

**DFT моделирование механизмов реакции молекулы  $\text{H}_2$  с магниевыми кластерами,  
допированными субнаноразмерными частицами серии  
 $\text{Ti}_4\text{-Ti}_3\text{Ni-Ti}_2\text{Ni}_2\text{-TiNi}_3\text{-Ni}_4$**

*Баранникова Анна Сергеевна*

*НИИ ФОХ ЮФУ (магистр 2-го курса), ФИЦ ПХФ и МХ РАН (инженер)*

Магний давно известен как перспективный материал для обратимого хранения водорода, но его широкое применение еще сдерживается медленной динамикой, высокими барьерами и жесткими условиями гидрирования. Существенного улучшения термодинамических и кинетических характеристик процессов гидрирования можно достичь путем допирования магниевых частиц атомами переходных металлов. Экспериментальные исследования демонстрируют наличие синергетических эффектов при использовании биметаллических субнаночастиц в качестве катализаторов [1], однако детальное изучение механизмов реакций на атомарном уровне затруднено и требует применения методов квантово-химического моделирования. Данная работа посвящена теоретическому исследованию реакций гидрирования магниевых кластеров, допированных полиатомными частицами серии  $\text{Ti}_x\text{Ni}_{4-x}$  ( $x=0-4$ ).

В рамках метода функционала плотности (DFT) и подхода «внутренней координаты реакции» (IRC) выполнены расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) для серий кластерных систем. В работе исследованы системы на основе магниевой матрицы  $\text{Mg}_{26}$ , вырезанной из решетки кристаллического магния.

В первой части работы изучались кластеры  $\text{Mg}_{26-n}\text{Ti}_n$  ( $n=1-4$ ) и их дигидриды  $\text{Mg}_{26-n}\text{Ti}_n\text{H}_2$ , в которых полиатомный титановый допант расположен таким образом, что один атом Ti находится на поверхности (активный центр), а остальные образуют подложку. Выполнен сравнительный анализ критических участков ППЭ, включающих исходный дигидрид (LM0), переходное состояние (TS1) и ближайший интермедиат (LM1).

Во второй части работы атомы титана из подложки поочередно заменяются на атомы никеля, образуя три вида систем:  $2\text{TiNi}@Mg_{22}\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}@Mg_{22}\text{Ti}$ ,  $3\text{Ni}@Mg_{22}\text{Ti}$ .

Первые месяцы октябрь-январь были сконцентрированы на расчетах ключевых точек ППЭ.

На рисунке приведена таблица с рассчитанными структурами в стадии расчетов. Подробный анализ результатов в начальной стадии и, надеемся, будут завершены весной после окончания расчетной части.

(a)	[ ]	Ti <sub>s</sub> -[ ]	[ ]@Mg <sub>22</sub> Ti	μ	LM0	TS1	LM1
	3Ti						
	2TiNi						
	Ti2Ni						
	3Ni						

(b)	[ ]	Ni <sub>s</sub> -[ ]	[ ]@Mg <sub>22</sub> Ni	μ	LM0	TS1	LM1
	3Ti						
	2TiNi						
	Ti2Ni						
	3Ni						

Рисунок 1. Состояние расчетов субнаночастиц  $Ti_nNi_{4-n}$ , магниевых кластеров  $Ti_nNi_{3-n}@Mg_{22}Ti_s$  (a) и  $Ti_nNi_{3-n}@Mg_{22}Ni_s$  (b) и их структур на ключевых участках ППЭ в реакции гидрирования (зеленый – завершены, желтый – выполнены частично).

Уместно упомянуть ряд предварительных выводов на основании окончанных расчетов:

Установлено, что модификация локального окружения активного атома титана оказывает определяющее влияние на каталитическую активность. Для системы  $3Ti@Mg_{22}TiH_2$ , где поверхностный атом Ti имеет подложку из трех внутренних атомов Ti, активационный барьер диссоциативного присоединения молекулы  $H_2$  снижается более чем в два раза (до 9.1 ккал/моль) по сравнению с системой  $Mg_{17}TiH_2$  (20.7 ккал/моль), где допант представлен одиночным атомом [2]. Показано, что полиатомные допанты обеспечивают более благоприятные геометрические и электронные условия для миграции водорода.

Полученные результаты свидетельствуют о прямой корреляции между количеством атомов в активном центре и легкостью протекания реакции гидрирования.

Также у биметаллических допантов с основаниями Ti2Ni и 2TiNi барьеры оказались на 3–5 ккал ниже, чем у систем с гомоатомными подложками допанта 3Ti и 3Ni.

Выводы работы хорошо согласуются с экспериментальными исследованиями [1] и их выводами о синергетических эффектах в биметаллических субнаноразмерных катализаторах, и открывают перспективы для направленного дизайна более эффективных магниевых материалов для водородной энергетики.

Литература:

- [1] Zou Q., Akada Y., Kuzume A., Yoshida M., Imaoka T., Yamamoto K. Alloying at a Subnanoscale Maximizes the Synergistic Effect on the Electrocatalytic Hydrogen Evolution. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. Vol. 61, No 40. Article e202209675. DOI: 10.1002/anie.202209675
- [2] Charkin O.P., Maltsev A.P. DFT Modeling of Reactions of Addition of  $H_2$  Molecules to Magnesium Clusters  $Mg_{17}M$  Doped with Atoms M of Transition 3d Elements. // *J. Phys. Chem. A.* 2021. Vol. 125. No 11. P. 2308–2315. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00211.