

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Dragana D. Vasić Anićijević

**Teorijska analiza svojstava volfram-
karbida kao podloge u
elektrokatalizatorima za reakcije
vodonične elektrode**

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dragana D. Vasić Anićijević

**Theoretical analysis of tungsten carbide
properties as an electrocatalyst support
for hydrogen electrode reactions**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Naučnoistraživački rad ove doktorske disertacije urađen je u sklopu projekta „Vodonična energija – razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije, izotopski efekti (Projekat Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije br. 172045)“, čiji je rukovodilac dr Milica Marčeta-Kaninski, i delom u sklopu projekta „Litijum-jon baterije i gorivne ćelije – istraživanje i razvoj (Projekat Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije br. 45014)“, čiji je rukovodilac akademik prof. dr Slavko Mentus. Istraživanja su sprovedena u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za fizičku hemiju (050), i delom na Fakultetu za fizičku hemiju. Mentori na Fakultetu za fizičku hemiju su doc. dr Igor Pašti i vanr.prof. dr Milena Petković.

Članovi komisije:

1. Dr Igor Pašti, docent Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (mentor)
2. Dr Milena Petković, vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (mentor)
3. Dr Milica Marčeta-Kaninski, viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu

Ovde bi trebalo da piše nešto: duboko-lično, ili mnogo-pametno (tzv. “mozguljivo”), ili oduševljeno-smešnopametno (tzv. “mozgoljubivo”) , ili bar zanimljivo.

Nešto što će privući tvoju pažnju na ovu stvar, koja je za mene neizbežno važna, a za tebe svakako nije.

Ne zameri što se ničeg takvog ne mogu setiti.

Ipak, iskoristiću ovo mesto da ti izrazim poštovanje, bez formalisanja i preterivanja.

Jer, iako je za mene neizbežno važna, a za tebe svakako nije, ja joj dajem samo formu koja ostaje na polici, a ti joj, čitajući, daješ život za buduće trenutke.

I to je sasvim dovoljan razlog da je posvetim upravo tebi.

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr Igoru Paštiju, na ključnom doprinosu i nesebičnom zalaganju u oblikovanju teme i realizaciji ove disertacije. Njegovo izuzetno iskustvo i nepresušna energija predstavljali su uzor mog rada u nauci od njegovog samog početka, i umnogome su zaslužni za uspeh u njegovom dosadašnjem toku.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Mileni Petković, na bezrezervnoj podršci i kontinuiranom interesovanju za moj rad tokom svih godina studija. Njen pristup, pun ljudske topline, na mene je delovao posebno podsticajno i ohrabrujuće.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Milici Marčeta-Kaninski, koja je prepoznala moj rad kao deo jedne šire celine i obogatila ga novim kontekstom i pogledima. Njeno usmeravanje i svesrdna pomoć, bili su od neprocenjivog značaja za mene u svakom trenutku.

Takođe se zahvaljujem i prof. dr Slavku Mentusu, na ličnom angažovanju, doprinosu i pomoći.

Veoma sam zahvalna i:

Kolegama iz istraživačke grupe “Vodonična energija” na stalnoj spremnosti da pomognu, na prijateljstvu i podršci,

Svim kolegama iz Laboratorije za fizičku hemiju Instituta “Vinča” koji su doprineli ovom radu na bilo koji način – svakodnevnom saradnjom, interesovanjem i lepim zajedničkim trenucima.

Sažetak

Elektrokatalizatori na bazi platine su uobičajeni za katalizu reakcija vodonične elektrode (engl. *hydrogen evolution reaction* - HER i *hydrogen oxidation reaction* - HOR) u različitim sistemima za konverziju energije, kao što su elektrolizeri i gorivne ćelije. Zbog visoke cene platine teži se povećanju specifične površine, da bi se poboljšalo iskorišćenje i smanjila ukupna cena katalizatora. Uobičajeni pristup koji se trenutno koristi u PEM sistemima (engl. *PEM* - *polymer electrolyte membrane* ili *proton exchange membrane* – elektrolizeri ili gorivne ćelije sa polimernom membranom propusnom za protone kao elektrolitom) podrazumeva dispergovanje Pt-čestica dimenzija 5-10 nm na odgovarajućoj podlozi (ugljenik), ali u ovom slučaju jezgro Pt-nanocestice ostaje nedovoljno iskorišćeno. Idealno iskorišćenje platine se postiže distribucijom platine u obliku monosloja (ML) na inertno provodno jezgro, što podrazumeva stvaranje posebne klase nano-strukturnih katalizatora nazvanih "jezgro-omotač" (engl. *core-shell*). Na ovaj način postiže se smanjenje potrošnje platine za jedan red veličine. Karbidi prelaznih metala (engl. *transition metal carbides* – TMC) nalikuju grupi platinskih metala po elektronskim svojstvima i dimenzijama elementarne ćelije, što je podstaklo ispitivanje katalitičke aktivnosti za reakcije vodonične elektrode. Volfram-karbid (WC) pokazuje slične osobine kao i platina u smislu elektronske strukture i hemisorpcije vodonika. Ipak, dobijene gustine struje izmene su manje za 2-3 reda veličine u odnosu na platinske površine, čineći WC atraktivnim samo kao podlogu za katalizator. S druge strane, sinergijski efekat između Pt i WC-podloge u smislu povećanja katalitičke aktivnosti se često spominje u literaturi, međutim, priroda ovog sinergizma nije u potpunosti razjašnjena. Pored platine, ostali metali platinske grupe su atraktivni za ispitivanje kao deo sličnih sistema, koji bi predstavljali neplatinske katalizatore. Ipak, tanki slojevi prelaznih metala do sada nisu sistematski ispitivani u smislu predviđanja i objašnjenja katalitičke aktivnosti i stabilnosti u uslovima reakcija vodonične elektrode kao neophodnog uslova za primenu.

U ovom radu su, uz pomoć teorije funkcionala gustine (engl. *Density functional theory* - DFT) sistematski ispitani tanki slojevi metala (Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt i Au) na WC-podlozi. Posebna pažnja je posvećena monosloju i dvosloju Pt i Pd, uz analizu činilaca interakcije sa WC-podlogom na nivou elektronske strukture. Ispitivanje je

prošireno i na monoslojeve drugih prelaznih metala, pri čemu je ukazano na mogućnost predviđanja stabilnosti do sada neispitanih sistema putem veze jačine vezivanja na WC-podlozi i kohezivne energije kao unutrašnjeg svojstva metala. U nastavku je diskutovana mogućnost predviđanja katalitičke aktivnosti površina na osnovu DFT izračunatih veličina, i konstruisana je vulkanska kriva koja povezuje DFT izračunate energije adsorpcije vodonika sa eksperimentalno dobijenim gustinama struje izmene, s obzirom na jednostavan pristup koji se više puta pokazao praktično primenljivim. Poseban osvrt napravljen je na aktivnost Pd i Pt tankih slojeva i na pojam i poreklo sinergije sa WC-podlogom. Od analiziranih monoslojeva najviše pažnje su privukli Cu_{ML}/WC i Rh_{ML}/WC, s obzirom na predviđenu aktivnost praktično jednaku Pt(111). Nijedan od ovih sistema nije do sad ispitivan kao katalizator za reakcije vodonične elektrode, a Cu_{ML}/WC nije eksperimentalno ni pripremljen. Na osnovu teorijske analize, pre svega termodinamičkih, svojstava ovih sistema, ukazano je na mogućnost njihovog dobijanja u uslovima visokog vakuuma, kao i na očekivanu postojanost u uslovima rada vodonične elektrode. Opšti trendovi reaktivnosti na kraju su prodiskutovani i s tačke gledišta vodonik-supstrat interakcije na nivou elektronske strukture i dat je bliži uvid u činioce koji tu interakciju određuju. Dobijeni rezultati ukazali su na mogućnost dobijanja nove klase katalizatora za reakcije vodonične elektrode, zasnovane na pogodnom izboru kombinacije tankog sloja metala i podloge, koji uopšte ne sadrže platinu.

Ključne reči: volfram-karbid, elektrokataliza, elektronska struktura, tanki slojevi metala, HER/HOR, monosloj, izdvajanje vodonika, vulkanska kriva

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Elektrohemija, Teorijska fizička hemija

UDK broj: 544.4:544.6:546.78(043.3)

Abstract

Platinum based electrocatalysts are commonly used in catalysis of hydrogen electrode reactions (hydrogen evolution – HER and hydrogen oxidation - HOR) in different energy conversion systems, such as electrolyzers and fuel cells. For the reasons of high cost of platinum, efforts are made to enhance its utilization by broadening its specific surface. A typical state-of-the-art approach in PEM devices is based on dispersion of Pt-nanoparticles (5-10 nm) over appropriate support, such as carbon but in such arrangement Pt nanoparticle core still remains unexploited. Ideal Pt utilization is achieved when it is distributed in a form of monolayer (ML) over an inert conducting core, involving formation of a new class of nanostructured electrocatalysts called *core-shell*. In comparison to Pt-nanoparticles, Pt consumption is reduced by an order of magnitude. The transition metal carbides (TMC) are similar to Pt-group metals as far as electronic properties, as well as elemental cell dimensions are considered, what made them attractive for investigations of electrocatalytic activity towards hydrogen electrode reactions. Tungsten carbide (WC) shows similar properties as platinum, considering electronic properties and hydrogen chemisorption. However, obtained exchange current densities are still 2-3 orders of magnitude smaller than these on clean Pt-surfaces, limiting interests in WC to be applied as a catalyst support only. On the other side, synergy between Pt and WC-support in terms of increase of catalytic activity has been discussed in numerous studies, but its nature has not been completely clarified so far. Besides platinum itself, other platinum group metals are also attractive for investigations as part of similar systems, representing platinum-free catalysts. However, no systematic studies considering transition metal overlayers, prediction and explication of their catalytic activity, as well as stability in conditions of hydrogen electrode operation, have been published yet.

In this work, thin layers of transition metals (Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt and Au) on WC support have been systematically investigated using Density Functional Theory (DFT). Special attention has been paid to Pd and Pt monolayer and bilayer, including factors determining metal-support interaction on the level of electronic structure. The research then has been extended to other transition metal monolayer systems, the correlation between metal-support binding energy and cohesive energy as intrinsic

property of metals has been pointed out, and further used to predict stability of systems which have not been examined experimentally so far. Hereinafter, the possibility to predict catalytic activity of surfaces from DFT calculations has been discussed, and the volcanic curve, correlating DFT calculated hydrogen adsorption energies with experimentally obtained exchange current densities, has been constructed, taking into account the simplicity and proved practical applicability of that approach. In particular, activity of Pd and Pt overlayers, the concept, as well as the origin of the synergy with WC-support, have been extensively discussed. On the other hand, among analyzed monolayers, Cu_{ML}/WC and Rh_{ML}/WC were the most interesting, because of their predicted catalytic activity practically equal to Pt(111). Neither of these systems has been examined yet as a catalyst for hydrogen electrode reactions, and Cu_{ML}/WC has not even been prepared experimentally. Based on theoretical analysis of, basically thermodynamical, properties, the possibility to obtain these systems in UHV conditions, as well as expected stability in conditions of hydrogen electrode operation, have been pointed out. Finally, general reactivity trends have been considered from the point of view of hydrogen-substrate interactions, on the level of electronic structure, and the factors determining this interaction have been discussed. In general, results of this dissertation implied the possibility to obtain a new class of hydrogen electrode reaction catalysts, based on suitable combination of thin metal layer and the support, not containing platinum at all.

Keywords: tungsten carbide, electrocatalysis, electronic structure, metal overlayers, HER/HOR, monolayer, hydrogen evolution, volcano curve

Scientific field: Physical chemistry

Field of scientific specialization: Electrochemistry, Theoretical physical chemistry

UDC number: 544.4:544.6:546.78(043.3)

Sadržaj

1. Teorijski deo.....	3
1.1 Elektrokataliza	3
1.1.1 Reakcije vodonične elektrode.....	3
1.1.2 Određivanje kinetičkih parametara reakcija vodonične elektrode	4
1.1.3 Veza strukture površine i elektrokatalitičke aktivnosti.....	8
1.2 Primena volfram-karbida u elektrokatalizi reakcija vodonične elektrode	13
1.2.1 Opšti pregled elektrokatalitičkih materijala za reakcije vodonične elektrode.....	13
1.2.2 Volfram-karbid i karbidi prelaznih metala	15
1.2.3 Stabilnost volfram-karbida u uslovima HER.....	17
1.2.4 Tanki slojevi metala na volfram karbidu – pregled eksperimentalnih rezultata	18
1.3 Teorija funkcionala gustine u elektrokatalizi.....	22
1.3.1 Primena metoda teorijske hemije u elektrokatalizi	22
1.3.2 Teorijski opis materije. Teorije Hartree-Fock i Tomas-Fermi	25
1.3.3 Teorija funkcionala gustine	28
1.3.4 Neki detalji DFT proračuna u modelovanju površina	32
1.3.4.1 Rešavanje Kon-Šamovih jednačina	32
1.3.4.2 Periodični sistemi; baze i izbor k-tačaka	34
1.3.4.3 Relaksacija površine; strukturna optimizacija	35
2. Cilj rada.....	37
3. Računski detalji	39
4. Rezultati i diskusija	40
4.1 Stehiometrijski model WC(0001) površine	40
4.2 Adhezija metala na WC(0001).....	44
4.2.1 Formiranje tankih slojeva Pd i Pt	44

4.2.2	Stabilnost monoslojeva Pd i Pt.....	45
4.2.3	Elektronska struktura tankih slojeva Pd i Pt.....	48
4.2.4	Monoslojevi prelaznih metala na WC supstratu – stabilnost i elektronska struktura; periodičnost svojstava.....	55
4.3	Korelacija teorijskih parametara aktivnosti za HER/HOR sa eksperimentalnim rezultatima – vulkanska kriva	59
4.3.1	Konstrukcija vulkanske krive iz DFT rezultata – mogućnosti i ograničenja	59
4.3.2	Adsorpcija vodonika na tankim slojevima metala na WC(0001) ravni....	63
4.3.2.1	Adsorpcija vodonika na monoslojevima i dvoslojevima Pt i Pd na WC(0001) površini.....	63
4.3.2.2	Adsorpcija vodonika na $M_{ML}/WC(0001)$ površinama – korelacija sa aktivnošću za HER	66
4.3.3	Konstrukcija vulkanske krive – objašnjenje i predviđanje aktivnosti za HER/HOR	67
4.3.3.1	Tanki slojevi Pd i Pt – ispitivanje trendova katalitičke aktivnosti.....	67
4.3.4	Monoslojevi prelaznih metala – predviđanje katalitičke aktivnosti	70
4.4	Stabilnost monoslojeva – $Cu_{ML}/WC(0001)$ i $Rh_{ML}/WC(0001)$	75
4.4.1	Stabilnost u vakuumu – mogućnost dobijanja monoslojeva	75
4.4.2	Stabilnost M_{ML}/WC sistema u elektrohemijskoj sredini – teorijska analiza	78
4.5	Povezanost predviđene katalitičke aktivnosti sa fundamentalnim svojstvima ispitivanih materijala.....	81
4.5.1	Opis interakcije adsorbata sa prelaznim metalima	81
4.5.2	Uticaj adsorpcije vodonika na strukturu elektronskih traka	83
4.5.3	Veza elektronske strukture i energije adsorpcije.....	88
5.	Zaključak.....	91
	Reference.....	94

Prilog	108
--------------	-----

Uvod

Uvećane potrebe za nezagadjujućim izvorima energije doprinele su razvoju novih tehnologija koje se zasnivaju na korišćenju obnovljivih izvora energije poput sunca, vetra i biomase. Povećanje iskorišćenja obnovljivih izvora energije u odnosu na trenutno zastupljene – fosilne, nije jednostavan zadatak, s obzirom da nemaju potrebnu stabilnost (npr. količina solarne energije zavisi od doba dana i doba godine, kao i geografskog položaja). Jedan od načina za prevazilaženje ovog problema podrazumeva korišćenje nosilaca energije koji se proizvode kada ima dovoljno obnovljive energije, skladište na pogodan način i koriste kad upotreba obnovljive energije nije moguća. Na ovoj ideji se zasniva i pojam vodonične energije. Od interesa je da se postigne što jeftinije i što efikasnije dobijanje vodonika elektrolizom vode, koji bi se potom skladištio i sagorevao dajući toplotu i ponovo vodu. Jedan od koncepata predstavlja PEM tehnologija (engl. *Proton exchange membrane* ili *Polymer electrolyte membrane*) koja se zasniva na upotrebi elektrohemijskih ćelija sa membranom provodnom za protone kao elektrolitom. Ova ideja je pokrenuta pre više decenija, ali još uvek nije ušla u široku komercijalnu upotrebu. Jedan od glavnih uzroka tome je visoka cena katalizatora koji se koriste za redukciju, odnosno oksidaciju vodonika u PEM elektrolizerima i gorivnim ćelijama. Katalitički materijali se uglavnom zasnivaju na platini ili platina-rutenijum legurama koje su skupe i ima ih nedovoljno u prirodi. Eksperimentalna i teorijska ispitivanja reakcije vodonične elektrode (engl. *hydrogen electrode reaction* - HER), odnosno izdvajanja i oksidacije vodonika na različitim elektrodnim materijalima, traju već decenijama i za jedan od ciljeva imaju poboljšanje katalitičkih osobina i pristupačnosti katalizatora koji bi se u ovakvim uređajima koristili. Pored toga, reakcija izdvajanja vodonika je jedna od najčešće ispitivanih elektrohemijskih reakcija uopšte i često se koristi kao primer veze osobina katalizatora i brzine reakcije, zbog čega ima i teorijski značaj. U poslednje vreme došlo je do naglog napretka u nauci o površinama uopšte, zahvaljujući paralelnom razvoju eksperimentalnih i teorijskih tehnika. Povećanje performansi računara kombinovano sa razvijanjem efikasnih algoritama posebno je doprinelo ovom drugom, tako da je danas moguće opisivanje složenih struktura i procesa na površinama koristeći tzv. *ab initio*

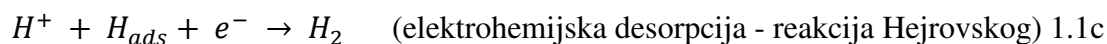
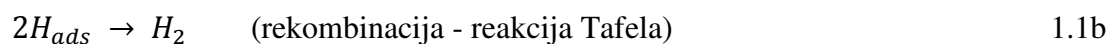
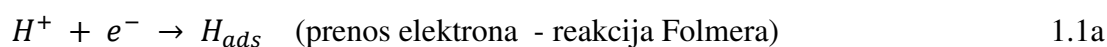
pristup, za relativno kratko vreme i sa zadovoljavajućom tačnošću. Na ovaj način teorijska ispitivanja više ne predstavljaju samo dopunu eksperimentu, već nalaze važno mesto u potrazi za novim (elektro)katalizatorima. Među brojnim primerima plodne saradnje teorijskog i eksperimentalnog ispitivanja u oblasti elektrokatalize može se istaći jedan broj studija koje su rezultovale komercijalizacijom novih katalizatora.

1. Teorijski deo

1.1 Elektrokataliza

1.1.1 Reakcije vodonične elektrode

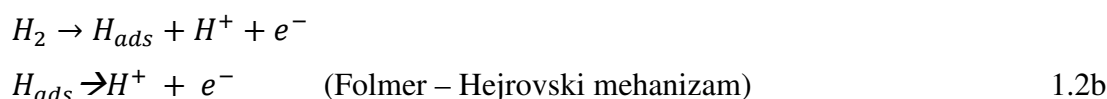
Kinetika i mehanizam reakcije vodonične elektrode su dobro proučeni za veliki broj elektrodnih materijala. Mehanizam redukcije vodonika je složen, i podrazumeva adsorpciju atoma vodonika kao intermedijera pri čemu je najsporiji korak jedan od sledećih:



U kiselim vodenim sredinama do redukcije dolazi pri negativnoj polarizaciji elektrode (čiji je standardni elektrodni potencijal $E^0 = 0$ V) dok se ne dostigne granična difuziona struja. Do oksidacije dolazi pri pozitivnoj polarizaciji u struji gasovitog vodonika, pri čemu figurišu dva moguća reakciona puta. Prvi korak je inicijalna adsorpcija molekula H_2 nakon čega sledi disocijacija na dva atoma [1]:

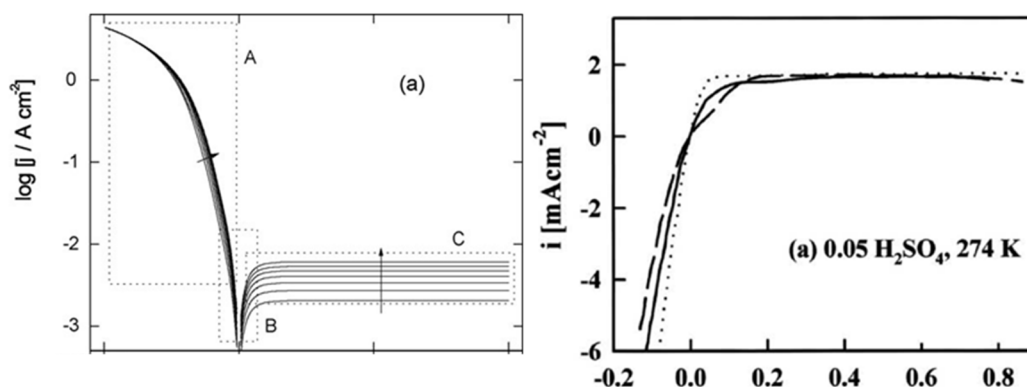


ili disocijacija na atom i jon, nakon čega sledi brz prenos naelektrisanja:



Uobičajena tehnika za praćenje ovih procesa je voltimetrija sa linearnom promenom potencijala, uz korišćenje rotirajuće disk elektrode da bi se eliminisao prenos mase kao faktor kinetike [1]. U praksi se posmatra oblast nadnapona koja je od interesa za određivanje kinetičkih parametara. Na slici 1 prikazana je teorijski dobijena zavisnost struje od nadnapona za različite brzine rotacije disk elektrode, a u oblasti koja pokriva obe elektrodne reakcije [2]. Takođe, dat je primer voltamograma

monokristalnih ravni platine Pt(111), Pt(110) i Pt(100) u vodenom rastvoru 0.05 M H₂SO₄ produvanom vodonikom, preuzet iz [2]:



Slika 1.1: Levo – primer simulacije logaritma gustine struje ($\log j$) u zavisnosti od nadnapona za reakcije vodonične elektrode pri različitim brzinama rotacije disk elektrode [3]. Desno - Voltamogrami monokristalnih ravni platine Pt(111), Pt(110) i Pt(100) u kiseloj sredini pri brzini snimanja 20 mV/s i brzini rotacije RDE od 900 rpm [2].

Kada se govori o teorijskoj analizi kinetike reakcija vodonične elektrode obično se podrazumeva da je ona izvedena iz eksperimentalnih podataka katodne reakcije, tj, reakcije izdvajanja vodonika. Adsorpcija reakcionog intermedijera H_{ads} opisuje se pomoću Langmirove (npr. [4,5]) ili ređe Frumkinove (npr. [6]) izoterme. Teorijski opis, odnosno tumačenje eksperimentalnih rezultata u smislu određivanja mehanizma reakcije nisu uvek jednostavni, čak ni u slučaju nekih jednostavnih sistema kao što su monokristalne ravni platine. Tome, pre svega, doprinosi promena pokrivenosti odnosno međumolekulskih interakcija adsorbovanog intermedijera H_{ads} sa potencijalom. Situacija se dalje komplikuje kada se ispituju realni elektrodni materijali koji su, po pravilu, složenijeg sastava (npr. nanočestice metala na odgovarajućem nosaču).

1.1.2 Određivanje kinetičkih parametara reakcija vodonične elektrode

U elektrokatalizi uopšte, jedan od osnovnih principa predstavlja mogućnost izvođenja reakcije iz ravnoteže putem promene potencijala, što dalje utiče na promenu aktivacione energije procesa koji uključuju prenos elektrona. Veza nadnapona i promene aktivacione energije data je kao:

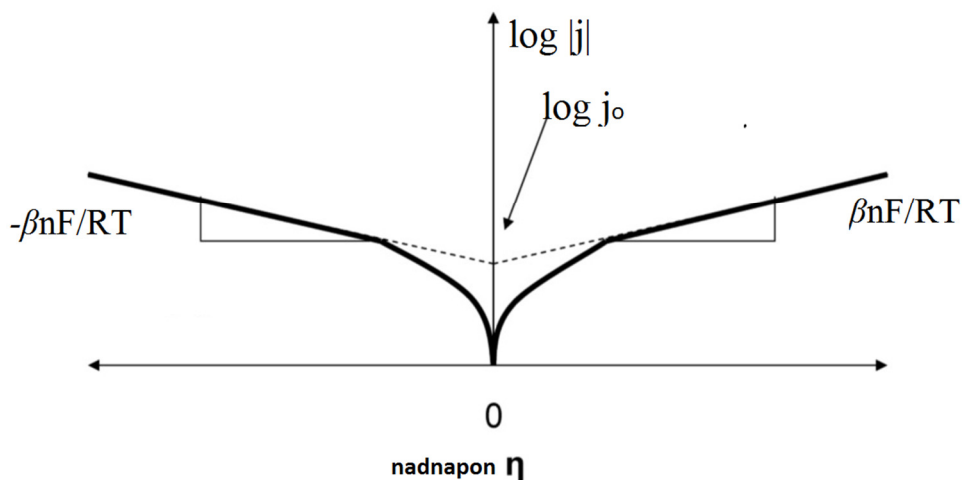
$$\Delta E = -nF\eta \quad 1.3$$

gde je n -broj elektrona koji učestvuju u procesu, F -Faradejeva konstanta a η -odstupanje elektrodnog potencijala od ravnoteže (nadnapon).

