

УДК 544.18, 546.271

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТЩЕПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ОТ ДИАММИАКАТА БОРОГИДРИДА МАГНИЯ

© 2024 г. А. С. Зюбин<sup>a, \*</sup>, Т. С. Зюбина<sup>a</sup>, О. В. Кравченко<sup>a</sup>, М. В. Соловьев<sup>a</sup>, В. П. Васильев<sup>a</sup>,  
А. А. Зайцев<sup>a</sup>, А. В. Шиховцев<sup>a, b</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т акад. Семенова, 1,  
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>b</sup>ООО “Центр водородной энергетики” (ПАО АФК “Система”),  
пр-т акад. Семенова, 3, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: zzubin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.

После доработки 14.03.2024 г.

Принята к публикации 15.03.2024 г.

В рамках кластерного подхода с использованием базиса 6-31G\* и гибридного функционала плотности (B3LYP) выполнено моделирование последовательного отрыва H<sub>2</sub> от комплексов (Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Найдено, что начальный этап дегидрирования требует преодоления энергетических барьеров ~1.5–1.2 эВ, для этого необходим предварительный нагрев, далее процесс может идти с выделением энергии до извлечения ~10 мас. % H<sub>2</sub>, для более высокой степени конверсии потребуются дополнительные затраты энергии, превышающие теплоту сгорания H<sub>2</sub> при его извлечении ~12.5 мас. %, поэтому дальнейшее дегидрирование этого соединения может оказаться нецелесообразным с энергетической точки зрения.

**Ключевые слова:** источники водорода, аммиакаты борогидридов магния, кластерное моделирование, функционал плотности

DOI: 10.31857/S0044457X24060071, EDN: XTHGDX

### ВВЕДЕНИЕ

Для разработки и изучения конденсированных соединений для создания автономных источников водорода, пригодных для использования в мобильных устройствах, прикладываются большие усилия в течение нескольких последних десятилетий [1–11]. Основной проблемой является поиск веществ, содержащих большое количество водорода (не менее 10–12%), способных отдавать его при небольших температурах (150–300°C). Одной из возможных систем такого рода могут быть *клозо*-боратные производные [12, 13] типа (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>(B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup>), в боратную клетку которых встроено максимально возможное количество молекул H<sub>2</sub>, но исследования в этом направлении нам не известны.

В настоящее время в качестве одной из групп перспективных соединений для получения водорода рассматриваются комплексные соединения борогидридов магния и натрия с аммиаком или водой. При использовании таких комплексов можно ожидать снижения потенциальных барьеров на пути отщепления молекул H<sub>2</sub>, поскольку их формирование

будет происходить с участием противоположно заряженных атомов H<sup>δ-</sup> и H<sup>δ+</sup> из анионов BH<sub>4</sub><sup>-</sup> и молекул воды или аммиака [10]. В предыдущих работах [14–17] было рассмотрено отщепление водорода от гидратированных комплексов борогидридов натрия и магния, дегидрирование которых проходит при умеренных температурах, но выход водорода на единицу массы не слишком велик. Существенно больше H<sub>2</sub> содержится в комплексах Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> и Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3NH<sub>3</sub> (~16 мас. %), поэтому возможности его извлечения из данных соединений активно изучаются с помощью различных подходов [1–8, 18–30]. Соотношение противоположно заряженных атомов H, входящих в молекулы NH<sub>3</sub> и анионы BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, является оптимальным в триаммиакате, но при его термоллизе при атмосферном давлении на первом этапе выделяется один моль аммиака, и триаммиакат превращается в диаммиакат [22].

В нашей работе [31], посвященной моделированию дегидрирования триаммиаката, была рассмотрена возможность начального этапа отщепления H<sub>2</sub> при запрете удаления молекул аммиака. В таком

варианте молекулы  $\text{NH}_3$  отдают по одному атому водорода и включаются в более сложные и менее летучие соединения, которые не будут покидать зону реакции при снятии ограничений. Однако извлечь все 16 мас. % водорода из данного соединения все равно проблематично, поскольку затраты энергии на его дегидрирование после удаления  $\sim 80\%$   $\text{H}_2$  начинают резко возрастать.

По содержанию водорода диаммиакат практически не уступает триаммиакату, и его изучение не менее перспективно. Баланс атомов водорода с отрицательными и положительными зарядами в диаммиакате немного хуже, но не исключено, что это может быть скомпенсировано возможностью более глубокой конверсии. В [27] с помощью квантово-химического моделирования были рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса для шести реакций полного дегидрирования диаммиаката с формированием различных продуктов, находящихся в кристаллическом состоянии ( $\text{BN}$ ,  $\text{MgNB}_9$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgB}_4$ ,  $\text{MgB}_7$ ,  $\text{B}$ ). В рамках этой модели было получено, что для всех рассмотренных реакций значения энтальпий лежат в узком диапазоне ( $\sim 0.2$ – $0.15$  эВ на  $\text{H}_2$ ), энергии Гиббса тоже близки и отрицательны даже при комнатной температуре, т.е. реакции дегидрирования должны были бы проходить самопроизвольно с полным выделением  $\text{H}_2$ , однако в эксперименте это не наблюдается [18]. Очевидно, такой подход является слишком формальным, поскольку каждый акт отрыва  $\text{H}_2$  связан с существенным преобразованием структуры и требует преодоления значительных энергетических барьеров. Переход к наиболее стабильным конечным продуктам тоже связан с глубокой перестройкой строения, переключения системы связей и преодоления потенциальных барьеров. В большинстве работ, посвященных этой тематике, предполагается, что отщепление молекулы  $\text{H}_2$  осуществляется при участии наиболее близко расположенных атомов  $\text{H}$  из фрагментов  $\text{BH}_4$  и  $\text{NH}_3$ , однако подробно этот вариант не изучен. В [29] такая попытка была сделана для первого шага дегидрирования  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , и полученный барьер оказался достаточно высоким,  $\sim 2.2$  эВ. Однако наиболее простой вариант формирования  $\text{H}_2^-$  сближение атомов из  $\text{BH}_4$  и  $\text{NH}_3$  – не является оптимальным. Согласно [14–17, 31], в процессе формирования  $\text{H}_2$  в гидратированных и аммиачных комплексах образуются отрицательно заряженные фрагменты, стабилизируемые либо полярными молекулами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), либо катионами металла, причем на каждом этапе реализуются разные варианты. В связи с этим процесс последовательного дегидрирования  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  тоже является достаточно сложным

