 нм, для платини від 1,6 до 2,9 нм (рис.7).

Отримані монодисперсні наночастинки стабілізували в розчині толуолу, а потім адсорбували на поверхню діоксиду церію і прожарювали на повітрі за 300 °С для видалення органічних речовин. Вміст металу в каталізаторах у всіх випадках було однаковим і становив 0,5%. При оцінці частки атомів на певних ділянках наночастинки виходили з відомого факту, що для будь-якого твердого кристалічного тіла, відмінного від кулі, кількість атомів на грані наночастинки відноситься до його діаметру як  $d^{-1}$ , на ребрах як  $d^{-2}$ , а на вузлах кристалічної решітки як  $d^{-3}$ . Експериментальні дані найкраще узгоджуються з ситуацією, коли активними центрами є атоми металів, розташовані в вузлах кристалічної решітки наночастинки. Це може бути пов'язано з тим, що такі центри мають більш низьку координацію в порівнянні з центрами, розташованими на гранях і ребрах. Відзначається, що отримані залежності активності не впливає співвідношення  $\text{CO}$  і кисню в газовій фазі.

Таким чином, узагальнюючи дані про внесок в каталітичну активність центрів, розташованих на границі наночастинки активного металу і носія можна зробити висновок, що даний ефект можна розглядати як вторинний розмірний ефект. Він проявляється, коли між активним компонентом і носієм спостерігається сильна взаємодія, яка сама по собі так само залежить від розміру наночастинок. Іншим розмірзалежним фактором, який впливає на каталітичну активність центрів, локалізованих по периметру нано-

частинок, є їх локалізація. Так само, як і на поверхні наночастинки, атоми розташовані по периметру

характеризуються більш низькою координацією і тому активніші в каталізі.

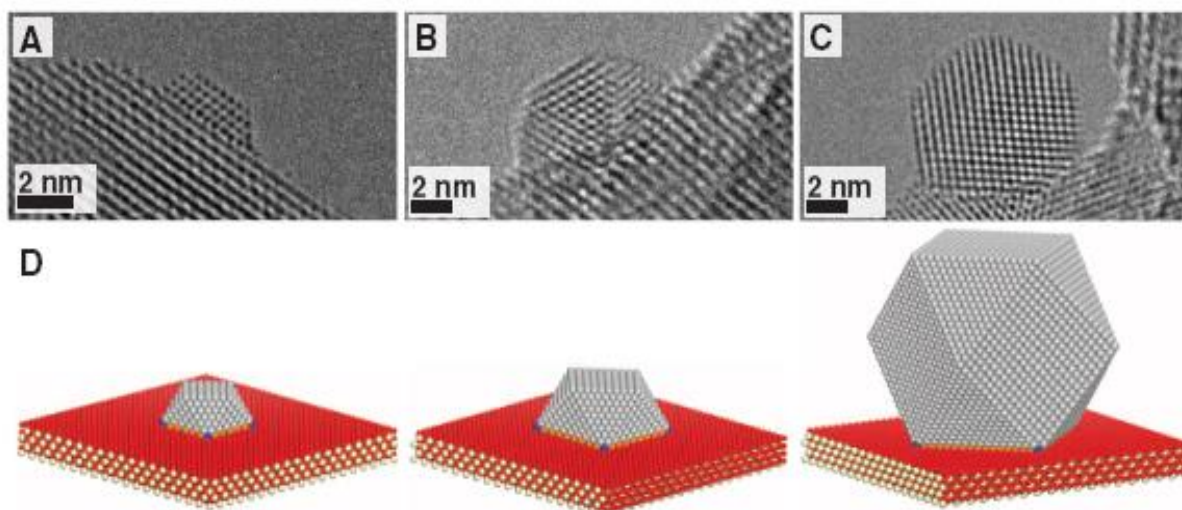


Рис.7. Малі, середні та великі наночастинки платини на поверхні діоксиду церію [58].

Зазначимо, що особливістю фаз взаємодії каталітично активного металу і оксидного носія може бути генерування «гарячих» електронів в екзотермічній каталітичній реакції. На прикладі наночастинок срібла, нанесених на напівпровідниковий оксидний носій, було показано, що завдяки перенесенню таких «гарячих» електронів від металу до напівпровідника полегшується адсорбція і десорбція реагентів [59].

Яскравим прикладом прояву ефекту СВМН є оксидні мідно-церієві каталізатори, що виявляють високу каталітичну активність в окисно-відновних процесах окиснення CO, глибокого окиснення органічних сполук, відновлення оксидів азоту [60-62]. За своїми каталітичними властивостями у

процесі вибіркового окиснення CO (PROX – preferential CO oxidation) оксидні мідно-церієві каталізатори перевершують системи на основі благородних металів, за винятком золотовмісних систем [63]. Високу активність і вибірково селективність мідно-церієвих каталізаторів пов'язують з проявом синергетичного ефекту, обумовленого контактом активних центрів: активацією CO на  $\text{Cu}^{m+}$  ( $m = 1, 2$ ) і наявністю близько розташованого центру активації кисню  $\text{Ce}^{n+}$  ( $n = 3, 4$ ) у складі нестехіометричного діоксиду церію. В результаті взаємодії оксидів міді і церію в місці їх контакту обидва компоненти легко відновлюються та окислюються:



забезпечуючи тим самим високі показники (активність, селективність) оксидних мідно-церієвих каталізаторів у PROX-процесі [60].

Кисневі вакансії, які генеруються в результаті такої взаємодії, виконують роль центрів активації кисню, прискорюючи стадію окиснення CO. Присутність міді в різних станах окиснення в мідь-церієвих каталізаторах виявлено за допомогою рентгено-фотоелектронної спектроскопії [61, 64]. Формування контактних зон між  $\text{CuO}$  і  $\text{CeO}_2$  підтверджено DRIFTS и XANES методами [65].

Нами для створення селективних оксидних каталізаторів вибіркового окиснення CO у надлишку водню (PROX) запропоновано підхід, що полягає в інтегруванні нанофазних компонентів

оксидів міді, церію та оксидного носія певних розмірів у просторово-організовану систему, яка забезпечує утворення максимальної кількості активних центрів – зон міжфазної взаємодії оксидів міді і церію [66]. Незалежно від природи носія, активний центр каталізатора повинний включати близько розташовані центри активації CO й кисню, міцно зв'язані між собою в результаті сильної взаємодії. Це забезпечує перебіг цільової реакції окиснення CO і виключає побічну реакцію окиснення водню. Використання носія дозволяє підвищити ефективність каталізатора шляхом стабілізації діоксиду церію у високодисперсному стані, киснева ємність якого збільшується зі зменшенням розміру наночастинок, а крім того значно знизити вартість каталізатора завдяки

зменшенню кількості дороговартісного діоксиду церію. Доведено, що в залежності від хімічної природи носія, активність нанесених мідьвмісних каталізаторів в реакції зменшується в наступному ряду:  $ZrO_2 > Al_2O_3 > MnO_2 > TiO_2$  [67]. При дослідженні фізико-хімічними методами РФА, РФЕС, XANES та EXAFS оксидних мідноцерієвих систем, нанесених на оксиди титану, алюмінію, марганцю та цирконію встановлено, що більш висока активність та вибіркова селективність каталізатора  $CuO/CeO_2/ZrO_2$  обумовлена формуванням в ньому більшої кількості міді в окисненому стані, що свідчить про наявність зон міжфазної взаємодії оксидів міді та церію – активних центрів PROX-процесу. Підвищенню каталітичної активності та вибіркової селективності каталізаторів сприяє наявність кисневих вакансій в структурі діоксиду церію та зменшення розміру його кристалітів [68].

Одним з ефективних носіїв, здатних стабілізувати високодисперсний стан діоксиду церію, є ітріє-стабілізований діоксид цирконію (YSZr) [69]. Структурно-морфологічні зміни, які відбуваються в процесі прожарювання YSZr, справляють істотний вплив на каталітичні властивості синтезованих на його поверхні оксидних мідно-церієвих систем [66]. Показано, що

на носіях YSZr з меншою питомою поверхнею та великим розміром агломерованих наночастинок утворюється більша кількість зон міжфазної взаємодії оксидів міді і церію – активних центрів реакції PROX (рис. 8, [45]). Низька питома поверхня каталізатора сприяє зменшенню кількості металічної міді, яка каталізує реакцію окиснення водню. Можна припустити, що висока активність таких систем обумовлена також формуванням кисневих містків у міжзеренних границях носія YSZr ( $1000^\circ C$ ) – активних центрів окиснення CO, показаних на рис. 5.

Більш наочно вплив величини питомої поверхні та розміру наночастинок носія на каталітичну активність у PROX процесі демонструє схема активації CO та водню на оксидних мідь-церій-цирконієвих каталізаторах з низькою ( $CuCeYZr-1000$ ) та високою питомою поверхнею ( $CuCeYZr-300$ ), наведена на рис. 8. Схема ілюструє, що низька питома поверхня, обумовлена високим ступенем агломерації наночастинок, забезпечує щільне покриття нанофазного діоксиду церію, на поверхні якого формуються кристаліти оксиду міді та утворюються активні центри PROX – зони взаємодії оксидів міді та церію.