Aktivaciona energija se može dalje povezati sa konstantom brzine reakcije preko izraza Arenijusovog tipa, i može se izraziti uticaj polarizacije na brzinu direktne i reversne elektrodne reakcije. Kada se razlika brzina reakcije u direktnom (npr. anodnom) i reversnom (npr. katodnom) smeru dalje poveže sa ukupnom gustinom struje dobija se odgovarajuća veza gustine struje i nadnapona. Detalji izvođenja mogu se videti npr. u ref. [1]. Sve ovo važi u slučaju kada prenos elektrona u potpunosti određuje brzinu elektrodnog procesa, odnosno kada je elektrodni proces ireverzibilan. U zavisnosti od prirode procesa i eksperimentalnih uslova može se pojaviti i uticaj difuzije prema i od elektrode. Struja-napon zavisnost u slučaju ireverzibilnog redoks-procesa analitički je opisana Batler-Folmerovom jednačinom [7]:

$$\frac{j}{j_0} = \exp\left(\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\beta) n F \eta}{RT}\right) \quad 1.4$$

gde je j -gustina struje pri nadnaponu η , j_0 -gustina struje pri nultom nadnaponu (struja izmene), β -tzv. koeficijent prenosa (ima smisao simetrijskog činioca), a RT -proizvod univerzalne gasne konstante i temperature. Batler-Folmerova zavisnost se često koristi u ispitivanju kinetike i termodinamike elektrohemijskih reakcija putem Tafelove analize. Tafelova analiza se primenjuje u uslovima daleko od ravnoteže, pri čemu u ukupnoj gustini struje dominira čisto anodna ili čisto katodna komponenta [1]. Logaritam gustine struje $\log|j|$ se može predstaviti u zavisnosti od nadnapona η (slika 1.2):



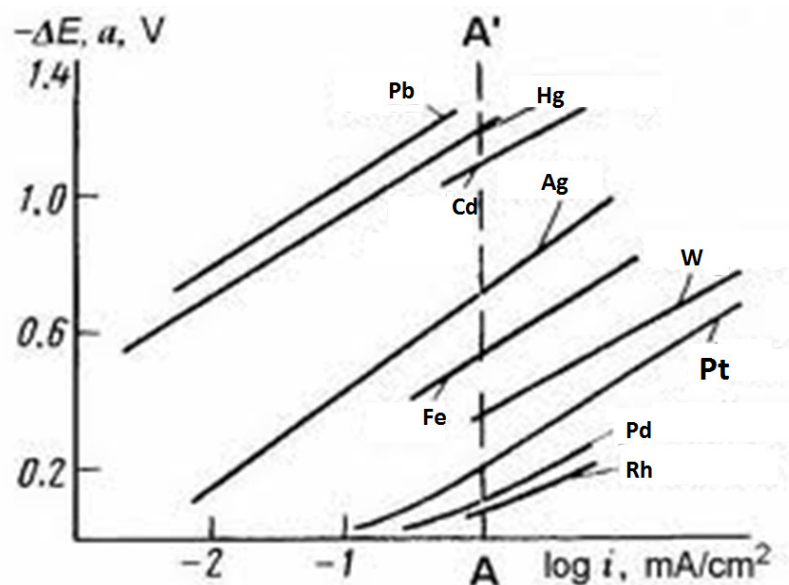
Slika 1.2: Tafelov grafik – logaritam gustine struje u zavisnosti od nadnapona.

U linearnoj oblasti Tafelov grafik se može opisati jednačinom:

$$\eta = a + b \cdot \log |j| \quad 1.5$$

gde je $a = \log |j_0|$, a $b = 2.3RT/(\beta n e F)$ je tzv. Tafelov nagib. Na ovaj način, Tafelova analiza daje opis reakcione kinetike putem dva jednostavna parametra. Tafelov nagib je određen temperaturom, brojem elektrona koji učestvuju u procesu i koeficijentom prenosa β . Ako se pretpostavi da je $n=1$ a $\beta=0.5$ na temperaturi 298 K, očekuje se Tafelov nagib od 118 mV/dekadi (1 dekada odgovara promeni gustine struje 10 puta). Uzroci odstupanja od ove vrednosti mogu biti nepredviđen otpor u sistemu, difuziona ograničenja ili mehanizam reakcije koji se razlikuje od očekivanog.

Priroda elektrodnog materijala je ključni činilac koji utiče na kinetiku i mehanizam reakcije. Tafelove prave za izdvajanje vodonika na različitim metalima, u kiseljoj sredini, date su na slici 1.3:



Slika 1.3: Tafelove prave za izdvajanje vodonika na različitim metalima u kiselim sredinama. Linija AA' odgovara jediničnoj gustini struje. Nadnapon je prikazan na ordinati. Preuzeto iz [8].

Na slici 1.3 vidi se da se preseci Tafelovih pravih sa osom potencijala međusobno bitno razlikuju. Takođe se vidi i da su nagibi ovih pravih međusobno znatno različiti. Naime, nagibi se grupišu oko dve osnovne vrednosti – 0.03 V/dekadi i 0.12 V/dekadi, a negde dolazi i do promene nagiba sa promenom potencijala. U slučaju materijala sa istim mehanizmom HER Tafelove prave su paralelne. Najviše pažnje u istraživanju do sad je privukla platina, kao material sa najvećim brzinama izdvajanja i oksidacije vodonika. Marković i saradnici [2] pokazali su da nagib Tafelove prave na primeru platine zavisi od orijentacije kristalografske ravni. U slučaju Pt(110) ravni dobijen je Tafelov nagib 28mV/dec. $\approx 2.3 RT/2F$ što odgovara reakciji Tafela kao najsporijem stepenu, odnosno Tafel – Folmerovom mehanizmu HER i HOR. U slučaju Pt(100) Tafelov nagib koji se menja od 37 mV/dec na manjim nadnaponima do 112 mV/dec na većim nadnaponima označava reakciju Hejrovskog kao spor stepen odnosno Hejrovski – Folmer mehanizam reakcije. Ove vrednosti su predviđene teorijskom analizom, odnosno usklađivanjem teorije sa eksperimentalnim rezultatima za reakciju izdvajanja vodonika [9]. U slučaju Pt(111) dobijena vrednost iznosi 74 mV/dec što ne dovodi ni do kakvog zaključka o mehanizmu reakcije. Da bi se analizirao Tafelov nagib vrlo je bitno imati tačnu vrednost koeficijenta prenosa β , koji, za slučaj Pt, prema

Gasteigeru iznosi 0.5 [10], a prema DFT rezultatima Skulasona [11] na Pt(111) menja se od ≈ 0.4 do ≈ 0.65 u zavisnosti od reakcionog mehanizma. Quaino i saradnici [3] nedavno su dali objedinjeni teorijski opis kinetike za celu oblast nadnapona u kojoj se odvijaju reakcije vodonične elektrode ($-0.2 < \eta(\text{V}) < 0.4$). Pri tom su uzeti u obzir difuzija molekulskog vodonika prema i od površine, zavisnost pokrivenosti površine od potencijala – koja ograničava primenljivost Langmirove izoterme, kao i ukupan doprinos svakog od elementarnih koraka 1.1 a-c. Pokazano je da pri oksidaciji vodonika na Pt na manjim nadnaponima preovlađuje Tafel-Folmerov reakcioni put, a sa daljom polarizacijom se povećava uticaj reakcije Hejrovski-Tafel koja na kraju postaje osnovni faktor kinetike [12,13].

Veličina j_0 – gustina struje izmene – dobija se kao odsečak Tafelove prave sa prethodno određenim nagibom, a predstavlja intenzitet anodne i katodne komponente na ravnotežnom potencijalu kada je rezultujuća struja jednaka nuli. Na osnovu vrednosti gustine struje izmene u slučaju da je mehanizam elektrodne reakcije nepromenjen, odnosno na osnovu vrednosti struje pri konstantnom nadnaponu, mogu se po HER aktivnosti međusobno porediti različiti katalitički materijali. Da bi se tačno odredila, od interesa je precizno određivanje Tafelovog nagiba i ekstrapolacija tako definisane prave do nultog nadnapona. Na primeru platine, gustina struje izmene može se menjati i za dva reda veličine u zavisnosti od načina pripreme uzorka. Gasteiger [10] je na uzorku Pt nanočestica u modelu gorivne ćelije dobio vrednosti 235 – 600 mA/cm², a Marković [2] na monokristalima u 0.05 M H₂SO₄ uz upotrebu rotirajuće disk elektrode samo 1.4 mA/cm². Na osnovu ovih razmatranja vidi se da je potrebno biti naročito pažljiv kada se porede materijali visoke katalitičke aktivnosti.

1.1.3 Veza strukture površine i elektrokatalitičke aktivnosti

Nezavisno od prirode materijala i reakcionog mehanizma, intermedijer H_{ads} vezan je za aktivno mesto na elektrodi i stoga je od fundamentalnog značaja ispitivanje njegove interakcije sa elektrodnim materijalom, uticaja elektrodnog potencijala, okruženja – elektrolita i tako dalje. S napretkom nauke o površinama i razvojem tehnika poput LEED [14-16], SXS i STM [17] koje doprinose karakterizaciji materijala na mikroskopskom nivou i efikasno se dopunjuju sa voltametrijom sa rotirajućom disk-

elektrodom [18-22] postale su realnije mogućnosti povezivanja strukturnih svojstava i katalitičke aktivnosti materijala. U tom smislu, adsorpcija vodonika je bila predmet velikog broja studija kako u UHV [23], tako i u elektrohemijskim uslovima. Na primer, nekoliko grupa izračunavalo je termodinamičke funkcije adsorbovanog vodonika iz temperaturske zavisnosti ciklovoltamograma najzastupljenijih monokristalnih ravni platine [24-26]. Ovakva ispitivanja kao jedan od ciljeva uključuju detaljno objašnjenje svojstava platine koja doprinose efikasnosti u katalizi reakcija vodonične elektrode. Ipak, detaljno razumevanje uzroka koji utiču na oblik voltametrijskih profila, njihova zavisnost od različitih eksperimentalnih parametara i međusobno razdvajanje procesa koji doprinose obliku voltamograma nije jednostavno i još uvek se razvija. Situacija postaje složenija kada se u razmatranje uzmu realni katalizatori s obzirom da se praktično nikada ne nalaze u obliku monokristala nego u obliku nanočestica na pogodnom nosaču.

Posebnu pažnju u ovom smislu je privukla mogućnost pronalaženja jedinstvenog parametra koji bi mogao objasniti aktivnost neke površine, odnosno koji bi povezao prirodu i aktivnost materijala za HER. Rešenje ovog problema vodi poreklo iz opštih zakona heterogene katalize. Na osnovu praćenja pokrivenosti površine na primeru modelske Elley-Ridealove [27] reakcije:



pokazano je da logaritam ukupne brzine reakcije u zavisnosti od entalpije reakcije prolazi kroz maksimum [28]. Ovo važi za bilo koji odnos konstanti brzina procesa 1.6a i 1.6b, tj. nezavisno od mehanizma reakcije dobija se zavisnost vulkanskog tipa. Duže vremena interesovanje u oblasti katalize za ovu vrstu analize nije bilo na visokom nivou, pre svega zbog, u principu, znatno veće složenosti realnih reakcionih mehanizama, kao i činjenice da potrebni podaci, za čiste površine, nisu bili lako dostupni pre razvoja UHV tehnika. Prvi pokušaji povezivanja katalitičkih osobina za HER sa prirodom metalne elektrode [29] pokrenuti su nakon ukazivanja na paralelu između katalizovane rekombinacije gasovitog vodonika i brzine elektrolitičkog izdvajanja vodonika [30]. S obzirom da se svojevremene procedure pripreme površina

znatno razlikuju od današnjih standarda, postojali su različiti pokušaji da se napravi korelacija, pa je posmatrana zavisnost gustine struje izmene od energije formiranja hidrida, izlaznog rada i drugih osobina [31-33]. Posebnu pažnju u ovom smislu je privukao izlazni rad, zbog analogije sa reakcijom prenosa elektrona sa metala na vodonik. U radu Bokrisa [34] u ispitivanju zavisnosti logaritma gustine struje izmene od izlaznog rada, umesto očekivane tri grane (za svaku od tri moguće reakcije 1.1 a-c kao najsporiji korak) dobijene su dve grupe površina. Najmanje aktivni metali (Tl, Pb, Hg) leže na posebnoj liniji paralelno sa ostalim metalima. (Kasnije je pokazano [35-37] da u slučaju slabe interakcije sa elektrodom brzina jednostavne elektrodne reakcije ne zavisi od prirode elektrode.) Na osnovu toga Parsons [38] zaključuje da izlazni rad nije u direktnoj vezi sa aktivnošću, nego se pre može povezati sa energijom vezivanja H_{ads} na površini. Parsons [39] i Gerischer [31] su nezavisno pokazali da struja izmene u zavisnosti od energije adsorpcije vodonika ima oblik vulkanske krive. Pri tom je podrazumevano da se atomski vodonik adsorbuje prema Langmirovoj izotermi. Gustina struje izmene se tada može izraziti ako se izjednače brzine direktne i povratne reakcije Folmera - prenosa protona, što daje:

$$i_{0,F} = e \frac{kT}{h} a_{H^+}^{1-\beta} (\theta^*)^\beta (1 - \theta^*)^{1-\beta} \exp\left(-\frac{(1-\beta)\Delta g_{\rightarrow}^{0,1} + \beta\Delta g_{\leftarrow}^{0,1}}{kT}\right) \quad 1.7a$$

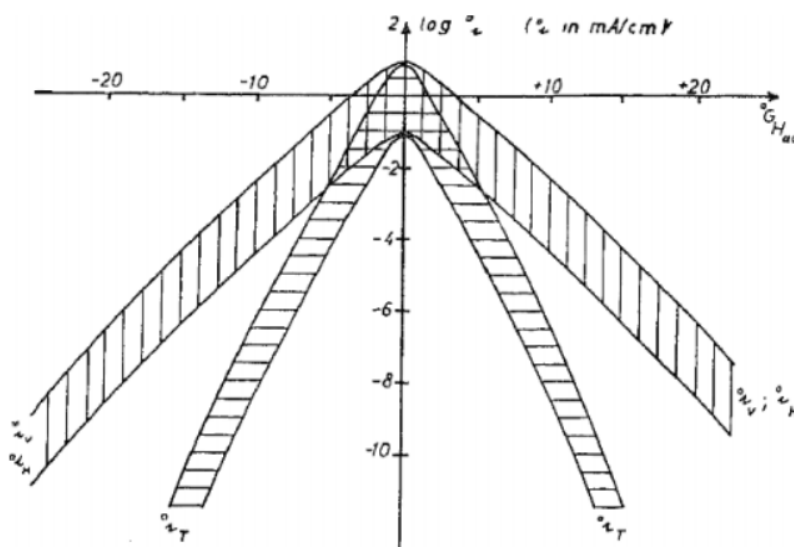
gde je: $i_{0,F}$ – gustina struje izmene za reakciju Folmera, k -Bolcmanova konstanta, h - Plankova konstanta, a_{H^+} aktivnost vodoničnog jona, θ^* ravnotežna pokrivenost vodonika, a $\Delta g_{\rightarrow}^{0,1}$ i $\Delta g_{\leftarrow}^{0,1}$ energije aktivacije direktne i povratne reakcije respektivno. Ovde je uticaj jačine adsorpcije vodonika u potpunosti izražen preko ravnotežne pokrivenosti θ^* . Pokrivenost se može dalje eliminisati na osnovu jednačine izoterme, i dobija se zavisnost struje izmene od standardne Gibsove energije adsorpcije (Δg^0) i energijâ aktivacije direktnog i reversnog koraka:

$$i_{0,F} = a_{H^+}^{1-\beta} \left(p_{H_2} \exp\left(-\frac{\Delta g^0}{2} kT\right) \right) (1 + p_{H_2} \exp(-\frac{\Delta g^0}{2} kT))^{-1} G_1 \quad 1.7b$$

Ovde je p_{H_2} – pritisak gasovitog vodonika, a G_1 - konstanta koja zavisi od energija aktivacije direktnog i reversnog koraka:

$$G_1 = e \frac{kT}{h} \exp \left(- \frac{(1-\beta)\Delta g_{\rightarrow}^{0,1} + \beta\Delta g_{\leftarrow}^{0,1}}{kT} \right) \quad 1.7c$$

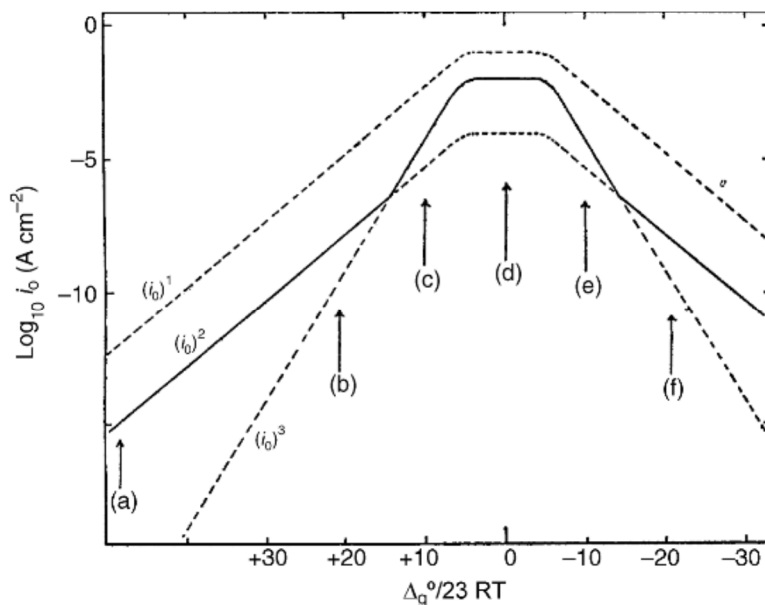
Ako je adsorpcija slaba, odnosno ako je $\Delta g^0/2kT \ll 1$ stuja izmene eksponencijalno raste sa opadanjem Δg^0 i prolazi kroz maksimum. Pored reakcije Folmera, na sličan način pokazano je da, ukoliko druge dve reakcije (Tafela ili Hejrovskog) kontrolišu kinetiku izdvajanja vodonika, takođe se dobijaju vulkanske krive, ali se njihov oblik, tj. odsečak na apscisi, razlikuje (slika 1.4):



Slika 1.4: Opšta zavisnost struje ($\log i$) izmene od standardne Gibsove energije adsorpcije ($^\circ G_{Had}$) u uslovima ravnoteže za sve tri parcijalne reakcije - Tafela, Folmera i Hejrovskog (i_T , i_V , i_H), ako je adsorpcija vodonika opisana Langmirovom izotermom. (Preuzeto iz rada Parsons i Bokrisa [40].)

Ovde nije uzeto u obzir da maksimum struje izmene nije isti za sve tri parcijalne reakcije. Kasniji rezultati sugerisali su da veće struje izmene odgovaraju reakciji Folmera nego reakciji Hejrovskog [41].

Kasnije [39] je analiza proširena na Tjomkinovu izotermu koja omogućava realnije posmatranje sistema pri većim pokrivenostima [42], a razlikuju se i kinetičke jednačine u oblasti umereno jake adsorpcije. Rezultujuća vulkanska kriva je prikazana na slici 1.5.



Slika 1.5: Pretpostavljeni odnosi između struja izmene parcijalnih reakcija vodonične elektrode i standardne slobodne energije adsorpcije vodonika (Δ_g^0) na elektrodnoj površini, ako je adsorpcija vodonika opisana Tjomkinovom izotermom: $(i_0)^1$, struja izmene za prenos protona – reakcija Folmera; $(i_0)^2$, struja izmene za elektrohemijisku desorpciju – reakcija Hejrovskog; $(i_0)^3$, struja izmene za kombinovanu kinetiku. Ukupna – dobijena struja izmene je prikazana punom linijom. Preuzeto iz rada Parsonsa [39].

Punom linijom prikazane su eksperimentalno dobijene struje izmene, a isprekidane linije predstavljaju struje izmene parcijalnih reakcija Folmera, Tafela i Hejrovskog. Veza predviđanja sa eksperimentalnim rezultatima na metalima gde je adsorpcija opisana Tjomkinovom izotermom diskutovana je kvalitativno. Metali kojima odgovaraju veliki nadnaponi (Pb, Cd, Tl) i koji imaju slabu interakciju sa vodonikom nalaze se na levoj strani krive, pri čemu se donji deo krive obično i ne može eksperimentalno dobiti zbog premalih struja. Metali koji jako adsorbuju vodonik (Ni, Fe, Mo, Ta, W) leže na desnoj strani krive i strujno-naponska karakteristika je slična onoj za metale sa slabom adsorpcijom vodonika. Trasati [33] je detaljno analizirao dostupne podatke pri čemu nije dokazano da vulkanska kriva ima ravan vrh. Između ostalog, razmotrena je zavisnost struje izmene od jačine veze metal - vodonik, pri čemu su metali podeljeni na s-p metale sa sporim prenosom naelektrisanja i prelazne metale sa uklanjanjem vodonika kao najsporijim korakom. Kao što je već spomenuto, kod površina velike aktivnosti koji se očekuju u blizini vrha vulkanske krive, mora se voditi

računa o definisanosti tih površina, pri čemu je problematično sistematsko prikupljanje podataka za monokristalne površine.

U radu Conway i Tilaka [43], gde je pokazano da je na ravnotežnom potencijalu površina platine prekrivena punim monoslojem vodonika, zaključeno je da intermedijer HER ne predstavlja uobičajeno adsorbovani vodonik, već je to druga, slabije adsorbovana vrsta koja se adsorbuje na već pokrivenoj površini. Tako je Krishtalik [44] u teorijskom radu, pored tri poznate reakcije, istakao i mogućnost postojanja četvrte reakcije za koju ne postoji aktivaciona barijera za adsorpciju niti desorpciju.

Sa razvojem teorijske hemije vulkanske krive se pojavljuju u novoj verziji kao zavisnost gustine struje izmene od DFT izračunatih ΔG_H vrednosti za čiste metale [45]. Iako treba imati na umu da DFT računi predstavljaju uprošćen pristup i nisu dovoljno precizni u opisu realnih elektrodnih procesa, ovaj princip je prihvaćen i više puta se pokazao kao funkcionalan [46]. S obzirom da je dalja diskusija vulkanskih krivih konstruisanih na osnovu DFT izračunatih energija usko vezana sa rezultatima ove disertacije, više detalja je dato u odeljku 4.3 u sklopu poglavlja Rezultati i diskusija.

1.2 Primena volfram-karbida u elektrokatalizi reakcija vodonične elektrode

1.2.1 Opšti pregled elektrokatalitičkih materijala za reakcije vodonične elektrode

Metali platinske grupe su od ranije poznati po dobroj katalitičkoj aktivnosti za reakcije vodonične elektrode – izdvajanje vodonika (HER – engl. *hydrogen evolution reaction*), i oksidaciju vodonika (HOR – engl. *hydrogen oxidation reaction*) [47-49]. Platina je najefikasniji katalitički materijal koji je do sada komercijalno upotrebljavan u sistemima za konverziju vodonične energije, kao što su elektrolizeri i gorivne ćelije sa proton-izmenjivačkom (PEM) membranom. Osnovne nedostatke platinskog katalizatora predstavljaju visoka cena i ograničena dostupnost. U praksi su u elektrolizerima kao katodni materijali korišćeni i gvožđe (u kiseloj sredini) i nikl (u alkalnoj sredini) pri čemu aktivnost i stabilnost opadaju s vremenom pa je potrebna modifikacija elektroda oksidima ili sulfidima [50,51]. Da bi se smanjila količina platine u gorivnim ćelijama, predloženi su novi materijali i tehnike kao što je: smanjenje veličine Pt-čestice radi efikasnijeg iskorišćenja površine [52,53]; deponovanje nanočestica na ugljeničnim

podlogama različitih struktura; formiranje legura sa drugim metalima [54-56]; multi-metalni i metalno-nemetalni materijali (oksidi, sulfidi, karbidi i nitridi). Procenjeno je da količina platine u PEM gorivnim ćelijama može na ovaj način biti smanjena na 0.05–0.4 mg Pt/cm² bez štete po aktivnost i elektrohemijsku stabilnost [57]. Radi poređenja, prvobitne gorivne ćelije sa koloidalnom platinom sadržale su po nekoliko mg Pt/cm² [58]. Paralelno, cilj brojnih istraživanja na sličnim materijalima predstavlja i poboljšanje katalitičke aktivnosti za redukciju kiseonika, koja je od značaja kao katodna reakcija u gorivnim ćelijama.

Uobičajeni pristup smanjenju količine platine podrazumeva dispergovanje Pt-čestica dimenzija 5-10 nm na odgovarajućoj podlozi. Komercijalno dostupni elektroprovodni ugljenik je najčešći izbor za nosač nanočestica Pt, zbog velike specifične površine, visoke provodljivosti i porozne strukture. Takođe, razvijeni su novi nano-strukturirani materijali na bazi ugljenika – nanocevi, grafen i mezoporozni ugljenik. Ovakve podloge se odlikuju kompaktnijom strukturom u odnosu na komercijalne ugljenične podloge, što olakšava nanošenje tankih slojeva metala, kao i poboljšanim performansama katalizatora, ali je njihov nedostatak nedovoljan broj mesta za vezivanje Pt-nanočestica što uzrokuje slabu disperziju. Tokom dužeg rada u gorivnoj ćeliji, ugljenični matrijali neizbežno bivaju oksidovani, usled čega dolazi do odvajanja nanočestica metala od podloge i pada efikasnosti katalizatora. Kao ne-ugljenične podloge za depoziciju Pt-nanočestica ispitani su i neki provodni i poluprovodni oksidi prelaznih metala. Na primer, Pt/TiO₂ [59] NbO₂, Nb- i Ru- dopirani TiO₂ su ispitivani kao nosači uglavnom u uslovima ORR, a postoje i ispitivanja koja uključuju druge okside poput SnO₂, SiO₂ kao podloge za Pt ili Pt-bimetalne katalizatore [60]. Karbidi i nitridi prelaznih metala privukli su pažnju usled ponašanja sličnog plemenitim metalima u uslovima elektrohemijskih reakcija. Kada se kombinuju sa drugim metalima, često je zapažen tzv. sinergijski efekat, pri čemu npr. u gorivnim ćelijama minimalne količine Pt daju iste performanse kao uobičajeni katalizatori sa visokim sadržajem platine [61]. Detaljnija diskusija o ovoj problematici je data u sledećem odeljku.

I u slučaju smanjenja čestica platine do nano dimenzija, jezgro nanočestice ostaje nedovoljno iskorišćeno. Idealno iskorišćenje se postiže distribucijom platine u obliku monosloja (ML) na inertno provodno jezgro, što podrazumeva stvaranje posebne

klase nano-strukturiranih katalizatora nazvanih "jezgro-omotač" (engl. *core-shell*). Na ovaj način postiže se smanjenje potrošnje platine za jedan red veličine.

Sad se može postaviti pitanje u kojoj meri monoslojevi zadržavaju katalitička svojstva čistih metala, odnosno na koji način se ova svojstva modifikuju usled interakcije s podlogom? U vezi s tim može se spomenuti, pored izmene svojstava u hemijskom smislu, do koje dolazi sa formiranjem veze monosloj-podloga, još jedan mogući način podešavanja katalitičke aktivnosti – istežanje ili sabijanje rešetke tankih slojeva metala u zavisnosti od podloge. U skladu sa modelom d-traka [62] dolazi do promene položaja centra d-trake koji sa svoje strane dovodi do promene reaktivnosti površine, između ostalog i prema vodoniku [63]. Ovaj efekat je ispitivao Grili sa saradnicima [64] za slučaj tankih slojeva Pd na različitim supstratima. Na taj način sistemi sa monoslojem metala na odgovarajućim podlogama postaju u celosti atraktivni za teorijska i eksperimentalna ispitivanja.

