

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу **Бандуриста Павла Сергеевича** на тему: «Влияние допирования кластеров золота и меди, стабилизированных лигандами, на окисление СО и активацию метана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Актуальность темы и научная новизна. Работа посвящена теоретическому исследованию каталитических свойств кластеров золота и меди стабилизированных различными лигандами. Это достаточно новый класс гетерогенных катализаторов, принципиально отличавшийся от традиционных нанесенных металлических катализаторов и так называемых «моноатомных» (single-atom) катализаторов. Преимущество таких катализаторов в их стабильности. Благодаря наличию лигандной оболочки, например, удастся стабилизировать кластеры золота, содержащие от 4 до 100 атомов золота, на поверхности различных носителей. Как известно, наночастицы золота проявляют высокую активность, например, в окислении СО, однако в результате низкой стабильности, промышленное применение золотых катализаторов очень ограничено. Использование лигандной оболочки для стабилизации металлических кластеров, препятствующей их агрегированию и «спеканию» в реакционных условиях, представляется перспективным приемом создания новых эффективных катализаторов.

В работе рассмотрено влияние сульфидных, тиолатных, фосфиновых и кислородных лигандов на стабильность моно- и биметаллических кластеров металлов на основе золота и меди, а также влияние лигандной оболочки на каталитические свойства в реакциях окисления СО и углекислотной конверсии метана. Для детального изучения этих каталитических процессов в работе использовались методы квантово-химического моделирования. Компьютерное моделирование реакций на моно- и биметаллических кластерах (как с лигандами, так и без них) позволило выяснить влияние второго металла, роль лигандов в изменении энергетических барьеров отдельных стадий и механизмов реакций. Ранее для изучения таких систем в этих реакциях редко применяли методы квантовой химии, что определяет новизну исследований.

Следует также отметить, что данное направление исследований весьма актуально и имеет практическую направленность. Окисление СО можно рассматривать как простейшую модельную каталитическую реакцию, в то же время, дожигание СО входящего в состав выхлопных газов автомобилей и в состав отходящих газов различных промышленных производств имеет важное практическое значение. Углекислотная конверсия метана позволяет утилизировать парниковые газы (СО₂ и СН₄) с получением

синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Хорошую активность в этой реакции проявляют никелевые катализаторы, однако их серьезным недостатком является быстрое закоксовывание и дезактивация. Для решения этой проблемы перспективно использовать биметаллические системы, например на основе Cu и Ni, обладающие большей стабильностью.

Теоретическая значимость работы заключается в изучении влияния допированного атома меди на каталитические свойства тиолатных кластеров золота в реакции окисления CO. Квантово-химические расчеты показали, что введение атома меди позволяет активировать молекулы CO и O₂ без удаления лигандной оболочки. Кроме того, полученные данные раскрывают роль лигандов в изменении энергетических барьеров для окисления CO и разрыва связи C–H в молекуле метана. Также показаны перспективы оксидных Cu-Ni-систем в разрыве C–H-связи в метане. **Практическая значимость** исследования заключается в возможности использования полученных результатов для разработки высокоэффективных катализаторов на основе лигандированных биметаллических (Au-Cu, Cu-Ni) и монометаллических наночастиц. Установленные закономерности позволяют глубже понять механизмы каталитических реакций с целью создания новых каталитических систем с улучшенными характеристиками для промышленного применения.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, содержащего 227 библиографических наименований. Работа изложена на 148 страницах, содержит 51 рисунок и 13 таблиц. Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым к ним требованиям и последовательно изложены научным языком. Таблицы и рисунки аккуратно оформлены. Текст хорошо структурирован, изложение материала последовательно и логично. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В первой главе приведен обзор литературных источников, в котором обсуждаются свойства металлических кластеров, стабилизированных лигандами, а также перспективы их применения в катализе. Подробным образом рассматриваются строения и свойства тиолатных кластеров золота и фосфиновых кластеров меди. Кроме того, проанализированы недостатки и преимущества использования кластеров с лигандами в катализе, рассмотрены возможные эффекты лигандов на каталитические свойства кластеров. Также, обсуждаются основные принципы квантово-химического моделирования каталитических реакций. На основании проведенного анализа научной литературы сделан выбор основных направлений исследования. **Во второй главе** представлена методика исследования, приведены полученные данные о рассчитанных структурах исследуемых объектов, а также результаты тестирования используемого метода. **В третьей главе** содержатся основные результаты,

посвященные моделированию разрыва связи С–Н (как первой стадии в углекислотной конверсии метана) и окисления СО на медных кластерах. В четвертой главе представлены результаты моделирования окисления СО на биметаллических кластерах Au-Cu, стабилизированных тиолатными лигандами. В заключении приводятся **выводы**, которые в полной мере отражают основные результаты, полученные в диссертационном исследовании.