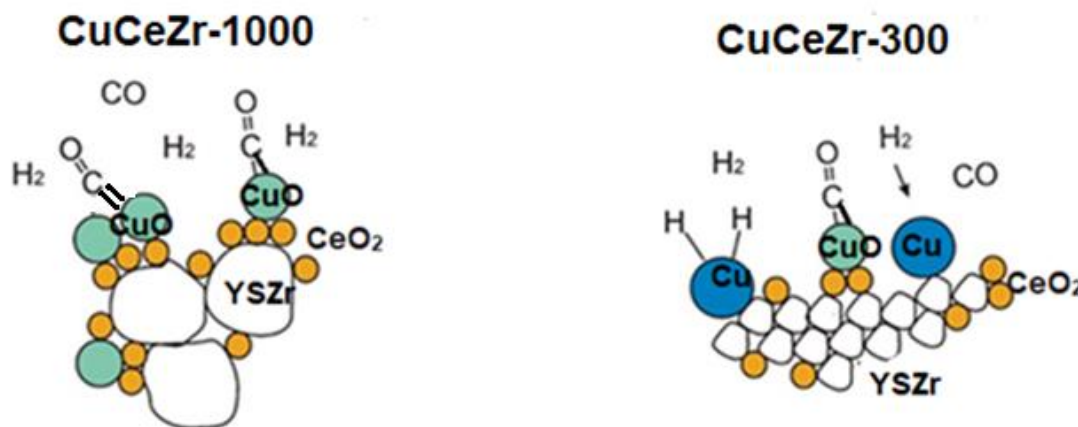


Рис. 8. Схема активації CO та водню на каталізаторах  $CuCeYZr-300$  та  $CuCeYZr-1000$  [45].

Дослідження активних центрів каталізаторів, закономірностей їх формування під дією реакційного середовища розглядається, як пріоритетне завдання в галузі каталізу, спрямоване на створення фундаментальних засад приготування каталізаторів із заданими властивостями. Зазначимо два основних підходи щодо стратегії таких досліджень. Традиційний підхід полягає в ідентифікації активних центрів промислових каталізаторів шляхом отримання кореляційних залежностей між їх структурними характеристиками і каталітичними властивостями, в тому числі, в ході перебігу реакції «in situ» [70].

Складність ідентифікації активних центрів на поверхні реальних каталізаторів промислових процесів обумовлена двома основними причинами: багатокомпонентністю каталітичних систем та широким діапазоном варіювання структурних і текстурних характеристик каталізаторів, одержаних традиційними методами просочення носія або співсаджень [71].

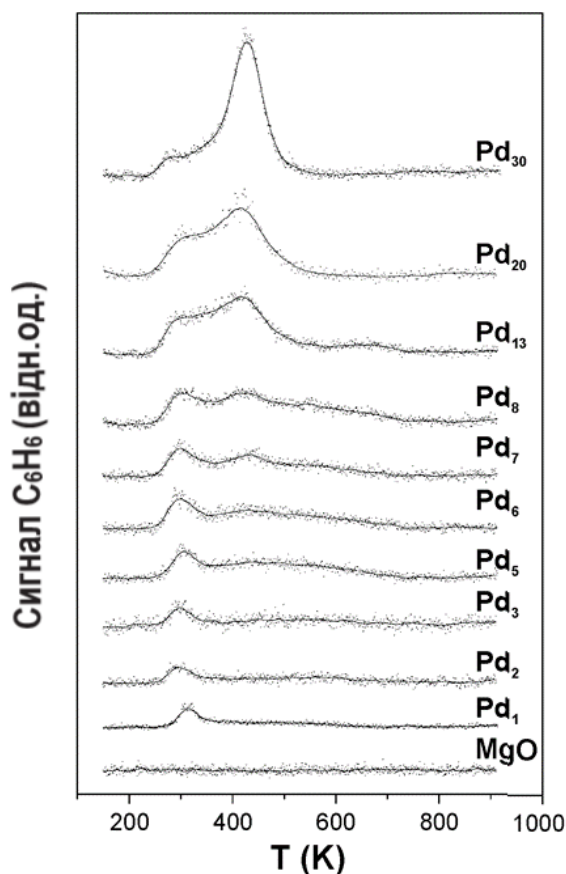
Інший підхід полягає в дослідженні активних центрів модельних систем, що являють собою різні грані монокристалів або наночастинок активних металів, нанесених на різні носії та монодисперсні наночастинок регульованого розміру [72]. В



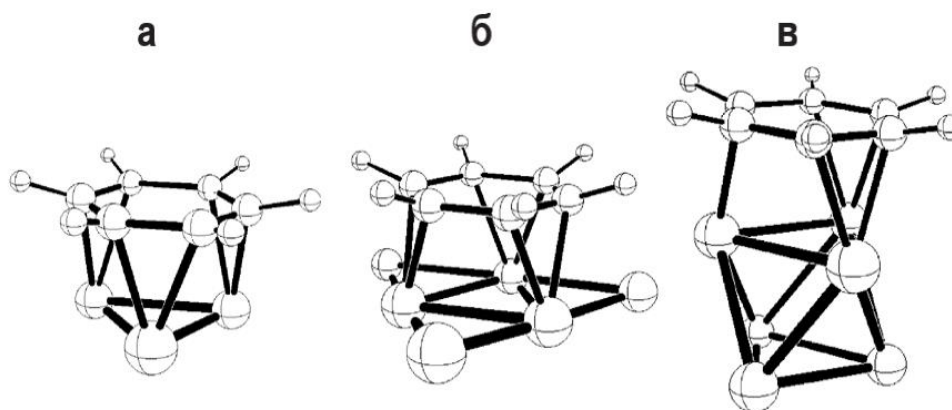
результаті таких досліджень можна отримати залежності швидкостей реакцій від структурних характеристик і хімічного складу поверхні модельного об'єкту. Різновидом такого підходу є вивчення каталітичної активності окремих структурних блоків складного каталізатора. Недоліком такого підходу є низька каталітична активність модельних систем.

В роботах У. Хейця з співавторами [73] показано, що у наночастинках з переважним вмістом поверхневих атомів збільшення розміру кластера навіть на 1 атом, веде до кардинальних змін електронних, геометричних і каталітичних властивостей. Наприклад, дослідження модельних систем  $\text{Pd}_n/\text{MgO}$  ( $1 < n < 30$ ) у реакції циклізації ацетилену методом термопрограмованої реакції (ТПР) показало, що утворення бензолу відбувається у двох температурних областях за різними механізмами, залежно від кількості атомів у кластері паладію. З даних ТПР, наведених на рис. 9, випливає, що за температурами  $< 300$  К утворення бензолу спостерігається навіть на одиничному атомі паладію.

Селективність каталізаторів  $\text{Pd}_n/\text{MgO}$  у реакції полімеризації ацетилену також залежить від кількості атомів у кластері паладію. На одиночних атомах, а також димерах і тримерах паладію, утворюється лише бензол; на кластерах з великою кількістю атомів, окрім бензолу – молекули  $\text{C}_4\text{H}_6$  і  $\text{C}_4\text{H}_8$ , що пов'язано з особливостями структури активованого комплексу (рис.10).



**Рис.9.** Профілі термопрограмованої реакції циклізації ацетилену на кластерах паладію з різним числом атомів. Поверхня покриття  $\text{MgO}$  кластерами паладію становить 28 % моношару для всіх зразків. Один моношар відповідає величині  $2.25 \cdot 10^{15}$  атомів/см<sup>2</sup> [73].



**Рис. 10.** Моделі адсорбованих комплексів бензолу на кластерах паладію: а – [плаский трикутник  $\text{Pd}_3$ ]( $\text{C}_6\text{H}_6$ ); б – [плаский трикутник  $\text{Pd}_6$ ]( $\text{C}_6\text{H}_6$ ); в – [октаедр  $\text{Pd}_6$ ]( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) (в) [76].

Показано, що не лише кількість атомів металу в нанокластері, але й розташування цього кластера на поверхні носія суттєвим чином впливає на каталітичну активність. Було встановлено, що активними центрами активації азоту – визначальної стадії реакції синтезу аміаку, є кластери, що складаються із семи атомів заліза, розташованих на доступних для реагуючих молекул площинах (111) та (211) [74-75].

Швидкість обертів (TOF) на таких ділянках була у 5–6 разів вищою, ніж на атомах заліза, розташованих на площинах (110) та (210). Зазначимо, що співвідношення граней на поверхні кластерів і наночастинок, а відповідно розташованих там активних центрів, є розмірозалежною величиною і становить предмет дослідження розмірних ефектів у гетерогенному каталізі.

Вивченню залежності каталітичної активності речовин від розміру їх частинок присвячена велика кількість монографій і оглядових статей [77-78]. Основними відмінностями наночастинок від масивних об'єктів є висока поверхнева енергія, координаційна ненасиченість і велика адсорбційна ємність, обумовлені співвідношенням некомпенсованих хімічних зв'язків атомів на поверхні ( $N_s$ ) і загальної кількості атомів ( $N$ ), причому чим більше значення  $N_s/N$ , тим більшою мірою змінюються такі властивості, а також похідна від них величина каталітичної активності [79]. На підставі результатів залежності питомої каталітичної активності від дисперсності каталізатора, М. Будар виявив, що швидкість деяких реакцій збільшується у декілька разів при зміні розміру частинок [80]. Такі реакції були названі «структурно-чутливими» а реакції, для яких швидкість не залежить від розміру – «структурно-нечутливими». Поява даної роботи стимулювала дослідження електронних, структурних і адсорбційних властивостей металічних кластерів у порівнянні з властивостями масивних металів [81-82]. Згідно до класичних уявлень про структурно-чутливі реакції, позитивний і негативний розмірний ефекти обумовлені різною каталітичною активністю активних центрів, розташованих на гранях, ребрах і кутах кристалічної ґратки, тобто проявом геометричного фактора [83].

Як ілюстрацію, наведемо дані щодо каталітичної активності наночастинок платини різної форми. Активність наночастинок платини різної структури збільшується симбатно збільшенню числа поверхневих атомів платини на гранях і кутах кристалічної ґратки платини в такій послідовності: кубічна структура < сферична структура < тетрагональна структура [84]. У більшості випадків атоми металів, розташовані на кутах, ребрах, сходинках кристалічної ґратки, для яких характерна низька координація, значно перевершують за каталітичною активністю атоми металів на пласких гранях. Зменшення розміру кристала супроводжується збільшенням кількості атомів на низькокоординуваних ділянках і, відповідно, зростанням каталітичної активності.