1.2.2 Volfram-karbid i karbidi prelaznih metala

U poslednjih 40 godina ispitivanja u elektrokatalizi jedan od rezultata koji je podstakao veliko interesovanje je otkriće Levija i Budara [65] da volfram karbid (WC) pokazuje slična katalitička svojstva kao Pt za više reakcija za koje su do tad jedini poznati katalizatori bili metali platinske grupe. Nakon ovog otkrića ispitivana je katalitička aktivnost drugih povezanih jedinjenja, gde spadaju W_xC , WO_x kao ko-katalizator i deo kompozita sa metalima platinske grupe, kao i karbidi većeg broja prelaznih metala (Ti, Hf, V, Nb, Cr, Mo, Fe). Eksperimentalna i teorijska ispitivanja ovih sistema predviđaju povećanje konstante rešetke metala sa uvođenjem ugljenika, pri čemu je DFT računima potvrđeno da usled hibridizacije d-orbitala prelaznog metala sa s- i p- orbitalama ugljenika dolazi do širenja d-trake sa karakteristikama koje podsećaju na d-traku Pt [66]. Mogućnost zamene plemenitih metala u katalizatorima karbidima prelaznih metala, kao i razumevanje njihove katalitičke aktivnosti i stabilnosti, bili su predmet većeg broja revijalnih članaka [67-69]. WC i MoC, koji ispoljavaju sličnu elektrohemijsku stabilnost i slične nadnapone za HER, do sad predstavljaju najperspektivnije materijale pored Pt. Ovakva jedinjenja, uključujući i WC, ipak do sad nisu našla svoje mesto kao zamena za platinu u katalizi s obzirom da se mogu primeniti

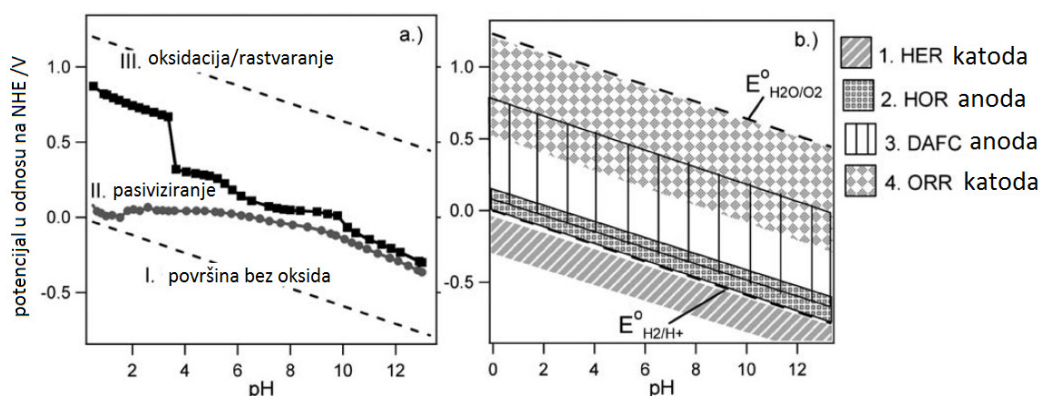
na ograničen broj reakcija, kao i da stabilnost i katalitička aktivnost ovakvih sistema znatno zaostaju za platinom [70]. Prema Espositu i Chenu [71], iako su elektronska svojstva WC, kao i dimenzije rešetke, u određenoj meri slična kao Pt, pre svega u unutrašnjosti materijala, razlike u elektronskoj strukturi površine (koja određuje i interakcije površine s adsorbatom) dovoljno su velike da se katalitičke osobine za neke reakcije ispoljavaju, a za druge ne. Do sada su ispitivana katalitička svojstva za oksidaciju vodonika WC i W_2C , od kojih je WC ispoljio bolju efikasnost i pasivizaciju u H_2SO_4 [72]. Ispitivana je i aktivnost za HOR WC sa dodatkom drugih metala (Ni, Fe, Mo, Co), od kojih su svi, isključujući Co/WC, pokazali smanjenu efikasnost u odnosu na čist WC [73-75]. Inače, dobijene gustine struje izmene na WC su manje za oko 2-3 reda veličine u odnosu na platinske površine.

U skladu sa prethodnim rezultatima u proteklih 10 godina Chen i saradnici pokušali su da prevaziđu ove nedostatke čistog WC uz pomoć modifikacije monoslojem (ML) platine [76-79]. Osnovna pretpostavka ovog pristupa je da će zamena svih slojeva Pt-katalizatora osim površinskog sloja atoma¹ „elektronski sličnim“ materijalom dati katalitičku aktivnost koja je sličnija Pt nego WC, pri čemu bi svaki atom platine bio maksimalno iskorišćen. Dovoljno jaka adhezija Pt na WC, kao posledica ove sličnosti, trebalo bi da obezbedi da ne dođe do aglomeracije Pt čestica što bi dovelo do smanjene aktivnosti katalizatora. U ispitivanju realnih sistema od interesa je uključivanje većeg broja činilaca s obzirom da se oni mogu bitno razlikovati od idealnog modela. Konkretno u slučaju volfram-karbida, izazov u eksperimentu predstavljaju fazna čistoća, terminacija površine (W- ili C-), postojanje oksida ili viška ugljenika na površini, postojanje defekata i stvarna površina. Međusobno razdvajanje ovih uticaja je od ključnog značaja za razumevanje i optimizaciju katalitičkih performansi W_xC i Pt- W_xC katalizatora.

¹engl. *topmost layer* – „najgornji“ sloj

1.2.3 Stabilnost volfram-karbida u uslovima HER

Stabilnost nosača katalizatora u reakcionim uslovima je od osnovnog značaja za primenu. Prva ispitivanja stabilnosti volfram-karbida u zavisnosti od pH i sastava elektrolita od strane Harniša [80,81] pokazala su da se u neutralnoj vodenoj sredini razlaže i da brzina razlaganja raste sa daljim porastom pH. Oblast stabilnosti pH i potencijala čistog WC je detaljno ispitana većim brojem elektrohemijskih tehnika među kojima centralno mesto zauzima hronopotenciometrijska titracija [82]. Pokazano je da je WC stabilan, tj. nije prekriven oksidom, u oblasti izdvajanja vodonika (katoda u elektrolizi). Istovremeno, umereno oksidujući potencijali koji odgovaraju anodi u vodoničnoj gorivnoj ćeliji pri niskim pH dovode do stvaranja pasivizirajućeg sloja koji potiče od prelaska WC u WO_x . Ovi regioni stabilnosti se generalno poklapaju sa oblastima stabilnosti čistog W, i čine WC atraktivnim za ispitivanje u oblasti odvijanja reakcija vodonične elektrode. Na pozitivnim potencijalima WC podleže oksidaciji i rastvaranju pri čemu se formiraju tungstati (slika 1.6).



Slika 1.6: Levo – približne potencijal-pH oblasti stabilnosti WC, određene iz hronopotenciometrijskih merenja u H_2SO_4 /NaOH elektrolitu na sobnoj temperaturi. Desno – približne potencijal-pH oblasti operativnosti nekih niskotemperaturnih elektrohemijskih uređaja koji se primenjuju u konverziji energije. Preuzeto iz [82].

Treba imati na umu da su granice oblasti stabilnosti WC promenljive u zavisnosti od temperature, prisutnih jonskih vrsta i rastvorenih gasova u elektrolitu, načina pripreme elektrodne površine i prisustva tankih slojeva metala. S tim u vezi pokazano je da se, pri depoziciji monosloja platine, oblast pasivizacije WC u kiselim sredinama proširuje za 0.2 V [83]. Naime, u razblaženoj H_2SO_4 WC površina je

pokazala stabilnost do ~ 0.8 V u odnosu na NHE a u slučaju $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{WC}$ početak oksidacije se pomera do ~ 1.0 V (NHE). Jedna od pretpostavki vezanih za ovu poboljšanu stabilnost je vezivanje Pt na defektima WC-rešetke, gde su W-atomi smanjene koordinacije podložniji oksidaciji [84]. Ova stabilnost je jedan od osnovnih činilaca koji su ohrabрили relativno veliki broj studija volfram-karbida kao podloge u katalizi reakcija vodonične elektrode.

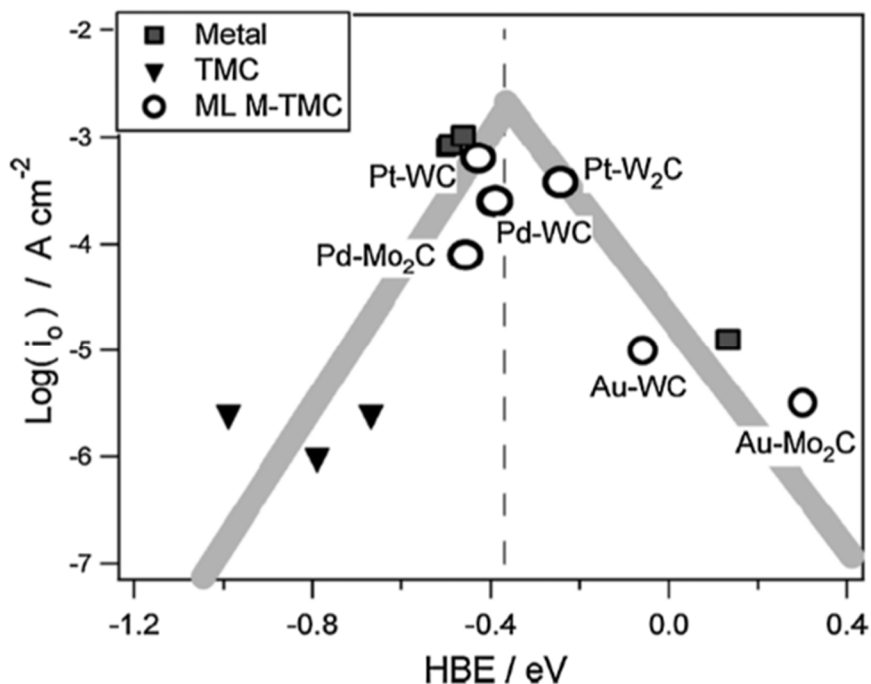
1.2.4 Tanki slojevi metala na volfram karbidu – pregled eksperimentalnih rezultata

Kada se govori o stabilnosti $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{WC}$, ML-katalizatora i katalizatora na nosačima uopšte, treba spomenuti da osnovni mehanizmi koji dovode do njihove degradacije – aglomeracija čestica metala Osvaldovim zrenjem i odvajanje metala od podloge – imaju u osnovi slabu interakciju između Pt i podloge, s obzirom da je sam Pt metal plemenit i veoma otporan u elektrohemijskoj sredini [85]. Gubitak aktivnosti putem ovih mehanizama je dokazan u slučaju Pt/C katalizatora [86]. Poboljšana stabilnost Pt/WC nanočestica i monolsoja u odnosu na Pt/C katalizatore najpre je primećena u uslovima rada metanolnih gorivnih ćelija (DMFC) [87-91]. U prilog većoj stabilnosti 40 % Pt/WC u odnosu na komercijalni Pt/C katalizator govore rezultati ispitivanja aktivnosti za redukciju kiseonika u intervalu potencijala 0.6-1.8 V u odnosu na NHE. 40% Pt/WC je pokazao zadovoljavajuću aktivnost i posle 100 oksidacionih ciklusa na 80°C, dok aktivnost Pt/C opada znatno brže [92,93]. Nedavno, Liu i Mustain [94] su ispitivali WC kao podlogu za Pt u količini jednog monosloja kao katalizator za HER. Nađeno je da posle 300 potencijometrijskih ciklusa Pt/WC gubi 4% aktivnosti, što predstavlja znatno poboljšanje u odnosu na komercijalni Pt/C katalizator koji pod istim uslovima gubi više od 20% aktivnosti. XPS analizom utvrđeno je da je degradacija Pt/WC u najvećem procentu uslovljena degradacijom WO_x vrsta nastalih tokom sinteze. Ovakvi rezultati nisu iznenađujući ako se ima u vidu da zadovoljavajuća stabilnost potiče od dobre adhezije/vezivanja između Pt i WC podloge, što je potvrđeno DFT računima [95]. Ispitivanje mehanizma HER ukazalo je na identične reakcione kinetike u oba sistema, Pt/WC i Pt/C, pri čemu se reakcija odvija preko Folmer-Hejrovski mehanizma sa prividnom energijom aktivacije oko 35 kJ/mol [94].

Najopsežnija istraživanja vezana za slojeve metala na WC su sprovedena od strane grupe Chena [96,97]. Na osnovu DFT izračunatih energija veze vodonika na Pt(111), WC(0001) i Pt_{ML}/WC(0001) površinama predviđena je sličnost u ponašanju Pt(111) i Pt_{ML}/WC. Predviđanja su potvrđena eksperimentalno, ciklovoltametrijskim merenjima u 0.5 M H₂SO₄ na WC polikristalnoj foliji. Nemodifikovani WC je ispoljio visok nadnapon za HER, koji je smanjen dodatkom Pt, pri čemu je grafik dobijen Tafelovom analizom Pt_{ML}/WC identičan onim dobijenim za čistu Pt. Na ovaj način potignuta je aktivnost za HER sa 0.85 težinskih % platine koja odgovara 10% težinskih Pt na ugljeniku, što predstavlja smanjenje količine platine za jedan red veličine u odnosu na katalizatore koji se trenutno koriste. Takođe, detaljno je ispitana trajnost – stabilnost katalizatora u elektrohemijskoj sredini hronopotenciometrijskim i ciklovoltametrijskim metodama, pri čemu je pre i posle eksperimenta snimljen XPS spektar. Konstatovano je da, iako je Pt_{ML}/WC manje otporan na oksidaciju od čistog Pt, u oblasti od interesa za HER uticaj degradacije katalizatora nije znatan [98]. Sličan rezultat postigli su Ham i saradnici sintetišući W₂C mikrosfere kao podlogu za Pt, pri čemu je HER aktivnost katalizatora sa 7.5 težinskih % platine dostizala aktivnost 20% platine na komercijalnom ugljeničnom nosaču [99]. Kimmel i saradnici [100] pratili su aktivnost za HER WC i Pt_{ML}/WC u uslovima kontrolisanog viška ugljenika na WC-površini, koji je uobičajen produkt u većini sinteza volfram karbida [101,102]. Pokazano je da je aktivnost za HER stehiometrijskog Pt_{ML}/WC veća u odnosu na aktivnost monosloja platine na WC-podlozi sa viškom ugljenika u iznosu od 4 ML, što je pripisano sinergijskom efektu pri direktnoj interakciji Pt-atoma sa WC supstratom. Sličan efekat je dobiven i u slučaju čistog WC, gde se pri depoziciji malih količina (1-2 ML) ugljenika u višku ne menja znatno aktivnost za HER, da bi sa depozicijom više ugljenika bitno opala. Ma i saradnici [95] sprovedli su DFT ispitivanje Pt_{ML}/WC(0001) uključujući adheziju Pt na W- i C- terminiranim slabovima volfram- karbida. Nađeno je da optimalna struktura podrazumeva adheziju monosloja Pt na *hcp* mestu W-terminiranog WC(0001). U nastavku je ispitana adsorpcija i disocijacija vodonika i CO na ovako definisanoj površini. Dobijena vrednost energije aktivacije za disocijaciju molekula vodonika – 5.28 kJ/mol uporediva je sa Pt(111) površinom (4.93 kJ/mol), ali je pokazano da je Pt_{ML}/WC otpornija na trovanje CO, naročito pri malim pokrivenostima koje se uobičajeno očekuju u uslovima primene. Ovakav rezultat je

očekivan s obzirom na ranije studije elektrooksidacije metanola (npr. [77]) gde je dobijena veća aktivnost 0.8 ML Pt/WC za oksidaciju metanola u odnosu na čistu Pt foliju. Povećana aktivnost je pripisana slabijem vezivanju CO intermedijera na Pt/WC u odnosu na Pt, pri čemu je olakšana njegova oksidacija. Ma i saradnici [103] dispergovali su Pt nanočestice na mezoporoznom WC, pri čemu je ukazano da višak ugljenika na površini stabilizuje strukturu većih površina što utiče na elektrohemijsku aktivnost nemodifikovanog i Pt-modifikovanog WC. Kao rezultat je dobijena povećana aktivnost za HER ($\log j_0/A_{cm^{-2}} = 2.35$) u odnosu na Pt/C, čak i sa viškom ugljenika na površini WC. Ovakav rezultat ilustruje značajan uticaj načina sinteze WC na aktivnost katalizatora.

S druge strane, još uvek je mali broj studija koje se bave monoslojevima drugih metala platinske grupe na WC. Kelly i saradnici, na osnovu ranije dobijenih rezultata [98] odabrali su ispitivanje monosloja Pd na volfram-karbidu, s obzirom na to da Pd ispoljava HER katalitičku aktivnost uporedivu sa Pt po ceni koja iznosi 1/3 cene Pt. Pd_{ML}/WC je ispoljio porast gustine struje HER na negativnom potencijalu 0.1 V u odnosu na NHE za 2 reda veličine u odnosu na nemodifikovane karbide. Konstatovana je generalno dobra stabilnost Pd monosloja tokom elektrohemijskih reakcija. Mali pad odnosa Pd/W nakon određenog broja hronopotenciometrijskih ciklusa pripisan je rastvaranju WO_x nastalog prilikom čišćenja površine na pH 0.3 i pri promeni potencijala od 0 do 0.4 V [104]. Nastavak studije Esposito i saradnika [78] obuhvatio je ispitivanja stabilnosti i katalitičke aktivnosti za HER slojeva drugih metala (Pd, Au) na sličnim podlogama (WC, W₂C i Mo₂C) [98]. Kombinacijom hronopotenciometrijskih, voltametrijskih, XPS i SEM merenja potvrđena je stabilnost ovih katalitičkih sistema u toku 2 sata pri gustinama struje 10 mA/cm². Potvrđeno je da se svi ispitani katalizatori metalni monosloj/karbid prelaznog metala mogu podvesti pod jedinstvenu vulkansku zavisnost aktivnosti za HER od energije veze vodonika. Na slici 1.7 pokazane su gustine struje izmene određene iz Tafelovih grafika u zavisnosti od DFT izračunatih energija vezivanja vodonika:



Slika 1.7: Vulkanska zavisnost između struje izmene i energije vezivanja za volfram-karbidne površine modifikovane metalom. Preuzeto iz [98].

Značaj ovog rezultata ogleda se u potvrdi mogućnosti sistematskog paralelnog predviđanja² HER aktivnosti različitih metal-modifikovanih karbida na osnovu DFT izračunatih energija vezivanja vodonika. Pored platine, ostali metali platinske grupe su atraktivni za ispitivanje kao deo sličnih sistema, koji bi predstavljali neplatinske katalizatore. Ipak, tanki slojevi prelaznih metala do sada nisu sistematski ispitivani u smislu predviđanja i objašnjenja katalitičke aktivnosti i stabilnosti u uslovima reakcija vodonične elektrode kao neophodnog uslova za primenu. Monoslojevi metala na WC-podlozi, pored reakcija vodonične elektrode, ispitivani su i kao katalizatori za razlaganje metanola. Kelly i saradnici [105] sintetisali su monoslojeve Ni, Au i Rh na WC-podlozi naparavanjem, pri čemu je formiranje monosloja potvrđeno iz AES spektara. Pored TPD i HREELS eksperimenata, upotrebljeni su DFT računi u cilju posmatranja trendova reaktivnosti. Utvrđena je najveća aktivnost za Rh/WC, za kojim slede Ni/WC i Au/WC.

Sinergijski efekat između Pt i WC-podloge, koji dovodi do povećanja katalitičke aktivnosti se često spominje u literaturi, iako bez ulaženja u način delovanja, prirodu, odnosno dublje definisanje samog efekta. Na taj način pojam sinergizma se

²engl. *screening* – u smislu: paralelno ispitivanje, proveravanje

održava u najširem smislu, uključujući: sličnost elektronske strukture WC i Pt usled čega se održavaju katalitička svojstva pri smanjenju količine Pt [71], povećanje tolerancije na trovanje CO i stabilnosti [106], kao i povećanje elektrokatalitičke aktivnosti metal-podloga sistema u odnosu na polazne komponente (npr [107]). Ham i saradnici [108] ciklovoltametrijski su ispitivali PdAu/WC sisteme sa različitim Pd : Au odnosima kao katalizatore za HOR. Optimalna aktivnost uporediva sa Pt/C katalizatorima postignuta je u slučaju Pd₃Au/WC. U odnosu na Pd₃Au/C dobijena je veća aktivnost što je pripisano sinergijskom efektu pri Pd-W interakciji. Sličan efekat dobijen je u radu Bradyja i saradnika [72], gde je primećeno povećanje katalitičke aktivnosti za HOR Ag/WC u odnosu na čist WC, pri čemu čist Ag uopšte nije pokazao katalitičku aktivnost za HOR. Wu i saradnici [109] ispitivali su aktivnost za HER i HOR PtPd/WC katalizatora u odnosu Pt i Pd 1:1, pri čemu je dobijeni katalizator po aktivnosti prevazilazio pojedinačne Pt/WC i Pd/WC.

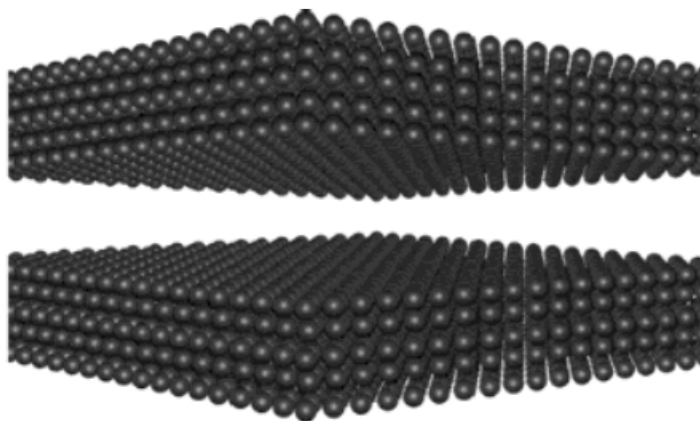
1.3 Teorija funkcionala gustine u elektrokatalizi

1.3.1 Primena metoda teorijske hemije u elektrokatalizi

Povezivanje katalitičke aktivnosti materijala sa fundamentalnim svojstvima na atomskom nivou je jedan od osnovnih ciljeva u elektrokatalizi uopšte, s obzirom da otvara nove mogućnosti predviđanja i modifikovanja aktivnosti do sada neispitanih materijala. Metode teorijske hemije upravo omogućavaju ispitivanje njihovih bazičnih svojstava, bez uticaja spoljnjih činilaca koje je teško kontrolisati. Pored toga, često je potrebno dopuniti eksperimentalne rezultate da bi se upotpunila saznanja o određenom problemu. Brzi razvoj računara proteklih decenija podstakao je razvoj velikog broja metoda teorijske hemije koje omogućavaju proučavanje sve složenijih sistema, što je između ostalog doprinelo i razvoju kompjutacione nauke o materijalima (engl. *computational material science*). Na ovaj način moguće je izvesti tzv. *in silico* eksperimente koji pružaju uvid u svojstva materije koja su dostupna klasičnom eksperimentu, ali i predviđaju rezultate i zamenjuju isti tamo gde ga nije moguće izvesti. S druge strane, realan sistem koji je bio posmatran u eksperimentu biva zamenjen određenim modelom. S obzirom da svaki model u osnovi podrazumeva aproksimativnost, osnovni izazov predstavlja određivanje nivoa aproksimacije koji

zadovoljava u ispitivanju sistema od interesa. *Ab initio* metode analize podrazumevaju korišćenje samo fundamentalnih fizičkih konstanti u rešavanju zadatog problema. U elektrokatalizi i nauci o površinama uopšte, ovaj pristup nalazi široku mogućnost primene jer pre svega omogućava lako određivanje geometrije, energije, elektronske strukture kristalnih površina sa različitim adsorbatima, s obzirom da ovi podaci nisu lako dostupni na osnovu eksperimenta. Pošto su svi ulazni parametri kontrolisani izbegavaju se nepoznati činioci koji su u klasičnom eksperimentu uvek prisutni.

Kada se govori o modelovanju površina elektrokatalizatora postoje dva uobičajena pristupa u reprezentaciji [110]. Prvi od njih podrazumeva posmatranje klastera od nekoliko atoma u prostornom rasporedu koji odgovara realnoj katalitičkoj površini. U ovom slučaju model se ne razlikuje od modela izolovanih molekula. S druge strane, problem predstavljaju znatne razlike u svojstvima od interesa – elektronska struktura, energije adsorpcije intermedijera – u zavisnosti od veličine klastera [111-113]. Drugi pristup obuhvata prikaz površine kao definisane jedinične ćelije koja sadrži nekoliko slojeva metala i ponavlja se uz periodične granične uslove. Na ovaj način u horizontalnim ravnima formiraju se beskonačne „ploče“, koje su duž vertikalne ose razdvojene slojevima vakuuma (slika 1.8):



Slika 1.8: Primer metalne površine sa 5 slojeva atoma modelovane kao elementarna ćelija uz periodične granične uslove. Preuzeto iz [114].

Ovaj pristup se naziva *slab* model (engl. *slab*- ploča; model periodičnih ploča), i najčešće se koristi u elektrokatalizi. Debljina elektrode, tj.ploče, treba da je dovoljno velika da daje dobru reprezentaciju supstrata, a debljina vakuuma treba da je dovoljna

da minimizuje interakciju između njih. U ovom slučaju problem predstavlja narušavanje prirodne trodimenzionalne strukture materijala u zavisnosti od broja atomskih slojeva i debljine vakuuma, pri čemu je bitno održati optimalnu tačnost u razumnom vremenu trajanja izračunavanja. U novije vreme brži računari omogućavaju sve veći nivo aproksimacije u smislu prikaza nanočestica (kao u primeru [115]). Uobičajena tehnika koja se koristi je teorija funkcionala gustine (DFT – *density functional theory*) koja se zasniva na fundamentalnoj vezi elektronske gustine i energije sistema [116,117].

Prednosti DFT u nauci o površinama su očigledne – vreme izračunavanja je kraće nego u slučaju sofisticiranih metoda rešavanja Šredingerove jednačine, a atomska rastojanja, uglovi i energije veza se procenjuju sa odličnom tačnošću. DFT omogućava teorijsko izučavanje površina metala, tankih metalnih slojeva, legura i oksida, kao i interakcije adsorbovanih atomskih i molekulskih vrsta sa ovim površinama. Ovo poslednje je od posebnog značaja s obzirom da adsorpcija intermedijera predstavlja jedan od suštinskih koraka u (elektro)katalizovanim reakcijama. Takođe, prema uobičajenom stanovištu, reaktivnost površina je u direktnoj vezi sa njihovom elektronskom strukturom [118] koja se na ovaj način može ispitivati.