В работе Бандуриста П.С. получен ряд новых научных результатов. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

- Выполнен расчет структур кластеров на основе золота и меди, в том числе допированные атомами Ni с сульфидными, тиолатными, фосфиновыми и кислородными лигандами;

- Проведено квантово-химическое моделирование разрыва связи С–Н в метане на кластерах на основе меди и никеля, установлено влияние состава кластера, включая наличие лигандной оболочки, на величину энергии активации процесса;

- Проведено исследование различных путей окисления СО на медных кластерах; показано положительное влияние лигандов на снижение энергетического барьера в данном процессе, кроме того, установлена корреляция между энергией активации окисления СО и энергией его взаимодействия с кластером;

- Проведено моделирование взаимодействия молекул СО и О₂ с биметаллическими кластерами на основе золота тиолатными лигандами; установлено, что допирование кластеров золота атомом меди способствует активации молекул реагентов в реакции окисления СО.

В целом диссертация Бандуриста П.С. производит хорошее впечатление. Работа изложена логично, обладает внутренним единством, выдвинутые на защиту положения и сделанные заключения обоснованы. В тоже время есть небольшие замечания, представленные ниже:

1. Основное место в диссертации уделено Главе 1, которая по сути является литературным обзором. С моей точки зрения в этой главе приведено много избыточной информации, которую можно было бы удалить. Например, рассматривается ряд примеров использования кластеров металлов для восстановления родамина В (стр. 41), гидрирования нитроароматических соединений (стр. 43), электрохимического окисления метанола и восстановления кислорода (стр. 45-46). Очень сложно найти аналогии в механизмах этих реакций и реакции окисления СО.

2. В главе 1 также приведен Параграф 1.3 в котором подробно рассматриваются основы квантово-химического моделирования. Само изложение физических принципов моделирования сделано на высоком профессиональном уровне, однако по смыслу этот параграф нужно переносить в Методическую часть (Глава 2).
3. Есть замечания по используемой терминологии. Например, на стр. 15 автор использует термин «кривизна поверхности ядра», описывая строение кластеров золота. Непонятно, что означает этот термин и как он измеряется. На стр. 19 автор приводит «спектры XRD». Во-первых, метод XRD нужно называть на русском языке – рентгеновская дифракция. Во-вторых, данные рентгеновской дифракции представляются в виде дифрактограмм, это не спектральный метод.
4. Автор использует термин «подложка» (стр. 62) для описания носителя модельных катализаторов. Данный термин действительно используется в области материаловедения для обозначения основного материала, поверхность которого подвергается различным видам обработки, в результате чего образуются слои с новыми свойствами или наращивается плёнка другого материала. В катализе как правило используется термин «носитель». «Носитель» – это материал, на поверхность которого наносится активный компонент катализатора в виде тонкого покрытия, наночастиц или кластеров.
5. В выводе 2 написано: «на кластере Cu_1NiO_6 рассчитанное значение энергетического барьера разрыва связи C–H составляет 99 кДж/моль». Непонятно, много это или мало, необходимо сравнивать с величиной активационного барьера, например, на никелевом катализаторе.

В заключении следует отметить, что сделанные замечания имеют частный характер и не снижают общей положительной оценки работы. Основные защищаемые положения диссертации обоснованы, характеризуются научной новизной и практической значимостью. **Достоверность полученных результатов** обеспечивается тщательной отработкой методик расчетов с использованием современных методов квантовой химии, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла хорошую апробацию в виде докладов на международных и российских конференциях. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в высокорейтинговых журналах (категория K1 и K2), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI.

Диссертационная работа Бандуриста Павла Сергеевича «Влияние допирования кластеров золота и меди, стабилизированных лигандами, на окисление CO и активацию метана», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки), представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для разработки катализаторов окисления СО и углекислотной конверсии метана.

Считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п. 9–14. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия в пп. 11 (Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении), а ее автор Бандурист Павел Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук
(специальность 1.4.4. – Физическая химия),
заведующий отделом исследования
катализаторов
Института катализа СО РАН



Каичев Василий Васильевич

5.06.2025

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

тел.: +7 (383) 3269-456

e-mail: vvk@catalysis.ru

Подпись д.х.н. В.В. Каичева заверяю.

Ученый секретарь Института катализа СО РАН, к.х.н.

_____ Дубинин Ю.В.



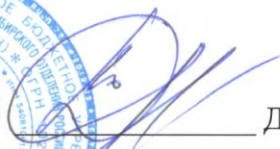
Я, Каичев Василий Васильевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Каичев В.В.

Подпись д.х.н. В.В. Каичева заверяю.

Ученый секретарь Института катализа СО РАН, к.х.н.



Дубинин Ю.В.

