

Тема работы

Изучение взаимодействия реагентов с поверхностью катализатора в процессах каталитического гидролиза борсодержащих гидридов (NaBH_4 , NH_3BH_3 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$).

Состав коллектива

Нецкина Ольга Владимировна - заведующий отделом материаловедения и функциональных материалов ИК СО РАН; старший преподаватель кафедры физической химии НГУ.

Комова Оксана Валентиновна – с.н.с. ИК СО РАН.

Озерова Анна Михайловна – н.с. ИК СО РАН.

Данилова Наталья Андреевна – студент ФЕН НГУ, лаборант ИК СО РАН.

Финансовая поддержка

Работа проводилась в рамках бюджетных средств ИК СО РАН.

Научное содержание работы

1. Постановка задачи

Установление механизма взаимодействия реагентов (гидрид, вода) между собой и с поверхностью катализатора различной природы (оксиды, металлы) в процессах каталитического гидролиза борсодержащих гидридов (NaBH_4 , NH_3BH_3 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$).

2. Современное состояние проблемы

Борсодержащие гидриды (NaBH_4 , NH_3BH_3 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$) благодаря высокому содержанию химически связанного H_2 рассматриваются как компактные источники его хранения и генерации [1]. Каталитический гидролиз борсодержащих гидридов протекает с большой скоростью при комнатной температуре с интенсивным газовыделением, поэтому затруднено изучение интермедиатов с целью установления механизма реакции при помощи традиционных подходов. В связи с этим в литературе в настоящий момент активно стал применяться метод DFT, который позволяет связать каталитическую активность системы с параметрами взаимодействия реагентов с поверхностью катализаторов. Так, было установлено, что активация воды на металлической поверхности требует преодоления более высокого активационного барьера по сравнению со стадией активации NaBH_4 и NH_3BH_3 [2,3]. Показано, что для улучшения условий диссоциативной адсорбции воды требуется полярная поверхность катализатора, например, поверхность аниондефицитного Co_3O_4 [4]. Поэтому, при разработке катализаторов этих процессов уделяют внимание их бифункциональным свойствам, т.е. катализатор должен содержать и центры, активирующие гидрид, и центры, активирующие воду.

При этом большая часть литературы по DFT моделированию направлена именно на сопоставление энергетических параметров стадий диссоциативной адсорбции воды и гидрида (NaBH_4 и NH_3BH_3 , результаты для $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ не найдены). И, практически отсутствуют работы по DFT моделированию, направленные на установления взаимосвязи характеристик активации связи В-Н от природы гидрида, несмотря на то, что опубликованные результаты кинетических экспериментов выявляют эту зависимость [4-6]. С другой стороны, рассчитанные нами кинетические параметры в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда для катализатора $\text{Cu}^0\text{-Co}_x\text{B}$ -аниондефицитный Co_3O_4 показали, что величина константы адсорбции зависит от природы гидрида, что, в свою очередь,

коррелирует с наблюдаемой скоростью генерации водорода [7]. Для объяснения этих результатов, необходимо рассчитать методом DFT параметры стадий активации реагентов, в зависимости от природы каталитической поверхности и природы борсодержащего гидрида. Это позволит сделать новый шаг в понимании механизмов изучаемых каталитических реакций, которые на данный момент остаются дискуссионными.

Список литературы

1. Simagina V. I. et al. Catalysts. 2021. V.11. №. 2. P. 268.
2. Akbaş N. K., Kutlu B. Physica B: Condensed Matter. 2022. V. 647. P. 414385.
3. Mo B. et al. ACS applied materials & interfaces. 2022. V. 14. №. 14. P. 16320-16329.
4. Butenko V. R. et al. Materials. 2024. V. 17. №. 8. P. 1794.
5. Coşkun Ö., Figen A. K. Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. №. 72. P. 35641-35652.
6. Komova O. V. et al. Int. J. of Hydrogen Energy. 2025. V. 111. P. 361-370.
7. Озерова А. М. и др. Ползуновский вестник. 2025. №. 3. P. 199-204.