Treba imati na umu da, iako je do sada nedvosmisleno dokazana ne samo eksplanatorna nego i prediktivna moć DFT u elektrokatalizi, ima još mnogo prostora za poboljšanje realističnosti modela elektrohemijskih reakcija, u prvom redu interakcija metal-elektrolit i uticaja električnog polja, tj. naelektrisanja površine. Uzimanje u obzir ovih faktora nije trivijalno i može se reći da se ovaj pristup i dalje razvija [119]. Na primer, jedna od novijih teorija [120] podrazumeva korišćenje DFT izračunatih elektronskih struktura površina kao ulaznih podataka za modelovanje potencijalnih površi elektrohemijskog prenosa elektrona u koordinatama rastojanja od elektrodne površine i rastvarača, tj. energije solvatacije. Ovaj model se pokazao uspešnim u slučaju reakcija vodonične elektrode na površinama čistih metala, pri čemu je kao problem istaknuto proširenje na složenije elektrohemijske procese kao i nano-strukturirane površine [121]. Takođe postoje i drugi primeri opisivanja kompletne reakcione kinetike uz pomoć DFT, pri čemu je često potrebno proširiti ispitivanje na semiempirijske tehnike [122-125].

Međutim, kada se govori o kompletnom opisu određene reakcije na seriji različitih površina problem se bitno usložnjava. U tom slučaju se pribegava pronalaženju mikroskopskih katalitičkih deskriptora koji se mogu na ekonomičan način odrediti i povezati sa makroskopskom kinetikom. Najpoznatiji ovakav primer predstavlja rad Grilija i saradnika [126] gde je predviđena akatalitička aktivnost za preko 700 različitih površina za reakciju izdvajanja vodonika. Kao deskriptor katalitičke aktivnosti iskorišćena je slobodna energija adsorpcije vodonika. Uzevši u obzir i predložene kriterijume o elektrohemijskoj stabilnosti materijala, identifikovana je površinska legura platine i bizmuta kao potencijalno dobar katalizator u reakciji izdvajanja vodonika. Kasnijom sintezom izdvojenog katalizatora utvrđena je poboljšana elektrokatalitička aktivnost u odnosu na čistu platinu. Pored aktivnosti, na sličan način se može proučavati i selektivnost katalizatora imajući u vidu jačinu vezivanja molekula koji služe kao katalitički otrovi za površinu. U zaključku, od interesa je da dobijanje i tumačenje DFT bude što jednostavnije, a da odstupanja od realne eksperimentalne slike budu minimalna.

1.3.2 Teorijski opis materije. Teorije Hartri-Fok i Tomas-Fermi

Pre nego što se detaljnije izlože osnove teorije funkcionala gustine, biće ukratko reći o nekim opštim principima i metodama koje su joj razvojno prethodile. Osnovni cilj u fizici čvrstog stanja i kvantnoj hemiji najčešće se svodi na rešavanje vremenski nezavisne, nerelativističke Šredingerove jednačine:

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad 1.8$$

gde je $\hat{H}$ – hamiltonijan za dati kvantni sistem, ψ_i – svojstvena talasna funkcija $\hat{H}$ kojoj odgovara vrednost energije E_i , $\mathbf{r}_i$ – vektor položaja i-te čestice - elektrona, $\mathbf{R}_i$ - vektor položaja i-tog jezgra.

Egzaktan hamiltonijan $\hat{H}$ za sistem koji se sastoji od M jezgara i N elektrona je dat izrazom:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 1.9$$

Gde je: M_A - masa a-tog jezgra, Z_A – naelektrisanje a-tog jezgra $r_{i,j}$ - rastojanje između i-te i j-te čestice, R_{AB} – rastojanje između a-tog i b-tog jezgra. Prva dva člana se odnose na kinetičke energije jezgara i elektrona, a druga tri predstavljaju privlačne interakcije jezgro- elektron, odnosno odbojne elektron-elektron i jezgro-jezgro. Ovako definisan hamiltonijan se može uprostiti primenom Born Openhajmerove aproksimacije [127], koja u suštini podrazumeva da je masa elektrona zanemarljiva u odnosu na masu jezgra, odnosno da se elektroni kreću u polju jezgara koja miruju. Kao posledica ove aproksimacije, ukupna talasna funkcija je opisana kao proizvod elektronske i nuklearne komponente. Elektronska talasna funkcija se tada može predstaviti kao funkcija položaja elektrona i parametarska funkcija položaja jezgara. Elektronski deo hamiltonijana u ovom slučaju je oblika:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{i,j}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{r_{i,A}} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ej} \quad 1.10$$

ovde je m-masa elektrona, $\hbar = h/2\pi$, ϵ_0 - dielektrična konstanta $r_{i,A}$ - rastojanje između i-te čestice i j-tog jezgra. Članovi s desne strane jednakosti odgovaraju operatorima: kinetičke energije, elektron-elektron i elektron-jezgro interakcije, respektivno.

U principu, analitičko rešavanje Šredingerove jednačine za realne sisteme je nemoguće i u tom cilju razvijene su različite grupe aproksimativnih metoda. Jednu od njih čine metode zasnovane na varijacionom principu, koji polazi od toga da bilo koja približna vrednost talasne funkcije ψ ima za svojstvenu vrednost energiju E koja je uvek veća od (tj. predstavlja gornju granicu) energije osnovnog stanja E_0 . Drugim rečima, minimizacija funkcionala³ $E(\psi)$ u odnosu na sve N-elektronske dozvoljene talasne funkcije daje talasnu funkciju koja odgovara osnovnom stanju ψ_0 i odgovarajuću energiju osnovnog stanja E_0 . Za sistem od N elektrona pri fiksnom položaju jezgara (na potencijalu V_{ext}) varijacioni princip definiše način na koji se može odrediti talasna funkcija i energija osnovnog stanja. Energija osnovnog stanja je funkcional nuklearnog potencijala V_{ext} i zavisi od broja elektrona N:

³Funkcional je „funkcija funkcije“, tj. preslikavanje čiji je argument vektor a vrednost skalar.

$$E_0 = E(N, V_{ext})$$

1.11

Jedna od najduže korišćenih metoda koje se zasnivaju na varijacionom principu je teorija Hartri-Fok [128]. Predstavlja jedan tipičan *ab initio* postupak i polaznu tačku za druge, sofisticiranije metode, koje kombinuju varijacioni princip sa konceptom usrednjene interakcije elektrona. Elektronska talasna funkcija za N čestica – elektrona se aproksimira probnom talasnom funkcijom koja se može predstaviti u obliku Slejterove determinante. Naime, talasna funkcija u najjednostavnijem obliku (Hartrijev proizvod – proizvod N jednoelektronskih talasnih funkcija) u ovom slučaju je modifikovana dejstvom antisimertizatora da bi se uračunao fermionski karakter elektrona. Varijacioni princip bliže određuje oblik jednoelektronskih talasnih funkcija, i njegovo uvođenje vodi do N spregnutih jednačina sa 3 prostorne promenljive – Hartri Fokovih jednačina. One po formi predstavljaju svojstvene probleme Fokovog operatora koji zavisi, između ostalog, i od oblika jednoelektronske talasne funkcije, pa se jednačine rešavaju iterativno. Vreme potrebno za rešavanje Šredingerove jednačine za sistem sa N elektrona na ovaj način je reda veličine N^7 [129]. Na taj način, ova metoda je dugo bila ograničena samo na najjednostavnije sisteme, poput malih molekula u gasovitom stanju (na primer [130]). U svakom slučaju, sa povećanjem broja elektrona u sistemu rešavanje Šredingerove jednačine vrlo brzo postaje neizvodljivo.

Promena pristupa ovom problemu postepeno je dovela do razvoja teorije funkcionala gustine. Tomas – Fermi model iz 1927. godine predstavlja prvi pokušaj da se ukupna energija sistema, umesto preko koordinata svakog elektrona u sistemu, izrazi preko “usrednjene” veličine - elektronske gustine. Ovim se postiže smanjenje broja prostornih koordinata sa $3N$ na 3 s obzirom da se kao centralna promenljiva uvodi elektronska gustina $n(\mathbf{r})$, koja predstavlja merilo verovatnoće nalaženja elektrona na položaju $\mathbf{r}$, a ukupna energija se predstavlja kao funkcional elektronske gustine. U ovom slučaju jednostavno je dobiti izraze za energiju elektron-jezgro i elektron-elektron interakcije s obzirom na to da su određene potencijalom V_{ext} , ali problem predstavlja izraz za kinetičku energiju. Ovaj deo funkcionala je aproksimiran funkcionalom elektronske gustine za homogeni elektronski gas. Ne ulazeći u detalje, kao krajnji izraz za Tomas-Fermi energiju u zavisnosti od elektronske gustine dobija se:

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = C_F \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad 1.12$$

Ovde prvi sabirak daje izraz za kinetičku energiju, a druga dva izraza predstavljaju potencijalnu energiju elektronâ u potencijalu V_{ext} , i energiju odbojnih kulonskih interakcija elektron-elektron, respektivno.

U novije vreme korišćenje Tomas-Fermi teorije za opis materije nije uobičajeno i njen značaj je pre svega istorijski. Osnovni nedostatak teorije leži u aproksimaciji kinetičke energije. Još jedan problem predstavlja uprošćena klasična elektron-elektron interakcija, pri čemu kvantna priroda – interakcije izmene – nisu uzete u obzir [131,132].

1.3.3 Teorija funkcionala gustine

Teorija funkcionala gustine (engl. *Density functional theory* – DFT) je zasnovana na raspodeli elektronske gustine $n(\mathbf{r})$ umesto višeelektronske talasne funkcije $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$. Teorije Tomas-Fermi i Hartree-Fock mogu se posmatrati kao preteče modernog DFT. Za N-elektronski sistem spoljašnji potencijal $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ i broj elektrona N određuju hamiltonijan i sva svojstva osnovnog stanja. Umesto njih, prva Hohenberg-Konova teorema [133] uvodi elektronsku gustinu $n(\mathbf{r})$ kao osnovnu promenljivu:

Teorema 1: Za bilo koji skup elektrona u spoljašnjem potencijalu V_{ext} , ovaj potencijal je jedinstveno određen (do na trivijalnu aditivnu konstantu) elektronskom gustinom $n(\mathbf{r})$.

Elektronska gustina izražava verovatnoću nalaženja nekog od N elektrona u elementu zapremine $d\mathbf{r}$. Definisana je kao integral kvadrata modula talasne funkcije po spinskim ($\mathbf{s}_i$) i prostornim ($\mathbf{r}_i$) koordinatama, osim prostornih koordinata jednog elektrona:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \dots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{s}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{s}_N |\psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{s})|^2 \quad 1.13$$

Aditivna konstanta u hamiltonijanu ne menja svojstvene funkcije, a svojstvene energije se prosto pomeraju za vrednost konstante. Posledično, svaka opservabla stacionarnog kvantnomehaničkog sistema se može izraziti kao funkcional gustine naelektrisanja u osnovnom stanju. Gustina naelektrisanja $n(\mathbf{r})$ u sebi nosi informacije o

V_{ext} i N . Na ovaj način određene su i kinetička energija elektrona $T[n(\mathbf{r})]$, kao i potencijalna energija koja uključuje uticaj spoljašnjeg potencijala i elektron-elektron interakcija - $V[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]$:

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n] + T[n] + V_{\text{ee}}[n] \quad 1.14a$$

Grupisanje svih funkcionala osim V_{ext} daje:

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n] + T[n] + V_{\text{ee}}[n] = V_{\text{ext}}[n] + F_{\text{HK}}[n] \quad 1.14b$$

F_{HK} je univerzalni funkcional čija forma je u osnovi nepoznata i čije poznavanje bi omogućilo egzaktno rešavanje Šredingerove jednačine nezavisno od veličine molekula. Iz F_{HK} funkcionala može se sa sigurnošću izraziti jedino klasični kulonski deo elektron-elektron interakcije $J[n]$, pri čemu se dobija drugi oblik za funkcional energije elektron-elektron interakcije:

$$E_{\text{ee}}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{ncl}} = J[n] + E_{\text{ncl}}[n] \quad 1.15$$

Član E_{ncl} uključuje sve neklasične doprinose energiji elektron-elektron interakcije: samointerakciju, korelaciju i izmenu. Poznavanje $T[n]$ i $E_{\text{ncl}}[n]$ predstavlja glavni izazov u razvoju teorije funkcionala gustine.

Teorema 2: Moguće je definisati univerzalni funkcional energije $E[n]$ koji zavisi od elektronske gustine. Energija osnovnog stanja i odgovarajuća elektronska gustina odgovaraju minimumu tog funkcionala.

Ova teorema bliže određuje funkcional gustine, uključujući pre svega varijacioni princip. Na ovaj način bilo koja probna gustina naelektrisanja koja zadovoljava izvesne granične uslove i koja je povezana sa određenim spoljašnjim potencijalom predstavlja gornju granicu energije osnovnog stanja E_0 . Treba imati na umu da je primena varijacionog principa ograničena pre svega na osnovno elektronsko stanje i da se ne može lako primeniti na pobuđena stanja.

U praksi se elektronska gustina ne varira direktno, nego rešavanjem Kon-Šamovih (KŠ) jednačina [134], koje omogućavaju aproksimiranje nepoznatog funkcionala. Kao što je već spomenuto, za loše performanse Tomas-Fermi teorije, koja ujedno predstavlja najraniji primer teorije funkcionala gustine, uglavnom je odgovorna neprecizna aproksimacija kinetičke energije. Kon i Šam su predložili da se izračuna kinetička energija referentnog sistema koji se sastoji od neinteragujućih čestica i ima istu elektronsku gustinu kao realni sistem. S obzirom da se ovako izračunata kinetička energija razlikuje od realne kinetičke energije uzet je u obzir i korekcionni član E_{xc} :

$$E[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n] \quad 1.16$$

E_{xc} predstavlja tzv. funkcional korelacije i izmene, i objedinjava sve što se ne može napisati u eksplicitnom obliku. Ako se uvrste eksplicitni oblici za ostale delove funkcionala, izraz za $E[n]$ glasi:

$$\begin{aligned} E[n] &= T_s[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[n] + \int V_{ext}n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad + E_{xc}[n] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad 1.17$$

Problem se sada svodi na pitanje: Na koji način se jedinstveno mogu odrediti talasne funkcije - orbitale u neinteragujućem referentnom sistemu, a da elektronska gustina odgovara realnom sistemu? U ovom smislu potrebno je primeniti varijacioni princip, odnosno pronaći skup neinteragujućih - ortogonalnih orbitala $\{\psi_i\}$ koje minimizuju izraz za energiju. Rezultujuće jednačine su Kon-Šamove jednačine:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \psi_i &= \epsilon_i \psi_i \\ \int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} &\equiv V_s(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad 1.18$$

Ovaj set nelinearnih jednačina redukuje problem sistema interagujućih elektrona u nekom spoljašnjem potencijalu na ekvivalentan problem neinteragujućih elektrona u efektivnom lokalnom potencijalu:

$$V_S(\mathbf{r}) = V + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad 1.19$$

Ovde V_{xc} odgovara potencijalu korelacije i izmene koji predstavlja izvod funkcionala E_{xc} po elektronskoj gustini $V_{xc} = \delta E_{xc}/\delta n$. Kako ovaj efektivni potencijal zavisi od elektronske gustine, Kon-Šamove jednačine zahtevaju samousaglašavanje, tj. iterativno rešavanje. Funkcije ψ_i i njihove svojstvene energije ϵ_i nemaju fizički smisao. Elektronska gustina osnovnog stanja dobija se sumiranjem elektronskih gustina po orbitalama ψ_i , tako da one predstavljaju praktičan način da se dođe do svojstava osnovnog stanja. Ukoliko bi V_{xc} , odnosno E_{xc} bili poznati, rešavanje Kon-Šamovih jednačina bi dalo tačnu vrednost energije osnovnog stanja.

Praktična primenljivost DFT-a u potpunosti zavisi od mogućnosti pronalaženja aproksimativnog izmensko-korelacionog funkcionala V_{xc} koji je univerzalan u smislu da ne zavisi od posmatranog sistema, jednostavan i dovoljno tačan. Do sad korišćeni pristupi podrazumevaju (1) funkcionala koji koriste samo lokalnu elektronsku gustinu (LDA, engl. *Local Density Approximation*), (2) elektronsku gustinu i lokalni gradijent gustine (GGA, engl. *Generalized Gradient Approximation*) ili (3) lokalni laplasijsan gustine (tzv. meta GGA aproksimacije).

LDA je istorijski najranija aproksimacija izmensko-korelacionog potencijala koja je poslužila kao osnova za sve buduće aproksimacije. U ovom slučaju ignorisana je lokalna nehomogenost elektronske gustine i ona se smatra jednakom elektronskoj gustini homogenog elektronskog gasa. E_{xc} se može napisati u sledećem obliku:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad 1.20$$

Ovde je ϵ_{xc} izmensko-korelaciona energija po čestici, a uzeta je u obzir i verovatnoća nalaženja elektrona na položaju $\mathbf{r}$. LDA daje vrednosti dužine veza u

molekulima i čvrstim telima sa veoma dobrom tačnošću (2%), energije jonizacije, disocijacije i kohezivne energije sa tačnošću 10-20%. U ispitivanju svojstava prelaznih metala [135] kao i u ispitivanju energija veze [136] LDA generalno ne daje dovoljno tačne rezultate. Sledeći korak u opisu korelaciono-izmenškog funkcionala, pored lokalne gustine neelektrisanja, trebalo bi da uzme u obzir i gradijent gustine naelektrisanja $\nabla n(\mathbf{r})$ da bi se uračunala i nehomogenost elektronske gustine. Ovo predstavlja centralnu ideju aproksimacije generalisanog gradijenta (GGA):

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int f(n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla n_{\alpha}, \nabla n_{\beta}) d\mathbf{r} \quad 1.21$$

Postoji više vrsta GGA funkcionala koji se razlikuju po načinu konstrukcije E_{xc} funkcionala, (BLYP [137], PBE [138], PW91 [139]). Generalne težnje u razvoju funkcionala uključuju sve veći broj korekcija, odnosno parametrizacija, u cilju povećanja tačnosti. GGA aproksimacija se uobičajeno koristi za izučavanje površina i adsorpcije malih molekula na površinama [140].

1.3.4 Neki detalji DFT proračuna u modelovanju površina

1.3.4.1 Rešavanje Kon-Šamovih jednačina

Da bi se Kon-Šamove jednačine rešile na samousaglašen način, prvo se pretpostavi početna elektronska gustina n_{in} . S obzirom da je time definisan potencijal i ceo operator energije, može se pristupiti određivanju vrednosti energije i talasnih funkcija. Kao rezultat dobijaju se orbitale koje se popunjavaju i određuju novu gustinu stanja n_{out} :

$$n^{in} \rightarrow V(n^{in}) \rightarrow \psi_i(\mathbf{r}) \rightarrow n^{out}(\mathbf{r}) \quad 1.22$$

Ovaj postupak se iterativno ponavlja sve dok vrednost dobijene elektronske gustine ne zadovolji postavljeni uslov konvergencije:

$$\int d\mathbf{r} \left(n^{out}(\mathbf{r}) - n^{in}(\mathbf{r}) \right)^2 < \varepsilon \quad 1.23$$

S obzirom na to da se prostim korišćenjem nove gustine naelektrisanja teško može postići konvergencija, izlazna gustina naelektrisanja se meša s ulaznom da bi se dobila ulazna gustina naelektrisanja za sledeću iteraciju, na primer po algoritmu:

$$n^{nova} = \alpha n^{out}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n^{in}(\mathbf{r}) \quad 0 < \alpha < 1 \quad 1.24$$

Rešavanje Kon Šamovih jednačina u praksi podrazumeva razvoj orbitala u pogodnom bazu:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_v c_{iv} \varphi_v(\mathbf{r}) \quad 1.25$$

Na ovaj način problem se redukuje na određivanje koeficijenata c_{iv} koji minimizuju ukupnu energiju sistema. Kon-Šamove jednačine se mogu predstaviti i u matričnom obliku:

$$(\mathcal{H} - \varepsilon_i \mathcal{S}) c_i = 0 \quad 1.26$$

Ovde $\mathcal{H}$ predstavlja Kon-Šamovu matricu a $\mathcal{S}$ matricu preklapanja. Kvadratne matrice $\mathcal{H}$ i $\mathcal{S}$ su ranga jednakog broju bazisnih funkcija n_b , a c_i su vektori koji sadrže n_b koeficijenata c_{iv} za svaku Kon-Šamovu orbitalu. U svakoj iteraciji, 1.26 se dijagonalizuje, odnosno određuju se koeficijenti c_{iv} uz uslov ortonormiranosti orbitala [141]. Rešavanje Kon-Šamovih jednačina je u principu potrebno u svakoj tački sistema $\mathbf{r}$, tj. u beskonačnom broju tačaka. Međutim, kako će biti dalje pokazano, u periodičnim – kristalnim sistemima, izborom ravnih talasa kao elemenata bazisa ovaj zadatak se može svesti na izbor nekoliko reprezentativnih tačaka.

1.3.4.2 Periodični sistemi; bazis i izbor k-tačaka

U slučaju periodičnih sistema ravni talasi predstavljaju najprirodniji izbor bazisa. Prednost ovakvog rešenja je očigledna, s obzirom da je za određivanje celog bazisa potrebno definisati samo jedan parametar – gornju granicu energije ravnih talasa (engl. *cutoff energy*). Od interesa je da se granica postavi tako da su matrični elementi zanemarljivi za sve izostavljene vektore, ali u tom slučaju bazis još uvek može biti preveliki za rad u opitmalnom vremenu. U praksi se traži najmanja vrednost talasnog broja iznad koga komponente imaju zanemarljiv uticaj na talasnu funkciju, a koja zavisi od najkraćeg rastojanja na kom se ne menja talasna funkcija. Broj ravnih talasa i vreme trajanja proračuna se mogu dodatno smanjiti ako se talasne funkcije unutrašnjih elektrona zamene lokalizovanim – atomskim orbitalama. Ovakav pristup se naziva koncept *pseudopotencijala* [142] i podrazumeva primenu efektivnog potencijala, generisanog na osnovu proračuna za atome, na valentne elektrone u kristalima i molekulima. Izbor pseudopotencijala i *cutoff*-a zavise od sistema koji se ispituje, u principu „tvrđi“ atomi (nemetali prve periode i 3d prelazni metali) zahtevaju veći bazisni set i tzv. “ultrameke” [143] pseudopotencijale da bi se osigurala konvergencija. Uopšte govoreći, periodičnost talasne funkcije nije ista kao i fizička periodičnost rešetke, ali postoji veza između njih. Za idealni kristal može se pokazati [144] da su Kon Šamove orbitale – Blohove funkcije – date kao proizvod funkcije $u(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ koja ima periodičnost kristalne rešetke, i ravnog talasa:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad 1.27$$

Kao posledica, Blohove talasne funkcije su invarijantne na translaciju za period recipročne rešetke u recipročnom prostoru (k-prostoru). Za određivanje opservabli od interesa (elektronska gustina, energija...) potrebno je integraliti traženu veličinu po prvoj Brilluеноvoj zoni, što u principu zahteva posmatranje beskonačnog skupa k-tačaka. U praksi je nemoguće rešavati Kon-Šamove jednačine u beskonačnom broju k-tačaka pa se problem svodi na uzorkovanje reprezentativnih tačaka po kojima se vrednosti opservabli sumiraju. Jedna od šema uzorkovanja je Monkhorst-Pack [145] rešetka ravnomerno raspoređenih k-tačaka, za koju je kao ulazni parametar potrebno

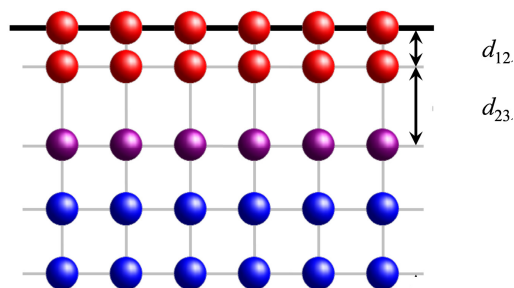
definisati broj k-tačaka po svakoj osi recipročnog prostora. Ukoliko simetrija sistema dozvoljava, broj k-tačaka se može dodatno smanjiti uzimanjem u obzir simetrijske ekvivalencije ili pomeranjem rešetke k-tačaka tako da ne prolazi kroz koordinatni početak.

Kada su u pitanju metalni sistemi, problem u ovom pristupu predstavljaju oštri diskontinuiteti gustine stanja oko Fermijevog nivoa s obzirom da je Fermijev nivo kod metala ujedno najviši popunjeni nivo. U tom slučaju za integraciju je potreban veliki broj k-tačaka, a da bi se to izbeglo pribegava se veštačkom „razmazivanju“ (engl. *smearing*) uz pomoć odgovarajućeg operatora (npr. Fermi-Dirac [146], Gaussian [147] ili Marzari-Vanderbilt [148]). Od interesa pri izboru *smearinga* je da se postigne optimalan odnos lakoće konvergencije i tačnosti.

1.3.4.3 Relaksacija površine; strukturna optimizacija

U dubini kristala podrazumeva se fiksno rastojanje između atoma koje je određeno minimalnom energijom rešetke. S druge strane, u modelu periodične ploče posmatra se samo nekoliko slojeva atoma uz površinu, od kojih jedan deo ima smanjenu koordinaciju, pa tako nema razloga da se održe međuatomska rastojanja kao u dubini materijala. Relaksacija je naziv za pomeranje atoma površine duž vertikalne ose, usled čega dolazi do energetske stabilizacije u odnosu na idealnu - nerelaksiranu površinu. Na sličan način može se govoriti i o rekonstrukciji površine, koja podrazumeva pomeranje atoma duž horizontalnih osa u cilju minimizacije sadržaja energije, a do koje obično dolazi kod površina sa malom gustinom pakovanja. Relaksacija površine u modelu periodične ploče opisuje se tako što se dopusti pomeranje atoma nekoliko gornjih slojeva, dok se atomi donjih slojeva ne pomeraju, predstavljajući dubinu materijala. Zatim se traži minimum energije ovakvog sistema u zavisnosti od položaja atoma u superćeliji, što podrazumeva samousaglašeno rešavanje Kon-Šamove jednačine za više geometrijskih struktura do optimalne energije. Algoritmi za optimizaciju strukture zavise od softvera koji se primenjuje (npr. minimizacija sila koje deluju na svaki atom u ćeliji).

Šematski prikaz relaksacije površinskih atoma u 5-slojnoj periodičnoj ploči je dat na slici 1.9 :



Slika 1.9: Šematski prikaz relaksacije površinskih atoma u periodičnoj ploči. Dopuštena je relaksacija dva površinska atomska sloja. Preuzeto iz [149].

Rastojanje između gornjeg površinskog i susednog sloja označeno je kao d_{12} , a rastojanje drugog i trećeg sloja od površine kao d_{23} . Promene koje nastaju pri relaksaciji obično se označavaju kao procenat rastojanja između slojeva u masi materijala, sa negativnim predznakom ukoliko je došlo do kontrakcije, odnosno pozitivnim predznakom ukoliko je došlo do ekspanzije rešetke. Promene nastale relaksacijom su po pravilu veće za površine sa manjom gustinom pakovanja, odnosno uopšte površine manje stabilnosti. U okviru ove diskusije podrazumevano je da se kao konstanta rešetke upotrebi DFT optimizovana vrednost. Naime, ukoliko bi se koristila eksperimentalna, ili neka druga, vrednost konstante rešetke, to bi dovelo do artefakata u vidu sila koje bi poremetile relaksaciju atoma površine [142].