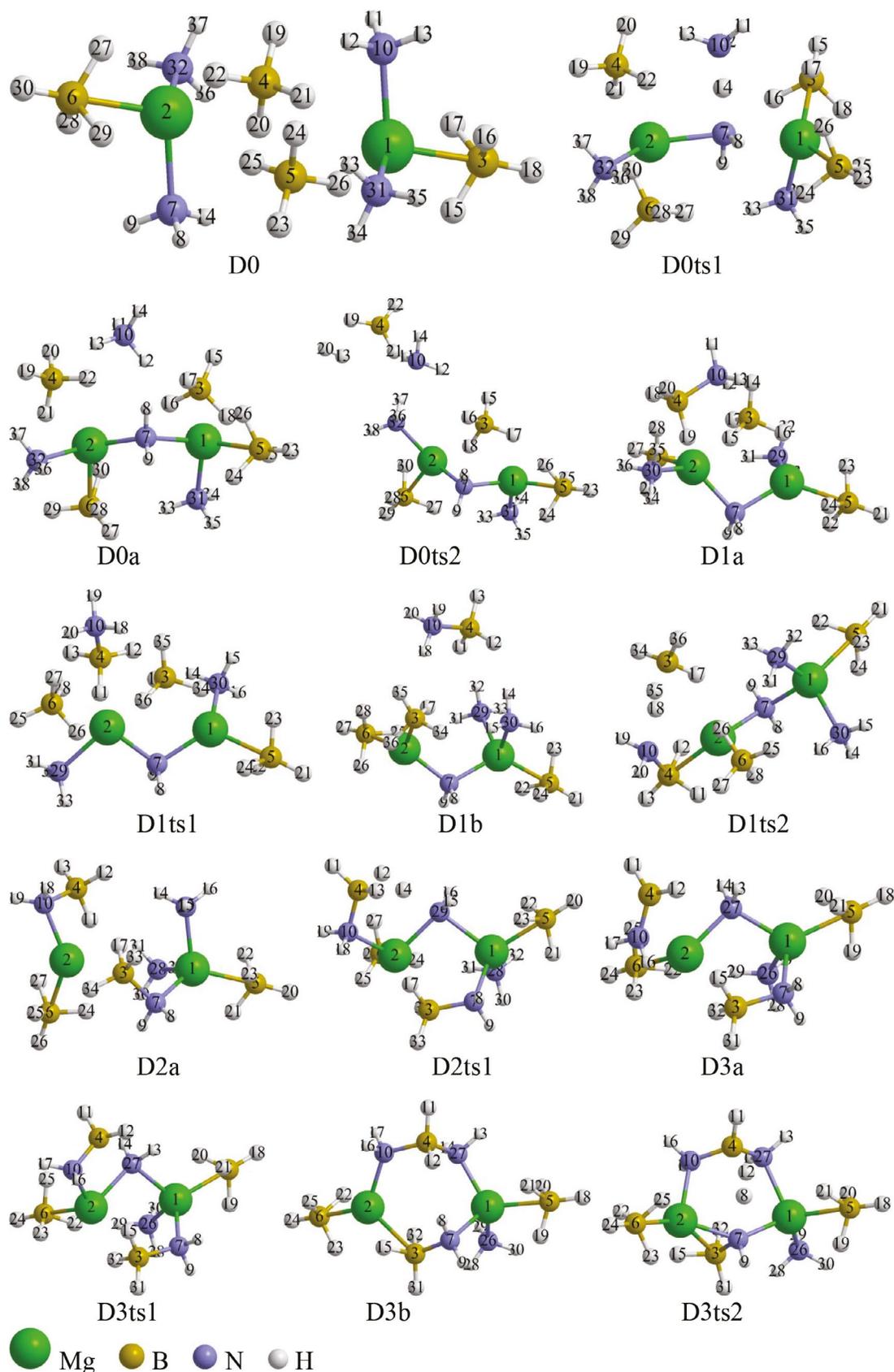
и требует детального изучения. Настоящая работа посвящена решению этой задачи с помощью квантово-химического моделирования.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Согласно работе [31], для аммиакатов борогидрида магния взаимное влияние структурных блоков  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  не приводит к их существенным изменениям, и кластерное приближение адекватно воспроизводит основные характеристики конденсированной фазы. Поэтому для  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$  моделирование было выполнено в рамках кластерного приближения с использованием того же подхода, что и в [14–17, 31], с применением гибридного функционала плотности B3LYP и валентно-двухэкспонентного базиса 6-31G\*, включающего поляризационные функции [32, 33], с помощью программного комплекса GAUSSIAN [34]. Полученные в рамках самосогласованного поля энергии корректировали введением поправок на энергии нулевых колебаний и энтропийных вкладов при нормальных условиях (1 атм, 20°C). Поиск переходных состояний (TS) между локальными минимумами осуществляли как с помощью процедуры QST3, так и путем сканирования перспективных участков потенциальной поверхности с дальнейшим уточнением структуры переходного состояния в рамках opt=TS. Соответствие найденного переходного состояния начальной и конечной конфигурациям проверяли с помощью процедуры IRC. Согласно [14], использование более точных подходов B3LYP/6-311+G\* и MP2/6-311+G\*\* меняет величины рассчитанных барьеров в пределах 0.05–0.1 эВ, а при использовании достаточно большого количества молекул воды, обеспечивающего выход результатов на насыщение, в тех же пределах согласуются с экспериментальными данными по определению энергии активации отрыва  $\text{H}_2$  от борогидрида натрия в растворе. В данной работе нами было проверено влияние расширения базиса на энергетические характеристики моделируемых систем. С этой целью в рамках B3LYP/6-311+G(d,p) были реоптимизированы геометрические параметры исходной конфигурации D0 и ключевых структур, возникающих при отщеплении от нее молекулы  $\text{H}_2$  (D0ts1, D0a, D0ts2, D1a, рис. 1). Различия в величинах рассчитанных относительных энергий этих структур составили  $< 0.1$  эВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах по моделированию отщепления водорода от комплексов борогидридов



**Рис. 1.** Конфигурации системы  $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_2$ , возникающие при удалении до трех молекул  $\text{H}_2$ . Цифра после буквы D обозначает количество удаленных молекул  $\text{H}_2$ .

натрия и магния с водой и аммиаком было найдено, что олигомеризация таких комплексов ведет к снижению барьеров отрыва  $H_2$  вследствие стабилизации промежуточных структур парой катионов [14–16, 31]. Поэтому в данной работе на начальном этапе моделирования был применен димер  $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_2$  (рис. 1, D0). Его энергия была использована в качестве начала отсчета при переходе к другим структурам, относительные энергии которых определяли следующим образом:

$$\Delta E(Dn) = E(Dn) + nE(H_2) - E(D0), \quad (1)$$

где  $n$  – количество отщепленных молекул  $H_2$ ,  $E$  – соответствующие энергии.

При обсуждении трансформации структур при отщеплении  $H_2$  номера атомов, наиболее существенно участвующих в перестройке, указаны на рисунках в виде верхнего индекса.

