**Легирование WB(5-x) атомами переходных металлов для целей катализа**

***Радина А.Д.1, Квашнин А.Г.1***

*Аспирант, 1 курс*

*1Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*E-mail:* Aleksandra.Radina@skoltech.ru

В настоящее время катализаторы, используемые в ходе органического синтеза, изготавливаются в основном из благородных и редкоземельных металлов, что существенно увеличивает стоимость производства многих изделий. Поэтому непрерывно ведётся поиск альтернативных вариантов, которые будут столь же эффективными, но более дешёвыми. Такими материалами могут стать высшие бориды переходных металлов, в частности, бориды вольфрама. В первую очередь, наряду с боридами кобальта, молибдена, никеля и ванадия, бориды вольфрама рассматривались в качестве перспективных катализаторов для реакции получения водородного топлива (HER), однако в дальнейшем были сделаны предположения об их высокой каталитической активности в ходе органического синтеза.

В двух предыдущих работах были теоретически предсказаны энергии адсорбции десяти атмосферных газов на поверхности высшего борида вольфрама (WB5-x), а также показан энергетический барьер реакции окисления СО. В дальнейшем в Институте катализа им. Борескова в Новосибирске были проведены эксперименты, которые показали высокую эффективность в качестве сокатализатора в ходе фотокаталитических реакций получения водорода из водного раствора этанола и перевода СО2 в метан.

Однако в ходе каждой из реакций существуют энергетические барьеры, которые должны быть преодолены. Одним из возможных путей повышения эффективности катализатора является легирование его атомами более активных элементов. Так как высший борид вольфрама имеет довольно сложную структуру, во избежание её деформации были рассмотрены атомы металлов, имеющих радиус, близкий к радиусу вольфрама – Mo и Cr. В качестве референсного значения были выбраны энергии адсорбции в случае легирования поверхности атомом Rh, так как родий является одним из самых эффективных катализаторов.

Все вычисления выполнялись с использованием теории функционала электронной плотности при помощи программного пакета VASP. В ходе легирования один атом вольфрама из приповерхностного слоя заменялся на атом легирующей примеси. Во избежание нереалистичных взаимодействий в ходе релаксации, между поверхностями был сформирован вакуумный промежуток в 25 Å. Молекулы CO, NO, O2 и CO2 помещались на расстоянии 1,8 Å над активными центрами.

Таким образом показано, что каждый из атомов примеси встроился в решётку WB5-x, не вызвав существенных деформаций структуры. Аналогично случаю адсорбции на поверхности чистого WB5-x, молекула О2 безбарьерно диссоциирует, что даёт возможность предположить эффективность WB5-x в качестве катализатора для различных реакций окисления [1]. Однако энергии адсорбции NO и CO для легированного материала выше, чем для чистого, а диссоциации молекулы СО2, типичной для чистого материала, в случае легирования практически не наблюдается.

Для установления причин подобных неожиданных изменений в энергиях адсорбции и связанных с ними энергетических барьерах реакций, будут проанализированы изменения в электронной плотности, происходящие при легировании, а также изменения поверхностных зарядов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 24-23-00125).*

**Литература**

1. Avelino C., Hermenegildo G. Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for Organic Reactions // Chemical Society Reviews. 2008. Vol. 37. №9, P. 2096–2126