

УДК: 544.1

DOI: 10.26456/vtchem2026.1.5

## **Влияние дефектов в структуре наночастиц металлов на адсорбционные свойства и каталитическую активность при проведении реакций гидрирования непредельных углеводородов**

**Ю.В. Спиридонова, А.В. Быков**

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь*

Методом теории функционала плотности (DFT) выполнено моделирование никелевого кластера, состоящего из 58 атомов. В исходную структуру были введены четыре атома углерода, размещённые в подповерхностной области кластера, после чего проведена геометрическая оптимизация, а также построены и оптимизированы адсорбционные комплексы «кластер–субстрат» для молекул водорода, ацетилена, этилена и бензола. Для всех систем рассчитаны энергии хемосорбции соответствующих субстратов, а также энергия когезии кластера для оценки влияния легирующего углерода на устойчивость структуры, геометрическую структуру кластера и характер адсорбции молекул субстратов. Структурный анализ показал, что внедрение четырёх атомов углерода приводит к выраженной реконструкции приповерхностной области кластера и формированию локально активной грани, на которой преимущественно закрепляются молекулы субстратов. Установлено, что допирование углеродом селективно изменяет прочность адсорбции, тогда как присутствие адсорбированного водорода существенно усиливает хемосорбцию всех рассмотренных субстратов и сопровождается характерной миграцией водорода по поверхности кластера.

**Ключевые слова:** *DFT, наночастица никеля, легирование углеродом, хемосорбция, дефекты поверхности.*

### **Введение**

Каталитические процессы гидрирования ароматических соединений и ненасыщенных углеводородов с двойными и тройными связями играют ключевую роль в производстве топлива, химических промежуточных продуктов и фармацевтических субстанций. Структурные дефекты и легирующие атомы в наночастицах металлов существенно влияют на их адсорбционные свойства и каталитическую активность, определяя селективность и стабильность систем, однако прямое экспериментальное изучение этих эффектов на атомарном

уровне затруднено из-за сложности контроля наноразмерных структур [1-3].

В настоящей работе с использованием методов теории функционала плотности оценивается влияние легирующих атомов углерода в наночастицах Ni на энергии адсорбции бензола, этилена и ацетилена, а также на энергии когезии кластеров.

### **Экспериментальная часть**

#### *Методика проведения квантово-химических расчетов*

Все расчеты по теории функционала плотности (DFT) были неограниченными и выполнялись с использованием пакета Orca 5.0.3 (Neese, 2012) с использованием обменно-корреляционного функционала BP. Релятивистские эффекты были учтены с помощью регулярного приближения нулевого порядка (ZORA) к полному релятивистскому гамильтонову формализму. Для C, H и Ni использовался двухэкспоненциальный валентно-расщепленный базисный набор ZORA-def2-SVP адаптированный для расчёта с учетом ZORA-формализма, включающий в себя диффузные и поляризационные компоненты. Энергии адсорбции рассчитывали следующим образом:

$$E_{адс} = E(MxVn) - E(Mx) - nE(V)$$

где  $E(MxVn)$  – энергия адсорбционного комплекса;  $E(Mx)$  – энергия кластера металлов;  $E(V)$  – это энергия адсорбируемой молекулы.

Энергия когезии рассчитывалась в соответствии с уравнением:

$$E_k = (E(Mn) - nE(M))/n$$

где  $E(Mn)$  – энергия кластера,  $E(M)$  – энергия атома металла в основном состоянии.

Обработка результатов проводилась в программном пакете Avogadro 2 1.2.0.

### **Результаты и обсуждение**

Для исследования влияния дефектов в структуре наночастиц металлов на адсорбционные свойства и каталитическую активность при проведении реакций гидрирования ароматических соединений и соединений с двойными и тройными связями была выбрана структура никелевого кластера из 58 атомов (рис. 1), в качестве субстратов – ацетилен, этилен и бензол.