2. Cilj rada

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene tankih slojeva prelaznih metala na WC podlozi kao katalizatora za reakcije vodonične elektrode, radi smanjenja sadržaja platine ili sinteze besplatinskih katalizatora, korišćenjem metoda teorije funkcionala gustine. U ovom okviru definisani su sledeći zadaci:

1. Biće ispitana adhezija Pd i Pt na monokristalnoj ravni WC(0001) u intervalu pokrivenosti 0.25 – 2 ML sa stanovišta jačine veze/stabilnosti, elektronske strukture i relaksacije, radi uvida u fundamentalne metal-podloga interakcije s obzirom da se ovi metali odlikuju dobrom katalitičkom aktivnošću za HER kako u čistom stanju [45] tako i na WC podlozi [98]. WC(0001) ravan je izabrana zbog velike zastupljenosti u polikristalnom prahu, kao i morfologije koja je najbližnja (111) površinama čistih ispitivanih metala.

2. Ispitivanje će biti prošireno i na monoslojeve drugih prelaznih metala; pored Pd i Pt biće ispitani i Cu, Ru, Rh, Ag, Ir, Au, što će omogućiti predviđanje svojstava većeg broja do sada eksperimentalno neispitanih sistema u potrazi za ne-platinskim katalizatorom koji bi imao zadovoljavajuća katalitička svojstva.

3. Biće diskutovana mogućnost predviđanja katalitičke aktivnosti površina na osnovu DFT izračunatih veličina;

4. Biće ispitana adsorpcija vodonika na definisanim površinama;

5. Biće ispitana mogućnost konstruisanja vulkanske krive koja objedinjuje volfram-karbid, monoslojeve i dvoslojeve Pt i Pd na W- i C-terminiranoj WC(0001) površini, i čiste metale. Energija vezivanja vodonika dobijena iz DFT računa biće iskorišćena kao pokazatelj elektrokatalitičke aktivnosti. Izračunate energije veze (E_{M-H}) biće povezane sa eksperimentalno dobijenim vrednostima gustine struje izmene (j_0) dostupnim u literaturi, što će u kombinaciji sa podacima o elektronskoj

strukturi doprineti boljem razumevanju prirode katalitičke aktivnosti tankih slojeva i sinergizma između metala i podloge;

6. Biće konstruisana vulkanska kriva sa koje je moguće predvideti aktivnost do sada eksperimentalno neispitanih sistema;

7. Biće diskutovana mogućnost dobijanja sistema sa najvećom predviđenom aktivnošću i njihova očekivana stabilnost u elektrohemijским uslovima rada vodonične elektrode.

Na ovaj način, doprinos ove disertacije u oblasti tankih slojeva prelaznih metala na volfram-karbidnoj podlozi u elektrokatalizi, trebalo bi da objedini: objašnjenje dobre aktivnosti za HER u sistemima u kojima je eksperimentalno dobijena; sistematsko ispitivanje tankih slojeva većeg broja prelaznih metala za koje još uvek ne postoje eksperimentalni podaci; identifikaciju onih sistema za koje se, na osnovu parametara dobijenih DFT proračunima predviđa aktivnost za HER koja je od interesa za primenu; teorijsku analizu mogućnosti praktičnog dobijanja ovakvih sistema.

3. Računski detalji

Za DFT proračune korišćen je program PWscf koji je deo Quantum ESPRESSO paketa [150]. Korišćeni su ultrameki pseudopotencijali generisani na nivou GGA-PBE aproksimacije [151]. Gornja granica kinetičke energije ravnih talasa iznosila je 34 Ry a gornja granica gustine naelektrisanja iznosila je 544 Ry. Konvergencija je osigurana korišćenjem Marzari – Vanderbilt šeme hladnog razmazivanja [148]. Ravnotežni parametri *fcc* rešetke za ispitivane metale dobijeni su strukturnom optimizacijom elementarne ćelije: $a_{0,Cu} = 3.627 \text{ Å}$, $a_{0,Rh} = 3.865 \text{ Å}$, $a_{0,Ir} = 3.900 \text{ Å}$, $a_{0,Pt} = 3.992 \text{ Å}$, $a_{0,Pd} = 3.971 \text{ Å}$, $a_{0,Ag} = 4.154 \text{ Å}$ and $a_{0,Au} = 4.173 \text{ Å}$. U slučaju *hcp* rešetke Ru dobijeni su parametri $a_0 = 2.744 \text{ Å}$ i $c_0 = 4.342 \text{ Å}$. Izračunati parametri volfram-karbida iznosili su $a_0 = 2.925 \text{ Å}$ i $c_0 = 2.849 \text{ Å}$. Metalne gusto pakovane površine – (111) u slučaju *fcc* metala odnosno (0001) u slučaju Ru - modelovane su kao 4-slojna periodična ploča, a WC(0001) ravan je modelovana kao 6-slojna ploča. Korišćena je $(2 \times \sqrt{3})$ superćelija sa slojem vakuuma debelim najmanje 12 Å. Da bi se sprečila elektrostatička interakcija duž z-ose korišćena je dipolna korekcija. Prva ireducibilna Brillouinova zona uzorkovana je setom od $(4 \times 4 \times 1)$ k-tačaka generisanih uz pomoć Monkhorst Pak šeme [145]. Dva gornja sloja WC, sloj metala i sloj adsorbata su relaksirani duž sva tri pravca. Adhezija metala na WC je ispitivana na visoko-koordinisanim adsorpcionim mestima WC(0001) monokristalne površine. Adsorpcija atomskog vodonika je takođe razmatrana na mestima visoke simetrije na tankom sloju metala na WC(0001) površini. Centri traka su izračunati kao prvi momenat projekcije gustine stanja (PDOS) ispod Fermijevog nivoa:

$$E(W_d) = \int_{-\infty}^{E_F} \frac{PDOS(W_d) \cdot E dE}{PDOS(W_d) dE} \quad 3.1$$

$$E(C_p) = \int_{-\infty}^{E_F} \frac{PDOS(C_p) \cdot E dE}{PDOS(C_p) dE} \quad 3.2$$

4. Rezultati i diskusija

4.1 Stehiometrijski model WC(0001) površine

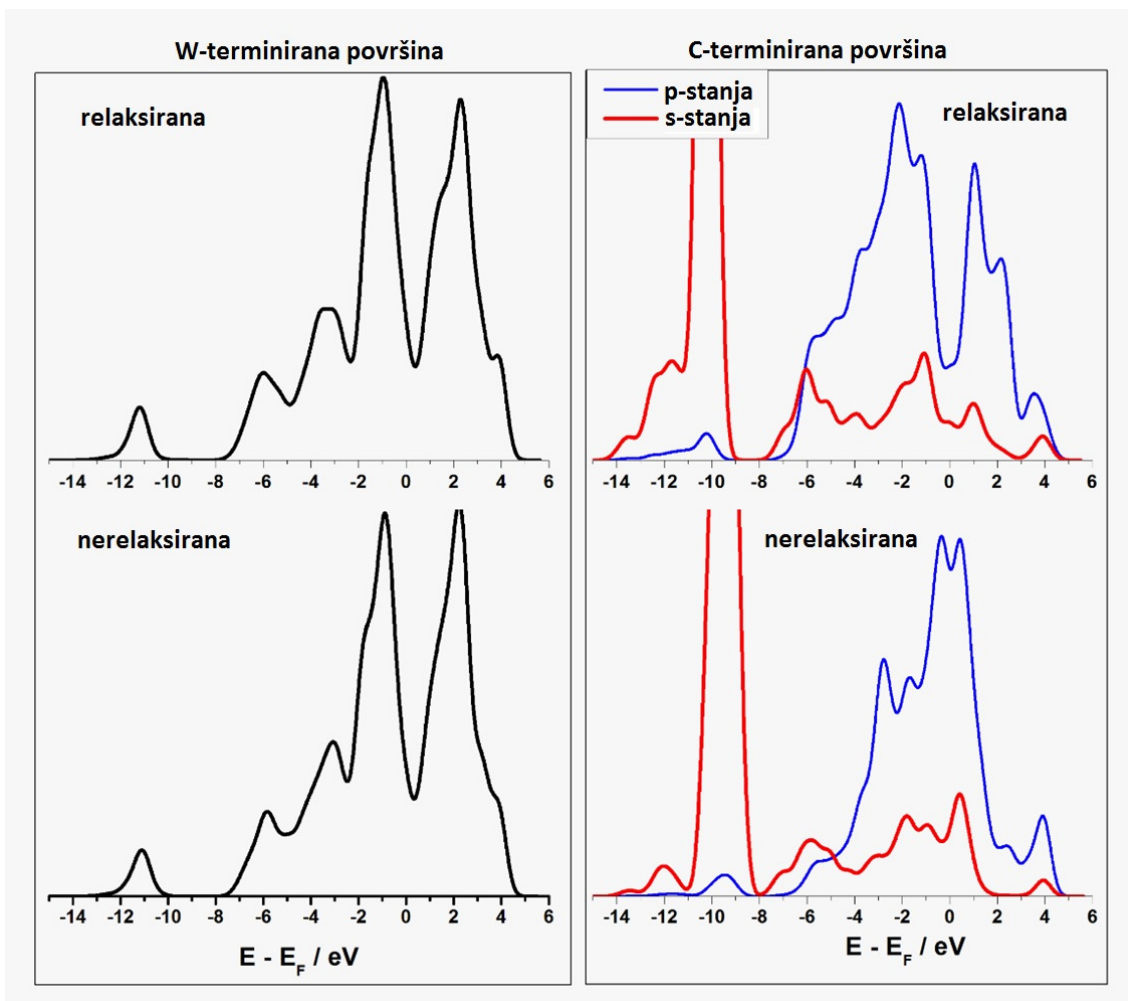
Parametri rešetke a_0 i c_0 određeni su uzorkovanjem tačaka površi potencijalne energije u koordinatama a (2.91-2.93 Å) i c (2.84-2.86 Å). Ovaj princip predstavlja deo uobičajene prakse u teorijskom ispitivanju kristala [152]. Dobijeni minimum odgovara tački $a_0 = 2,925$ Å i $c_0 = 2,849$ Å što je u dobrom skladu sa drugim GGA i PW91 rezultatima (npr. [153,154]). Ovako izračunati parametri rešetke su neznatno veći (oko 1%) u odnosu na eksperimentalne što je uobičajeno pri korišćenju GGA aproksimacije. Dobijene vrednosti parametara su takođe potvrđene strukturnom optimizacijom elementarne ćelije kristala, a zatim su iskorišćene za pravljenje modela WC(0001) površine.

Elektronska struktura i relaksacija modela WC(0001) površine upoređeni su sa dostupnim literaturnim podacima u cilju verifikacije modela. Primećena je značajna relaksacija površine u odnosu na dubinu materijala, naročito u slučaju C-terminirane površine gde je rastojanje između dva gornja sloja smanjeno za 22.5% u odnosu na odgovarajuće rastojanje u dubini materijala. Ovakvo ponašanje pri relaksaciji je očekivano s obzirom na to da su ukupna svojstva površine pre svega kontrolisana W – W interakcijom, ako se ima u vidu sličnost konstanti rešetke WC i čistog volframa. U tom slučaju C-atomi teže da se smeste u 3-koordinisana mesta na W-površini, jer je to energetski najpovoljnije [155]. Drugim rečima, dok W-terminirana površina ima osobine sličnije metalnom W, površinski C u slučaju C-terminirane površine se ponaša više kao nemetalni adsorbat. Pri poređenju vrednosti procenata relaksacije sa literaturnim podacima treba uzeti u obzir da su često u pitanju različite stehiometrije, debljine periodične ploče i parametrizacije na nivou GGA. Imajući sve to u vidu, procenti relaksacije su u dobrom skladu sa ranijim rezultatima u slučaju W- i C-terminiranih površina (Tabela 4.1):

Tabela 4.1: Relaksacija prvog sloja (Δd_{12}) i drugog sloja (Δd_{23}) površine, u poređenju sa vrednostima preuzetim iz literature

terminacija površine		$\Delta d_{12} / \%$	$\Delta d_{23} / \%$	referenca
W	ovaj rad	(-4.33)	2.88	
		(-4.2)	2.10	[95]
	literatura	(-4.09)	1.97	[154]
		(-2.81)	2.11	[155]
C	ovaj rad	(-22.5)	4.54	
		(-22.5)	5.60	[154]
	literatura	(-22.82)	4.31	[95]
		(-18.82)	4.92	[155]

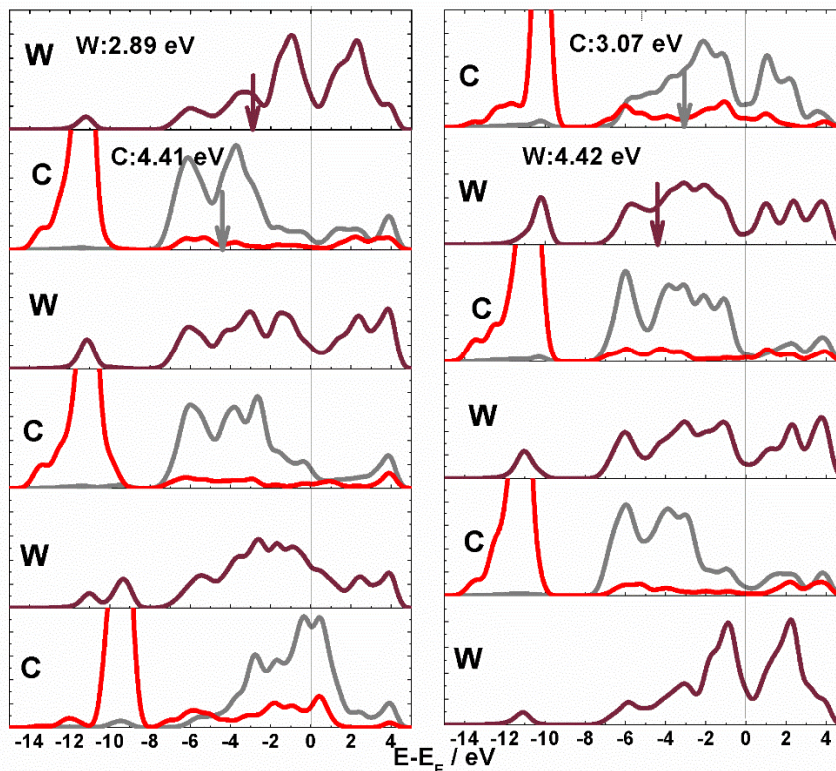
Formiranje površine je takođe praćeno приметnim promenama elektronske strukture (slika 4.1). Upoređene su projekcije gustina stanja d-orbitala W-atoma , odnosno s- i p- stanja C-atoma, relaksirane i nerelaksirane površine. Ostala stanja nisu posmatrana s obzirom da slabo interaguju s okolinom [95].



Slika 4.1: Projekcije gustina stanja W (d-stanja) i C (s- i p- stanja) za relaksirane i nerelaksirane W-terminirane (levo) i C-terminirane (desno) WC(0001) površine. Sva stanja su normirana i energije su prikazane u odnosu na Fermijev nivo.

U slučaju W-terminiranih površina, usled manje izražene relaksacije, odgovarajuće projekcije gustina stanja se skoro ne menjaju sa formiranjem površine. S druge strane, u slučaju C-terminiranih površina najveće promene gustine stanja atoma površine se zapažaju za p-stanja u okolini Fermijevog nivoa. U skladu sa ranijim literaturnim rezultatima [155], WC(0001) površina se odlikuje velikim brojem stanja iznad i ispod Fermijevog nivoa, kao i redukcijom broja stanja u njegovoj neposrednoj okolini. Stanja u oblasti između -2.5 eV i Fermijevog nivoa u slučaju W-terminirane površine odgovaraju 5d stanjima volframa. Položaj Fermijevog nivoa u blizini minimuma gustine stanja kvalitativno ukazuje na materijal velike stabilnosti [153]. Sprezanje između d-

orbitala W-atoma i p-orbitala C-atoma ogleda se u sličnosti projekcija odgovarajućih gustina stanja u oblasti -3 do -8 eV u odnosu na Fermijev nivo (slika 4.2):



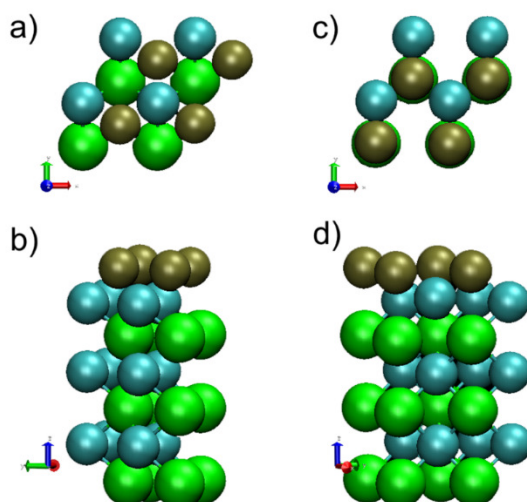
Slika 4.2: Gustine stanja W (d-tamno crvena linija) i C (p-siva i s-svetlo crvena linija) orbitala u slučaju W-terminirane (levo) i C-terminirane (desno) WC(0001) površine. Sva stanja su normalizovana i energije su prikazane u odnosu na Fermijev nivo. Odozgo na dole ide se od površine ka dubini materijala.

Ovim sprežanjem je opravdana analogija centra d-trake W-atoma i centra p-trake C-atoma kao parametara elektronske strukture. Takođe, niskoenergetski “rep” u strukturi W_d stanja ukazuje na interakciju sa stanjima ugljenika. Na osnovu ovih razmatranja priroda veze u heksagonalnom WC može se označiti kao mešavina doprinosa kovalentne (hibridizacija W_{5d} i C_{2p} stanja), jonske (prenos naelektrisanja između W i C atoma) i metalne (parcijalno popunjena W_{5d} stanja) veze. Dobro slaganje sa literaturnim podacima [95,153,154,156] potvrđuje validnost modela površine za dalje proučavanje adhezije metala.

4.2 Adhezija metala na WC(0001)

4.2.1 Formiranje tankih slojeva Pd i Pt

Adhezija atoma Pd i Pt na W- i C-terminiranoj WC(0001) površini ispitana je u intervalu pokrivenosti $\theta=0.25\text{ML}-2\text{ML}$. Preferencijalna adsorpciona mesta su određena pri pokrivenosti 0.25 ML i uzeta su u obzir dalje pri porastu pokrivenosti. Na W-terminiranoj površini dobijena su preferencijalna 3-koordinisana *hcp* adsorpciona mesta, ukazujući na epitaksijalni rast kristala usled depozicije Pd i Pt slojeva, pri čemu se održava ABABA struktura WC(0001) supstrata. Ovaj rezultat je u dobrom skladu sa ranijim DFT rezultatima [95]. U slučaju C-terminiranih površina epitaksijalni rast kristala je takođe predviđen za depoziciju Pt, dok je u slučaju Pd atoma određeno *fcc* adsorpciono mesto koje podrazumeva dalji ABC rast površinski centrirane kubne rešetke (slika 4.3).



Slika 4.3: Prikaz monosloja Pt odozgo i sa strane (a i b) i Pd (c i d) na C-terminiranoj WC(0001) površini. Strukture su prikazane uz pomoć softvera VMD [157].

Porast pokrivenosti za Pd i Pt slojeve na W-terminiranoj WC(0001) površini praćen je porastom rastojanja metal-podloga (Z_{Pd} , Z_{Pt}). Ovakav trend je ranije primećen i pri adsorpciji prelaznih metala i p-metala na Pt(111) [158]. S druge strane, na C-terminiranoj WC(0001) površini nije primećena jedinstvena zavisnost Z od pokrivenosti, što je razumljivo kada se ima u vidu diskusija iz prethodnog odeljka iz koje sledi da C-terminirana površina ne ispoljava „metalni karakter“ na način na koji ga ispoljava W-terminirana površina (Tabela 4.2):

Tabela 4.2: Zavisnost relaksacije prvog sloja (Δd_{12}) i vertikalnog rastojanja između atoma Pt (Z_{Pt}) odnosno Pd (Z_{Pd}) i atoma u prvom sloju površine, u zavisnosti od pokrivenosti na preferencijalnom adsorpcionom mestu.

terminacija	pokrivenost	Pt adsorpcija		Pd adsorpcija	
		$\Delta d_{12} / \%$	$Z_{Pt} / \text{\AA}$	$\Delta d_{12} / \%$	$Z_{Pd} / \text{\AA}$
W	0.25	(-3.44)	1.93	(-3.69)	1.99
	0.5	(-2.99)	1.99	(-3.32)	2.03
	0.75	(-2.62)	2.04	(-2.63)	2.04
	1	(-2.90)	2.11	(-3.05)	2.13
	2	(-2.10)	2.11	(-1.36)	2.13
C	0.25	(-17.86)	1.34	(-19.96)	1.22
	0.5	(-13.73)	1.38	(-16.53)	1.43
	0.75	(-7.95)	1.34	(-14.82)	1.3
	1	(-2.99)	1.31	(-12.81)	1.35
	2	(-0.48)	1.31	(-4.34)	1.37

Dobijene vrednosti Z_{Pt} na W- i C-terminiranoj površini su u skladu sa rezultatima Ma i saradnika [95] s maksimalnim odstupanjem 1.2%. U svakom od ispitivanih sistema pri porastu pokrivenosti do 2ML dolazi do postepene derelaksacije površine, usled zasićenja veza donjeg sa popunjavanjem gornjeg sloja.

4.2.2 Stabilnost monoslojeva Pd i Pt

Ispitivanje interakcije metala sa podlogom značajno je sa stanovišta mogućnosti formiranja dobro definisanih tankih slojeva koji su od interesa za primenu. Jaka metal-WC interakcija utiče na stabilizaciju monosloja i smanjenje verovatnoće aglomeracije čestica. U tom smislu od interesa je što jača veza metal-podloga u odnosu na jačinu veze metal-metal, a obe ove veličine se, kao što će biti pokazano, mogu na više načina izraziti. S obzirom da je mogućnost dobijanja naparavanjem u UHV i stabilnost monoslojeva Pd i Pt eksperimentalno potvrđena [98] ovde je od interesa sistematsko posmatranje rasta tankog sloja metala i međusobno poređenje stabilnosti monoslojeva na W i C terminiranim površinama, sa ciljem definisanja veličina koje će biti korišćene

u proceni stabilnosti sličnih sistema. Jačina interakcije između metala i WC(0001) može se opisati preko diferencijalne energije vezivanja (engl. DBE – *differential binding energy*), prema jednačini:

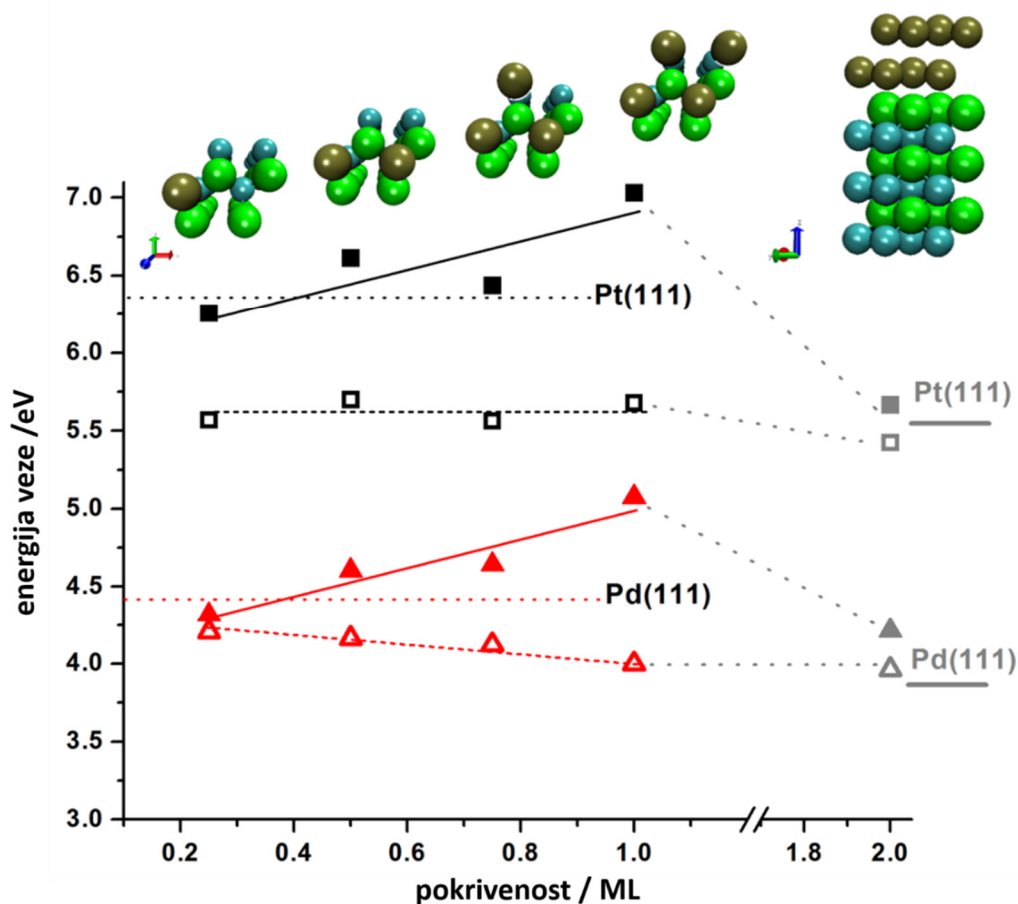
$$DBE = -(E_{tot,N} - E_{tot,N-1} - E_{M,izol}) \quad 4.1$$

Gde su $E_{tot,N}$ i $E_{tot,N-1}$ energije ćelija sa N odnosno N-1 atoma metala adsorbovanih na WC, a $E_{M,izol}$ je ukupna DFT energija izlovanog atoma metala (Pt ili Pd). DBE za datu pokrivenost θ predstavlja energiju koja se oslobađa pri adsorpciji jednog atoma metala po elementarnoj ćeliji površine, pri čemu se dostiže pokrivenost θ ⁴. Poređenje DBE za različite pokrivenosti pruža uvid u promenu stabilnosti adsorbata sa postepenim formiranjem monosloja. Na sličan način može se izraziti i integralna energija vezivanja (engl. IBE – *integral binding energy*) za adsorpciju S atoma metala, prema jednačini:

$$IBE = -\frac{(E_{tot,N+S} - E_{tot,N} - S \cdot E_{M,izol})}{S} \quad 4.2$$

IBE pokazuje koliko se energije ukupno oslobodi kada se određeni broj (S) atoma adsorbuje po elementarnoj ćeliji. Na Slici 4.4 pokazano je da na W-terminiranim površinama dolazi do generalnog porasta DBE sa povećanjem pokrivenosti, usled povećanja stabilnosti proširene metalne rešetke u odnosu na odgovarajući skup izolovanih metalnih atoma, odnosno skup metalnih atoma sa manjom koordinacijom. S druge strane, na C-terminiranoj površini u slučaju Pt DBE je konstantna, a u slučaju Pd pokazuje blago opadanje. Ovakvo ponašanje je očekivano s obzirom da u slučaju C-terminirane površine adsorpcija metala ne može biti posmatrana kao prirodno proširenje WC rešetke:

⁴ Na primer, u našem slučaju, ovako definisana DBE pri pokrivenosti 0.5 ML, odgovara energiji koja se oslobodi kada se na površini pokrivenoj sa 0.25 ML metala pokrivenost poveća na 0.5 ML. Pojam “diferencijalna” iskorišćen je ovde u smislu “određena konačnom razlikom pokrivenosti”, a ne “određena diferencijalom”, jer bi u ovom drugom slučaju bila potrebna beskonačna elementarna ćelija.