3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Поиск геометрии и энергии молекул NH_3BH_3 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ и BH_4 как в вакууме, так и при адсорбции на различных материалах – Cu, CuO, Co, Co_3O_4 , был осуществлён с помощью ПО VASP 6.4.2 с функционалом Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE) по методу проекционных присоединённых волн (PAW). Зона Бриллюэна была интегрирована по сетке $5 \times 5 \times 1$ k-точек. В данной работе использовалось уширение Метфесселя–Пакстона 1 порядка со значением $\sigma = 0,1$, что гарантировало значение вклада энтропии в конечную энергию менее 0,001 эВ на атом. Дисперсионные взаимодействия были учтены по методу DFT-D3 с демпинговой функцией Бэке–Джонсона. В расчётах с участием кобальта был учтён магнитный момент Co, равный 1,7 магнетона Бора. В случае антиферромагнитной структуры Co_3O_4 было также учтено направление магнитных моментов отдельных атомов. Помимо этого, для корректного учёта кулоновского взаимодействия d-электронов Co по методу Дударева была введена поправка DFT+U, равная 3,5 эВ.

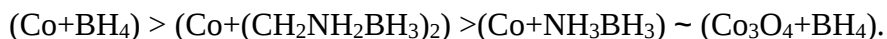
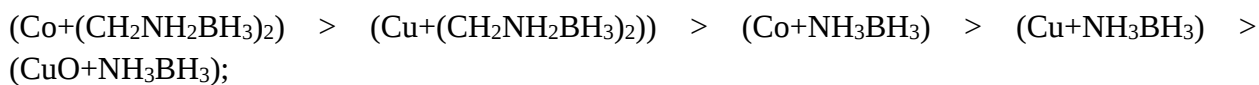
Оптимизация геометрии осуществлялась в ячейке высотой 20 Å по алгоритму сопряженного градиента. Cu и Co представляли собой ГЦК структуры, для моделирования поверхности было использовано три слоя металла. Геометрия поверхности оксидов CuO и Co_3O_4 была выбрана из соображений минимизации толщины моделируемого слоя с сохранением соотношения атомов металла к кислороду близкого к стехиометрическому.

4. Полученные результаты

В рамках работы на вычислительном кластере проведена часть исследований, направленных на изучение влияния природы гидрида и каталитической поверхности на энергию их взаимодействия.

В ходе работы было проведено моделирование процесса адсорбции гидридов (NH_3BH_3 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ и BH_4) на поверхности (границы 111) металлов (Co, Cu) и их оксидов (CuO, Co_3O_4). Было получено, что энергия адсорбции зависит от природы гидрида и состава адсорбционной поверхности. В частности, на металлических поверхностях значение энергии адсорбции выше, чем на оксидных. На поверхности Cu^0 $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ адсорбируется сильнее, чем NH_3BH_3 , что может быть связано с особенностями

геометрического строения молекул. При моделировании NH_3BH_3 на поверхности Co^0 получены более высокие значения энергии адсорбции, чем на медной, что согласуется с литературными данными. По силе взаимодействия с поверхностью полученные системы могут быть расположены в сравнительные ряды:



Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование вычислительного кластера позволило провести серию ресурсоёмких DFT-расчетов геометрии и энергии адсорбции борсодержащих гидридов на каталитической поверхности металлов и оксидов. Полученные результаты позволили сопоставить влияние природы гидрида и состав каталитической поверхности на характеристики их взаимодействия.

Аннотация

Изучение каталитического гидролиза борсодержащих гидридов (NaBH_4 , NH_3BH_3 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$) связано с получением экологически чистого топлива – водорода, который можно использовать в мобильных приложениях (генераторы водорода, системы наддува). Однако из-за высокой скорости реакции зафиксировать интермедиаты экспериментально является сложной задачей, поэтому для исследования процесса используют методы DFT. В настоящий момент практически отсутствуют работы по DFT моделированию, направленные на установление взаимосвязи характеристик активации связи В-Н от природы гидрида, несмотря на то, что опубликованные результаты кинетических экспериментов выявляют эту зависимость.

В ходе работы на кластере методами DFT-моделирования с использованием функционала Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE) по методу проекционных присоединённых волн (PAW) была проведена адсорбция гидридов (BH_4 , NH_3BH_3 , $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$) на поверхности Co, Cu, CuO, Co_3O_4 . Было получено, что энергия адсорбции зависит от природы гидрида и состава адсорбционной поверхности.