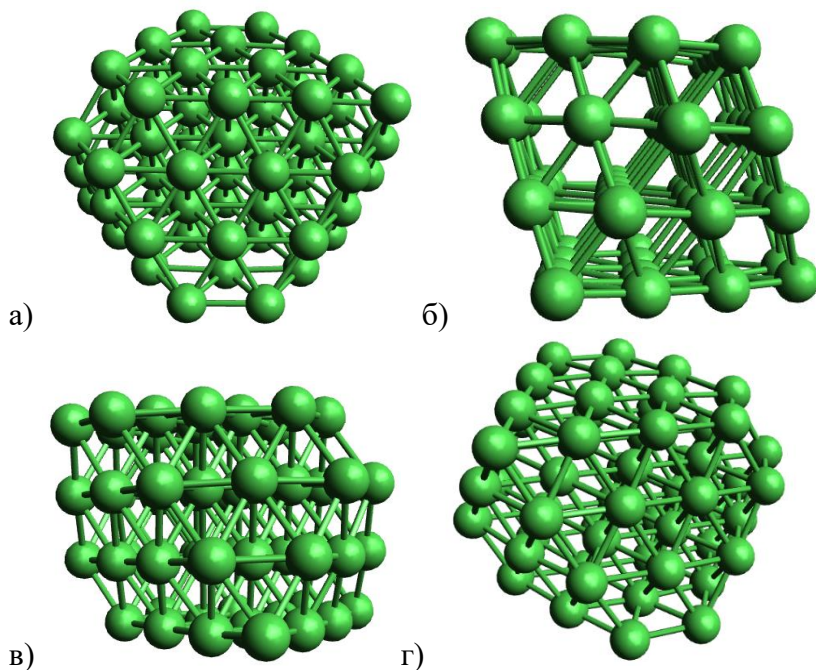


Рис. 1. Оптимизированная структура кластера, состоящего из 58 атомов никеля, в проекциях (а-в) и общий вид (г)

Из рисунка видно, что кластер включает в себя 4 слоя атомов никеля. Слои от верхнего к нижнему содержат 13:16:16:13 атомов соответственно. Рассчитанные парциальные заряды на всех атомах близки к нулю. Это указывает на отсутствие выраженного ионного характера связи в кластере и однородность распределения электронной плотности в данной модели.

Для кластеров в равновесной геометрии были рассчитаны энергии основного состояния и ближайших возбуждённых состояний. По результатам расчетов основному состоянию отвечает кластер  $Ni_{58}$  с мультиплетностью 43. Энергия когезии в этом случае составляет -444,8 кДж/(моль\*атом). При температурах между 25 °С и 350 °С, которые типично используют при проведении химических реакций гидрирования, как в жидкой, так и в газовой фазе, кластер  $Ni_{58}$  может существовать в двух состояниях, характеризующих мультиплетностями 43 и 45, отвечающих основному и возбуждённому состоянию соответственно.

Было рассчитано среднее расстояние между атомами никеля, находящимися на поверхности и в объеме для кластера в основном и ближайших возбужденных состояниях. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Среднее расстояние между атомами никеля в кластере Ni<sub>58</sub>, Å

Состояние	Возбужденное	Основное	Возбужденное
Мультиплетность	41	43	45
Ni-Ni (на поверхности)	2,364	2,364	2,364
Ni-Ni (в объеме)	2,424	2,424	2,424
Ni-Ni (поверхность-объем)	2,417	2,417	2,417

Из приведённых данных видно, что межатомное расстояние в зависимости от мультиплетности не изменяется. Это говорит о том, что возбуждение никак не влияет на геометрию кластера. При этом за счёт эффекта релаксации поверхности в следствие укорочения расстояния Ni-Ni между атомами поверхности и объёма 0,29 % межатомное расстояние Ni-Ni между атомами поверхности на 2,48 % меньше, расстояний Ni-Ni в объёме кластера.

Для никелевых наночастиц в условиях углеводородных сред и температур восстановления/реакции типичны процессы насыщения углеродом: растворение углерода в приповерхностной области, образование подповерхностного углерода и карбидоподобных конфигураций. Поэтому для воспроизведения реалистичного карбонизированного состояния никелевого кластера и оценки влияния присутствия углерода на структуру и энергетику связывания адсорбатов была создана структура никелевого кластера, содержащая 4 атома углерода в подповерхностном слое (рис. 2).