Slika 4.4: Zavisnost diferencijalne energije vezivanja (DBE) od pokrivenosti adsorbovanim Pt (kvadrati) i Pd (trouglovi) na W-terminiranoj (popunjeni simboli) i C-terminiranoj (prazni simboli) WC(0001) površini. DBE metala pri pokrivenosti 1 ML na čistoj (111) površini je prikazana horizontalnim isprekidanim linijama. Integralna energija vezivanja (IBE) za Pt i Pd na $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ i $\text{Pd}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ je prikazana sivim simbolima. Kratke sive linije predstavljaju vrednosti IBE Pt i Pd na odgovarajućoj Pt(111) odnosno Pd(111) za $\theta = 1$ ML, preuzete iz [158].

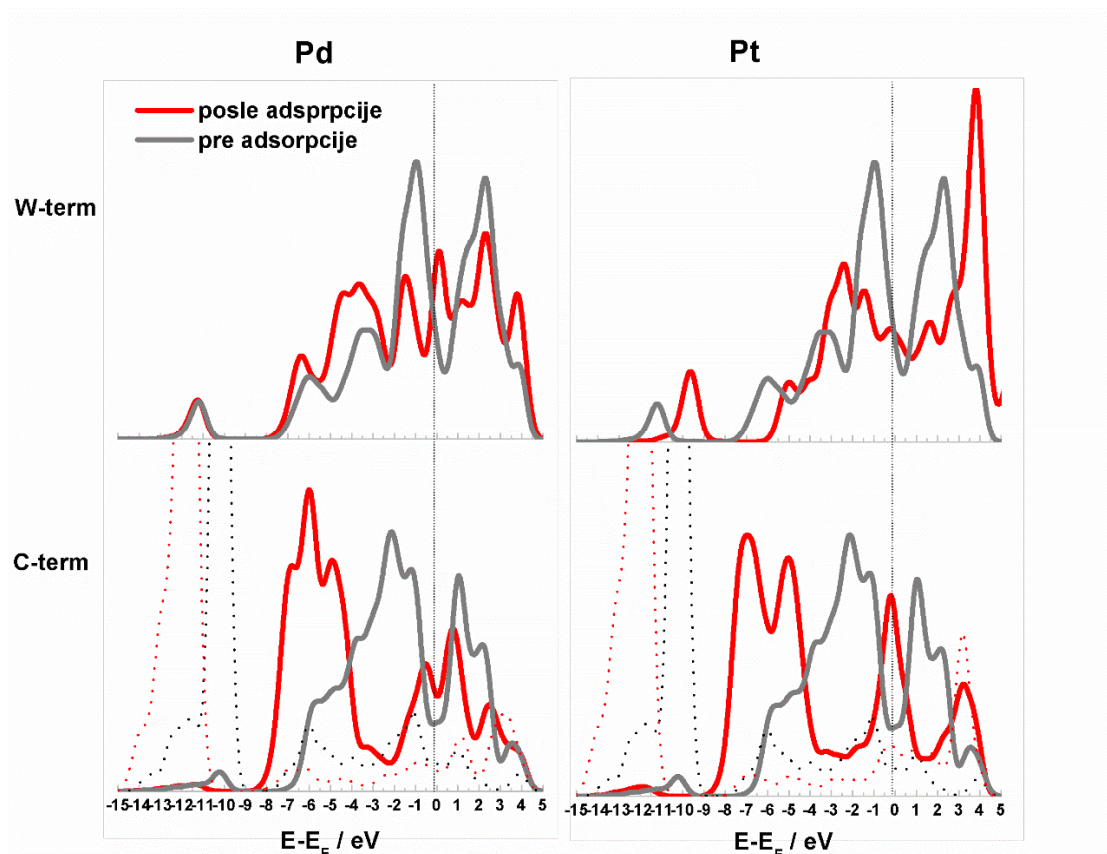
Kao što se vidi, atomi Pd i Pt se snažnije vezuju za W-terminiranu nego za C-terminiranu površinu. Na Slici 4.4 energije veze metal-podloga su takođe upoređene sa diferencijalnim Pt-Pt(111) i Pd-Pd(111) energijama veze u 5-slojnom *slabu* (horizontalne tačkaste linije), koje su iskorišćene kao merilo jačine metal-metal interakcije. Ove vrednosti su u dobrom skladu sa odgovarajućim kohezivnim energijama metala za čiste metale [159]. Na osnovu dobijenih rezultata, monosloj metala je stabilisan na W-terminiranoj WC(0001) površini, odnosno jaka metal-podloga interakcija podstiče 2D rast kristala. S druge strane, na C-terminiranoj površini raste

verovatnoća aglomeracije čestica, odnosno favorizovan je 3D rast kristala, jer su interakcije s podlogom slabije od odgovarajućih metal-metal interakcija. Sličan rezultat dobijen je DFT računima od strane Esposito i saradnika [98], koji su predvideli stabilizaciju Pd i Pt monoslojeva na W-terminiranoj WC(0001), a destabilizaciju na ravni grafita C(0001). IBE vrednosti za formiranje drugog sloja Pd i Pt preko Pd_{ML}/WC(0001) odnosno Pt_{ML}/WC(0001) površina respektivno, energetski se gotovo ne razlikuju od energija adsorpcije Pd i Pt slojeva preko odgovarajućih (111) površina (kratke sive linije). Ovaj rezultat navodi na pretpostavku da sa formiranjem drugog sloja metala gotovo sasvim nestaje uticaj WC podloge na rast i stabilnost kristala, o čemu će biti više reči u narednom odeljku.

4.2.3 Elektronska struktura tankih slojeva Pd i Pt

Prema Esposito i saradnicima [98] odlučujući činilac za dobro vezivanje Pt na WC podlogu je sličnost u elektronskoj strukturi d-traka. Prirodu vezivanja monosloja Pt na W-terminiranoj WC(0001) podlozi ispitivali su detaljnije Ma i saradnici [95] konstatujući da je interakcija Pt-WC lokalizovana na sloj Pt i sloj W u neposrednom dodiru s Pt, s obzirom da nema bitnije promene gustina elektronskih stanja u dubljim slojevima WC pri adheziji metala. U svrhu ispitivanja Pt-WC interakcije mogu se analizirati promene elektronske strukture atoma WC podloge kao i promene elektronske strukture metalnih atoma sa povećanjem pokrivenosti u odnosu na čistu (111) površinu metala. Za kvantitativni opis elektronske strukture iskorišćen je centar d-trake metala u tankom sloju, s obzirom da se može posmatrati kao činilac fundamentalnih adsorbat-supstrat interakcija [45], ali i kao indikator elektrokatalitičke aktivnosti [160].

Na slici 4.5 upoređene su strukture d-stanja W atoma površinskog sloja u slučaju W-terminirane površine, odnosno s- i p- stanja C u slučaju C-terminirane površine, pre i posle adsorpcije monosloja metala:

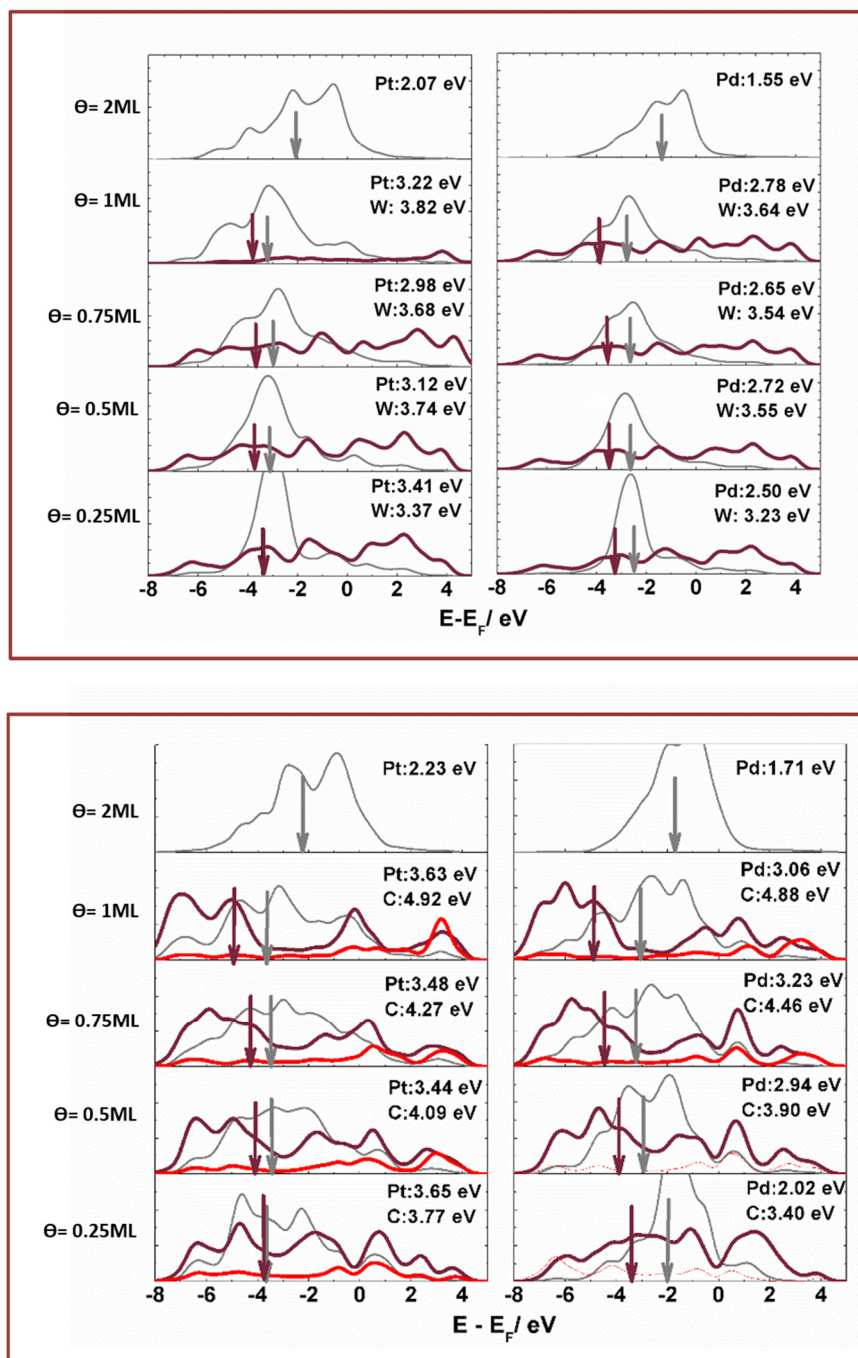


Slika 4.5: Elektronska struktura atoma WC površine – podloge, pre adsorpcije (siva linija) i posle adsorpcije (crvena linija) 1ML Pt (levo) i 1 ML Pd (desno) na W-terminiranoj (gore) i C-terminiranoj (dole) WC(0001) površini. Stanja W_d (W-terminirana) i C_p (C-terminirana) su prikazana punim, a C_s (C-terminirana) isprekidanim linijama i senčenjem.

U slučaju W-terminirane površine najveća promena - opadanje gustine stanja pri adsorpciji Pt i Pd u odnosu na čistu površinu je primećeno neposredno ispod Fermijevog nivoa, što je posledica formiranja metalne veze. Može se primetiti da u oblasti kovalentne W – C interakcije (-8 do -3 eV) ne dolazi do izraženih promena gustina stanja. U slučaju C-terminirane površine promene su znatno složenije i prisutne u celoj posmatranoj oblasti energija na s- i p- orbitalama. Široka traka C_p između 0 i -7 eV pomera se naniže kao i niskoenergetska traka C_s na -10 do -12 eV. Uopšte, dobijen je jasan pomeraj centara d-traka (na W-terminiranoj) odnosno centara p-traka (na C-terminiranoj WC(0001)) prema nižim energijama, koji prevazilazi 1 eV u svim ispitivanim slučajevima. (Za detalje, uporediti brojne vrednosti centara traka čiste površine, na slici 4.2, i površina sa različitom pokrivenošću metalnog adsorbata, na slici 4.6). Ovakav pomeraj se može interpretirati kao posledica povećanja koordinacije

površinskih atoma WC supstrata, odnosno prenosa naelektrisanja između atoma površine i metalnog adsorbata.

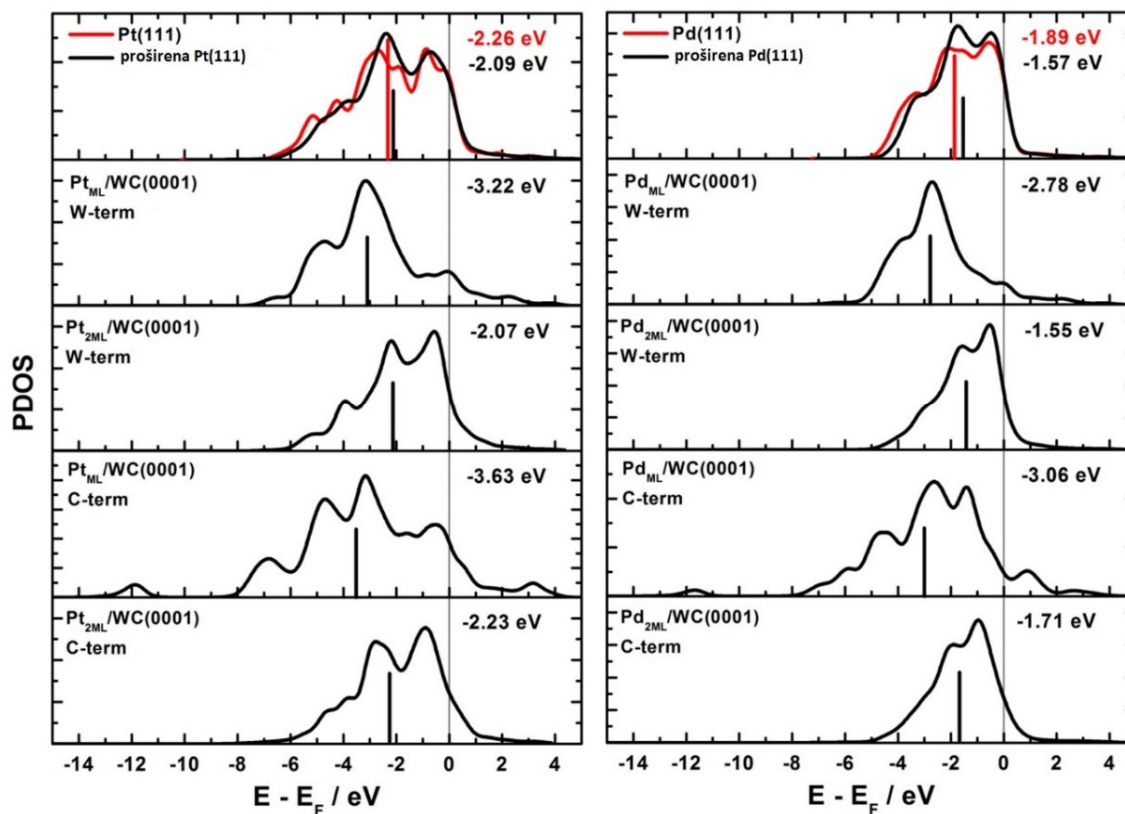
Takođe je posmatrana promena d-stanja metalnog adsorbata u zavisnosti od pokrivenosti. Gustine stanja d-traka adsorbovanih metala pri porastu pokrivenosti do 2ML prikazane su na slici 4.6. Odgovarajuća d-stanja W atoma, u slučaju W-terminirane površine, odnosno p- i s- stanja u slučaju C-terminirane površine su takođe data.



Slika 4.6: Gustine stanja za različite pokrivenosti metala (Θ) na WC: Pt/W-terminirana (gore levo), Pd/W-terminirana (gore desno), Pt/C-terminirana (dole levo) i Pd/C-terminirana (dole desno). Pored d-traka metala (Pd ili Pt) za W-terminirane površine prikazana su i W_d stanja, dok su u slučaju C-terminirane prikazana i C_s i C_p stanja. Sva stanja su normirana i energije su prikazane u odnosu na Fermijev nivo.

Pri adsorpciji samo jednog atoma Pt (Pd) po elementarnoj ćeliji, što odgovara pokrivenosti 0.25 ML, gustina stanja d-trake metala je lokalizovana u oblasti oko -5 do -2 eV. Sa porastom pokrivenosti do punog monosloja dolazi do postepenog širenja ove trake - popunjavanja stanja nižih energija, ali povećava se i gustina stanja prema Fermijevom nivou. Zbirno, tokom formiranja monosloja, tj. u intervalu pokrivenosti 0.25 – 1ML, ne dolazi do pomeranja centra d-trake (E_{Pd} , E_{Pt}) većeg od 0.25 eV, osim u slučaju Pd na C-terminiranoj površini pri povećanju pokrivenosti sa 0.25 na 0.5 ML gde je dobijen veći pomeraj centra d-trake naniže.

Elektronska struktura tankog sloja metala može se takođe porediti sa elektronskom strukturom (111) površina čistih metala, što je od osnovnog interesa kada se radi o elektrokatalitičkim svojstvima (slika 4.7):



Slika 4.7: Projekcije gustina stanja Pt (Pd) atoma u mono- i dvoslojevima na WC-podlozi. Centri d-traka su prikazani vertikalnim linijama i dodatno naznačeni za svaki sistem. Stanja su normirana i energije su date u odnosu na Fermijev nivo.

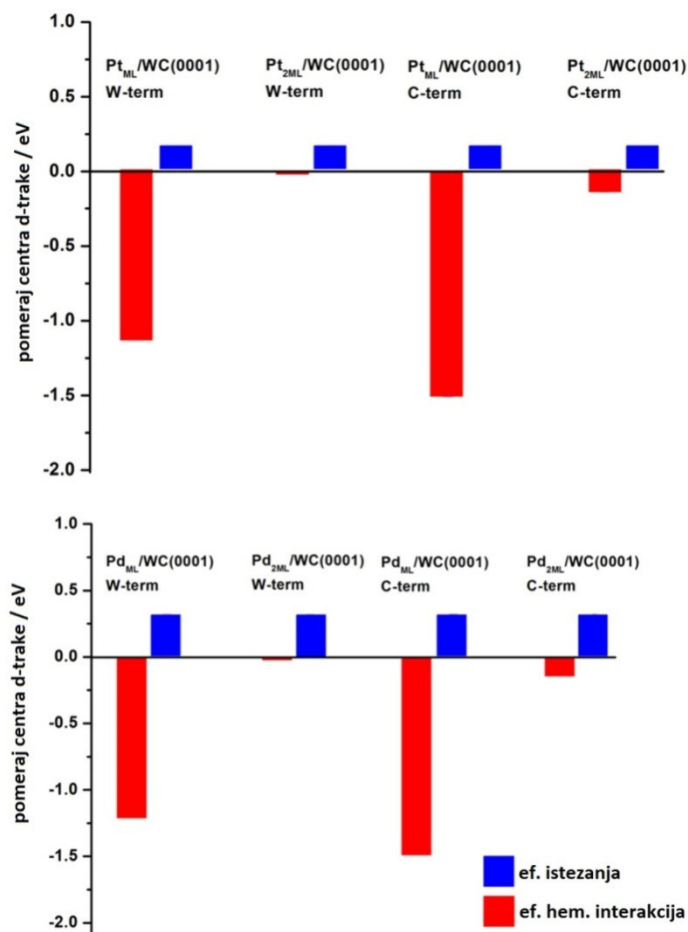
Na slici 4.7 vidi se da je struktura d-traka metalnih adsorbata u monosloju, uprkos očekivanoj sličnosti elektronske strukture WC i platinskih metala, značajno izmenjena u

odnosu na (111) površine čistih metala, što se ogleda pre svega u pomeranju prema nižim energijama i širenju traka u odnosu na (111) površine. Za ovaj pomeraj odgovoran je prenos naelektrisanja između atoma metala i podloge, i on prevazilazi 1 eV u slučaju W- i C- terminirane WC(0001) površine - u odnosu na centar trake čiste (111) metalne površine. Dobijena stabilizacija centra d-trake Pt u dobrom je skladu sa pomerajem maksimuma Pt_{ML} na WC podlozi u 4f XPS spektru [78,98,100]. Ovakav pomeraj očigledno izostaje u slučaju dvosloja metala.

Na ovom mestu zgodno je spomenuti da se promena elektronske strukture tankog sloja metala pri adsorpciji, izražena preko promene položaja centra d-trake može, prema [161], kvantitativno razložiti na uticaj dva doprinosa. Formiranje veze između metala i podloge, koje stabilizuje d-trake metala, može se označiti kao uticaj hemijskog okruženja, odnosno hemijskih interakcija na elektronsku strukturu. S druge strane, po završetku formiranja monosloja ($\theta = 1$ ML) dolazi do istezanja rešetke Pt (Pd) usled nepodudaranja konstanti rešetke metala i WC-podloge, što ima za posledicu sužavanje traka adsorbata odnosno pomeranje centara d-traka prema višim energijama. Ovakvo ponašanje je ranije primećeno u sistemima sa tankim slojevima metala na metalnoj podlozi, u slučajevima gde međuatomsko rastojanje atoma podloge prevazilazi međutomsko rastojanje u adsorbovanom metalu [162]. Centri d-traka Pd i Pt atoma koji formiraju površinski sloj u dvosloju metala, pomereni su prema višim energijama u odnosu na atome koji formiraju (111) površinu monokristala. Drugim rečima, sa depozicijom drugog sloja metala uticaj istezanja rešetke na elektronsku strukturu prevazilazi uticaj hemijskih interakcija i postaje osnovni činilac koji određuje elektronsku strukturu površine Pt, odnosno Pd, tankog sloja. Na ovaj način, položaji centara d-traka atoma dvosloja, kao i sam oblik traka, veoma su bliski onima za čiste (111) površine sa lateralno proširenom rešetkom tako da parametar odgovara WC rešetci (Slika 4.7 gore, "proširena" rešetka).

Razlike u strukturi elektronskih traka metalnih atoma koji formiraju monosloj odnosno dvosloj u odnosu na atome Pd(111) i Pt(111) metalne površine omogućavaju razdvajanje doprinosa efekta istezanja i efekta hemijskih interakcija pomeraju d-traka metala u ispitivanim sistemima. Pri tom je razlika centara d-traka čiste (111) metalne površine i (111) površine sa proširenom rešetkom označena kao doprinos efekta

istezanja, s obzirom na to da je u ovom sistemu eliminisana hemijska interakcija, dok je ostatak pomeraja centra d-trake pripisan uticaju hemijskih interakcija (slika 4.8):

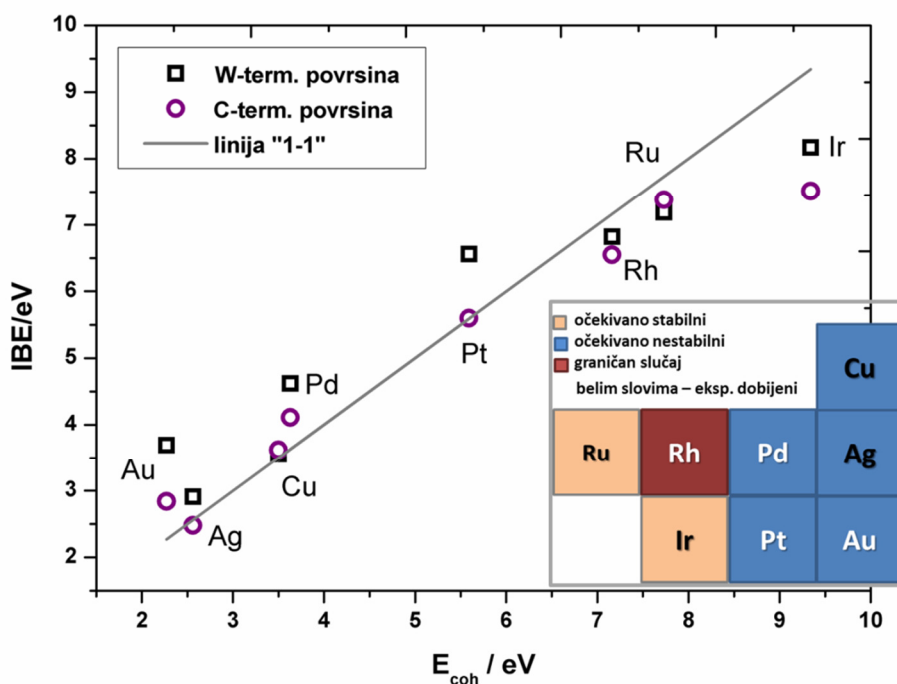


Slika 4.8: Pojedinačni doprinosi efekta hemijskih interakcija i istezanja rešetke elektronskoj strukturi tankih slojeva Pt i Pd na WC podlozi.

Dobijeni rezultati pokazuju da se u drugom sloju metala (preko monosloja Pt, odnosno Pd na WC) u značajnoj meri gubi doprinos hemijskih interakcija, što je naročito izraženo u slučaju W-terminirane površine, na kojoj je formiranje monoslojeva verovatnije, s obzirom na veću očekivanu stabilnost. Na C-terminiranoj površini uticaji oba doprinosa su međusobno u znatnoj meri kompenzovani tako da se, zbirno, položaji centara d-traka metala vrlo malo razlikuju od atoma čistih (111) površina. Takođe, može se primetiti da je doprinos istezanja rešetke bolje izražen u slučaju tankih slojeva Pd s obzirom na veće međusobno neslaganje konstanti rešetke metala i podloge.