В системе D0 анионы  $BH_4^-$  формируют мостики между катионами  $Mg^{2+}$ , а молекулы аммиака занимают свободные позиции вокруг катионов. Наиболее низкому барьеру отщепления  $H_2$  соответствует двухступенчатый процесс, в котором на первом этапе одна из молекул  $NH_3$  (атом  $N^7$ ) попадает между двумя катионами и способна отдать один протон другой молекуле аммиака ( $N^{10}$ ), формируя катион  $NH_4^+$  (рис. 1, D0ts1–D0a). Далее  $NH_4^+$  и  $BH_4^-$  объединяются, отщепляя  $H_2$  (через D0ts2), а сформированная при этом связь  $H_3B-NH_3$  участвует в перегруппировке, приводящей к структуре D1b. Затем один из протонов  $NH_3$ -фрагмента этой молекулы объединяется с  $H^-$  аниона  $BH_4^-$  (конфигурация D1ts2), а освободившийся в результате фрагмент  $BH_3(B^3)$  присоединяется к  $NH_2^-$  (структура D2a). Далее реализуется похожий механизм – одна из молекул  $NH_3(N^{29})$  попадает между катионами и отщепляет протон, объединяющийся с отрицательно заряженным атомом H ( $H^{12}-H^{14}$ ) из группировки  $H_2N-BH_3^-$  (конфигурации D2ts1–D3a). Структура D3a легко переходит в D3b, которая отщепляет  $H_2$ , объединяя атомы H ( $H^8-H^{12}$ ) из фрагментов  $>BH_2$  и  $>NH_2$  внутреннего цикла (конфигурация D3ts2, рис. 1). Величины наиболее высоких барьеров на рассмотренном варианте дегидрирования постепенно уменьшаются, энергии Гиббса для возникающих при этом промежуточных структур отрицательны и имеют тенденцию к понижению (рис. 2).

Структура D4 сравнительно легко отдает  $H_2$ , объединяя атомы  $H^{\delta+}$  и  $H^{\delta-}$  ( $H^{12}-H^{30}$ ) из фрагментов  $NB(NH_2)_2$  и  $NN-BH_3^{2-}$  (конфигурация D4ts, рис. 2, 3). В D5 объединяются атомы H из  $BH_4^-$  и  $NH_3$ , и барьер в этом случае оказывается более высоким

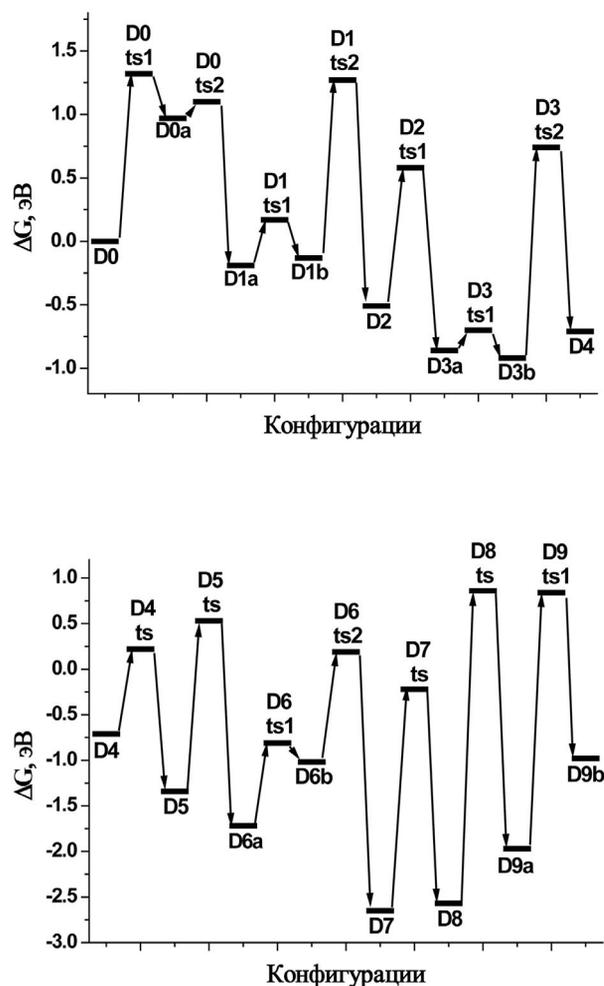


Рис. 2. Энергии Гиббса для конфигураций системы  $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_2$ , возникающих при удалении до четырех (D0–D4) и до девяти (D4–D9) молекул  $H_2$ .

(D5ts). Для отрыва  $H_2$  от D6a без больших затрат энергии необходимо сблизить фрагменты  $H_2B^3-N^7H$  и  $H_2N^9-B^4H-N^{23}H^-$ , преобразовав конфигурацию в D6b (через D6ts1), в которой через D6ts2 от этих фрагментов отделяется  $H_2$ , формируя структуру D7 с двукратно заряженным анионом  $(NB)_2(NH)_3^{2-}$ . В D7  $H_2$  отщепляется от аниона  $H_3B^5-N^{20}H_2^-$  (D7ts) с переходом в D8, а в этой структуре при отрыве  $H_2$  объединяются атомы  $H^{11}$  и  $H^{13}$  из фрагментов  $(NB)_2(NH)_3^{2-}$  и  $H_2B-NH^-$  (через D8ts). Согласно полученным результатам, вплоть до D8 барьеры на пути отрыва  $H_2$  имели тенденцию к снижению, энергии Гиббса были отрицательными и тоже понижались.

Для продолжения дегидрирования требуется перевести один из атомов H ( $H^{13}$ ) аниона  $BH_4^-$  на  $Mg^1$  (D9a–D9ts1–D9b), а далее очень мелкий локальный

минимум может сразу отщепить H<sub>2</sub> через D9ts2 с переходом в D10c, либо почти без барьера перейти в D9c с последующей цепочкой превращений D9ts3–D10a–D10ts1–D10b–D10ts2 (отрыв H<sup>8</sup>–H<sup>13</sup> и перемещение Mg<sup>2</sup>) с переходом в ту же D10c (рис. 4, 5). На этом этапе энергии Гиббса выше, чем у D9a, но остаются отрицательными, барьеры на пути отрыва H<sub>2</sub> и перегруппировок не увеличиваются (рис. 2, 5). Однако на дальнейших шагах дегидрирования барьеры значительно возрастают (конфигурации D10ts3 и D11ts3), да и энергия Гиббса результирующей структуры D12 становится положительной (рис. 5, 6), т.е. дегидрирование по рассмотренному выше механизму при не слишком высоких температурах должно остановиться. Однако, как было показано в [31], существует возможность снижения величин энергетических барьеров, энергий Гиббса и теплот образования вследствие олигомеризации фрагментов, возникающих после удаления H<sub>2</sub>. Как и в [31], в настоящей работе получено, что при невысокой степени дегидрирования (до D6–D8) энергии агломерации возникающих фрагментов невелики, и лишь начиная с D9 их влияние становится существенным. Согласно полученным данным, теплоты образования ΔH для конфигураций систем [Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>2NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, возникающих при удалении до восьми молекул H<sub>2</sub> (D1–D8), близки к нулю (табл. 1), а при учете возможности их объединения становятся отрицательными (например, 2D6, 2D8). Если на начальном этапе дегидрирования (до ~7 мас. %, D6)