Исходная модель Ni<sub>58</sub>C<sub>4</sub> до оптимизации представляла собой металлический кластер Ni<sub>58</sub> с добавленными четырьмя атомами углерода, причём углерод задавался не как поверхностный адсорбат, а как подповерхностная примесь. Все атомы С изначально размещались в междоузлиях вблизи поверхности – между первым и вторым слоями атомов Ni, то есть в приповерхностной области, где влияние примеси на электронные и структурные свойства поверхности проявляется наиболее сильно. В стартовой геометрии атомы С задавались так, чтобы не разрушать металлический каркас кластера на этапе построения, обеспечить близкое окружение никелевыми атомами и сформировать несколько независимых центров модификации в одной и той же приповерхностной области.

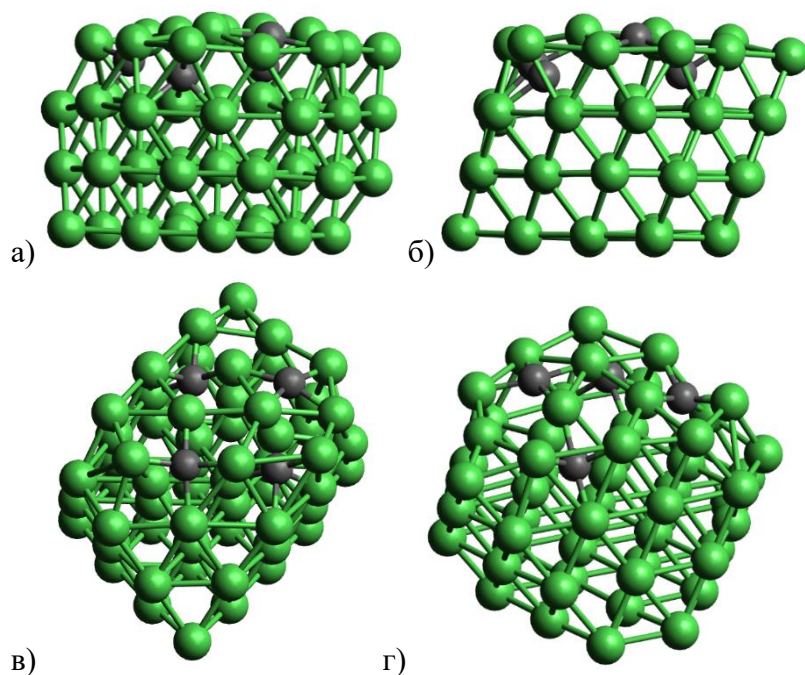


Рис. 2. Оптимизированная структура кластера никеля, содержащего 4 атома углерода в приповерхностном слое, в проекциях (а-в) и общий вид (г)

Основному состоянию отвечает кластер с мультиплетностью 31, а расчетная энергия когезии в кластере  $\text{Ni}_{58}\text{C}_4$  составляет -447,1 кДж/(моль\*атом). Типичное экспериментальное значение энергии когезии металлического никеля в научной литературе составляет 4,44 эВ/атом (при 0 К), что эквивалентно -428 кДж/(моль\*атом) [4, 5]. Кластеры  $\text{Ni}_{58}$  и  $\text{Ni}_{58}\text{C}_4$  демонстрируют более высокую по модулю когезию, чем референс, что типично для DFT малых кластеров. Авторы исследований указывают, что экспериментальная и DFT-оценка энергии когезии металла обычно различаются из-за методологических причин – в расчётах DFT используют электронную энергию при 0 К, референсная энергия изолированного атома чувствительна к настройкам (спин, псевдопотенциал, функционал), к этому добавляются отсутствующие в простых DFT-расчётах вклады (нулевая колебательная энергия, тепловые поправки) и систематические погрешности выбранного функционала и параметров расчёта; поэтому расчётная DFT-когезия часто смещена относительно экспериментальной величины. Внедрение С даёт слабое дополнительное усиление связности (~0.5%).

После оптимизации структуры наблюдается деформация верхнего слоя атомов Ni, проявляющаяся в искажении исходной атомной сетки и изменении межатомных расстояний. Это указывает на то, что внедрённые атомы С создают локальные напряжения в решётке

и вызывают перераспределение атомов никеля вблизи области внедрения. Среднее расстояние между атомами углерода и ближайшими к ним атомами никеля составляет 1,86 Å, что соответствует формированию взаимодействий Ni–C. Примечательно, что один из атомов углерода мигрировал в поверхностный слой, заняв позицию в треугольной ячейке, образованной тремя атомами никеля. Такая миграция свидетельствует о наличии энергетически выгодных поверхностных конфигураций для углерода и о том, что при релаксации система стремится к более стабильному распределению C-атомов между подповерхностными и поверхностными позициями. Остальные три атома углерода сохраняют положение в междоузлиях, однако их окружение изменяется: фиксируется смещение относительно ближайших атомов Ni и локальная перестройка координационного окружения. Дополнительно наблюдается притягивание одного из атомов никеля второго слоя к атому углерода, внедрённому ближе к поверхности.