4.2.4 Monoslojevi prelaznih metala na WC supstratu – stabilnost i elektronska struktura; periodičnost svojstava

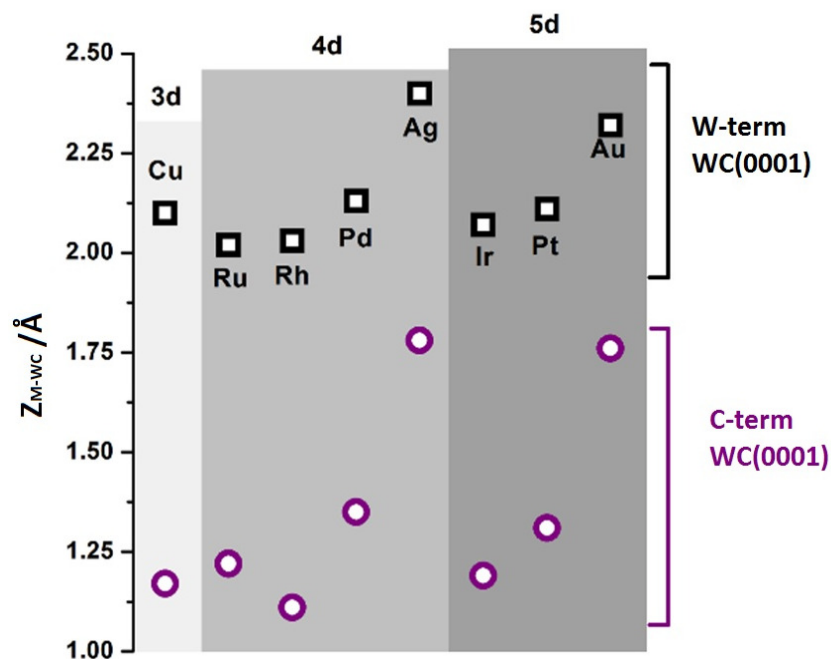
Detaljna analiza stabilnosti tankih slojeva u slučaju Pt i Pd između ostalog je ukazala na mogućnost primene sličnih teorijskih razmatranja na sisteme o kojima nema eksperimentalnih podataka. U tom smislu, preliminarna provera stabilnosti monoslojeva većeg broja ispitivanih metala na W- i C-terminiranoj WC(0001) podlozi je moguća na osnovu upoređivanja DFT-GGA kohezivnih energija (E_{coh}) ispitivanih metala preuzetih iz literature [161-166] i IBE ispitivanih monoslojeva metala. Ovaj pristup se zasniva na istom principu poređenja metal-metal i metal-podloga interakcija kao u odeljku 4.2.2, a pogodniji je za sistematsko paralelno ispitivanje većeg broja sistema. Dobijena korelacija je prikazana na slici 4.9:



Slika 4.9: Integralne energije vezivanja (IBE) metalnih monoslojeva na WC(0001) ($\square$ – W-terminirana, $\circ$ – C-terminirana površina) u zavisnosti od kohezivne energije metala (E_{coh}) preuzete iz referenci [161-166]. *Insert* - očekivana stabilnost u zavisnosti od položaja u periodnoj tablici. Eksperimentalno dobijeni monoslojevi u *insertu* su označeni belim slovima.

Metalni monoslojevi na W-terminiranim površinama su energetski favorizovani u odnosu na monoslojeve na C-terminiranim površinama, sa izuzetkom Ru i Cu monoslojeva gde razlike ne prelaze 0.2 eV. Ovaj rezultat ukazuje na generalno veću stabilnost monoslojeva metala na W-terminiranoj u odnosu na C-terminiranu površinu, kao što je već pokazano u slučaju Pd i Pt monoslojeva. Kretanjem duž periode u periodnoj tablici elemenata (PTE), odnsono sa porastom popunjenosti d-trake, dolazi do opadanja kohezivne energije, a sličan trend je primećen i u slučaju IBE metal – WC podloga. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da porast popunjenosti d-trake (koji odgovara pomeranju duž periode u PTE) favorizuje formiranje monosloja metala u odnosu na formiranje rešetke metala (IBE postaje veće od E_{coh}), tako da se formiranje stabilnih monoslojeva metala može očekivati u slučaju Cu, Pd, Pt, Ag i Au. Dobijanje monoslojeva Pd, Pt i Au je ranije eksperimentalno potvrđeno [94,98]. Monosloj Rh se može posmatrati kao graničan slučaj, jer se odlikuje jednakim vrednostima IBE i E_{coh} , pri čemu je njegovo dobijanje takođe ostvareno u praksi [105]. U slučaju metala sa manjom popunjenošću d-traka i većom kohezivnom energijom (Ru, Ir) stabilnost monosloja na WC je diskutabilna, pri čemu je povećana verovatnoća da dobijeni monosloj podlegne rekonstrukciji ili aglomeraciji, kako bi se maksimizovale povoljne metal-metal interakcije.

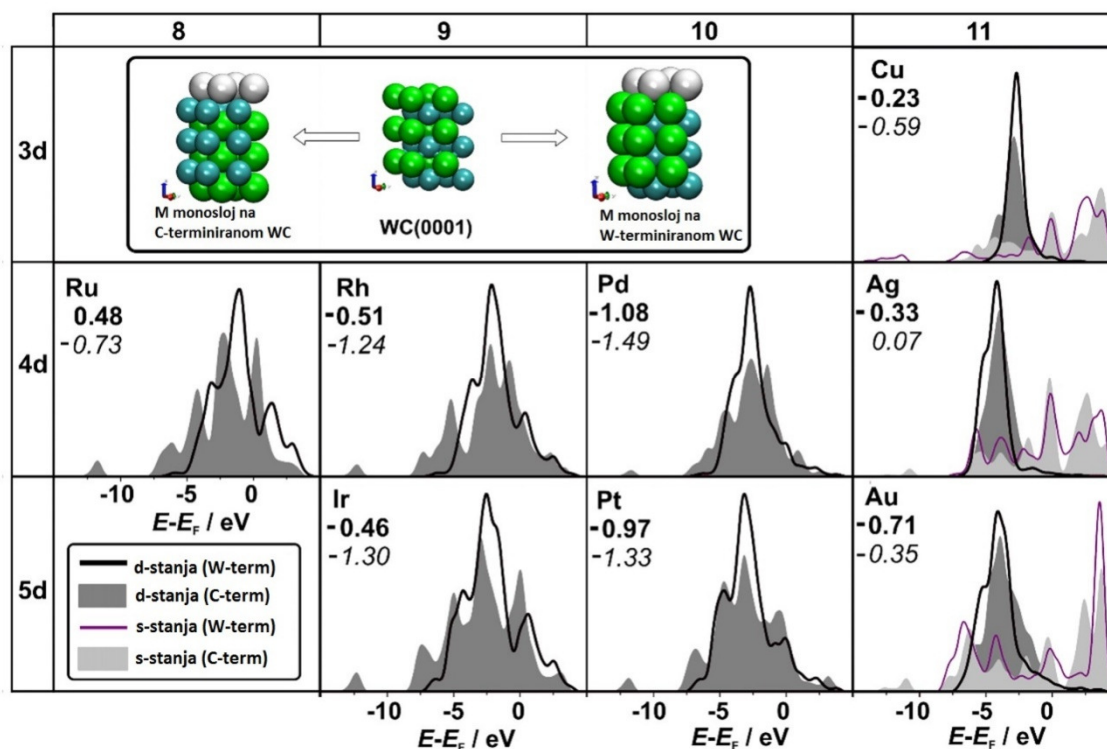
Pored periodičnosti jačine interakcije, primećena je i periodičnost vertikalnog rastojanja metal-podloga (Z_{M-WC}) (slika 4.10):



Slika 4.10. Periodičnost vertikalnih rastojanja atoma monosloja do podloge (Z_{M-WC}).

Duž periode u PTE Z_{M-WC} raste uz naglo opadanje na početku sledeće periode. Ovaj rezultat je očekivan s obzirom na sličnu periodičnu promenu atomskih radijusa i parametara rešetke metala. Preferencijalna adsorpciona geometrija u većini slučajeva je *hcp*, dok je *fcc* dobijena, pored Pd, još i u slučaju Cu i Rh na C-terminiranoj WC(0001) površini.

Na sličan način može se posmatrati periodičnost u elektronskim svojstvima monoslojeva metala u ispitivanim sistemima. Na slici 4.11 prikazane su projekcije gustina d- i s- stanja atoma monosloja na W- i C-terminiranim WC(0001) površinama. U ovom odeljku biće reči uglavnom o svojstvima d-stanja, s obzirom da su najznačajnija u opštem opisu metal-podloga interakcije. Detaljniji uvid u svojstva sp-stanja biće dat u odeljku 4.5.



Slika 4.11: Projekcije gustina d-stanja (PDOS) ispitivanih metalnih monoslojeva na W-terminiranoj (debela linija) i C-terminiranoj (tamno sivo senčenje) WC(0001) površini. Takođe su prikazane projekcije gustina s-stanja (W-terminirana – tanka linija; C-terminirana – svetlo sivo senčenje). Brojevi označavaju pomeraj centra d-trake u odnosu na gusto pakovane površine čistih metala – (0001) u slučaju Ru odnosno (111) u ostalim slučajevima (podebljani za W-terminiranu, italic za C-terminiranu površinu). Za prikazivanje struktura korišćen je softver VMD [157].

U $M_{ML}/WC(0001)$ sistemima očuvani su generalni trendovi koji važe za elektronske strukture čistih metalnih površina: sa porastom popunjenosti d-stanja, tj. plemenitog karaktera metala, trake postaju uže i pomeraju se prema nižim energijama. S druge strane, pomeraji centara d-traka ukazuju na postojanje razlika i predstavljaju merilo promene elektronske strukture monosloja u odnosu na odgovarajuću (111) (odnosno (0001) u slučaju Ru) čistu metalnu površinu. Kao i u slučaju Pt i Pd, modifikacija strukture elektronskih d-traka potiče od doprinosa hemijskih interakcija i istezanja rešetke, i može se izraziti kao pomeraj centra d-trake u odnosu na čist metal. Kitchen i saradnici [161,167] predstavili su širinu d-trake kao funkciju matričnog elementa koji opisuje interakcije d-stanja dva atoma i i j :

$$V = \frac{(r_i r_j)^{3/2}}{d_{ij}} \quad 4.3$$

gde je $r_{i(j)}$ član povezan sa veličinom d-orbitala, a d_{ij} predstavlja međuatomsko rastojanje. Pomeranjem sleva na desno u PTE r_i opada, a odozgo na dole raste [168], što direktno utiče na promenu širine d-trake u okviru grupa i perioda PTE. U tom smislu, najveći doprinos uticaja hemijskih interakcija širenju traka se očekuje u slučaju Ag i Au koji imaju najveći prečnik d-orbitala. S druge strane, efekat deformacije – istezanja rešetke na elektronsku strukturu se može izraziti preko člana d_{ij} koji je dalje u vezi sa Z_{M-WC} (Slika 4.10) i međusobnim odstupanjem konstante rešetke metala i parametra rešetke (a_0) WC. Zbirni maksimalni doprinos oba efekta stabilizaciji d-traka (pomeraj centra d-trake naniže) postignut u slučaju Pt i Pd monoslojeva, gde je prečnik d-orbitala dovoljno veliki, a rastojanje od atoma podloge dovoljno malo. U slučaju Ag i Au mogla bi se očekivati kompresivna deformacija rešetke s obzirom na to da konstanta rešetke prevazilazi parametar a_0 volfram-karbida [161], što bi trebalo da rezultuje maksimalnom stabilizacijom traka. Ipak, s obzirom na nagli porast Z_{M-WC} (i odgovarajućeg d_{ij}) u odnosu na ostale ispitivane metale (Slika 4.10) uticaj podloge na d-trake je slabije izražen. U slučaju C-terminiranih površina dobijaju se šire trake što je posledica manjeg rastojanja metal-podloga i odgovarajućeg d_{ij} , koji dovode do povećanja matričnog elementa (4.3). Takođe, na veći pomeraj centra d-traka metala iz 8, 9. i 10. periode u odnosu na Cu, Ag i Au utiču bolje izražena niskoenergetska stanja na oko -12 eV, koja rezultuju iz M_d-C_p interakcije.

4.3 Korelacija teorijskih parametara aktivnosti za HER/HOR sa eksperimentalnim rezultatima – vulkanska kriva

4.3.1 Konstrukcija vulkanske krive iz DFT rezultata – mogućnosti i ograničenja

Prethodna detaljna ispitivanja, između ostalog, imaju za cilj identifikaciju onih svojstava materijala koja se mogu povezati sa dobrom elektrokatalitičkom aktivnošću za HER/HOR. Kao što je već spomenuto, ispitivanje međuzavisnosti elektrokatalitičke aktivnosti sa drugim svojstvima materijala, među kojima su izlazni rad [33], jačina metal-vodonik veze [45,50] i popunjenost d-orbitala [169], bilo je predmet velikog broja istraživanja. Osnovna ideja ovih pristupa je zasnovana na Sabatijeovom principu

[170] odnosno ideji optimalne jačine interakcije s katalizatorom – dovoljno jako vezivanje da katalizator može da utiče na brzinu reakcije, ali i dovoljno slabo da se omogući desorpcija proizvoda reakcije – pri kojoj je obezbeđena maksimalna aktivnost. Na vezu aktivnosti katalizatora za HER sa DFT izračunatim energijama adsorpcije vodonika na (111) ravnima različitih metala sa *fcc* rešetkom ukazali su Norskovi i saradnici [45], pri čemu su DFT energije adsorpcije vodonika, računate pri pokrivenosti 0.25 ML, povezane sa gustinama struje izmene za HER na monokristalnim površinama, kao i na sprasnim materijalima. Kao i u nekim ranije spomenutim slučajevima, dobijena je zavisnost oblika vulkanske krive. Radi objašnjenja dobijene zavisnosti predložen je jednostavan kinetički model koji podrazumeva da se svi koraci u redukciji vodonika u ravnoteži odvijaju istom brzinom, pri čemu je brzina redukcije protona data izrazom:

$$R_1 = k_1(1 - \theta)C_{H^+} \quad 4.4$$

Gde je θ pokrivenost površine.

S druge strane, slobodna energija adsorpcije je povezana sa DFT izračunatim veličinama pomoću jednačine:

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_H + \Delta ZPE + T\Delta S_H \quad 4.5$$

U nastavku je ukazano na dva moguća slučaja – kada je prenos protona egzoterman gustina struje izmene se može izraziti preko slobodne energije adsorpcije na sledeći način:

$$i_0 = -ek_0 \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_{H^*}}{kT}\right)} \quad 4.6$$

Kada je prenos protona endoterman proces, gustina struje izmene se pod istim uslovima može izraziti kao:

$$i_0 = -ek_0 \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_{H^*}}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta G_{H^*}}{kT}\right)} \quad 4.7$$

Na ovaj način razdvojene su dve grane vulkanske krive – u prvoj je uzrok sporosti HER manjak adsorpcionih mesta za vodonik, tj. vodonik se na ovim površinama vezuje prejako. U drugoj grani prenos protona postaje sve teži usled nestabilnosti adsorbovanog vodonika na površini, odnosno vodonik se vezuje preslabo.

Ovaj model je više puta kritikovan, između ostalog od strane Šmiklera i Trasatija [171,172], s obzirom na to da je nedovoljno pažnje posvećeno razlikama u mehanizmima HER na različitim metalima (Folmer – Tafelov ili Folmer – Hejrovski mehanizam), pri čemu se gustine struje izmene ne mogu međusobno porediti. Ukazano je da, iako je postignuto kvalitativno slaganje, predviđeni nagib grane vulkanske krive za endotermne procese ($\Delta G_H > 0$) ne odgovara eksperimentalno dobijenoj vrednosti usled zanemarivanja energije aktivacije prenosa protona i promene pokrivenosti sa potencijalom. U slučaju egzotermne grane ($\Delta G_H < 0$), brzinu HER ne određuje prenos protona nego reakcija Hejrovskog.

Pored toga, pokrivenost vodonikom 0.25 ML ne odgovara realnim potencijalima na kojima se odigravaju reakcije vodonične elektrode, i menja se u zavisnosti od mehanizma reakcije. Energije vezivanja vodonika se takođe menjaju sa promenom sredine (vakuum/rastvor) kao i sa pokrivenošću, tj. potencijalom u rastvoru. Većina čistih metala koji leže na tzv. opadajućoj grani vulkanske krive prekrivena je slojem oksida koji znatno smanjuje HER aktivnost, što nije uzeto u obzir pri konstrukciji vulkanske krive [121].

Na ovom mestu može se spomenuti i razlika dve vrste adsorbovanog vodonika koji se dobija u elektrohemijskim studijama – H_{upd} (engl. *underpotential deposited* – deponovan na potpotencijalima), koji se adsorbuje na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog potencijala vodonične elektrode, i H_{opd} (engl. *overpotential deposited*), koji se adsorbuje na potencijalima negativnijim od ravnotežnog. H_{upd} se javlja samo na nekim plemenitim metalima (Pd, Pt, Rh i Ir), dok se H_{opd} može naći na svim metalnim ili kompozitnim elektroprovodnim podlogama na kojima se odvija HER. Na potencijalima negativnijim od potencijala vodonične elektrode H_{upd} i H_{opd} koegzistiraju. Poređenjem energija vezivanja Pt(111) – H_{upd} u rastvoru [2,24] i Pt(111) – H_{chem} u UHV uslovima [23] pokazano je da H_{upd} i hemijski adsorbovani vodonik u UHV dele ista adsorpciona mesta visoke koordinacije [173]. Na ovaj način, vodonik adsorbovan na preferencijalnim adsorpcionim mestima dobijenim DFT računima takođe bi se mogao

povezati sa H_{upd} . S druge strane, u eksperimentima sa preadsorpcijom sumpora na Pt-elektrodama [174-176] pokazano je da se HER odvija nezavisno od prisustva sumpora koji zauzima visoko koordinisana adsorpciona mesta kao i H_{upd} , što predstavlja dokaz da H_{upd} , koji se modeluje u DFT računima, zapravo ne učestvuje u HER, nego učestvuje H_{opd} koji zauzima različita adsorpciona mesta.

Gornja razmatranja ukazuju na znatno veći broj činilaca koji se moraju uzeti u obzir kada se kvantitativno predviđa katalitička aktivnost za HER nego što je to slučaj u radu Norskova i saradnika [45]. Međutim, iako principi na kojima se zasniva moraju biti bolje razjašnjeni, ovaj pristup je prihvaćen od strane većeg broja autora [39,45,169,177-179]. U najmanju ruku, konstrukcija vulkanske krive se može primeniti u potrazi za do sada neispitanim sistemima koji ispoljavaju katalitički potencijal ne ulazeći u dublja objašnjenja, kao što se pokazalo uspešnim u primeru Grilija i saradnika [126] koji su koristili energiju veze metal-vodonik kao jedini deskriptor katalitičke aktivnosti. S tim u vezi, pristup analizi aktivnosti za HER u ovoj disertaciji zasniva se na vezi između $E_{\text{M-H}}$ i gustine struje izmene za HER, s obzirom da je često primenjivan i da, prema tvrdnju Jerkiewitza „na neki način funkcioniše“ [173].

Na kraju, iako se centar d-trake takođe može povezati sa energijom adsorpcije jednostavnih adsorbata pri čemu se dobija linearna korelacija [62,180,181], u novijim studijama je pokazano da energija vezivanja vodonika ($E_{\text{H-M}}$) predstavlja pouzdaniji indikator katalitičke aktivnosti za HER/HOR [162]. Centar d-trake predstavlja usrednjenu vrednost koja opisuje elektronsku strukturu d-stanja atoma površine uopšte, dok je $E_{\text{H-M}}$ zavisna od interakcija sa tačno određenim stanjima. Na primer, atom vodonika interaguje sa višim stanjima Pt između 0 i -2.5 eV u odnosu na Fermijev nivo [182], dok je centar d-trake Pt atoma adsorbovanih na WC(0001) pre svega određen snažnim interakcijama d-stanja Pt sa WC-podlogom u oblasti nižih energija. Iako je pomeraj centra d-trake Pt atoma pri adsorpciji na WC(0001) u odnosu na (111) metalnu površinu znatan (preko 1 eV), to ne mora nužno značiti i smanjenu HER aktivnost. Na sličan način, u slučajevima metala sa popunjenim d-stanjima, interakcija površine s vodonikom se značajnije ispoljava u sp- nego u d- stanjima (odjeljak 4.5).

4.3.2 Adsorpcija vodonika na tankim slojevima metala na WC(0001) ravni

4.3.2.1 Adsorpcija vodonika na monoslojevima i dvoslojevima Pt i Pd na WC(0001) površini

U svrhu povezivanja E_{H-M} kao teorijski dobijenog parametra aktivnosti sa eksperimentalno dobijenim podacima o aktivnosti za HER/HOR dostupnim u literaturi, ispitana je adsorpcija vodonika na optimizovanom monosloju i dvosloju Pt i Pd na WC-podlozi. Odabrana su adsorpciona mesta visoke simetrije prema uobičajenoj praksi za slična ispitivanja [183]: monokoordinisano *top* (engl. top – vrh); dvokoordinisano *bridge* (engl. bridge – most); 3-koordinisana *hcp* (engl. hexagonal close packed – heksagonalno slaganje) i *fcc* (engl. face centered cubic – površinski centrirano kubno slaganje). Energija veze metal-vodonik računata je prema:

$$E_{H-M} = E_{subs+H} - (E_{subs} + E_{H,izol}) \quad 4.8$$

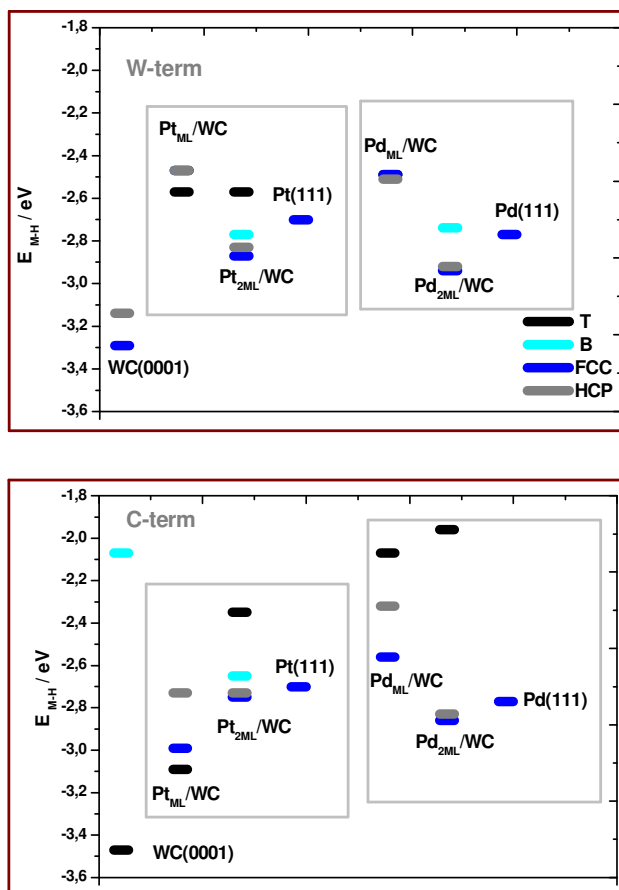
gde su E_{subs} , $E_{H,izol}$ and E_{subs+H} ukupne energije čistog M/WC supstrata, izolovanog H atoma i M/WC supstrata sa H adsorbatom, respektivno. Ovako definisana, negativnija E_{H-M} vrednost odgovara jačoj interakciji. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 4.3:

Tabela 4.3. Preferencijalna mesta za adsorpciju atomskog vodonika na ispitivanim površinama i odgovarajuće energije adsorpcije.

površina	WC terminacija	ads. mesto	E_{H-M} / eV
WC(0001)	W	fcc	-3.29
WC(0001)	C	top	-3.47
Pt _{ML} /WC(0001)	W	top	-2.57
Pt _{2ML} /WC(0001)	W	fcc	-2.87
Pt _{ML} /WC(0001)	C	top	-3.09
Pt _{2ML} /WC(0001)	C	fcc	-2.75
Pd _{ML} /WC(0001)	W	fcc	-2.51
Pd _{2ML} /WC(0001)	W	fcc	-2.94
Pd _{ML} /WC(0001)	C	fcc	-2.56
Pd _{2ML} /WC(0001)	C	fcc	-2.86
Pt(111)		fcc	-2.70

Pt(111) proširena*	fcc	-2.78
Pd(111)	fcc	-2.77
Pd(111) proširena*	fcc	-2.87

Vodonik se na W- i C-terminiranoj WC(0001) površini vezuje jače nego na Pt(111) i Pd(111) ravnima za najmanje 0.5 eV. Preferencijalna adsorpciona mesta su *fcc* na W-terminiranoj, a *top* na C-terminiranoj WC(0001) ravni, što je u dobrom skladu sa ranije objavljenim DFT-PW91 rezultatima [155]. Ovako snažnim vezivanjem može se objasniti slaba aktivnost WC(0001) površine za HOR/HER, koja je eksperimentalno dobijena (na primer [109]). Pored toga, u slučaju C-terminiranih površina difuziona barijera reda veličine 1.5 eV redukuje očekivanu mobilnost vodonika (slika 4.12):



Slika 4.12: Energije vezivanja vodonika (E_{M-H}) na stabilnim adsorpcionim mestima na monoslojevima i dvoslojevima Pt i Pd na W-termiranoj (gore) i C-terminiranoj (dole) WC(0001) površini.

Pri adsorpciji vodonika na Pt monosloju najstabilnije je *top* adsorpciono mesto, dok je u ostalim ispitanim sistemima najstabilnije *fcc* adsorpciono mesto (Tabela 4.3). U slučaju monoslojeva metala na W-terminiranim površinama, energija vezivanja vodonika je manja nego na odgovarajućim Pd(111) i Pt(111) ravnima, a u slučaju dvoslojeva vodonik se vezuje jače nego na (111) površinama. U tom smislu energija vezivanja vodonika se može korelirati sa elektronskom strukturom i položajem centra d-trake tankih slojeva metala na WC-podlozi. Prema Kitchinu [184], pomeraj centra d-trake naniže uzrokuje slabljenje vezivanja adsorbata na metalnim površinama. U slučaju metalnih monoslojeva, ovakav pomeraj centra d-trake naniže prouzrokovao je hemijskim interakcijama metala sa WC-podlogom (odjeljak 4.2.3). S druge strane, jače vezivanje vodonika na dvoslojevima metala može se, na sličan način, objasniti kao posledica pomeranja centra d-trake prema višim energijama pod uticajem istezanja rešetke. Naime, u ranijem radu koji se odnosi na ispitivanje adsorpcije vodonika na različitim monokristalnim ravnima platine povezali smo porast jačine vezivanja vodonika u smeru Pt(111)>Pt(100)>Pt(110) sa pomerajem centra d-trake atoma površine prema višim energijama u istom smeru. U ovom slučaju pomeraj centra d-trake naviše je pripisan smanjenju gustine pakovanja površine [185]. Na taj način, preko pomeraja centra d-trake, doprinosi interakcije metala sa podlogom i istezanja rešetke, utiču na jačinu vezivanja vodonika. Istezanje rešetke znatno manje doprinosi modifikaciji E_{H-M} , što se vidi iz vrednosti E_{H-M} “proširene” rešetke, koje ne odstupaju od vrednosti (111) metalnih površina za više od 0.1 eV (Tabela 4.3). Superponiranje ovih činilaca rezultuje bliskošću E_{M-H} metalnog dvosloja na C-terminiranoj WC(0001) površini odgovarajućoj vrednosti čiste (111) metalne površine. Iako se, prema Sabatier-ovom principu [170], od sistema bliskih energija vezivanja vodonika očekuje slična aktivnost za HER/HOR, ovi sistemi se ne čine atraktivnim u smislu praktične primene s obzirom na povećanu verovatnoću aglomeracije atoma metala koji sačinjavaju monosloj na C-terminiranoj WC(0001) površini, koja je diskutovana u odeljku 4.2.2.