Згідно з Г. Соморджем, поділ реакцій на структурно-чутливі та структурно-нечутливі обумовлений відмінностями в швидкості стадії, яка визначає структурну перебудову поверхні в момент адсорбції і каталітичної стадії, в процесі якої відбувається утворення нових зв'язків [85]. Для структурно-нечутливих реакцій швидкість адсорбції значно вища за швидкість каталітичної стадії. В деяких випадках, в залежності від індексу грані, активність може змінюватися в декілька разів. Наприклад, при дослідженні окремих граней

монокристалів було виявлено, що ступінчаста поверхня платини в декілька разів активніша за гладеньку по відношенню до реакцій воднево-дейтерієвого обміну і конверсії вуглеводнів; швидкість синтезу аміаку на декілька порядків вища на більш відкритих і доступних для реагентів гранях (111) і (211) кристалічної ґратки заліза ніж на грані (110) [86-87].

Нанесені біметалічні системи складають одну з найважливіших груп каталізаторів окисно-відновлювальних реакцій [88]. Синергетичний ефект, що спостерігається при введенні другого металу або його оксиду та виявляється в підвищенні каталітичної активності біметалічного каталізатора може бути обумовлений декількома причинами: більш сильною взаємодією другого металу з носієм [89], зміною положення рівня Фермі [90], створенням певної структури активного центру [91]. Так наприклад, в роботі [92] для реакції метанування  $\text{CO}_2$  була запропонована модель активного центру, яка складається з двох атомів Fe і семи атомів Co. На думку авторів лімітуючою стадією реакції є рекомбінації молекули  $\text{H}_2\text{O}$  шляхом взаємодії поверхневих OH груп в складі  $\text{FeOOH}$  та водню на поверхні каталізатора.

*Вплив пористої структури каталізаторів на доступність активних центрів.*

Важливу роль у прояві каталітичних властивостей відіграє доступність активних центрів для реагентів, яка обумовлена просторовою структурою наноматеріалів, так звана 3D-архітектура [93]. Прикладом є цеоліти, металоорганічні сполуки (MOF), мезоструктурні оксиди, в яких активні центри розташовуються всередині порожнини каналів [94-96]. Розмір каналів у цеолітах є обмежувальним бар'єром для проникнення в пору молекул реагентів лише певного розміру або форми. Така залежність отримала назву «shape selectivity» (селективність за формою) і є ефективним інструментом при створенні просторової структури каталізатора [97-98]. Необхідно враховувати, що явище «shape selectivity» не можна обмежувати лише рамками геометричного фактора. Відомий підхід, при якому цеоліти й мезопористі структури, розміри пор яких співрозмірні з розмірами реагуючих молекул, розглядаються як тверді розчинники [99]. Електростатична взаємодія реагентів з поверхнею цеоліту подібна до ефекту сольватації, а значить стан реагуючої молекули в мікропорі відрізняється від стану в газовій фазі, що відбивається на термодинаміці системи, процесах дифузії і кінетиці реакції.

Інший важливий аспект – упорядкованість пористої структури каталізатора. Для простих реакцій, таких як окиснення  $\text{CO}$  на каталізаторах на основі нанорозмірного золота, швидкість реакції

безпосередньо пов'язана з кількістю активних центрів та їх доступністю, тому високу ефективність у цьому процесі виявляють носії типу аерогелів з розвинутою поверхнею [100]. Для більш складних промислових каталітичних процесів фактор селективності є більш значущим, ніж активність каталізатора. Селективні каталізатори характеризуються наявністю певного типу активних центрів. Зі збільшенням поверхні, як правило, кількість дефектів зростає, а значить, активні центри стають менш однорідними, що негативно позначається на їх селективності [101]. Вирішенням проблеми може бути створення періодичних наноструктурних систем, у яких висока питома поверхня поєднується з певною локальною структурою активного центру. Прикладом таких систем є селективні каталізатори нового покоління для процесів нафтопереробки [102].

В упорядкованих мезопористих наносистемах можуть проявлятися ефекти, які не виявляються у матеріалах, що являють собою ансамблі наночастинок, випадковим чином пов'язаних між собою. Так, наночастинки оксиду заліза  $Fe_2O_3$ , які знаходяться всередині вуглецевих нанотрубок, відновлюються легше, ніж розташовані на зовнішній стороні нанотрубки, що позитивним чином позначається на їх каталітичних властивостях [103]. Вихід  $C_5$ -вуглеводнів у процесі Фішера-Тропша на наночастинках оксиду заліза, стабілізованих всередині вуглецевих нанотрубок, вдвічі вищий, ніж на поверхні нанотрубок, та у шість разів вищий, ніж на активованому вугіллі [104]. Таким чином, крім індивідуальних властивостей ізольованих нанорозмірних частинок, нових якостей набувають системи, які виникають при об'єднанні їх у наноструктури або при включенні у пористі матриці. В результаті такої взаємодії формується пориста структура матеріалу. Розмір, форма і локалізація пор є важливими факторами, що забезпечують доступність активних центрів для реагентів а також покращують процеси масо- й теплопереносу.

Локалізація наночастинок активних металів на різних ділянках поверхні пористого носія відкриває можливості для створення високоселективних твердофазних каталізаторів з просторово розділеними функціями. Прикладом практичної реалізації таких підходів є нанокомпозитні каталізатори для окислювальної конверсії метану на основі оксидів перехідних металів, оксидів алюмінію, цирконію та рідкісноземельних оксидів металів [105].

*Вплив структури активного центру на напрямок каталітичного перетворення*

Оптимальна структура каталізатора передбачає таке просторове розташування

компонентів каталізатора, яке забезпечує наявність на його поверхні максимально можливої кількості активних центрів, їх доступність для реагентів, швидке виведення продуктів із зони реакції, стабільну активність в робочому діапазоні температур і концентрацій реагентів. Основним чинником, що визначає селективність дії каталізаторів у напрямку глибокого, селективного та вибіркового перетворення є структура активного центру, яка характеризується певними ознаками для кожного типу реакцій, незалежно від хімічної природи компонентів каталізатора. Для каталізаторів окиснення CO і водню, глибокого окиснення до  $CO_2$  вуглеводнів та кисень-вмісних органічних речовин активними центрами є атоми, кисневі вакансії та дефекти структури металів та оксидів перехідних металів [10, 106-108]. Метал-оксидні нанокомпозитні системи мають низку потенційних властивостей, вони дозволяють розробити на їх основі каталізатори для гетерогенних процесів глибокого перетворення речовин. До таких властивостей, окрім окисно-відновних і кислотно-основних, відноситься можливість їх існування у декількох структурних модифікаціях, здатність змінювати структуру під дією модифікуючих добавок та утворювати багатокомпонентні кристалічні оксидні системи, такі як перовскити й шпінелі. Перспективними є мезопористі оксидні системи з регульованою мережею каналів.

Створення каталізаторів з ізольованими активними центрами, зокрема, атомарно-дисперсні нанесені системи на основі благородних металів, відкриває можливості для досягнення 100%-ної селективності та високої продуктивності каталітичних процесів. Показано, що каталізатор  $Pt_1/CeO_2$  з ізольованим атомом платини на поверхні діоксиду церію в 40 раз ефективніший в процесі отримання водню з метанолу, в порівнянні з каталізатором, що містить наночастинки платини розміром 2,5 нм і в 800 раз ефективніший каталізатора з розміром наночастинок платини 7 нм [109]. Зазначимо, що сильна взаємодія між ізольованим атомом та носієм забезпечує високу термостійкість таких систем.

Гетерогенно-каталітичне вибіркоче окиснення CO (preferential CO oxidation –PROX) є прикладом процесу в якому один з реагентів, в разі PROX кисень, бере участь більш ніж в одній реакції.:  $H_2O + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$  і  $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ . Для забезпечення перебігу цільової реакції окиснення CO і виключення побічної реакції окиснення водню критично важливим є створення певної структури активного центру. Активний центр каталізатора повинен включати близько розташовані центри активації CO й кисню, міцно зв'язані між собою в результаті сильної взаємодії,

тобто прояву ефекту СВМН. У масивних оксидних мідноцерієвих системах такі активні центри є зонами міжфазної взаємодії оксидів міді й церію, в яких стабілізація міді в окисненому стані та акумулювання кисню з газової фази забезпечується за рахунок рухомої рівноваги  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Cu}^{+}-\text{V}_\text{O}-\text{Ce}^{3+} + \text{O}$ . Використання носія дозволяє підвищити ефективність каталізатора шляхом стабілізації діоксиду церію у високодисперсному стані, киснева ємність якого збільшується зі зменшенням розміру наночастинок, а крім того значно знизити вартість каталізатора завдяки зменшенню кількості дороговартісного діоксиду церію.

Перебіг реакцій у заданому напрямку забезпечується стабілізацією активного центру в умовах високих температур екзотермічних реакцій глибокого окиснення органічних сполук та відновлювального середовища (вибіркове окиснення CO). Це досягається включенням до складу каталізаторів добавок, що підвищують їх термічну стійкість та сприяють збереженню структури активного центра в умовах реакцій.

#### **Експериментальні методи дослідження структури активних центрів каталізаторів**

Ідентифікація та дослідження активних центрів каталізатора є ключовим моментом для розуміння механізму каталітичної дії. Це потребує наявності сучасних методів дослідження матеріалів на атомно-молекулярному рівні, у тому числі, під час проведення каталітичної реакції [110]. Методи характеристики поверхні, такі як дифракція електронів низької енергії (LEED), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), Оже електронна спектроскопія (AES), силова атомна мікроскопія (AFM), скануюча тунельна мікроскопія (STM) дозволяють безпосередньо характеризувати поверхню каталізатора з розташованими на ній активними центрами.

Крім дослідження поверхневих параметрів, ретельна характеристика загальної структури каталізатора не менш важлива для вивчення активних центрів, враховуючи той факт, що локальне оточення та кристалічна решітка впливають на стан активного центру. Для дослідження об'ємної структури каталізатора доступна велика кількість методів, таких як рентгенівська дифракція (XRD), Raman та інфрачервона спектроскопія (ІЧ), ультрафіолетова спектроскопія (UV-VIS), скануюча електронна мікроскопія/трансмісійна електронна мікроскопія (SEM/TEM), TEM з високою роздільною здатністю (HRTEM), тонка структура рентгенівських спектрів поглинання (EXAFS), а також рентгенівська спектроскопія поблизу структури краю поглинання (XANES) [111].