тепловые эффекты малы, то в интервале 2D7–2D9 и даже T19 (8–11%) выделение тепла с учетом агломерации становится существенным (табл. 1, 2), и, по крайней мере, до этого уровня дегидрирование является энергетически выгодным. Дальнейшее извлечение H<sub>2</sub> требует затрат энергии, которые не компенсируются агломерацией, но до D10–D11 они все же ниже, чем можно получить при сжигании H<sub>2</sub> (~2.5 эВ). Для D12 и при учете агломерации энергия дегидрирования становится выше этой величины, т.е. на этом уровне извлечение водорода с энергетической точки зрения становится нецелесообразным. Чтобы оценить, не может ли формирование более крупных фрагментов изменить эту тенденцию, мы рассмотрели возможность объединения комплексов D11 и D12 в октамеры 4D11c и 4D12. Величины ΔH при этом снизились, но остались в положительной области, ~1.2 и 2.6 эВ. Таким образом, на основе рассмотренной выше модели следует ожидать, что дегидрирование диаммиаката борогидрида магния целесообразно проводить до извлечения одиннадцати молекул водорода из комплексов [Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>2NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, что соответствует 12.5 мас. % H<sub>2</sub> (табл. 2).

Следует отметить, что вариант формирования энергетически невыгодных фрагментов с последующим их объединением представляется в значительной степени искусственным, поэтому дополнительно было рассмотрено последовательное дегидрирование тетрамера T18a (рис. 7), полученного

**Таблица 1.** Теплота образования ΔH для конфигураций систем [Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>2NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, возникающих при удалении до 11-ти молекул H<sub>2</sub> (D1–D11) и [Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>2NH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, возникающих при удалении от 18-ти до 23-х молекул H<sub>2</sub> (T18–DT23)

Конфигурация	ΔH, эВ	Конфигурация	ΔH, эВ
D1a	0.12	2D6a	-0.07
D2a	0.03	2D8	-0.39
D3b	-0.07	2D9a	-0.52
D4	0.47	2D10b	0.96
D5	0.25	2D11c	1.52
D6a	0.15	2D12	3.53
D7	-0.45	T18a	-2.16
D8	0.01	T19a	-1.39
D9a	0.86	T20a	-0.16
D10b	1.78	T21a	1.58
D11c	2.75	T22	1.92
D12	5.07	T23	4.99

**Таблица 2.** Массовый процент извлеченного водорода при различных степенях дегидрирования диаммиаката борогидрида магния

Конфигурация	D9	D10	D11	D12	T19	T20	T21	T22	T23
Извлеченный H <sub>2</sub> , %	10.2	11.4	12.5	13.6	10.8	11.4	11.9	12.5	13.1

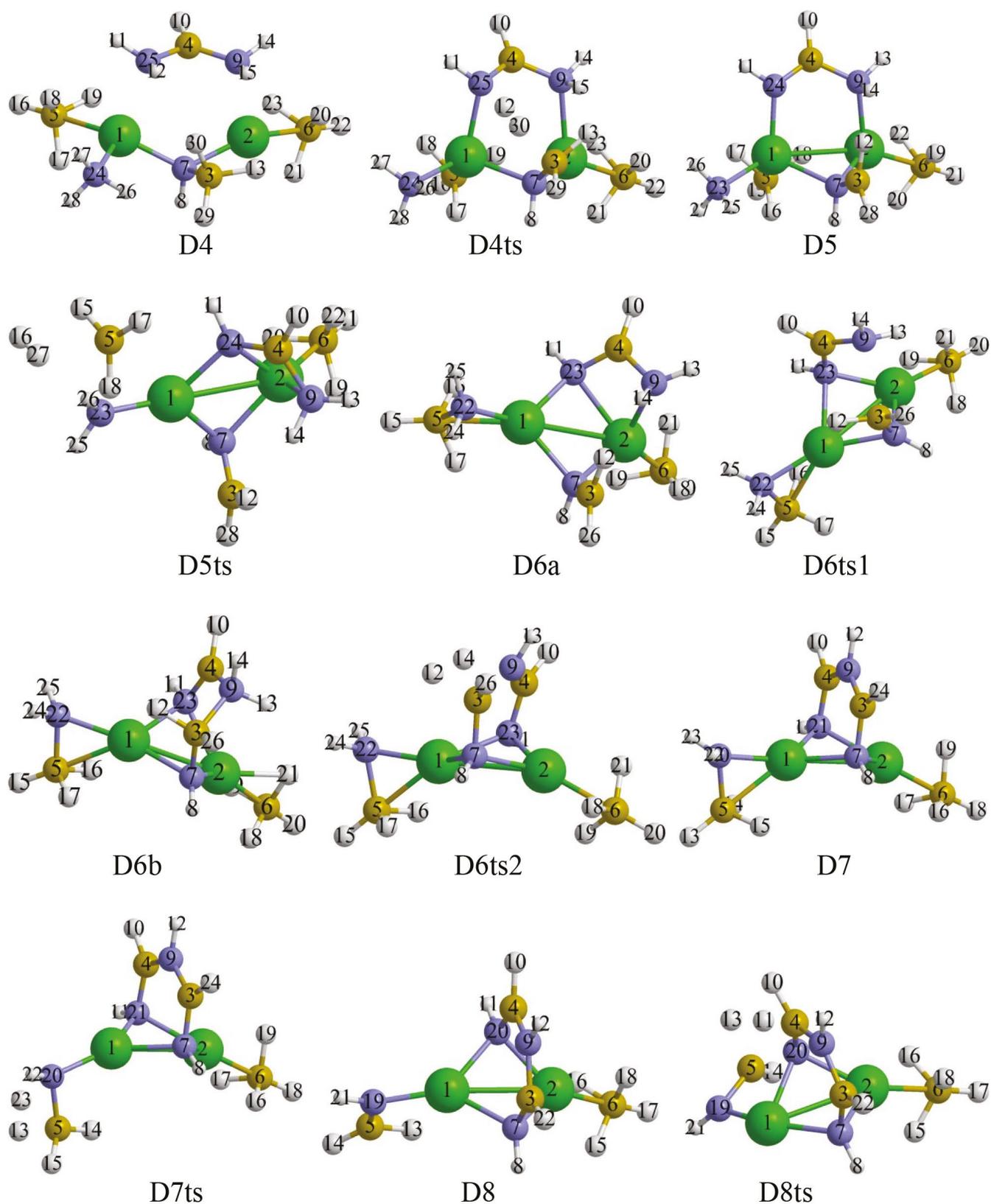


Рис. 3. Конфигурации системы  $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_2$ , возникающие при удалении от четырех до восьми молекул  $\text{H}_2$ .

