

# Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

С помощью квантово-химических расчетов произведена попытка найти первое переходное состояние реакции каталитического твердофазного дегидрирования амминборана ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) на биметаллическом кластере  $\text{CoFe}$ . Оптимизирована геометрия  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  и  $\text{CoFe}$ , теоретические данные сопоставлены с экспериментальными значениями. Полученные структуры были использованы для построения стартовой геометрии, необходимой для оптимизации первого переходного состояния. Результаты расчетов показали необходимость внесения изменений в методику поиска переходного состояния рассматриваемой реакции.

## 2. Тема работы

Исследование каталитического гидротермолиза амминборана

## 3. Состав коллектива

1. Горлова Анна Михайловна, студентка 2 курса магистратуры ФЕН НГУ
2. Комова Оксана Валентиновна, кандидат химических наук, научный сотрудник Группы исследования гидридных соединений ИК СО РАН

## 4. Информация о гранте

Работа не поддерживается грантом.

## 5. Научное содержание работы

### 5.1. Постановка задачи

Работа направлена на определение механизма твердофазного дегидрирования (термолиза) амминборана на катализаторе  $\text{CoFe}$  (биметаллический кластер), аналогично тому, как это было сделано в работе [1]. Предполагается, что полученные результаты позволят определить эффективность этого катализатора в каталитическом гидротермолизе амминборана, так как термолиз является одной из стадий этого процесса.

## 5.2. Современное состояние проблемы

Детальный механизм выделения водорода из амминборана ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) до сих пор до конца не выяснен и требуются дополнительные квантово-химические исследования [2,3], несмотря на значительный прогресс в изучении этого процесса. Большинство опубликованных расчетных механизмов являются достаточно умозрительными. Так, например, расчеты на «стандартном» уровне DFT/B3LYP «прямого» дегидрирования  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  с выделением  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{H}_2$  дают разумную величину теплоты реакции (-6.6 ккал/моль), практически совпадающую с предсказаниями предельно высокого уровня теории в этой области – расчетов методом связанных кластеров CCSD(T). Однако расчетная энергия активации для мономолекулярного и межмолекулярного пути дегидрирования дает значительные величины: 38,5 и 35,1 ккал/моль, соответственно. Хотя эти величины близки к оценкам на предельно высоком уровне, такие барьеры превышают барьер разрыва B-N связи (28,7 ккал/моль [2]), что свидетельствует о более сложном пути реакции. Строение и состав промежуточных соединений дегидрирования АБ значительно отличаются в зависимости от того, в каких условиях проводится реакция (в твёрдой фазе или в жидкости) [4–10]. С использованием *in-situ* твёрдотельного ЯМР было показано, что образование диаммиаката диборана,  $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]\text{BH}_4$ , является необходимым первым шагом твердофазного дегидрирования АБ [5]. Эти результаты предполагают, что водород из АБ в органических растворителях выделяется по механизму реакции, отличающемуся от механизмов в твёрдой фазе и ионных жидкостях. Расчеты механизма образования ДАДБ показывают, что процесс инициируется продуктами развала АБ, т.е.  $\text{NH}_3$  и  $\text{BH}_3$ . Образование промежуточных соединений происходит за счет последовательного присоединения фрагментов ( $\text{NH}_3$  и  $\text{BH}_3$ ) по принципу взаимодействия льюисовских кислот и оснований. Энергия активации дальнейшего разложения этих соединений с выделением  $\text{H}_2$  значительно меньше, чем в случае исходного АБ. Так, по расчетам на высоком уровне теории CCSD(T) дегидрирование ДАДБ идет со значительно более низкой энергией активации (около 20 ккал/моль) [3]. Видно, что для интересующего нас случая дегидрирования АБ в твердой фазе ключевым пунктом является предварительный разрыв B-N связи исходного АБ, что открывает возможность протекания взаимодействий:  $\text{NH}_3\text{BH}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_2(\mu\text{-H})\text{BH}_3 \rightarrow [\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]\text{BH}_4$ . Учитывая ионность диводородных связей и связи B-N, термоллиз АБ в полярных растворителях (в т.ч. ионной жидкости) может протекать по другому маршруту, в т.ч. без образования ДАДБ. Возможно, этот механизм может реализовываться и при термоллизе АБ, контактирующего с активной гетерогенной кислородсодержащей поверхностью. Для проверки