Ефективним допоміжним методом до створення каталізаторів з заданою структурою активного центру є комп'ютерне моделювання та комп'ютерний скринінг [112]. Зі збільшенням обсягу комп'ютерних ресурсів і розробкою більш точних методів і ефективних алгоритмів комп'ютерна хімія відіграє все більш активну роль в конструюванні каталізаторів. Зокрема, шляхом поєднання комп'ютерного моделювання з експериментальними методами швидкого скринінгу каталізаторів можна значно скоротити час пошукових досліджень. Таким чином, комплексне використання нових експериментальних методів і комп'ютерного моделювання є потужним інструментом для дослідження і розуміння функціонування активних центрів на молекулярному рівні.

#### **Заключення**

Проведений аналіз уявлень про активний центр, як ключовий елемент каталізатора, що забезпечує активацію регентів і здійснення каталітичної реакції у заданому напрямку показує, наскільки складною і різноманітною може бути його структура. Найпростішим типом активного центру є координаційно-ненасичені атоми поверхні твердого тіла. Каталітичні властивості оксидів та сульфідів визначаються наявністю у атомів перехідних металів декількох ступенів окиснення, що полегшує перенесення електрона від атома до реагента в процесі його активації. Слід зазначити, що важливими чинниками, які визначають каталітичну активність і селективність металів та оксидів, є координація металу, кристалічна структура, а також локальне оточення. До активних центрів оксидних каталізаторів відносяться також кисневі вакансії, які виникають внаслідок дефектів в структурі або наявності домішок. Активні центри, розташовані на границях розділення кристалітів, являють собою границю між однорідними нанокристалітами в агломерованих системах, або границю між фазами різної хімічної природи. В оксидних системах формування міжзеренних границь полегшує міграцію кисню в об'ємі каталізатора і підвищує його активність.

Основна стратегія досліджень в галузі створення удосконалених каталізаторів спрямована на розроблення методів синтезу каталітичних матеріалів, у яких забезпечується як утворення максимальної кількості активних центрів, так їх доступність для реагентів і подальше селективне перетворення в цільові продукти. Конструювання таких систем є комплексним завданням, яке ґрунтується на встановленні кореляційних залежностей між складом, структурою і розмірними характеристиками каталітичних матеріалів. Розвиток нанотехнологій і створення нових функціональних матеріалів на основі

вуглецю, розширює сировинну базу каталізаторів і потенційні можливості для розроблення нового покоління каталізаторів із покращеними властивостями.

Завдяки успіхам сучасного матеріалознавства, коло наноматеріалів, придатних для каталізу, постійно розширюється, а отже збільшуються можливості для вдосконалення функціональних властивостей каталізаторів і створення на їх основі принципово нових каталітичних технологій. Відхилення властивостей нанодисперсних матеріалів від їх масивних аналогів є причиною прояву розмірних ефектів. Більш того, в ряді випадків для наночастинок можуть з'являтися нові властивості, які не характерні для крупнодисперсних систем, зокрема, немонотонна залежність активності каталізаторів при зміні розміру в нанодіапазоні. Варто зазначити, що частинки настільки високої дисперсності нестійкі, легко рекристалізуються і тому проблема їх стабілізації є не менш важливою, ніж отримання. Один із можливих варіантів стабілізації наночастинок – включення їх у пористі матриці, дозволяє не тільки стабілізувати і регулювати розмір частинок, але й керовано впливати на дифузійні процеси, що відбуваються у реакційному середовищі. Порівняння нанофазних каталізаторів з промисловими аналогами показує, що нові системи відрізняються більш складною організацією – контрольованою структурою активних центрів вже на молекулярному рівні, а також упорядкованою наноархітектурою пористої системи.

Для створення високотехнологічних каталізаторів нового покоління перспективними є підходи і методи сучасного матеріалознавства, які розглядають матеріали як систему, що складається із декількох структурних рівнів: макро-, мікро-, нано- та молекулярний [113]. Слід підкреслити, що така ієрархія властива більшості твердих матеріалів, але для функціональних властивостей каталітичних систем нанорівень має визначальну роль. Другий інноваційний підхід до створення високоселективних і продуктивних каталізаторів та нових каталітичних технологій полягає в інтегруванні методів гетерогенного, гомогенного та ферментативного каталізу та розробки на їх основі систем з ізольованими активними центрами або в складі нанокластерів інкорпорованих в металоорганічні сполуки [114].

#### Література

1. Tailor. H.S. A theory of catalytic surfaces, *Proceedings of the Royal Society: A*. 1925. **108** (745), 105-111.
2. Robertson A. J. B. The Early History of Catalysis. *Platinum Metals Reviews*, 1975. **19**(2). 64-69.
3. Evans M., Polyanyi. M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*. 1935. **31**. 875-894.
4. Кобозев Н.И. Теория образования каталитически активных ансамблей на поверхностях, *Журнал физической химии*, 1939. **13**. 1-26.
5. Баландин А.А., К теории гетерогенных каталитических реакций. Модель гидрогенизационного катализа. *Рос.хим. ж. (Журн. Росс. Хим. Об-ва им. Д.В. Менделеева)*. 1929. **61**(6). 909-937.
6. <http://www.iupac.org>
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ, Учебное пособие для вузов, Академкнига, Москва. 2004. 679.
8. Tada M., Iwasawa Y. Advanced design of catalytically active reaction space at surfaces for selective catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007. **251**. 2702-2716.
9. Somorjai G.A., McCrea K.R., Zhu J. Active sites in heterogeneous catalysis: development of molecular concepts and future challenges. *Topics in Catalysis*. 2002. **18**(3-4). 57-166.
10. Astruc D. Transition - metal Nanoparticles in Catalysis, in *Nanoparticles and Catalysis. Edited by Didier Astruc., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim*. 2008. 1-48.
11. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. Москва: Химия. 1981. 286.
12. Védrine J.C., Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*, 2017. **7**. 341.
13. Иванов Д.В., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Исупова Л.А. Влияние подвижности кислорода на реакционную способность перовскитов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в реакции окисления метана, *Кинетика и катализ*. 2011. **52**(13). 410-418.
14. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я., Глубокое каталитическое окиснение органических веществ, Химия, Москва. 1985. 1986.
15. Liu X., Zhang Q., Ning P., Tang T., Hu J., Su W. One-pot synthesis of mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported Pt-Pd catalysts for toluene combustion. *Catalysis Communications*. 2018. **115**. 26-30.
16. Reddy B.M., Narsimha K., Rao P.K., Mastikhin V.M. Influence of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{WO}_3$  on the dispersion and activity of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in vanadia-silica catalysts, *Journal of Catalysis*. 1989. **118**. 22-30.
17. Wang M., Wang F., What and where are the active sites of oxide-supported nanostructured metal catalysts?, *Chinese. Journal of Catalysis*. 2014. **35**(4). 453-456.

18. Liotta L. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis, B*, 2010, **100**(3-4), 403-412.
19. Чукин Г.Д., Строеие оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций, Принта, Москва, 2010, 288.
20. Пахомов Н.А., Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Изд-во СО РАН, Новосибирск. 2011. 262.
21. Somorjai G.A., Rioux R.M. High technology catalysts towards 100% selectivity: Fabrication, characterization and reaction studies, *Catalysis Today*. 2005. **100**. 201-215.
22. Somorjai G.A., Park J.Y. Molecular factors of catalytic selectivity, *Angewandte. Chemie. Int. Ed.*, 2008. **47**. 9212-9228.
23. Graselli R. ChemInform Abstract: Site Isolation and Phase Cooperation: Two Important Concepts in Selective Oxidation Catalysis: A Retrospective. *Catalysis Today*, 2014, **45**(46), 10-27.
24. Drake T., Ji P., Lin W. Site Isolation in Metal–Organic Frameworks Enables Novel Transition Metal Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 2018. **251**. 2129–2138.
25. Thomas J. M., Raja R., Sankar G., Bell R. G. Redox molecular sieve catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons. *Studies in Surface Science of Catalysis*, 2000. **130**. 887-892.
26. Li Z., Ji S.F., Liu Y.W., Cao X., Tian S.B., Chen, Y. J., Niu Z. Q., Li Y. D. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: From nanoparticles to isolated single-atom sites. *Chemical Reviews*, 2020. **120**. 623-682.
27. Drake, T., Ji, P., Lin W. Site isolation in metal–organic frameworks enables novel transition metal catalysis. *Accounts of chemical research*, 2018. **51**(9). 2129-2138.
28. Pyatnitskii Yu.I. Contemporary methods for the direct catalytic conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2003 **39**(4). 201-218.
29. Liu L.C., Corma, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 2018. **118**. 4981–5079.
30. Wang Y., Katagiri M., Otsuka K. Oxidative carbonylation of methane to methyl acetate on rhodium-doped iron phosphate catalyst. *Chemical Communications*, 1997. 1187-1188.
31. Yuan Q., Zhang Q., Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate. *Journal of Catalysis*. 2005. **233**(1) 221-233.
32. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Gritsenko V.I., Volkov S.V., Kharkova L.B., Yanko O.G., Korduban O.M. Methane oxidative carbonylation catalyzed by rhodium chalcogen halides over carbon supports, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2008, **171**, 1-7.
33. Volkov S.V., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Shvets O.V., Yanko O.G., Stepanenko I.M., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Catalytic performance of rhodium chalcogen halides and rhodium chalcogenides over silica supports in methane oxidative carbonylation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, №4, 399-407.
34. Baranets S.A., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Strizhak P.E., Rhodium selenochlorides: synthesis, properties and application in heterogeneous catalysis, in *Chemical elements (Fluorine, Rhodium and Rubidium)*. Nova science publishers, 2018, 95-126, 216.
35. Павленко Н.В., Космамбетова Г.Р., Гриценко В.И., Стружко В.Л., Швец А.В. Окислительное карбонилирование метана в газовой фазе на оксидных катализаторах. *Украинский химический журнал*. 2003. №11-12, 27-32.
36. Zhang J. Q., Zhao Y. F., Chen C., Huang Y. C., Dong C. L., Chen C. J., Liu R. S., Wang C.Y., Yan K., Li Y.D. et al., Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions, *Journal of American Chemical Society*. 2019. **141**. 20118-20126.
37. Zhao G. F., Yang F, Chen Z. J., Liu Q. F., Ji Y. J., Zhang Y., Niu Z. Q., Mao J. J., Bao X. H., Hu P.J. et al., Metal oxide interfacial effects on the selective oxidation of primary alcohol. *Nature Communications*, 2017. **8**. 14039.
38. Gutkin M.Y., Ovid’ko I.A., Defect structures at interfaces in nanocrystalline and polycrystalline films. *Materials, Physics and Mechanics*. 2009, **8**. 108-148.
39. Ovid’ko I.A., Pande C.S., Masumura R.A. Grain Boundaries in Nano-materials, in *Nanomaterials Handbook, Edited by Yu. Gogotsi,*, CRC Press, 2006. 540-561.
40. Neogy S., Savalia R.T., Tewari R., Srivastava D., Dey G.K., Transmission electron microscopy of nanomaterials. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 2006. **44**. 119-124.
41. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях. *Успехи Физических. Наук*, 1998, **168**(1). 55-83.
42. Gaowu Q., Pei W., Ma X., Xu X., Ren Y., Sun W., Zuo L. Enhanced Catalytic Activity of Pt Nanomaterials: From Monodisperse Nanoparticles to Self-Organized Nanoparticle-Linked