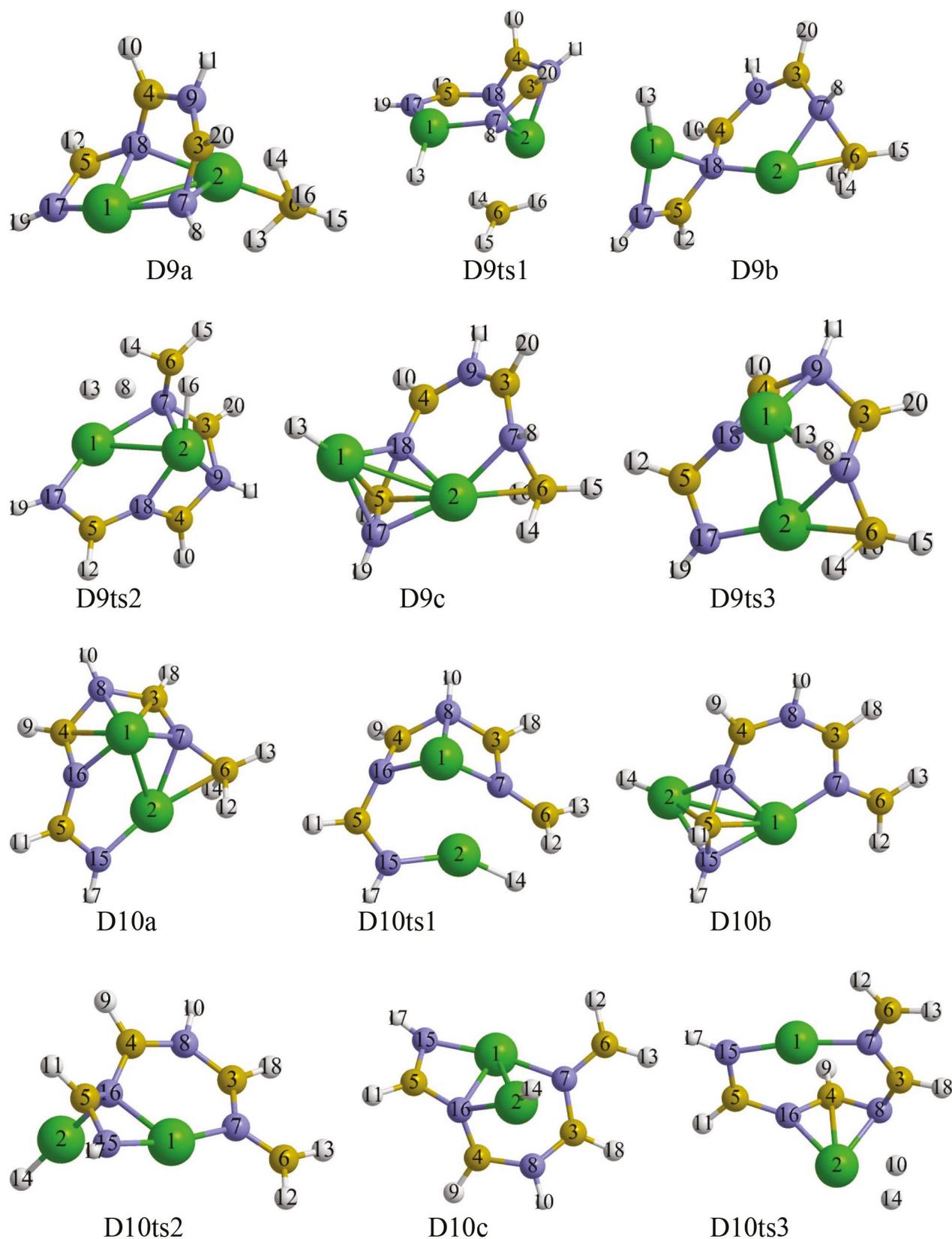


Рис. 4. Конфигурации системы  $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_2$ , возникающие при удалении от восьми до десяти молекул  $H_2$ .