этого предположения требуется проведение систематических расчетов по теории функционала плотности и соотнесение полученных результатов с экспериментальными закономерностями. Другим направлением работы также может быть расчет механизма каталитического термоллиза амминборана. На данный момент представлены в основном экспериментальные работы, в которых не высказано никаких предположений о каталитической активности тех или иных соединений. Расчетных работ, в которых предложен механизм каталитического твердофазного разложения амминборана, единицы.

### **5.3. Подробное описание работы включая используемые алгоритмы**

Для нахождения переходного состояния реакции твердофазного дегидрирования  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  в рамках теории функционала плотности (DFT) была проведена оптимизация геометрии молекулы  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  и биметаллического кластера  $\text{CoFe}$ . Все расчёты проводились в программном пакете ORCA.

Оптимизация геометрии, термодинамика и расчет частот колебаний  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ : без ограничений по симметрии, с мультиплетностью равной 1, использованием гибридного функционала PW91, базисного набора 6-311+G(d) и применением RIJCOSX приближения. Отрицательных частот колебаний не было получено, что говорит о достижении равновесной геометрии в ходе оптимизации.

Оптимизация геометрии кластера  $\text{CoFe}$ : без ограничений по симметрии, с мультиплетностью равной 2, использованием гибридного функционала PW91 и базисного набора 6-311+G(d).

Оптимизация переходного состояния реакции дегидрирования  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  на кластере  $\text{CoFe}$  проводилась с использованием гибридного функционала PW91, базисного набора 6-311+G(d) и применением RIJCOSX приближения. Для построения стартовой геометрии были использованы оптимизированные структуры  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  и  $\text{CoFe}$ .

Все расчеты проведены для газовой фазы.

## 5.4. Полученные результаты

Полученные в ходе оптимизации молекулы амминборана длины связей, углы и малликовские заряды атомов были сопоставлены с полученными ранее другими исследователями экспериментальными и расчетными данными.

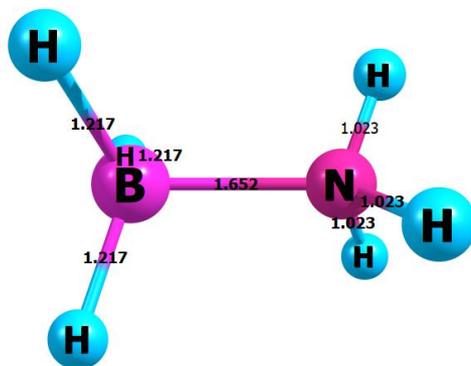


Рисунок 1 – Оптимизированная геометрия  $\text{NH}_3\text{BH}_3$

Таблица 1. Длины связей и углы в молекуле  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , рассчитанные в ходе данной работы и полученные экспериментально

Связь/угол	Расчет ( $\text{Å}/^\circ$ )	Эксперимент ( $\text{Å}/^\circ$ ) [11]
BN	1.652	1.6576
NH	1.023	1.0140
BH	1.217	1.2160
$\angle\text{NBH}$	105.04	104.69
$\angle\text{BNH}$	111.27	110.28

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные значения зарядов атомов в молекуле  $\text{NH}_3\text{BH}_3$

Атом	Заряд	
	Расчет	Эксперимент/расчет [12]
N	-0.980544	-0.889...-0.3284
B	-0.359571	-0.26...-0.02
H <sup>1</sup> (N)	0.430552	-0.195...-0.09
H <sup>2</sup> (N)	0.430627	
H <sup>3</sup> (N)	0.430640	
H <sup>1</sup> (B)	0.014735	+0.210...+0.391
H <sup>2</sup> (B)	0.016795	
H <sup>3</sup> (B)	0.016767	

Как видно из представленных данных, используемые функционал и базисный набор позволяют получить результаты, достаточно близкие к реальным. В частности, расчетные длины связей и углы очень хорошо соотносятся с экспериментальными значениями, заряды – чуть хуже, однако в целом распределение заряда также выглядит адекватно.