- Nanowires. *Journal of Physical Chemistry. C*. 2010. **114**(15). 6909-6913.
43. Khanfekr A., Arzani K., Nemati A., Hosseini M. Production of perovskite catalysts on ceramic monoliths with nanoparticles for dual fuel system automobiles. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2009, **6**(1), 105-112.
44. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Moroz E.M., Konstantinova T.E., Gural'skii A.V., Kol'ko V.P., Gritsenko V.I., Danilenko I.A., Gorban O.A., Influence of the conditions of manufacture of nanomeric zirconium dioxide, stabilized with yttrium oxide, on its catalytic properties in the oxidation of CO. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2007. **43**(2). 102-107.
45. Kosmambetova, G.R. The Influence of Yttrium Stabilized Zirconia as Support of Copper-Ceria Systems on their Catalytic Properties in the Prox Process. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2020. **56**(5). 346-351.
46. Ermolov, L.V., Slinkin, A.A. Strong metal-carrier interaction and its role in catalysis. *Russian Chemical Reviews*. 1991. **60**(4). 331-357.
47. Hemmingson S.L., Campbell C.T., Trends in adhesion energies of metal nanoparticles on oxide surfaces: understanding support effects in catalysis and nanotechnology. *ACS Nano*. 2017. 1196-120311.
48. Pan C.-Jtsai., M.-C., Su W.-N., Rick J., Akalework N.G., Agegnehu A.K., Cheng S.-Yi, Hwang B.-J., Tuning/exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. **74**. 154-186.
49. Chen M.S., Goodman D.W. Structure-activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*. 2006. **111**. 22-33.
50. Schubert M.M, Hackenberg S., van Veen A.C., Muhler M., Plzak V., Behm R.J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—"Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*. 2001. **197**(1). 113-122.
51. Wu Yi Y., Mashayekhi N. A., Kung H. H. Au-metal oxide support interface as catalytic active sites. *Catalysis Science & Technology*, 2013. **3**(11). 2881-2892.
52. Green I. X., Tang W., Neurock M., Yates J.T. Insights into Catalytic Oxidation at the Au/TiO<sub>2</sub> Dual Perimeter Sites. *Accounts of Chemical Research*, 2014. **47**(3). 805-815.
53. Akita T., Maeda Y., Kohyama M., Low-temperature CO oxidation properties and TEM/STEM observation of Au/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*. 2015. **324**. 127-132.
54. Kahler K., Holz M.C., Rohe M., van Veen A. C., Muhler M., Methanol oxidation as probe reaction for active sites in Au/ZnO and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*. 2013. **299**. 162-170.
55. Yang X., Tian P.-F., Zhangb C., Deng Ya-q., Xu J., Gong J., Han Yi-F. Au/carbon as Fenton-like catalysts for the oxidative degradation of bisphenol. *Applied Catalysis B*. 2013. 134-135. 145-152.
56. Zitouni H., Mehdaoui A., Spiesser A, Driss Khodja K., Josien L, Le V., Pirri T. C. Structural examination of the interface between Au catalysts and Ge(111). *Acta Materialia* . 2015. **90**. 310-317.
57. Kane M.D., Roberts F.S., Anderson S.L., Mass-selected supported cluster catalysts: Size effects on CO oxidation activity, electronic structure, and thermal stability of Pd/alumina ( $n \leq 30$ ) model catalysts. *International journal of mass spectrometry*. 2014. **370**. 1-15.
58. Cargnello M., Doan-Nguyen V V.T., Gordon T.R. et al., Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface. Role for Ceria Catalysts. *Science*. 2013. **341**. 771-773.
59. Nienhaus H., Gergen B., Weinberg W. H., McFarland E.W. Detection of chemically induced hot charge carriers with ultrathin metal film Schottky contacts. *Surface. Science*, 2002. **514**(1-3). 172-181.
60. Bera P., Hedge M.S., Mitra S., Hegde M.S. Promoting effect of CeO<sub>2</sub> in a Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst: lowering of redox potentials of Cu species in the CeO<sub>2</sub> matrix. *Chemical Communications*. 2001. **10**. 927-928.
61. Hočevár S., Krašovec U.O., Orel B., Aricó A.S., Kim H., CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B*. 2000. **28**( 2). 113-125.
62. López A.B., Castelló D.L., Anderson J.A. Nox storage and reduction over copper-based catalysts. Part I: BaO + CeO<sub>2</sub> supports. *Applied catalysis. B* 2016. **198**. 189-199.
63. Ko E.-Y., Park E.D., Seo K.W., Lee H.C., Lee D., Kim S. A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen. *Catalysis Today*. 2006. **116**(3). 377-383.
64. Zhang R., Miller J.T., Baertsch C.D. Identifying the active redox oxygen sites in a mixed Cu and Ce oxide catalyst by in situ X-ray absorption spec-troscopy and anaerobic reactions with CO in concentrated H<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*. 2012. **294**(1). 69-78.
65. Gamarra D., Belder C., Fernández-García M., Martínez-Arias A. Selective CO Oxidation in Excess H<sub>2</sub> over Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. *Journal of American Chemical Society*. 2007. **129**(40). 12064-12065.

66. Kosmambetova, G.R. Structural organization of nanophase catalysts for preferential CO oxidation. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2014. **50**(5). 265-281.
67. Kosmambetova, G.R., Gritsenko, V.I., Strizhak, P.E., Korduban, A.M. Effect of the nature of the support for copper-cerium oxide catalysts on selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2006. **42**(2). 133-138.
68. Kosmambetova G.R., Moroz E.M., Guralsky A.V., Pakharukova V.P., Boronin A.I., Ivashchenko T.S., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Low temperature hydrogen purification from CO for fuel cell application over copper-ceria catalysts supported on different oxides, *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1). 1271-1275.
69. Konstantinova, T.E., Danilenko, I.A., Tokiy, V.V., Glazunova, V.A. Getting Nanopowder of Zirconia from Innovation to Innovation. *Science and Innovation*. 2005. **1**(3). 76-87.
70. Pakhomov, N.A., Buyanov, R.A., Current trends in the improvement and development of catalyst preparation methods. *Kinetics and catalysis*. 2005. **46**(5). 669-683.
71. Schwarz J.A., Contescu C., Contescu A. Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chemical Reviews*. 1995. **95**(3). 477-510.
72. Heiz U., Landman U. *Nanocatalysis*, Springer, 2007. 376 p.
73. Heiz U., Schneider W.D. Nanoassembled model catalysts. *Journal of Applied Physics, D:*. 2000. **33**. R85-R102.
74. Logadottir A., Norskov J.K. The effect of strain for N<sub>2</sub> dissociation on Fe surfaces. *Surface Science*. 2001. **489**(1-3). 135-143.
75. Strongin D.R., Carrazza J., Bare S.R., Somorjai G.A., The importance of C7 sites and surface roughness in the ammonia synthesis reaction over iron. *Journal of Catalysis*. 1987. **103**(1). 213-215.
76. Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Schneider W.-D., Ferrari A.M., Pacchioni G., Rösch N. Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd<sub>n</sub> Clusters (1 ≤ n ≤ 30): One Atom Is Enough!. *Journal of American Chemical Society*. 2000. **122**(14). 3453-3457.
77. Yang F., Deng D., Pan X., Fu Q., Bao X. Understanding nano effects in catalysis. *National Science Review*. 2015. **2**(2). 183-201.
78. Strizhak P.E. Nanosize effects in heterogeneous catalysis. *Theoretical and experimental Chemistry*, 2013, **49**(1), 2-21.
79. Gubin S. P., Moiseev I.I. Chemistry of clusters, Principles of classification and the structure. 1987, 263.
80. Budart M. Catalysis by Supported Metals, *Advanced Catalysis*. 1969. **20**. 153-166.
81. Bond G.C. The origins of particle-size effects in heterogeneous catalysis. *Surface Science*. 1985. 156. 966-981.
82. Zhdanov V.P., Kasemo B., Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. *Surface Science Rep.*. 2000. **39**. 25-104.
83. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Kosmambetova G.R., Didenko O.Z. and Gurnyk, T.N. Geometric and electronic approaches to size effects in heterogeneous catalysis. 2011. *Kinetics and Catalysis*. **52**(1). 128-138.
84. Narayanan R., El-Sayed M.A. Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability. Catalytic Activity, and Recycling Potential, *Topics in Catalysis*, 2008. **47**(1). 15-21.
85. Somorjai G. A. The structure sensitivity and insensitivity of catalytic reactions in light of the adsorbate induced dynamic restructuring of surfaces. *Catalysis Letters*. 1990. **7**(1-4). 169-182.
86. Somorjai G.A., Heterogeneous catalysis: future opportunities in a historical perspective. *Catalysis Today*, 1993. **18**. 113-123.
87. Jacobs P. W., Somorjai G. A. Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A*, 1985. **131**. 5-18.
88. Fan J., Du H., Zhao Y., Wang, Q., Liu Y., Li D., Feng, J. Recent progress on rational design of bimetallic Pd based catalysts and their advanced catalysis. 2020, *ACS Catalysis*. **10** (22). 13560-13583.
89. Lokteva, E.S., Golubina, E.V., Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes. 2019. *Pure and Applied Chemistry*. **91** (4). 609-631.
90. Wolkenstein, T., The electronic theory of photocatalytic reactions on semiconductors. *In Advances in Catalysis*, Academic Press. 1973. **23**. 157-208.
91. Meshkini Far R., Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S.V., Lisnyak V.V., CO<sub>2</sub> hydrogenation into CH<sub>4</sub> over Ni-Fe catalysts. 2018, *Functional Materials Letters*. **11** (03). 1850057.
92. Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Saldan I., Lisnyak V.V., Diyuk V.E., Vakaliuk A.V., Yatsymyrskyi A.V., Gaidai S.V., Zakharova T.M., Makota O., Ericsson T. Methanation of CO<sub>2</sub> on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **46**(76). 37860-37871.
93. Smit B., Maesen T.L.M. Towards a molecular understanding of shape selectivity, *Nature*, 2008, **451**, 671-678.