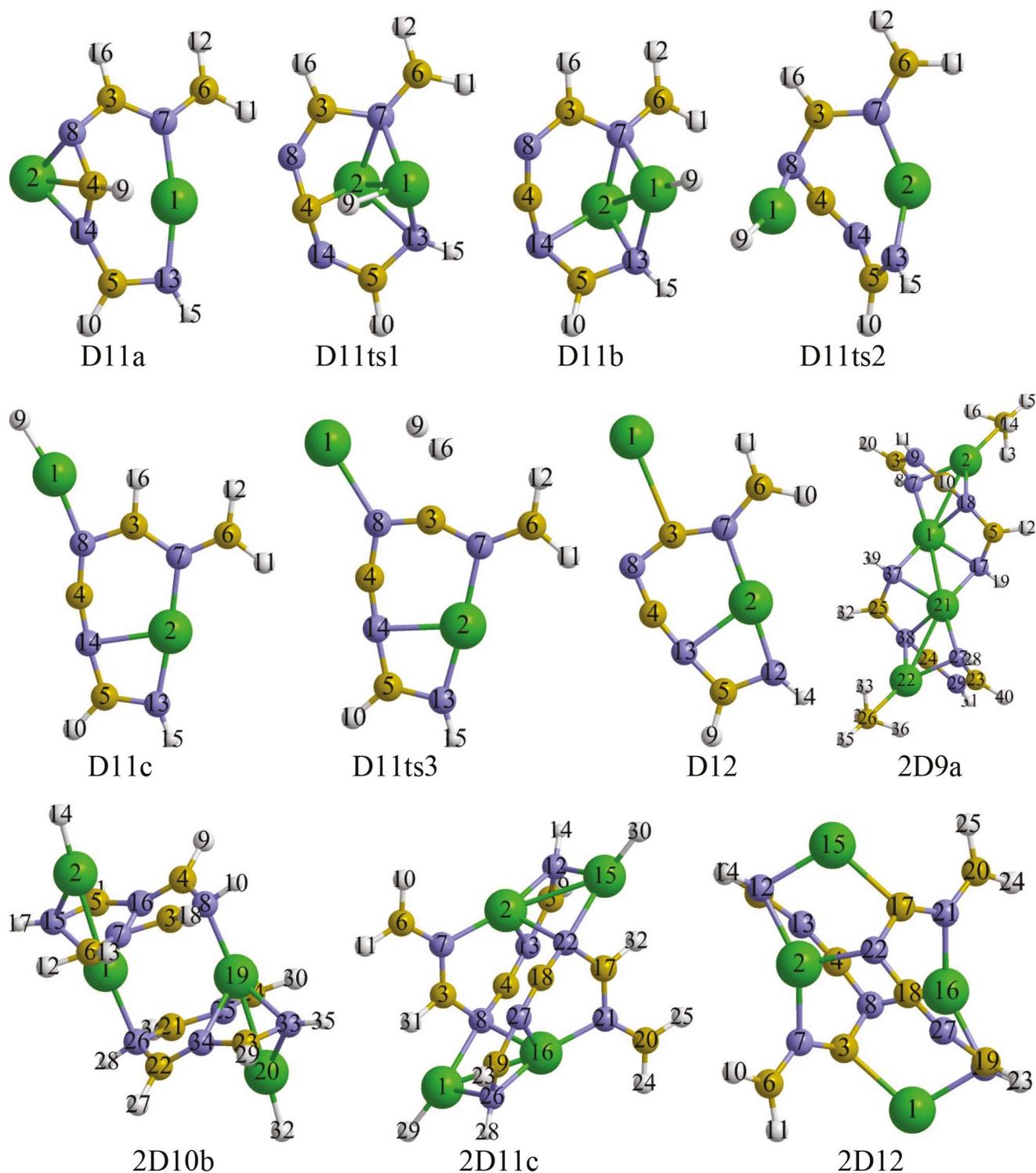


Рис. 6. Конфигурации системы  $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_2$ , возникающие при удалении одиннадцати и двенадцати молекул  $\text{H}_2$ , и комплексы, возникающие при объединении структур D9–D12.

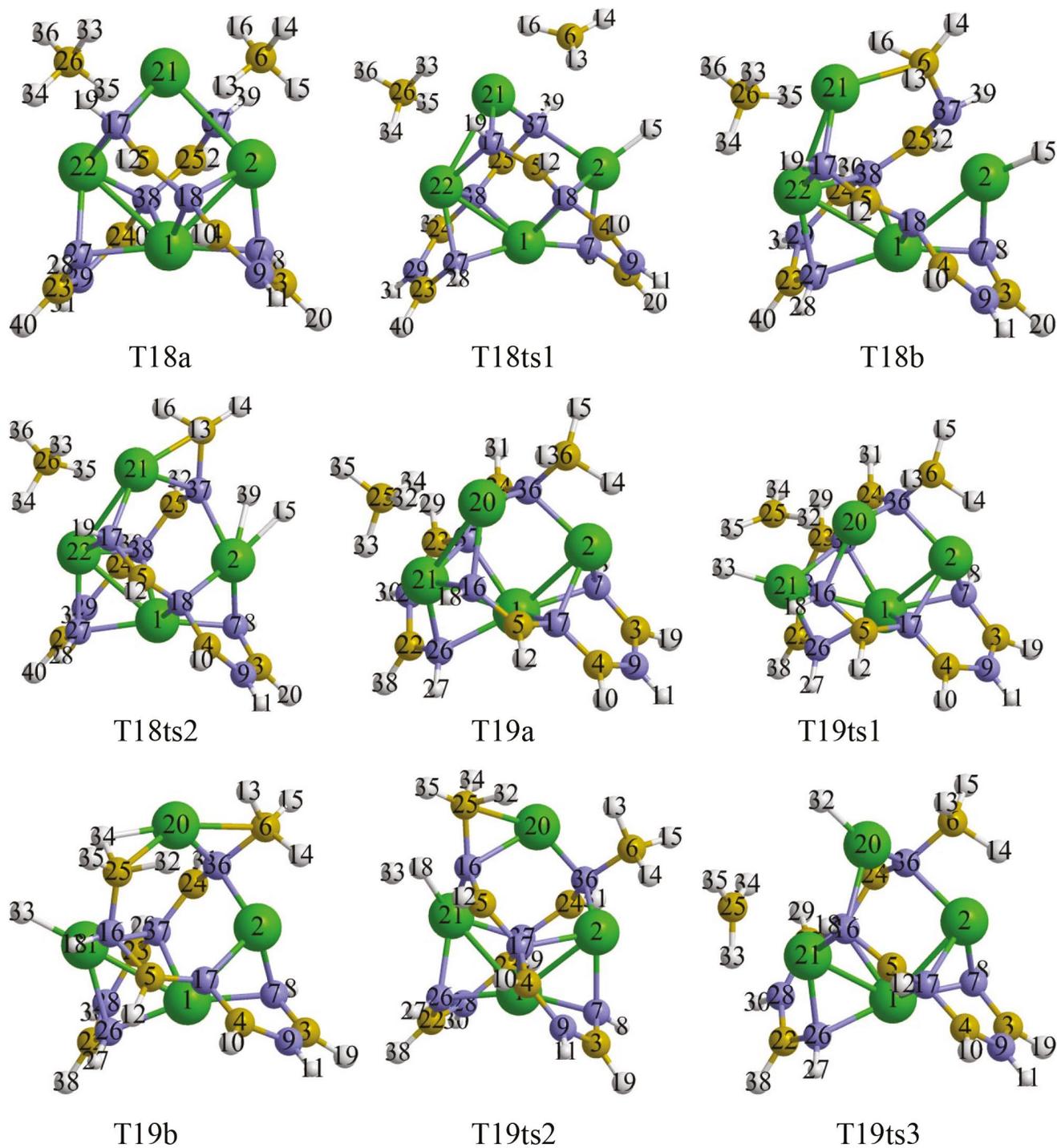
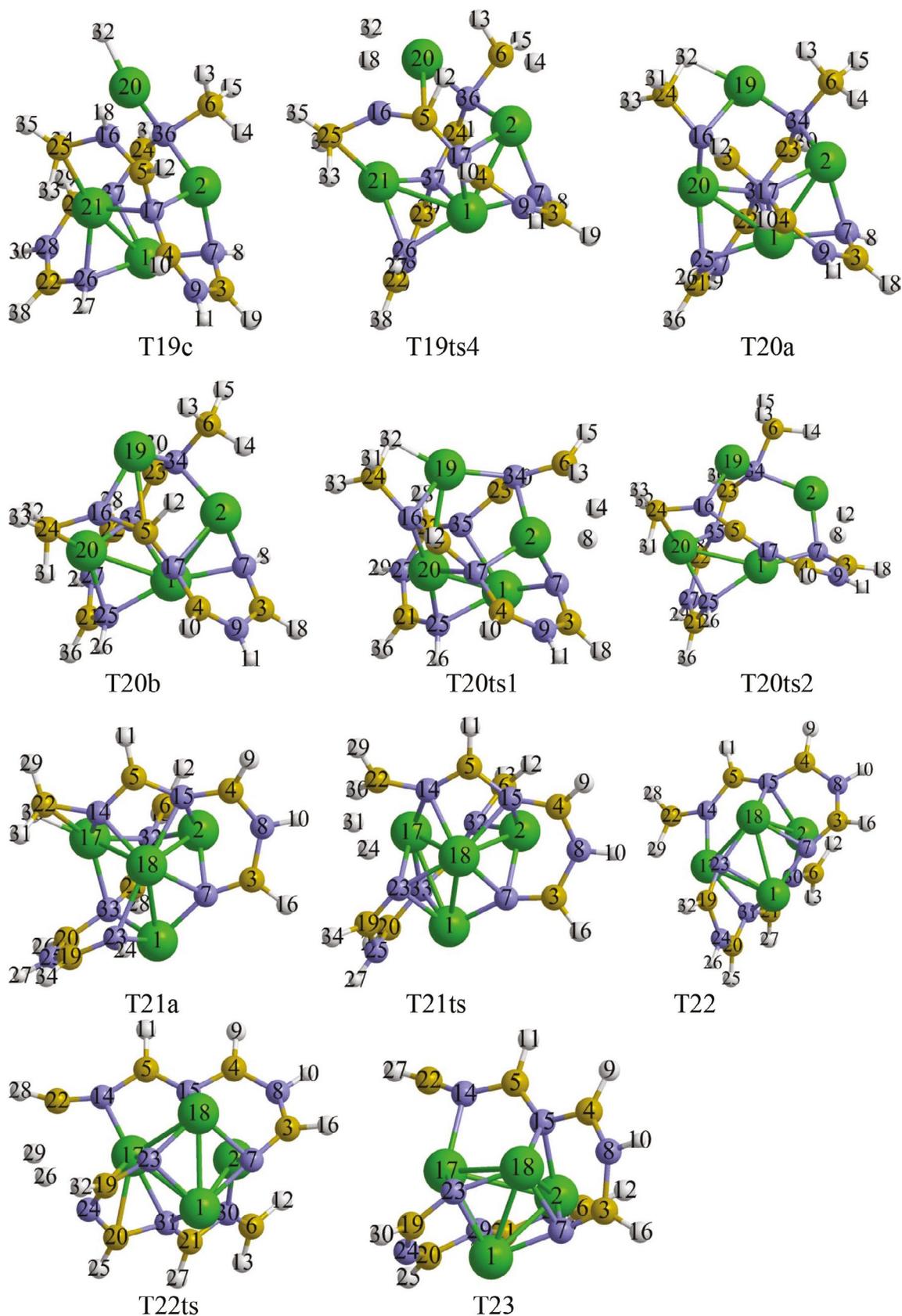