Молекулы этилена, ацетилена и бензола адсорбируются преимущественно на той грани кластера, под которой расположен подповерхностный углерод, что указывает на роль углеродной модификации в формировании более активной области связывания. При адсорбции каждого из субстратов – водорода, ацетилена, этилена и бензола – на кластер Ni<sub>58</sub> наблюдается небольшая перестройка верхнего слоя атомов, затрагивающая лишь область адсорбции. В то время как внедрение четырёх атомов углерода вызывает выраженную реконструкцию приповерхностной области. Наиболее сильная деформация наблюдается в комплексе с ацетиленом: грань, расположенная противоположно к грани, на которой адсорбируется субстрат, деформируется, что интерпретируется как следствие сильной локализации взаимодействия и перераспределения напряжений в металлическом каркасе.

Таблица 2

Энергии хемосорбции для различных адсорбционных комплексов, кДж/моль

Субстрат	Энергия хемосорбции			
	Ni <sub>58</sub>	Ni <sub>58</sub> H <sub>2</sub>	Ni <sub>58</sub> C <sub>4</sub>	Ni <sub>58</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-299,4	-385,4	-271,1	-450,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-163,6	-242,6	-96,3	-172,3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-199,1	-305,1	-217,3	-321,8

Для любого кластера модуль энергии хемосорбции возрастает с увеличением ненасыщенности:  $|E_{ads}(C_2H_2)| > |E_{ads}(C_6H_6)| > |E_{ads}(C_2H_4)|$ .

Очевидно, что тройная связь и ароматическая система сильнее взаимодействуют с d-орбиталями Ni, чем двойная связь в этилене.

Легирование углеродом в целом снижает энергию адсорбции. Для ацетилена ослабление умеренное, а для бензола адсорбция даже усиливается – т.е. центры Ni–C предпочитают более  $\pi$ -насыщенные системы. С точки зрения селективной гидрогенизации  $C_2H_2$  до  $C_2H_4$  это благоприятно: ацетилен по-прежнему хорошо адсорбируется и может гидрироваться, а образующийся этилен удерживается слабо и легко десорбируется, снижая вероятность его дальнейшей гидрогенизации до этана.

Для всех субстратов (в случае  $Ni_{58}H_2$ ) присутствие хемосорбированного  $H_2$  делает адсорбцию заметно более прочной: предварительно адсорбированный водород активирует кластер как гидрирующий центр и усиливает взаимодействие с  $\pi$ -системами. Если сравнивать адсорбцию на  $Ni_{58}H_2$  и на  $Ni_{58}C_4H_2$ , то наличие углерода способствует усилению энергии адсорбции для ацетилена и бензола, а для этилена значение энергии снижается.

Кластеры, легированные углеродом, потенциально более селективны в гидрогенизации ацетилена до этилена: ацетилен легко адсорбируется, этилен удерживается хуже и легче десорбируется в газовую фазу.

При условиях гидрирования сильная адсорбция бензола и ацетилена на углеродсодержащих кластерах резко увеличивает время их пребывания на поверхности и облегчает последовательные реакции конденсации/полимеризации. Если скорость поверхностного гидрирования и последующей десорбции ниже скорости образования таких сильно ненасыщенных интермедиатов, формируются коксоподобные отложения, приводящие к дезактивации катализатора [6, 7].

### **Выводы**

DFT-моделирование показало, что кластер  $Ni_{58}$  стабилен в двух близких по энергии спиновых состояниях (мультиплетности 43 и 45), при этом геометрия кластера от мультиплетности практически не зависит.

Внедрение 4 атомов углерода в приповерхностную область ( $Ni_{58}C_4$ ) вызывает выраженную реконструкцию приповерхностных слоёв и формирует локально активную грань, где преимущественно закрепляются субстраты.