94. Yang D., Gates B.C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research, *ACS Catalysis*. 2019. **9**(3). 1779-1798.
95. Wei Y., Parmentier T.E., de Jong K.P., Zečević J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44**. 7234-7261.
96. Lin Li-C., Kim J., Kong X., Scott E., McDonald T.M., Long J.R. Understanding CO<sub>2</sub> Dynamics in Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites. *Angewandte Chemie Int. Ed.*. 2013. **52**. 4410-4413.
97. Smit B., Maesen T.L.M. Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity, *Chemical Reviews*. 2008. **108**. 4125-4184.
98. Zhang W., Liu Y., Lu G., Wang Y., Li S., Cui C., Wu J., Xu Z., Tian D., Huang W., DuCheneu J.S., W.D.Weil, Chen H., Yang Y., Huo F., Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Size-, Shape-, and Space-Distribution-Controlled Pore Structure. *Advanced Materials*. 2015. **27**(18). 2923-2929.
99. Marakatti V.S., Halgeri A.B., Shanbhag G.V., Metal ion-exchanged zeolites as solid acid catalysts for the green synthesis of nopol from Prins reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**. 4065-4074.
100. Pietron J.J., Stroud R.M., Rolison D.R., Using Three Dimensions in Catalytic Mesoporous Nanoarchitectures. *Nano Letters*. 2002. **2**(5). 545-549.
101. Centi G., Cavani F., Trifiro F., Selective Oxidation By Heterogeneous Catalysis, Shpringer Science+Business media, LLC. 2012. 283.
102. Čejka J., Centi G., Perez-Parientec J., Roth W.J., Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*. 2012. **179**(1). 2-15.
103. Pan X., Bao X., The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 2011, **44**(8), 553–562.
104. Chen W., Fan Z., Pan X., Bao X., Effect of Confinement in Carbon Nano-tubes on the Activity of Fischer–Tropsch Iron Catalyst. *Journal of American Chemical Society*. 2008. **130**(29). 9414-9419.
105. Orlyk S.N., Kantserova M.R., Shashkova T.K., Gubareni E.V., Chedryk V.I., Soloviev S.A., Structure and size effects on the catalytic properties of complex metal oxide compositions in the oxidative conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. **49**(1). 22-34.
106. Голодец Г.И., Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, Наукова думка, Киев. 1977. 360.
107. Алхазов Т.Г., Марголис Л. Я. Высоко-селективные катализаторы окисления углеводородов. Химия. Москва. 1988. 190.
108. Greeley J.P., Active Site of an Industrial Catalyst. *Science*, 2012, **336**(6083), 810-811.
109. Chen L., Hou K., Liu Y., Qi Z., Zheng Q., Lu Y., Chen J., Pao C., Wang S., Li Y., Xie S., Liu. F., Predergast D., Klebanoff L., Stavila V., Allendorf M.D., Guo J., Zheng L., Somorjai G.A., Efficient hydrogen Production from Methanol Using a Single-Site Pt1/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of American Chemical Society*, 2019, **141**(45), 17995-17999.
110. Che M., Védrine J.C., Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity; NJ, USA: John Wiley & Sons: Hoboken, 2012, 1181.
111. Pan Y., X.Shen, Yao L., Bentalib A., Peng Z., Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice. *Catalysts*, 2018, **8**, 478-498.
112. Ess D., Gagliardi L., Hammes-Schiffer S., Introduction: Computational Design of Catalysts from Molecules to Materials. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(11), 6507-6508.
113. Tretyakov Y.D., Gudilin, E.A., Main directions of fundamental and oriented investigations in the field of nanomaterials. *Successes of Chemistry*. 2009. **78** (9). 867-888.
114. Qi Z., Chen L., Zhang S., Su Ji., Somorjai G.A. Integrating the Fields of Catalysis: Active Site Engineering in Metal Cluster, Metal Organic Framework and Metal Single Site. *Topics in Catalysis*. 2020. **63**. 628-634.

### References

1. Taylor. H.S. A theory of catalytic surfaces, *Proceedings of the Royal Society: A*. 1925. **108** (745). 105-111.
2. Robertson A. J. B. The Early History of Catalysis. *Platinum Metals Reviews*, 1975. **19**(2). 64-69.
3. Evans M., Polyanyi. M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*. 1935. **31**. 875-894.
4. Kobzev N.I., The theory of formation of catalytically active ones on surfaces, *Journal of physical chemistry*. 1939. 13. 1-26. [In Russian].
5. Balandin A.A, Eo the theory of heterogeneous catalytic reactions. Model of hydrogenation catalysis. *Mendeleev Chemistry Journal (Zhurnal*

- Ross. Khim. Ob-va im. D.I.Mendeleeva). 1929. **61**(6). 909-937. [In Russian].
6. <http://www.iupac.org>
  7. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis, Textbook for universities, Academkniga. Moscow. 2004. 679. [In Russian].
  8. Tada M., Iwasawa Y. Advanced design of catalytically active reaction space at surfaces for selective catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007. 251. 2702–2716.
  9. Somorjai G.A., McCrea K.R., Zhu J. Active sites in heterogeneous catalysis: development of molecular concepts and future challenges. *Topics in Catalysis*. 2002. **18**(3-4). p. 57-166.
  10. Astruc D., Transition – metal Nanoparticles in Catalysis, in *Nanoparticles and Catalysis*. Edited by Didier Astruc., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.. Weinheim. 2008. 1-48.
  11. Krylov O.V., Kiselev V.F. Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides. Chemistry, Moscow. 1981. 286. [In Russian].
  12. Védrine J.C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*. 2017. **7**. 341.
  13. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A. The effect of oxygen mobility on the reaction capacity of perovskite composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  in the methane oxidation reaction, *Kinetics and catalysis*. 2011. **52** (13). 410-418. [In Russian].
  14. Alkhozov T.G., Margolis L.Ya., Deep catalytic oxidation of organic substances. Chemistry. Moscow. 1986. [In Russian].
  15. Liu X., Zhang Q., Ning P., Tang T., Hu J., Su W. One-pot synthesis of mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported Pt-Pd catalysts for toluene combustion. *Catalysis Communications*. 2018. **115**. 26-30.
  16. Reddy B.M., Narsimha K., Rao P.K., Mastikhin V.M. Influence of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{WO}_3$  on the dispersion and activity of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in vanadia-silica catalysts, *Journal of Catalysis*. 1989. **118**. 22-30.
  17. Wang M., Wang F., What and where are the active sites of oxide-supported nanostructured metal catalysts?, *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. **35**(4). 453-456.
  18. Liotta L. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis, B*, 2010. **100**(3-4). 403-412.
  19. Chukin G.D., The structure of aluminum oxide and catalysts hydrophobization. Reaction mechanisms, Printa, Moscow. 2010. 288. [In Russian].
  20. Pakhomov N.A., Scientific basis for the preparation of catalysts: Introduction to theory and practice. Publishing House SB RAS, Novosibirsk. 2011. 262. [In Russian].
  21. Somorjai G.A., Rioux R.M., High technology catalysts towards 100% selectivity: Fabrication, characterization and reaction studies. *Catalysis Today*. 2005. **100**. 201-215.
  22. Somorjai G.A., Park J.Y., Molecular factors of catalytic selectivity, *Angewandte. Chemie. Int. Ed.* 2008. **47**. 9212-9228.
  23. Graselli R. ChemInform Abstract: Site Isolation and Phase Cooperation: Two Important Concepts in Selective Oxidation Catalysis: A Retrospective. *Catalysis Today*. 2014. **45**(46). 10-27.
  24. Drake T., Ji P., Lin W. Site Isolation in Metal–Organic Frameworks Enables Novel Transition Metal Catalysis. *Accounts of Chemical Research*. 2018. **51**. 2129–2138.
  25. Thomas J. M., Raja R., Sankar G., Bell R. G, Redox molecular sieve catalysts for the aerobic selective oxidation of hydrocarbons. *Studies in Surface Science of Catalysis*. 2000. **130**. 887-892.
  26. Li Z., Ji S.F., Liu Y.W., Cao X., Tian S.B., Chen, Y. J., Niu Z. Q., Li Y. D. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: From nanoparticles to isolated single-atom sites. *Chemical Reviews*, 2020. **120**. 623-682.
  27. Drake, T., Ji, P., Lin, W., Site isolation in metal–organic frameworks enables novel transition metal catalysis. *Accounts of chemical research*, 2018, **51**(9), 2129-2138.
  28. Pyatnitskii Yu.I. Contemporary methods for the direct catalytic conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2003. **39**(4). 201-18.
  29. Liu L.C., Corma, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2018. **118**. 4981-5079.
  30. Wang Y., Katagiri M., Otsuka K. Oxidative carbonylation of methane to methyl acetate on rhodium-doped iron phosphate catalyst. *Chemical Communications*, 1997. 1187-1188.
  31. Yuan Q., Zhang Q., Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate. *Journal of Catalysis*. 2005. **233**(1). 221-233.
  32. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Gritsenko V.I., Volkov S.V., Kharkova L.B., Yanko O.G., Korduban O.M., Methane oxidative carbonylation catalyzed by rhodium chalcogen halides over carbon supports, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2008. **17**1. 1-7.
  33. Volkov S.V., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Shvets O.V., Yanko O.G., Stepanenko I.M., Gritsenko V.I., Strizhak P.E., Catalytic performance of rhodium chalcogen halides and rhodium chalcogenides over silica supports in methane oxidative carbonylation *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2009. **18**4. 399-407.