Рис. 7. Конфигурации системы  $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_4$ , возникающие при удалении от восемнадцати до девятнадцати молекул  $H_2$ .



**Рис. 8.** Конфигурации системы  $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3]_4$ , возникающие при удалении от девятнадцати до двадцати трех молекул  $\text{H}_2$ .

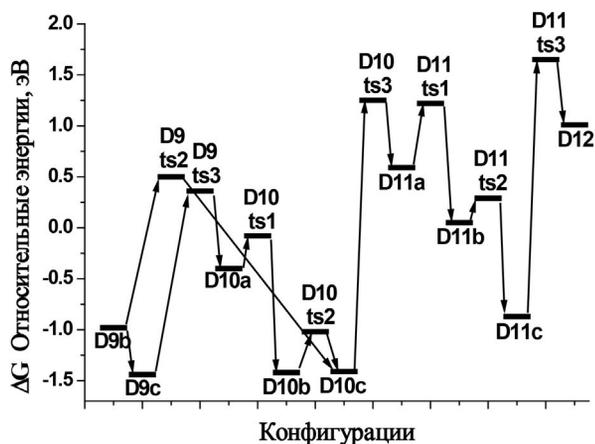


Рис. 5. Энергии Гиббса для конфигураций системы  $Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3$ , возникающих при удалении от девяти до двенадцати (D9–D12) молекул  $H_2$ .

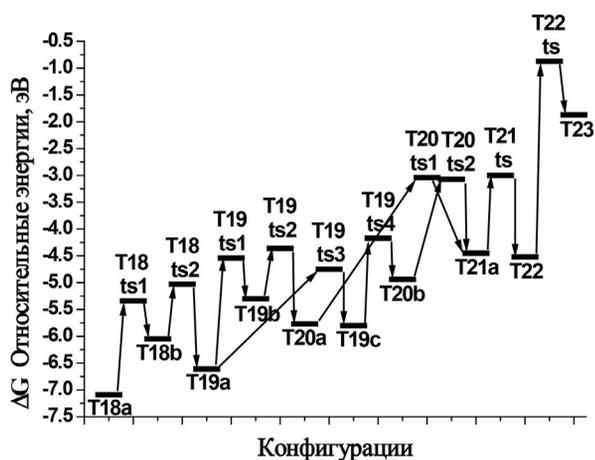


Рис. 9. Энергии Гиббса для конфигураций системы  $[Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3]_4$ , возникающих при удалении от восемнадцати до двадцати трех молекул  $H_2$ .

при объединении комплексов D9a и способного отщеплять  $H_2$  с выделением энергии.

Как и в предыдущих сериях, в качестве начала отсчета использованы  $E(D0)$ , относительные энергии определяли следующим образом:

$$\Delta E(Tn) = E(Tn) + nE(H_2) - 2E(D0). \quad (2)$$

Механизм дегидрирования здесь оказывается примерно таким же, как в ряде рассмотренных ранее вариантов. На первом шаге анион  $H^-$  переходит из  $B^6H_4^-$  на  $Mg^2$ , фрагмент  $B^6H_3$  объединяется с  $N^{37}H$  (T18ts1–T18b), а затем связанные с N и Mg атомы  $H^{15}$  и  $H^{39}$  формируют  $H_2$  (T18ts2–T19a). Аналогичным образом T19a трансформируется через T19ts1 в T19b с фрагментом  $Mg^{21}H^{33}$ , а далее в T20a через T19ts2 (рис. 7, 9). Кроме того, T19a может преобразовыв-

ваться в T20b через T19ts3, T19c и T19ts4 (передача  $H^{32}$  от  $B^{25}H^4$  на  $Mg^2$ , формирование связи  $B^{25}-N^{16}$  и отрыв  $H^{18}-H^{32}$ ). Далее T20a и T20b при отщеплении  $H_2$  могут переходить в одну и ту же структуру T21a, а затем в T22 и T23 (рис. 7–9). При этом наблюдается рост как величин барьеров, так и относительных энергий Гиббса промежуточных структур, сначала умеренный, а после T22 значительный.