Длина связи Co-Fe, рассчитанная в данной работе, оказалась равна 1.95 Å, что очень близко к экспериментальному значению – 1.96 Å [13]. Заряды на атомах Fe и Co составляют 0.003595 и -0.003595, соответственно.

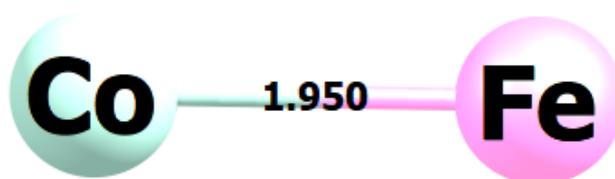


Рисунок 2 – Оптимизированная геометрия кластера CoFe

Представленные выше структуры были использованы для построения стартовой геометрии, из которой происходила оптимизация переходного состояния. Было совершено несколько попыток расчета из разных стартовых геометрий, но, к сожалению, на данном этапе исследований приемлемый результат не был достигнут. Поиск путей решения этой проблемы – одна из целей будущей работы.

## 6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Предоставленные вычислительные мощности ИВЦ НГУ позволили осуществить требовательные квантово-химические расчеты с приемлемым количеством затраченного времени. Полученные теоретические результаты показали необходимость внесения изменений в методику поиска переходного состояния реакции твердофазного дегидрирования  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  на биметаллическом кластере CoFe.

### *Цитируемая литература:*

1. Zhou T. et al. A novel dehydrogenation style of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  by catalyst of transition metal clusters // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, № 27. P. 11746–11760.
2. Bowden M., Autrey T. Characterization and mechanistic studies of the dehydrogenation of  $\text{NH}_x\text{BH}_x$  materials // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.

- Elsevier, 2011. Vol. 15, № 2. P. 73–79.
- Al-Kukhun A., Hwang H.T., Varma A. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, № 1. P. 169–179.
  - Baitalow F. et al. Thermal decomposition of B–N–H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods // *Thermochim. Acta*. 2002. Vol. 391, № 1. P. 159–168.
  - Stowe A.C. et al. In situ solid state  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, № 15. P. 1831–1836.
  - Shaw W.J. et al. In Situ Multinuclear NMR Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane in Solution // *Angew. Chemie Int. Ed.* John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Vol. 47, № 39. P. 7493–7496.
  - Diwan M. et al. Hydrogen generation from noncatalytic hydrothermolysis of ammonia borane for vehicle applications // *AIChE J.* 2011. Vol. 57, № 1. P. 259–264.
  - Smythe N.C., Gordon J.C. Ammonia borane as a hydrogen carrier: Dehydrogenation and regeneration // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. № 4. P. 509–521.
  - Hwang H.T., Al-Kukhun A., Varma A. Hydrogen for Vehicle Applications from Hydrothermolysis of Ammonia Borane: Hydrogen Yield, Thermal Characteristics, and Ammonia Formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, № 21. P. 10994–11000.
  - Hwang H.T., Al-Kukhun A., Varma A. High and rapid hydrogen release from thermolysis of ammonia borane near PEM fuel cell operating temperatures: Effect of quartz wool // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 8. P. 6764–6770.
  - Thorne L.R., Suenram R.D., Lovas F.J. Microwave spectrum, torsional barrier, and structure of  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 78. P. 167–171.
  - Demirci U.B. Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, № 15. P. 9978–10013.
  - Gutsev G.L. et al. Periodic table of 3d -metal dimers and their ions // *J. Phys. Chem.* 2014. Vol. 121. P. 6785.