

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель ФГБНУ УФИЦ РАН

проф. В.Б. Мартыненко



В.Б. Мартыненко

2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии
наук (ФГБНУ УФИЦ РАН)
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

Нанокластеры металлов, стабилизированные лигандами, представляют значительный интерес для химии и материаловедения благодаря их уникальным свойствам и широкому спектру возможного применения. Такие системы позволяют создавать материалы с точно заданными размерами и иерархической структурой, что является ключевым аспектом современных нанотехнологий. Одним из перспективных направлений использования нанокластеров металлов является катализ – и здесь активно развивающимся направлением является конверсия малых молекул (азота и его оксидов, монооксида углерода и др.) кластерами переходных металлов. Например, кластеры золота, стабилизированные тиолатными лигандами и нанесенные на оксид церия, способны катализировать окисление монооксида углерода СО, но только после частичного удаления лигандов. Это связано с тем, что лиганды блокируют активные центры, препятствуя взаимодействию с молекулами СО. Данные квантовохимических расчетов подтверждают, что кластеры с полной лигандной оболочкой не могут эффективно активировать реагенты и проводить каталитическое окисление.

Удаление лигандов с поверхности нанокластеров имеет и негативные последствия для катализа, поскольку может приводить к агрегации наночастиц, потере контроля над их размером и структурой, что усложняет изучение зависимости каталитической активности от размера частиц. Традиционно считалось, что лиганды снижают каталитическую активность, но последние исследования демонстрируют неоднозначность этого утверждения. В некоторых случаях лиганды, благодаря стерическим или электронным эффектам, могут повышать активность и селективность катализатора. Выше сказанное указывает на необходимость разработки стратегий, позволяющих сохранять лигандную оболочку без потери каталитической эффективности. Один из перспективных подходов здесь – допирование нанокластеров золота атомами других металлов.

Известно, что биметаллические системы, такие как Au–Cu, проявляют активность в окислении CO, в том числе в форме кластеров, стабилизированных тиолатными лигандами. Аналогичный пример каталитического процесса, в котором высокую перспективу имеет использование биметаллических систем – углекислотная конверсия метана, которая позволяет превращать парниковые газы в синтез-газ для последующего получения углеводородов по методу Фишера–Тропша. Ключевым этапом этого процесса является активация метана, включающая адсорбцию и разрыв связи C–H. В этом процессе среди катализаторов на основе переходных металлов наиболее активен никель, однако такие системы склонны к дезактивации за счет побочных процессов коксообразования. В связи с этим исследуются альтернативные варианты, например, биметаллические наночастицы Cu–Ni.

В литературе практически отсутствуют данные о структуре активных центров биметаллических систем и о механизмах каталитических реакций, протекающих с их участием, влияние допирования металлических кластеров, стабилизированных лигандами, на их реакционную способность не изучалось систематически ранее. В связи с этим представленная диссертационная работа, в которой с использованием современных квантовохимических методов изучены строение и каталитические свойства нанокластеров на основе золота, лежит в русле актуальных исследований в области физической химии каталитических процессов.

Основные новые результаты и их значимость для развития химии

В рамках данной работы впервые методом теории функционала плотности (density functional theory, DFT) выполнены расчеты сложных (требующих ресурсоёмких вычислений) структур кластеров $\text{CuAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$,

$\text{AgAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, $\text{CuAu}_{14}(\text{SCH}_3)_{13}$, $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, Cu_{12}S_6 , Cu_{12}O_6 , $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6$ и $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_6$.

Проведено квантовохимическое моделирование взаимодействия CO и O_2 с биметаллическими кластерами $\text{CuAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$, $\text{AgAu}_{19}(\text{SCH}_3)_{16}$ и $\text{CuAu}_{14}(\text{SCH}_3)_{13}$. Результаты показали, что введение атомов меди в кластеры золота способствует активации молекул CO и O_2 в реакции окисления CO .

Впервые исследованы возможные пути окисления CO на кластерах $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и Cu_{12}S_6 . Установлено, что присутствие фосфиновых лигандов снижает энергетический барьер реакции.

Методами DFT изучена диссоциативная адсорбция молекулы метана на кластерах $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6$, $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_6$ и Cu_{12}O_6 . Определено влияние состава кластера и наличия лигандов на энергию активации процесса.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерности между допированием медью тиолатных кластеров золота и их каталитической активностью в окислении CO . Показано, что введение атома меди в структуру кластера $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_3)_{16}$ обеспечивает активацию CO и O_2 без удаления лигандов. Исследование выявило влияние лигандной оболочки на энергетические барьеры окисления CO и разрыва связи C-H в метане. Наибольшую активность в активации метана продемонстрировали оксидные кластеры Cu-Ni .

Установленные закономерности могут быть использованы для разработки эффективных катализаторов на основе биметаллических (Au-Cu , Cu-Ni) и монометаллических наночастиц, стабилизированных лигандами. Полученные результаты важны для понимания механизмов каталитических процессов и создания новых каталитических систем для конверсии монооксида углерода и метана. Полученные результаты могут быть использованы в университетских дисциплинах, затрагивающих вопросы детализации каталитических процессов на молекулярном уровне и изучении поверхностей потенциальной энергии процессов адсорбции и конверсии субстратов на металлических частицах. Выше обозначенные аспекты составляют практическую значимость работы.