Величины  $\Delta H$  в этом ряду тоже растут, и на уровне T23 затраты энергии на извлечение  $H_2$  превышают его теплоту сгорания (табл. 2). Таким образом, и в этом варианте дегидрирование диаммиаката борогидрида магния целесообразно проводить до уровня 12.5 мас. %  $H_2$ . В рамках аналогичного подхода на основе результатов [31] для триаммиаката соответствующий предел получается немного выше (13.4 мас. %), но из-за необходимости конструирования более сложной и тяжелой установки, препятствующей выделению аммиака при термоллизе триаммиаката, это преимущество может быть потеряно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для извлечения водорода из диаммиаката борогидрида магния требуется предварительный нагрев, связанный с необходимостью преодоления энергетических барьеров величиной до 1.5 эВ. Первый этап дегидрирования (до ~10–11 мас. %) может идти с выделением энергии, но для более высокой степени конверсии потребуются увеличивающиеся энергозатраты, превышающие теплоту сгорания  $H_2$  при извлечении >12.5 мас. %, поэтому дальнейшее дегидрирование этого соединения может оказаться нецелесообразным с энергетической точки зрения.

Необходимо добавить, что в данной работе рассмотрен только мономолекулярный вариант дегидрирования, который не требует столкновения молекул при определенной ориентации и поэтому является наиболее быстрым, если накопленной энергии достаточно для преодоления очередного барьера. Однако при медленном нагреве система может находиться на очередном этапе достаточно долго для того, чтобы мог реализоваться вариант столкновения уже имеющихся фрагментов, приводящий к дегидрированию с таким барьером, который может быть преодолен при достигнутом уровне энергии. Из этого следует, что в зависимости от скорости нагрева могут возникать разные каналы дегидрирования. К сожалению, поиск таких вариантов является крайне трудоемкой задачей, поскольку связан с большим количеством разных вариантов столкновения, возникающих в процессе

дегидрирования фрагментов, и выходит за рамки данной работы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на ВЦ ФИЦПХФ и МХ РАН по теме государственного задания, № Темкарты 124013000692-4.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schlapbach L., Züttel A. et al. // Nature. 2001. V. 414. P. 353.  
<https://doi.org/10.1038/35104634>*
- Züttel A. et al. // Mater. Today. 2003. V. 6. P. 24.  
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2)*
- Семенов К.Н., Шилкин С.П., Полякова В.Б. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 4. С. 735.*
- Коноплев В.Н., Силина Т.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. С. 1125.*
- Кравченко О.В., Кравченко С.Е., Семенов К.Н. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 2641.*
- Кравченко О.В., Хафизова Г.М., Бурдина К.П. и др. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. С. 6.*
- Yang Y., Liu Y., Zhang Y. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 585. P. 674.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.208>*
- Orimo S.-I., Nakamori Y., Eliseo J.R. et al. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4111.  
<https://doi.org/10.1021/cr0501846>*
- Satyalpal S., Petrovic J., Read C. et al. // Catal. Today. 2007. V. 120. P. 246.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.022>*
- Lu J., Fang Z.Z., Sohn H.Y. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 8749.  
<https://doi.org/10.1021/ic060836o>*
- Zavorotynska O., El-Kharbachi A., Deledda S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 14387.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.015>*
- Klyukin I.N., Vlasova Y.N., Novikov A.S. et al. // Symmetry. 2021. V. 13. P. 464.  
<https://doi.org/10.3390/sym13030464>*
- Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al. // Polyhedron. 2020. V. 187. P. 114682.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682>*
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. С. 767.*
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. С. 305.*
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. С. 190.*
- Solovev M.V., Chashchikhin O.V., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 377. P. 93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.090>*
- Soloveichik G., Her J.-H., Stephens P.W. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4290.  
<https://doi.org/10.1021/ic7023633>*
- Guo Y., Wu H., Zhou W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 4690.  
<https://doi.org/10.1021/ja1105893>*
- Yang Y.J., Gao M.X., Liu Y.F. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 10733.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.068>*
- Yang Y., Liu Y., Li Y. et al. // Chem. Asian J. 2013. V. 8. P. 476.  
<https://doi.org/10.1002/asia.201200970>*
- Yang Y., Liu Y., Li Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 16326.  
<https://doi.org/10.1021/jp404424m>*
- Jepsen L.H., Ley M.B., Filinchuk Y. et al. // Chem-Sus. Chem. 2015. V. 8. P. 1452.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201500029>*
- Paskevicius M., Jepsen L.H., Schouwink P. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 1565.  
<https://doi.org/10.1039/c6cs00705h>*
- Yan Y., Dononelli W., Jorgensen M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 9204.  
<https://doi.org/10.1039/d0cp00158a>*
- Chen X., Yu X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 11900.  
<https://doi.org/10.1021/jp301986k>*
- Yuan P.-F., Wang F., Sun Q. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 2836.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.075>*
- Wang K., Zhang J.-G., Lang X.-Q. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 7015.  
<https://doi.org/10.1039/C5CP06808H>*
- Chen X., Li R., Xia G. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 31027.  
<https://doi.org/10.1039/c7ra05322c>*
- Chen X., Zou W., Li R. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 4241.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00455>*
- Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Кравченко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. С. 1425.*
- Becke A.D. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>*
- Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. et al. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5612.*
- Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.  
<https://doi.org/10.1063/1.464906>*

**QUANTUM–CHEMICAL SIMULATION OF MOLECULAR HYDROGEN ABSTRACTION FROM MAGNESIUM BOROHYDRIDE DIAMMONIATE****A. S. Zyubin<sup>a, \*</sup>, T. S. Zyubina<sup>a</sup>, O. V. Kravchenko<sup>a</sup>, M. V. Solov'ev<sup>a</sup>, V. P. Vasiliev<sup>a</sup>, A. A. Zaitsev<sup>a</sup>,  
A.V. Shikhovtsev<sup>a, b</sup>, Yu. A. Dobrovolsky<sup>a, b</sup>**

<sup>b</sup>*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, 142432 Russia*

*Hydrogen energy center of AFK "Sistema", Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: zyubin@icp.ac.ru*

Within the framework of the cluster approach using the 6–31G\* basis set and the hybrid density functional (B3LYP), we modeled successive abstraction of H<sub>2</sub> from the complexes (Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and (Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. It was found that the initial stage of dehydrogenation needs overcoming energy barriers ~ 1.5–1.2 eV, which requires preheating, then the process can go on with energy release until about 10 wt % of H<sub>2</sub> is extracted, for a higher degree of conversion, additional energy costs exceeding the combustion heat of H<sub>2</sub> will be required when extracting more than 12.5 wt % of H<sub>2</sub>. Therefore, further dehydrogenation of this compound may turn out to be inexpedient from the energy point of view.

*Keywords:* hydrogen sources, magnesium borohydride ammoniates, cluster modeling, density functional theory