Легирование углеродом лишь слегка повышает устойчивость кластера по энергии когезии (усиление связности порядка  $\sim 0,5\%$ ), но

существенно меняет локальную структуру поверхности (включая возможную миграцию С в поверхностный слой).

Для всех рассмотренных систем прочность хемосорбции возрастает с увеличением ненасыщенности:  $|E_{ads}|(C_2H_2) > |E_{ads}|(C_6H_6) > |E_{ads}|(C_2H_4)$ .

Углерод селективно перенастраивает адсорбцию: в целом ослабляет связывание, тогда как для бензола может приводить к усилению адсорбции; это потенциально повышает селективность гидрирования ацетилена до этилена за счёт более лёгкой десорбции  $C_2H_4$ .

Предварительно адсорбированный водород резко усиливает хемосорбцию всех субстратов и сопровождается миграцией Н по поверхности; при этом сильное удерживание ацетилена/бензола на углеродсодержащих кластерах может повышать риск коксования и дезактивации при неблагоприятной кинетике.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

### Список литературы

1. Чепкасов И. В., Байдышев В. С., Квавшин А. Г. Структурная настройка адсорбции О и СО на наночастицах AuCu: исследование с использованием теории функционала плотности // *Physical Review B*. 2023. Т. 108, № 205414.
2. Курмангалеев К. С. Моделирование электронной структуры и сенсорных свойств наноструктурированных смешанных оксидов : автореф. дис. канд. физ.-мат. наук : 1.3.17 / Курмангалеев Кайрат Сансыбаевич ; [Место защиты: Моск.]. Москва, 2022. 24 с.
3. Локальная неоднородность адсорбционных и каталитических свойств единичных нанесенных наночастиц металлов : проект РФФ № 21-73-20010 / рук. проекта Гришин М. В. ; Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН. Москва, 2021–2024.
4. Шпак А.П., Шевченко А.Б., Мельник А.Б. Влияние типа пространственной структуры наночастиц никеля на их техническое намагничивание [Текст] // *Журнал технической физики*. – 2004. – Т. 74, № 3. – С. 1–5.
5. Уразалиев М.Г., Ступак М.Е., Попов В.В. Атомистическое моделирование специальных границ наклона в  $\alpha$ -Ti: структура, энергия, точечные дефекты, зернограничная самодиффузия [Текст] // *Физика металлов и металловедение*. – 2022. – Т. 123, № 6. – С. 614–620.

6. Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 212, no. 1–2. P. 17–60.
7. Borodziński A., Bond G. C. Selective hydrogenation of acetylene in ethylene-rich streams on palladium catalysts // Catalysis Reviews. 2006. Vol. 48. P. 91–144.

*Об авторах:*

СПИРИДОНОВА Юлия Викторовна – магистрант 2 года обучения, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: julia.v.spiridonova@mail.ru.

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: bykovav@yandex.ru, ORCID 0000-0003-4717-7746, SPIN-код 6822-7219, AuthorID 132692.

## **Influence of defects in the structure of metal nanoparticles on the adsorption properties and catalytic activity in the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons**

**Yu.V. Spiridonova, A.V. Bykov**

*Tver State Technical University, Tver*

A nickel cluster consisting of 58 atoms was modeled using density functional theory (DFT). Four carbon atoms were introduced into the initial structure and placed in the subsurface region of the cluster, followed by geometric optimization, as well as construction and optimization of “cluster–substrate” adsorption complexes for hydrogen, acetylene, ethylene, and benzene molecules. For all systems, the chemisorption energies of the corresponding substrates and the cohesive energy of the cluster were calculated to assess the influence of alloying carbon on structural stability, the geometric structure of the cluster, and the character of substrate molecule adsorption. Structural analysis showed that the incorporation of four carbon atoms leads to a pronounced reconstruction of the near-surface region of the cluster and the formation of a locally active facet on which substrate molecules predominantly bind. It was found that carbon doping selectively changes the adsorption strength, whereas the presence of adsorbed hydrogen substantially enhances the chemisorption of all substrates considered and is accompanied by characteristic hydrogen migration over the cluster surface.

**Keywords:** *DFT, nickel nanoparticle, carbon doping, chemisorption, surface defects.*

Дата поступления в редакцию: 02.02.2026.

Дата принятия в печать: 09.02.2026.