34. Baranets S.A., Kosmambetova G.R., Kharkova L.B., Strizhak P.E., Rhodium selenochlorides: synthesis, properties and application in heterogeneous catalysis, in *Chemical elements (Fluorine, Rhodium and Rubidium)*. Nova science publishers. 2018. 95-126, 216.
35. Pavlenko N.V., Kosmambetova G.R., Gritsenko V.I., Strohko V.L., Shvets A.V. Oxidative carbonylation of methane in the gas phase on oxide catalysts. *Ukrainian Chemical Journal*. 2003. **11-12**. 27-32.
36. Zhang J. Q., Zhao Y. F., Chen C., Huang Y. C., Dong C. L., Chen C. J., Liu R. S., Wang C.Y., Yan K., Li Y.D. et al., Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions, *Journal of American Chemical Society*. 2019. **141**. 20118-20126.
37. Zhao G. F., Yang F, Chen Z. J., Liu Q. F., Ji Y. J., Zhang Y., Niu Z. Q., Mao J. J., Bao X. H., Hu P.J. et al., Metal/oxide interfacial effects on the selective oxidation of primary alcohol. *Nature Communications*. 2017. **8**. 14039.
38. Gutkin M.Y., Ovid'ko I.A., Defect structures at interfaces in nanocrystalline and polycrystalline films. *Materials, Physics and Mechanics*. 2009. **8**. 108-148.
39. Ovid'ko I.A., Pande C.S., Masumura R.A., Grain Boundaries in Nano-materials, in *Nanomaterials Handbook, Edited by Yu. Gogotsi,*, CRC Press. 2006. 540-561.
40. Neogy S., Savalia R.T., Tewari R., Srivastava D., Dey G.K. Transmission electron microscopy of nanomaterials. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2006. **44**. 119-124.
41. Gusev A.I. The effects of a nanocrystalline state in compact metals and compounds. *Physics-Uspekhi*. 1998. **168** (1). 55-83. [In Russian].
42. Gaowu Q., Pei W., Ma X., Xu X., Ren Y., Sun W., Zuo L. Enhanced Catalytic Activity of Pt Nanomaterials: From Monodisperse Nanoparticles to Self-Organized Nanoparticle-Linked Nanowires. *Journal of Physical Chemistry. C*. 2010. **114**(15). 6909-6913.
43. Khanfekr A., Arzani K., Nemati A., Hosseini M. Production of perovskite catalysts on ceramic monoliths with nanoparticles for dual fuel system automobiles. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2009. **6**(1). 105-112.
44. Kosmambetova G.R., Strizhak P.E., Moroz E.M., Konstantinova T.E., Gural'skii A.V., Kol'ko V.P., Gritsenko V.I., Danilenko I.A., Gorban O.A. Influence of the conditions of manufacture of nanomeric zirconium dioxide, stabilized with yttrium oxide, on its catalytic properties in the oxidation of CO. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2007 **43**(2). 102-107.
45. Kosmambetova, G.R., The Influence of Yttrium Stabilized Zirconia as Support of Copper-Ceria Systems on their Catalytic Properties in the Prox Process. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2020. **56**(5). 346-351.
46. Ermolov, L.V., Slinkin, A.A., Strong metal-carrier interaction and its role in catalysis. *Russian Chemical Reviews*. 1991. **60**(4). 331-357.
47. Hemmingson S.L., Campbell C.T., Trends in adhesion energies of metal nanoparticles on oxide surfaces: understanding support effects in catalysis and nanotechnology. *ACS Nan*. 2017. 1196-120311.
48. Pan C.-Jtsai., M.-C., Su W.-N., Rick J., Akalework N.G., Agegnehu A.K., Cheng S.-Yi, Hwang B.-J. Tuning exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. **74**. 154-186.
49. Chen M.S., Goodman D.W. Structure-activity relationships in supported Au catalysts. *Catalysis Today*. 2006. **111**. 22-33.
50. Schubert M.M, Hackenberg S., van Veen A.C., Muhler M., Plzak V., Behm R.J., CO Oxidation over Supported Gold Catalysts-“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*. 2001. **197**(1). 113-122.
51. Wu Yi Y., Mashayekhi N. A., Kung H. H. Au-metal oxide support interface as catalytic active sites. *Catalysis Science & Technology*. 2013. **3**(11). 2881-2892.
52. Green I. X., Tang W., Neurock M., Yates J.T. Insights into Catalytic Oxidation at the Au/TiO<sub>2</sub> Dual Perimeter Sites. *Accounts of Chemical Research*. 2014. **47**(3). 805-815.
53. Akita T., Maeda Y., Kohyama M., Low-temperature CO oxidation properties and TEM/STEM observation of Au/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*. 2015. **324**. 127-132.
54. Kahler K., Holz M.C., Rohe M., van Veen A. C., Muhler M., Methanol oxidation as probe reaction for active sites in Au/ZnO and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*. 2013. **299**. 162-170.
55. Yang X., Tian P.-F., Zhangb C., Deng Ya-q., Xu J., Gong J., Han Yi-F., Au/carbon as Fenton-like catalysts for the oxidative degradation of bisphenol. *Applied Catalysis B*. 2013. **134-135**, 145-152.
56. Zitouni H., Mehdaoui A., Spiesser A, Driss Khodja K., Josien L, Le V., Pirri T. C., Structural examination of the interface between Au catalysts and Ge(111). *Acta Materialia*. 2015. **90**. 310-317.
57. Kane M.D., Roberts F.S., Anderson S.L., Mass-selected supported cluster catalysts: Size effects

- on CO oxidation activity, electronic structure, and thermal stability of Pd<sub>n</sub>/alumina ( $n \leq 30$ ) model catalysts. *International journal of mass spectrometry*. 2014, **370**. 1-15.
58. Cargnello M., Doan-Nguyen V.V.T., Gordon T.R. et al., Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface. Role for Ceria Catalysts, *Science*, 2013. **341**. 771-773.
59. Nienhaus H., Gergen B., Weinberg W. H., McFarland E.W., Detection of chemically induced hot charge carriers with ultrathin metal film Schottky contacts. *Surface. Scienc.* 2002. **514**(1-3). 172-181.
60. Bera P., Hedge M.S., Mitra S., Hegde M.S., Promoting effect of CeO<sub>2</sub> in a Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst: lowering of redox potentials of Cu species in the CeO<sub>2</sub> matrix. *Chemical Communications*. 2001. **10**. 927-928.
61. Hočevár S., Krašovec U.O., Orel B., Aricó A.S., Kim H., CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis, B*. 2000. **28**(2). 113-125.
62. López A.B., Castelló D.L., Anderson J.A. Nox storage and reduction over copper-based catalysts. Part 1: BaO + CeO<sub>2</sub> supports. *Applied catalysis, B*, 2016. **198**. 189-199.
63. Ko E.-Y., Park E.D., Seo K.W., Lee H.C., Lee D., Kim S., A comparative study of catalysts for the preferential CO oxidation in excess hydrogen. *Catalysis Today*. 2006. **116**(3). 377-383.
64. Zhang R., Miller J.T., Baertsch C.D. Identifying the active redox oxygen sites in a mixed Cu and Ce oxide catalyst by in situ X-ray absorption spectroscopy and anaerobic reactions with CO in concentrated H<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*. 2012. **294**(1). 69-78.
65. Gamarra D., Belver C., Fernández-García M., Martínez-Arias A. Selective CO Oxidation in Excess H<sub>2</sub> over Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species. *Journal of American Chemical Society*. 2007. **129**(40). 12064-12065.
66. Kosmambetova, G.R. Structural organization of nanophase catalysts for preferential CO oxidation. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2014. **50**(5). 265-281.
67. Kosmambetova, G.R., Gritsenko, V.I., Strizhak, P.E., Korduban A.M. Effect of the nature of the support for copper-cerium oxide catalysts on selective oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2006. **42**(2). 133-138.
68. Kosmambetova G.R., Moroz E.M., Guralsky A.V., Pakharukova V.P., Boronin A.I., Ivashchenko T.S., Gritsenko V.I., Strizhak P.E. Low temperature hydrogen purification from CO for fuel cell application over copper-ceria catalysts supported on different oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. **36**(1). 1271-1275.
69. Konstantinova, T.E., Danilenko, I.A., Tokiy, V.V., Glazunova, V.A. Getting Nanopowder of Zirconia from Innovation to Innovation. *Science and Innovation*, 2005. **1**(3). 76-87.
70. Pakhomov, N.A., Buyanov, R.A., Current trends in the improvement and development of catalyst preparation methods. *Kinetics and catalysis*, 2005. **46**(5). 669-683.
71. Schwarz J.A., Contescu C., Contescu A., Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chemical Reviews*, 1995. **95**(3). 477-510.
72. Heiz U., Landman U., Nanocatalysis, Springer, 2007. 376.
73. Heiz U., Schneider W.D. Nanoassembled model catalysts. *Journal of Applied Physics, D*. 2000. **33**. R85-R102.
74. Logadottir A., Norskov J.K. The effect of strain for N<sub>2</sub> dissociation on Fe surfaces. *Surface Science*, 2001. **489**(1-3). 135-143.
75. Strongin D.R., Carrazza J., Bare S.R., Somorjai G.A. The importance of C7 sites and surface roughness in the ammonia synthesis reaction over iron. *Journal of Catalysis*, 1987. **103**(1). 213-215.
76. Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Schneider W.-D., Ferrari A.M., Pacchioni G., Rösch N. Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd<sub>n</sub> Clusters ( $1 \leq n \leq 30$ ): One Atom Is Enough!. *Journal of American Chemical Society*. 2000. **122**(14). 3453-3457.
77. Yang F., Deng D., Pan X., Fu Q., Bao X. Understanding nano effects in catalysis. *National Science Review*. 2015. **2**(2). 183-201.
78. Strizhak P.E. Nanosize effects in heterogeneous catalysis. *Theoretical and experimental Chemistry*. 2013. **49**(1). 2-21.
79. Gubin S. P., Moiseev I.I. Chemistry of clusters, Principles of classification and the structure. 1987, 263.
80. Budart M., Catalysis by Supported Metals, *Advanced Catalysis*. 1969. **20**. 153-166.
81. Bond G.C, The origins of particle-size effects in heterogeneous catalysis. *Surface Science*. 1985. **156**. 966-981.
82. Zhdanov V.P., Kasemo B., Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. *Surface Science Rep.*. 2000. **39**. 25-104.
83. Strizhak P.E., Trypolskyi A.I., Kosmambetova G.R., Didenko O.Z. and Gurnyk, T.N. Geometric and electronic approaches to size effects in heterogeneous catalysis. 2011. *Kinetics and Catalysis*. **52**(1). 128-138.
84. Narayanan R., El-Sayed M.A. Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability. *Catalytic*