Степень достоверности полученных результатов и обоснованности выводов и заключений

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается тщательной отработкой методик проведения квантовохимических расчетов, применением современных квантовохимических методов и алгоритмов (методы DFT, анализ поверхностей потенциальной энергии), а также

сравнением полученных результатов с релевантными литературными данными.

Результаты работы получили независимую положительную экспертизу: по материалам диссертации опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых в *Scopus*, *Web of Science*, *RSCI*, относящихся к журналам K1 и K2 в классификации ВАК Минобрнауки РФ. Основные результаты диссертации неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях.

Выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области физической химии.

Общая характеристика работы

Представленная диссертационная работа изложена на 148 страницах, состоит из введения, литературного обзора, трех глав, относящихся к обсуждению результатов, выводов, списка литературы из 227 наименований; содержит 51 рисунок и 13 таблиц. Автором выполнен обстоятельный обзор литературных публикаций по теме диссертации, в котором обоснована актуальность темы исследований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно предъявляемым требованиям и изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны выводы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Бандуриста Павла Сергеевича представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное установлению влияния допирования гетероатомом и присутствия лигандов на механизм и энергии активации окисления монооксида углерода и разрыва связи C–H в метане на монометаллических (Au, Cu) и биметаллических (Au–Cu, Cu–Ni) кластерах, стабилизированных тиолатными и фосфиновыми лигандами.

Работа Бандуриста П.С. отличается тщательной обработкой и глубоким анализом полученных результатов, содержит обоснованные заключение и положения и выполнена на высоком научном уровне. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации. Тем не менее, по работе есть ряд замечаний.

Замечания

1. Не сформулированы рекомендации для экспериментаторов в плане изучения механизма рассмотренных в диссертации процессов (например, их спектральные характеристики для возможного детектирования).
2. Хотя работа посвящена нанокластерам золота, следовало бы провести компьютерное моделирование нанокластеров палладия и платины, которые являются распространенными каталитическими системами, в том числе и для изученных процессов конверсии монооксида углерода и метана. Эти процессы на Pd/Pt-катализаторах в экспериментальном плане лучше изучены, чем нанокластеры золота. Во-первых, сравнение расчетных и экспериментальных характеристик для процессов на Pd/Pt дало бы дополнительное обоснование используемых квантовохимических приближений. Во-вторых, это позволило бы сравнить полученные квантовохимические оценки каталитической активности кластеров Pd/Pt и Au/Me.
3. Реакция окисления монооксида углерода без катализатора не изучалась. Воспроизводят ли выбранные квантовохимические приближения химизм реакции в некаталитическом варианте? Как меняется механизм реакции окисления при использовании катализаторов? Ответов на эти вопросы в диссертации нет, хотя они представляются важными для представленного исследования.
4. В автореферате диссертации приводятся параметры колебаний C–O и O–O в комплексах малых молекул с нанокластерами, но эти величины никак не обсуждаются.
5. В работе исследуются слабосвязанные комплексы молекул и нанокластеров. В этой связи представляется необходимым оценить ошибку суперпозиции базисного набора (basis-set superposition error, BSSE) или использовать методы DFT с дисперсионной поправкой – хотя бы для простейших систем, чтобы понимать, насколько корректны получаемые энергии стабилизации комплексов в сравнении с ошибкой квантовохимического приближения.
6. Зависимость между энергией взаимодействия монооксида углерода с металлическими кластерами и энергией активации его конверсии на этих кластерах вызывает следующие вопросы. Автор не объясняет причину «удаленности» точки **5** (кластер O₂-Cu₁₂S₆) от точек, соответствующих данным по другим катализаторам. Выброс этой выпадающей точки меняет наклон корреляции. Во-вторых, такая зависимость должна быть не линейной, а иметь вид

кривой насыщения: по мере уменьшения энергии стабилизации комплекса CO...нанокластер, ожидаемая энергия активации процесса конверсии CO должна стремиться к энергии активации его некаталитического окисления.

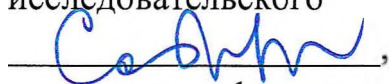
Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не влияют на общую высокую и положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

Общее заключение

Диссертация Бандуриста Павла Сергеевича на тему «Влияние допирования кластеров золота и меди, стабилизированных лигандами, на окисление CO и активацию метана» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача установления влияния допирования гетероатомом и присутствия лигандов на механизм и энергии активации окисления CO и разрыва связи C–H в метане на монометаллических (Au, Cu) и биметаллических (Au–Cu, Cu–Ni) кластерах, стабилизированных тиолатными и фосфиновыми лигандами, имеющая важное значение для химии. Работа полностью соответствует критериям, в т.ч. п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г., в текущей редакции, 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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

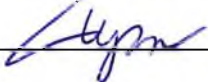
Отзыв составили:

доктор химических наук (1.4.4. Физическая химия) Денис Шамилевич Сабиров, главный научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук



доктор физико-математических наук (1.4.4. Физическая химия), Ирек Марсович Губайдуллин, заведующий лабораторией математической химии Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального

исследовательского центра Российской академии наук

.

Диссертационная работа и отзыв были обсуждены на научном семинаре Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, протокол № 5 от «29» мая 2025 г.

Председатель научного семинара,
директор Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
д-р хим. наук (1.4.4. Физическая химия), доцент

 Д.Ш. Сабиров
подпись

«30» 05 2025 г.

Контактная информация: Россия, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

<https://ink-ran.ru>

тел: (347) 284-27-50, e-mail: ink@anrb.ru