- Activity, and Recycling Potential. *Topics in Catalysis*. 2008. **47**(1). 15-21.
85. Somorjai G. A., The structure sensitivity and insensitivity of catalytic reactions in light of the adsorbate induced dynamic restructuring of surfaces. *Catalysis Letters*. 1990. **7**(1-4). 169-182.
86. Somorjai G.A., Heterogeneous catalysis: future opportunities in a historical perspective. *Catalysis Today*. 1993. **18**. 113-123.
87. Jacobs P. W., Somorjai G. A. Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A*. 1985. **131**. 5-18.
88. Fan J., Du H., Zhao Y., Wang, Q., Liu Y., Li D., Feng, J. Recent progress on rational design of bimetallic Pd based catalysts and their advanced catalysis. 2020, *ACS Catalysis*. **10**(22). 13560-13583.
89. Lokteva E.S., Golubina E.V., Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes. 2019. *Pure and Applied Chemistry*. **91**(4). 609-631.
90. Wolkenstein T., The electronic theory of photocatalytic reactions on semiconductors. In *Advances in Catalysis*, Academic Press. 1973. **23**. 157-208.
91. Meshkini Far R., Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Bieda O., Gaidai S.V., Lisnyak V.V., CO<sub>2</sub> hydrogenation into CH<sub>4</sub> over Ni-Fe catalysts. *Functional Materials Letters*. 2018. **11**(03). 1850057.
92. Ischenko O.V., Dyachenko A.G., Saldan I., Lisnyak V.V., Diyuk V.E., Vakaliuk A.V., Yatsymyrskiy, A.V., Gaidai S.V., Zakharova, T.M., Makota O., Ericsson, T. Methanation of CO<sub>2</sub> on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **46**(76). 37860-37871.
93. Smit B., Maesen T.L.M., Towards a molecular understanding of shape selectivity. *Nature*. 2008. **451**. 671-678.
94. Yang D., Gates B.C., Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research, *ACS Catalysis*. 2019. **9**(3). 1779-1798.
95. Wei Y., Parmentier T.E., de Jong K.P., Zečević J., Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44**. 7234-7261.
96. Lin Li-C., Kim J., Kong X., Scott E., McDonald T.M., Long J.R., Understanding CO<sub>2</sub> Dynamics in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites. *Angewandte Chemie Int. Ed*. 2013. **52**. 4410-4413.
97. Smit B., Maesen T.L.M., Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity, *Chemical Reviews*. 2008. **108**. 4125-4184.
98. Zhang W., Liu Y., Lu G., Wang Y., Li S., Cui C., Wu J., Xu Z, Tian D., Huang W., DuCheneu J.S., W.D.Wei, Chen H., Yang Y., Huo F., Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-, Shape-, and Space-Distribution-Controlled Pore Structure. *Advanced Materials*. 2015. **27**(18). 2923-2929.
99. Marakatti V.S., Halgeri A.B., Shanbhag G.V., Metal ion-exchanged zeolites as solid acid catalysts for the green synthesis of nopol from Prins reaction. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**. 4065-4074.
100. Pietron J.J., Stroud R.M., Rolison D.R. Using Three dimensions in catalytic mesoporous nano architectures. *Nano Letters*, 2002. **2**(5). 545-549.
101. Centi G., Cavani F., Trifiro F., Selective Oxidation By Heterogeneous Catalysis, Shpringer Science+Business media, LLC. 2012. 283.
102. Čejka J., Centi G., Perez-Parientec J., Roth W.J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. *Catalysis Today*. 2012. **179**(1). 2-15.
103. Pan X., Bao X. The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis. *Accounts of Chemical Research*. 2011. **44**(8). 553-562.
104. Chen W., Fan Z., Pan X., Bao X., Effect of Confinement in Carbon Nano-tubes on the Activity of Fischer-Tropsch Iron Catalyst. *Journal of American Chemical Society*. 2008. **130**(29). 9414-9419.
105. Orlyk S.N., Kantserova M.R., Shashkova T.K., Gubareni E.V., Chedryk V.I., Soloviev S.A. Structure and size effects on the catalytic properties of complex metal oxide compositions in the oxidative conversion of methane. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. **49**(1). 22-34.
106. Golodets G.I., Heterogeneous-catalytic reactions involving molecular oxygen, Naukova Dumka, Kiev. 1977. 360.
107. Alkhozov T. G., Margolis L. Ya. High-selective hydrocarbon oxidation catalysts. Chemistry, Moscow. 1988. 190.
108. Greeley J.P. Active Site of an Industrial Catalyst. *Science*. 2012. **336**(6083), 810-811.
109. Chen L., Hou K., Liu Y., Qi Z., Zheng Q., Lu Y., Chen J., Pao C., Wang S., Li Y., Xie S., Liu. F., Predergast D., Klebanoff L., Stavila V., Allendorf M.D., Guo J.,Zheng L, Somorjai G.A., Efficient hydrogen Production from Methanol Using a Single-Site Pt1/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of American Chemical Society*. 2019. **141**(45), 17995-17999.

110. Che M., Védrine J.C., *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*; NJ, USA: John Wiley & Sons: Hoboken. 2012. 1181.
111. Pan Y., X.Shen, Yao L., Bentalib A., Peng Z., *Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice. Catalysts*. 2018. **8**, 478-498.
112. Ess D., Gagliardi L., Hammes-Schiffer S., *Introduction: Computational Design of Catalysts from Molecules to Materials. Chemical Reviews*. 2019. **119**(11). 6507-6508.
113. Tretyakov Y.D., Gudilin, E.A., *Main directions of fundamental and oriented investigations in the field of nanomaterials. 2009, Successes of Chemistry*. **78**(9).867-888.
114. Qi Z., Chen L., Zhang S., Su Ji., Somorjai G.A., *Integrating the Fields of Catalysis: Active Site Engineering in Metal Cluster, Metal Organic Framework and Metal Single Site. Topics in Catalysis*. 2020. **63**. 628-634.

*Надійшла до редакції 04.11.2021 р.*

## Active centers of redox catalysts

G.R. Kosmambetova

*L. V. Pisarzhevskii Institute of physical chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine  
03028 Kyiv-28, Nauki av., 31 email: [kosmambetova@ukr.net](mailto:kosmambetova@ukr.net)*

The development of representations about the active site structure of solid-phase catalysts, ranging from the work of H. Taylor to a modern understanding of the complex and multi-level structure of catalytic systems, is considered. The main types of active centers of catalysts for redox processes of deep, selective, and preferential conversion are analyzed. It is shown that for each type of reaction, regardless of the chemical nature of the catalyst components, the structure of the active center is characterized by certain common features and determines the direction of conversion. Particular attention is paid to the structure of active sites formed by the type of an isolated active center ("Single Site Isolation"), which allows achieving high selectivity of catalytic processes in the direction of target products obtaining and implementation of new reactions. In particular, the reaction of methane oxidative carbonylation to acetic acid was first carried out in a gas phase using molecular oxygen as an oxidant and catalysts whose active centers were presented by isolated Rh<sup>3+</sup> ions in the composition of rhodium selenochloride. A separate type of active center is presented by atoms located on the grain boundaries of crystallites, which arise as a result of interfacing interaction between catalyst components: support, active component, modifier, as well as grain boundaries between homogeneous nanocrystallites in agglomerated systems. It is shown that an important role in the manifestation of catalytic properties plays the availability of an active center for reagents, caused by the spatial structure of catalysts. Zeolites, organometallic compounds (MOF), mesostructural oxides in which active centers are located inside the cavity channels are examples of such catalytic systems. The main strategy of research in the field of advanced catalysts is aimed at developing methods for the synthesis of catalytic materials, which provide formation as the maximum number of active centers, so their availability for reagents and subsequent conversion to target products. Designing such systems is a complex task, based on establishing a correlation between composition, structure, and size characteristics of catalytic materials.

**Keywords:** heterogeneous catalysis, catalysts, active sites, redox processes