4.3.2.2 Adsorpcija vodonika na $M_{ML}/WC(0001)$ površinama – korelacija sa aktivnošću za HER

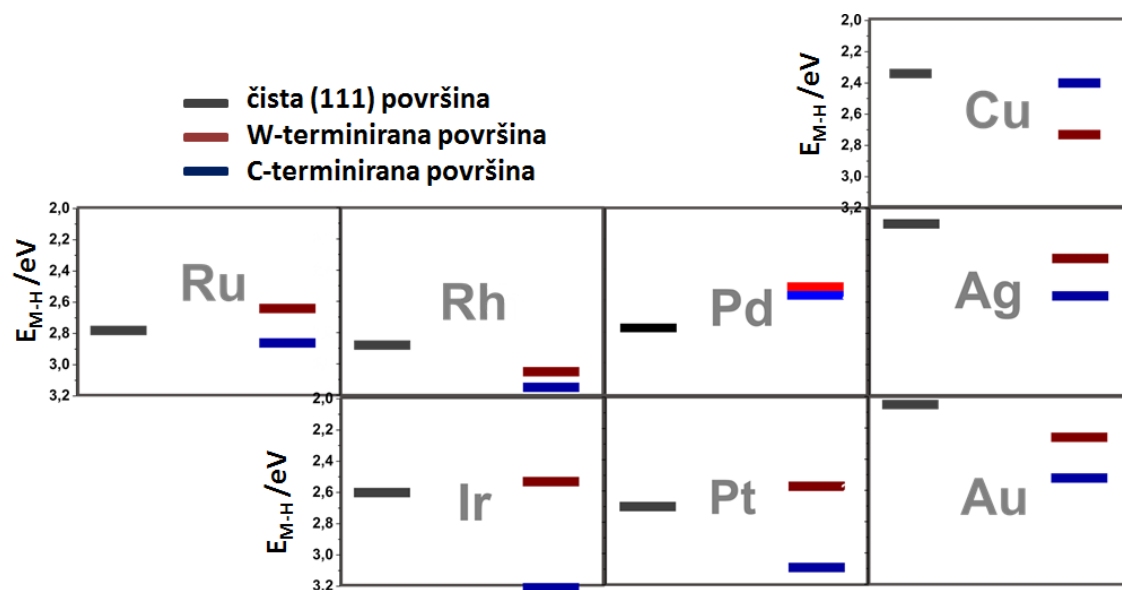
Kao što je pokazano u slučaju Pt i Pd, modifikacija elektronske strukture usled adsorpcije metala na WC-podlozi nužno menja reaktivnost prema vodoniku u odnosu na čiste metalne površine. Energije veze metal-vodonik za ostale ispitivane metalne monoslojeve pri pokrivenosti vodonikom od 0.25 ML su prikazane u Tabeli 4.4:

Tabela 4.4: Izračunate vrednosti vodonik – metal energija veze (E_{M-H}) za ispitivane metalne površine i monoslojeve na volfram-karbidu za W- i C-terminiranu WC(0001) površinu. Preferencijalna mesta vezivanja vodonika su data u zagradi. Izračunate energije metal-vodonik veze za površine za koje se ne očekuje praktična stabilnost (odjeljak 4.2.4) date su italic slovima.

	Metalni sloj							
	3-d	4-d				5-d		
površina	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
čista*	-2.34	-2.88	-2.78	-2.77	-2.10	-2.60	-2.70	-2.05
	(fcc)	(fcc)	(fcc)	(fcc)	(fcc)	(top)	(fcc)	(fcc)
W-term	-2.73	-3.05	-2.64	-2.51	-2.32	-2.53	-2.57	-2.26
	(hcp)	(hcp)	(hcp)	(fcc)	(fcc)	(hcp)	(top)	(fcc)
C-term	-2.40	-3.15	-2.86	-2.56	-2.56	-3.21	-3.09	-2.52
	(fcc)	(fcc)	(fcc)	(fcc)	(fcc)	(top)	(top)	(fcc)

*odnosi se na gusto pakovane površine čistih metala sa orijentacijom (111), osim u slučaju Ru(0001).

Kao što se može videti na osnovu Tabele 4.4, E_{M-H} za metalne monoslojeve su bitno različite u odnosu na čiste metale, ali zadržavaju sličnu periodičnost u okviru PTE kao i elektronska struktura. S obzirom da su dobijena preferencijalna adsorpciona mesta različite geometrije, teže je međusobno porediti dobijene rezultate. Generalno, jačina veze metal-vodonik opada sleva na desno i odozdo na gore u PTE (slika 4.13):



Slika 4.13: Periodičnost energije veze vodonika za: čiste (111) metalne površine (crna linija), monoslojeve na W-terminiranoj (crvena linija) i C-terminiranoj (plava linija) WC(0001) površini.

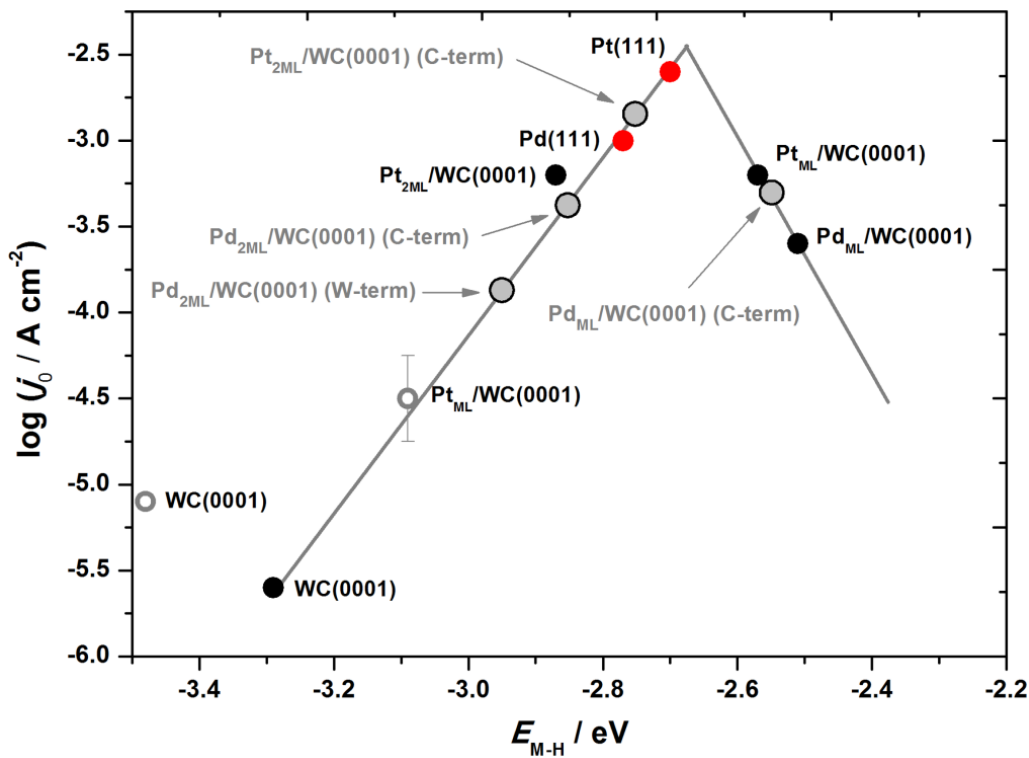
Na Slici 4.14 vidi se da su, po energiji adsorpcije vodonika, Pt(111) najbliži monoslojevi Rh i Cu na W-terminiranoj WC(0001) površini.

4.3.3 Konstrukcija vulkanske krive – objašnjenje i predviđanje aktivnosti za HER/HOR

4.3.3.1 Tanki slojevi Pd i Pt – ispitivanje trendova katalitičke aktivnosti

Na Slici 4.14 prikazana je vulkanska kriva dobijena povezivanjem izračunatih E_{M-H} na najstabilnijim adsorpcionim mestima i vrednosti gustina struja izmene za HER/HOR dostupnih u literaturi (j_0) za neke od ispitivanih sistema. Dobijeni rezultati objedinjuju različite sisteme: metalne monokristalne (111) površine, monokristalnu WC(0001) površinu i metalne monoslojeve i dvoslojeve na WC(0001) površini, u smislu važenja Sabatijeovog principa. U cilju uključivanja u razmatranje tankih slojeva metala na C-terminiranoj WC(0001) površini, izračunate energije vezivanja vodonika su povezane sa vrednostima j_0 Kimela i saradnika [100] koje se odnose na monosloj platine adsorbovan na WC koji je prethodno prekriven slojem ugljenika debelim 4 ML. Dobijena tačka se dobro uklapa u vulkansku krivu. Za ostale ispitivane sisteme na C-

terminiranim površinama ne postoje odgovarajući literaturni podaci o elektrokatalitičkoj aktivnosti koji uključuju ispitivanje tankih slojeva metala na WC sa preadsorbovanim slojem ugljenika. U tom slučaju moguće je jedino predvideti očekivane vrednosti $\log j_0$ HER/HOR za ovakve površine, očitavanjem za odgovarajuću vrednost E_{M-H} sa grafika na Slici 4.14. Na ovaj način predviđena vrednost $\log j_0$ (u A cm^{-2}) za slučaj Pt dvosloja na C-terminiranoj površini iznosi -2.8 a u slučaju Pd dvosloja -3.4. Pored ovih, predviđene su gustine struje izmene za Pd dvosloj na W-terminiranoj površini i Pd monosloj na C-terminiranoj površini i odgovarajuće vrednosti $\log j_0$ iznose -3.9 i -3.3 respektivno.

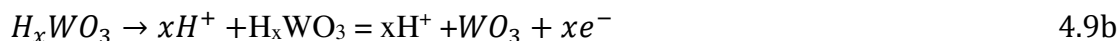


Slika 4.14. Vulkanska zavisnost između energije vezivanja vodonika (E_{M-H}) i gustine struje izmene ($\log j_0$ u A cm^{-2}) za HER [46,78,100]. Metalni slojevi na W-terminiranom WC(0001) su dati kao crne tačke, na C-terminiranom WC(0001) kao sivi krugovi. Čiste Pt(111) i Pd(111) su prikazane crvenim tačkama, a predviđene j_0 na osnovu DFT energija prikazane su sivim punim krugovima.

U smislu rezultata na slici 4.14 može se diskutovati do sad nerazjašnjeno poreklo sinergijskog efekta nastalog pri interakciji tankih slojeva metala sa WC podlogom, koji se u literaturi često spominje (na primer [76,186]), i podrazumeva povećanje aktivnosti

metala za HER/HOR usled modifikacije elektronske strukture sloja metala. Pre svega, primećuje se da nijedan od ispitivanih sistema Pt/WC ili Pd/WC ne prevazilazi Pt(111) po aktivnosti za HER. Prema tumačenju Shaoa i saradnika [187], sličnost u elektronskoj strukturi između Pt i WC obezbeđuje dovoljno jaku adheziju, ali ne postoji značajan uticaj odgovarajućih hemijskih interakcija na elektronsku strukturu. S druge strane, u okviru ove disertacije potvrđena je dobra adhezija Pt i Pd na WC(0001) ali, suprotno rezultatima [187], primećen je značajan uticaj hemijskih interakcija na stabilizaciju elektronskih traka (odjeljak 4.2.3), pri pokrivenostima manjim ili jednakim punom monosloju. Ipak, s obzirom da je pokazano da uticaj hemijskih interakcija na elektronsku strukturu potpuno nestaje sa depozicijom drugog sloja metala, u tom slučaju ostaje samo deformacija rešetke metala kao faktor odgovoran za modifikaciju elektronske strukture i energije vezivanja vodonika. Ovo poslednje dovodi do zaključka da u “jezgro-ljuska” sistemima ne postoji mogućnost bilo kakve sinergije između WC-podloge i Pt (ili Pd) tankih slojeva koja bi obezbedila elektrokatalitičku aktivnost za HER koja prevazilazi aktivnost čistih Pt nanočestica. U sistemima koji se sastoje od Pt (ili drugih metalnih) nanočestica na WC-podlozi, ne dolaze do izražaja ni efekat hemijskih interakcija ni istezanja rešetke, s obzirom da veliki broj slojeva metala sprečava bilo kakav uticaj podloge osim praktično u sloju koji je u neposrednom kontaktu s podlogom. Drugim rečima, volfram-karbidna podloga ne menja sopstvenu elektrokatalitičku aktivnost Pt nanočestica. Ovaj zaključak je u skladu sa eksperimentalnim poređenjem Pt/C i Pt/WC kao elektrokatalizatora za HER/HOR u radu Liua i Mustaina [94]. Autori su konstatovali da oba materijala pokazuju praktično jednake aktivnosti i energije aktivacije reakcije, tj. da WC nije povećao sopstvenu aktivnost platine ni za izdvajanje, niti oksidaciju vodonika.

Umesto sinergijskog efekta koji potiče od modifikacije elektronske strukture, velika aktivnost za HER/HOR nanočestica platine na WC može se objasniti kao posledica *spillovera* (engl. *spillover* – prelivanje) vodonika na delimično oksidovanoj podlozi. Ovaj efekat je opisao Shim sa saradnicima [188] za slučaj Pt/WO₃/C katalizatora na kojima dolazi do povećanja brzine oksidacije vodonika putem sledećih reakcija:



U ovom slučaju oksidovani WC predstavlja pogodnu sredinu za skladištenje atoma vodonika, obezbeđujući slobodna adsorpciona mesta na Pt-nanočesticama za odvijanje elektrodne reakcije. Prema nedavnim teorijskim rezultatima Wanga i saradnika [189] pri većim pokrivenostima vodonikom ($\theta = 1$ ML) očekuje se slična energija vezivanja vodonika na Pt(111) i WO_3 površinama, pri čemu je sugerisano da adsorbovani vodonik može lako da migrira sa površine u dubinu WO_3 . Na ovaj način *spillover* vodonika je ograničen samo mobilnošću adsorbovanog vodonika preko površine katalizatora.

S druge strane, oksidacija WC-podloge na kojoj se nalazi platina se u većini slučajeva ne smatra poželjnom, s obzirom da je utvrđeno da smanjuje elektrokatalitičku aktivnost za HER/HOR [94], a posebno za reakciju redukcije kiseonika, s obzirom da se ova odvija u ekstremnim elektrohemijским uslovima [190]. Treba imati na umu da se WC lako oksiduje i, ukoliko nisu preduzete posebne mere, uvek je prekriven izvesnom količinom oksida. Ovo važi i ako je površina prekrivena monoslojem platine, u 0.5 M H_2SO_4 elektrolitu zasićenom kiseonikom [71]. U cilju razdvajanja uticaja same WC-podloge od uticaja volfram-oksida na površini podloge, od interesa je pažljivo planiranje eksperimenta kako bi stanje površine volfram-karbida bilo pod kontrolom u bilo kom trenutku izvođenja ogleda.

4.3.4 Monoslojevi prelaznih metala – predviđanje katalitičke aktivnosti

U prethodnom odeljku predstavljena su uglavnom kvalitativna razmatranja koja se tiču provere važenja principa vulkanske krive koji objedinjuje čiste metale i tanke slojeve metala na WC-podlozi, kao i objašnjenja u literaturi potvrđene, dobre katalitičke aktivnosti tankih slojeva Pd i Pt na WC-podlozi za HER/HOR. U daljem interesu je predviđanje katalitičke aktivnosti većeg broja sistema, koji do sada nisu eksperimentalno ispitivani, na osnovu konstruisane vulkanske krive i DFT dobijenih energija vezivanja vodonika. Ovaj korak zahteva detaljniju analizu dostupnih

eksperimentalnih podataka kao i precizniju konstrukciju vulkanske krive, što ujedno omogućava određivanje preciznosti procene vrednosti gustina struje izmene. Odgovarajući podaci potrebni za konstrukciju vulkanske krive - izračunate energije vezivanja vodonika i srednje vrednosti gustine struje izmene iz više eksperimenata preuzete iz literature - prikazani su u Tabeli 4.5:

Tabela 4.5: Podaci za konstrukciju vulkanske krive: izračunate energije veze metal-vodonik i srednje vrednosti dostupnih literaturnih podataka za gustinu struje izmene HER sa intervalima nesigurnosti ($\log j_0$ i $\Delta \log j_0$, j_0 u A cm^{-2}). U nastavku su date vrednosti $\log j_0$ očitane sa konstruisane krive sa odgovarajućom relativnom greškom u odnosu na literaturne podatke (zasenčene kolone).

površina	$E_{\text{H-M}}$ / eV	$\log(j_0 / \text{A cm}^{-2})$, lit	$\Delta(\log(j_0/\text{Acm}^{-2}))$, lit	Ref.	$\log(j_0 / \text{A cm}^{-2})$, procena ²	δ procene ³ /%
Pt/WC	-2.57	-3.2		[98]	-3.35	4.7
Pd/WC	-2.51	-3.7		[98]	-3.70	0.0
Au/WC	-2.26	-5		[98]	-5.29	5.8
Pt/CW	-3.09	-4.50	0.25	[100]	-4.81	6.9
WC	-3.29	-5.6		[78]	-5.86	4.6
Cu	-2.34	-5.37		[45] ¹	-4.83	10
Ir	-2.6	-3.58	0.12	[45] ¹	-3.18	11
Rh	-2.78	-3.41	0.19	[45] ¹	-3.20	6.2
Au	-2.05	-6.27	0.76	[45] ¹	-6.66	6.2
Pt	-2.7	-2.94	0.16	[45] ¹	-2.76	6.1
Pd	-2.77	-3		[45] ¹	-3.11	3.7
Ru	-2.88	-4.2		[33]	-3.71	12
Ag	-2.1	-6.4	1.4	[45] ¹	-6.37	0.78

¹ prosečne vrednosti $\log j_0$ HER na osnovu pregleda literaturnih podataka iz [45]

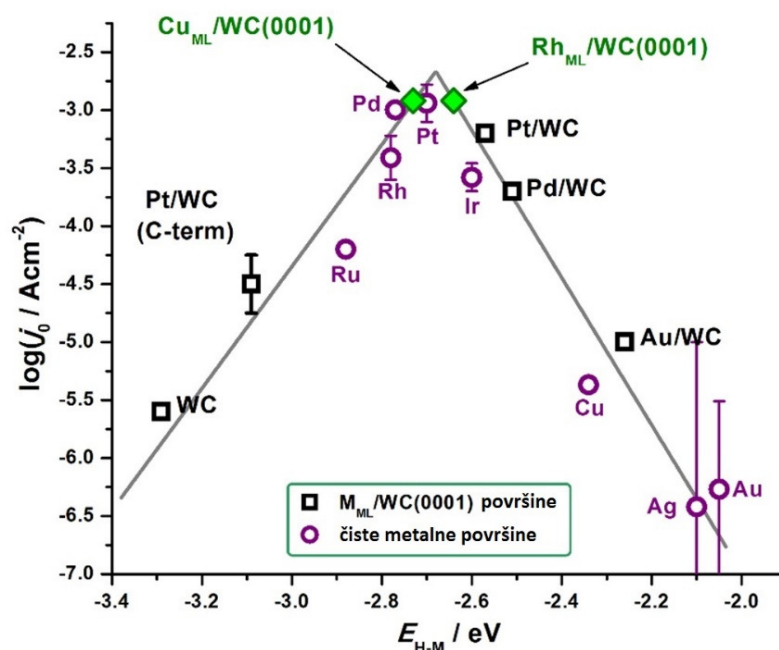
² vrednosti procenjene na osnovu dobijene vulkanske krive

³ relativno odstupanje procenjene vrednosti u odnosu na literaturnu srednju vrednost za $\log j_0$ HER

Na osnovu ovih podataka konstruisana je vulkanska kriva. Dve grane vulkanske krive su fitovane pravim linijama koje su opisane jednačinama:

$$\log(j_0/A\text{cm}^{-2}) = \begin{cases} 11.458 + 5.267 \cdot E_{H-M}, & E_{H-M} < -2.68\text{eV} \\ -19.706 + 6.357 \cdot E_{H-M}, & E_{H-M} \geq -2.68\text{eV} \end{cases} \quad 4.10$$

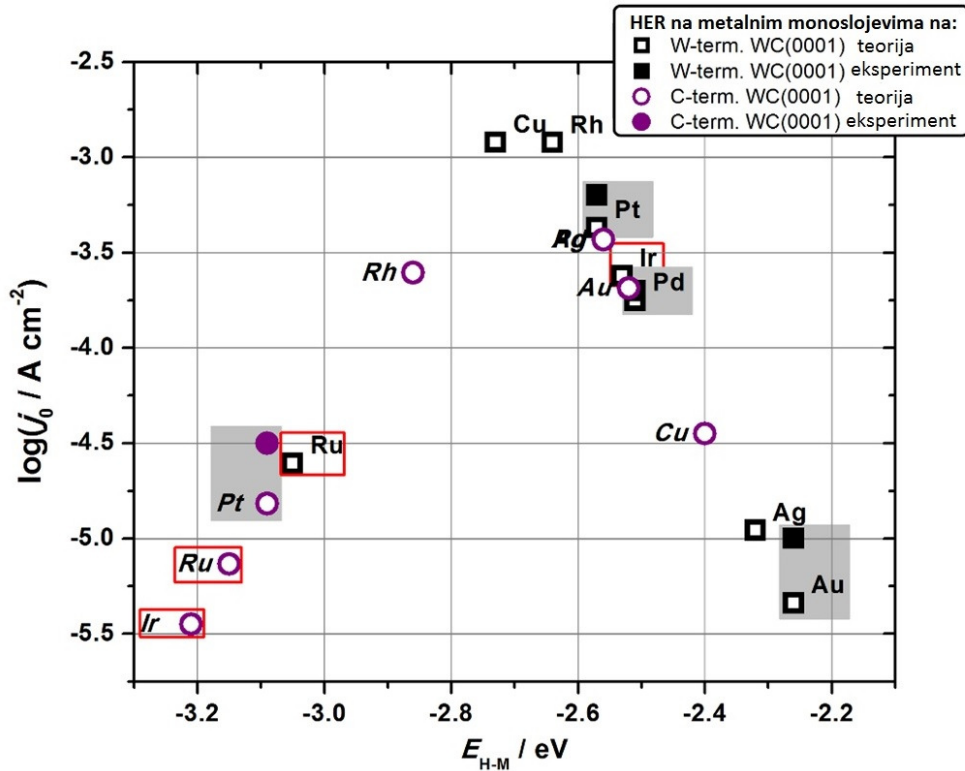
Pri fitovanju su uzeti u obzir intervali nesigurnosti za eksperimentalno dobijene vrednosti $\log j_0$ (kolona $\Delta(\log(j_0 / A \text{ cm}^{-2}))$, **lit** u Tabeli 4.5), procenjeni na osnovu razlika između dostupnih eksperimentalnih podataka. Date jednačine pravih važe za pokrivenost $\theta(\text{H}_{\text{ads}}) = 0.25 \text{ ML}$. Ovako opisana vulkanska kriva validirana je poređenjem eksperimentalno dobijenih i sa krive procenjenih vrednosti $\log j_0$ HER za sisteme koji su korišćeni u njenoj konstrukciji (kolona $\log(j_0 / A \text{ cm}^{-2})$, **procena** u Tabeli 4.5). Kao što se može zaključiti iz dobijenih relativnih grešaka procene (kolona δ **procene** u Tabeli 4.5), odstupanje procenjene struje izmene od srednje vrednosti literaturnih podataka ne prelazi 10% osim u slučaju čistih metalnih površina Cu, Ru i Ir. Ovo odstupanje nije veće od međusobnog neslaganja literaturnih podataka za $\log j_0$ HER. Dobijena vulkanska kriva je prikazana na slici 4.15.



Slika 4.15. Vulkanska kriva koja povezuje E_{H-M} sa odgovarajućim eksperimentalno dobijenim aktivnostima za HER ispitivanih površina (izraženim preko $\log j_0$, j_0 u $A \text{ cm}^{-2}$) preuzetim iz referenci [33,45,78,79,98], objedinjujući čiste metalne površine (○) i katalizatore na WC nosaču (□). Predviđene vrednosti za $\text{Cu}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ i $\text{Rh}_{\text{ML}}/\text{WC}(0001)$ prikazane su rombovima (♦).

Među sistemima koji su iskorišćeni za konstrukciju vulkanske krive najveću aktivnost ima čista Pt sa $E_{\text{Pt-H}} = -2.7$ eV, dok je vrh vulkanske krive, koji odgovara preseku uzlazne i silazne prave, pomeren pozitivno za 0.02 eV u odnosu na ovu vrednost, odnosno nalazi se na -2.68 eV. Sličan rezultat je dobijen u radu Norskova i saradnika [45] pri konstrukciji vulkanske krive za različite plemenite i prelazne metale, pri čemu je pomeraj vrha vulkanske krive u odnosu na $E_{\text{Pt-H}}$ iznosio 0.09 eV.

S obzirom da za većinu ovde ispitivanih monoslojeva nisu bili dostupni eksperimentalni podaci o katalitičkoj aktivnosti za HER, konstruisana vulkanska kriva je upotrebljena za predviđanje njihove katalitičke aktivnosti putem procene $\log j_0$ na osnovu DFT izračunatih vrednosti $E_{\text{M-H}}$. Predviđene vrednosti gustine struje izmene su prikazane na slici 4.16, paralelno sa dostupnim literaturnim vrednostima:



Slika 4.16: Procenjene aktivnosti za HER ($\log j_0$, j_0 u A cm^{-2}) za ispitivane metalne monoslojeve na W-terminiranoj ($\square$) i C-terminiranoj ($\circ$) WC(0001) površini. Literaturni podaci su uključeni tamo gde postoje (puni simboli). Površine za koje se ne očekuje stabilnost su uokvirene crvenim.

Generalno gledano, za monoslojeve na W-terminiranoj WC(0001) površini se predviđa veća aktivnost od odgovarajućih sistema na C-terminiranoj površini, sa

izuzetkom Pd, Au i Ag. Imajući u vidu ranije DFT rezultate o lošijoj stabilnosti W-terminirane u odnosu na C-terminiranu površinu [154], teškoće vezane za kontrolu viška ugljenika na površini WC [100] i preliminarna ispitivanja stabilnosti u okviru ovog rada (odjeljak 4.2.4) koja ukazuju na veću stabilnost većine metalnih monoslojeva na W-terminiranoj u odnosu na C-terminiranu WC(0001) površinu, samo monoslojevi na W-terminiranoj površini će biti uključeni u dalje razmatranje.

Monoslojevi Cu i Rh na W-terminiranoj WC(0001) površini privlače najviše pažnje s obzirom na predviđanje velike aktivnosti za HER sa $\log j_0/A \text{ cm}^{-2} = -2.92$ (slika 4.16), što je praktično jednako eksperimentalnoj vrednosti gustine struje izmene za čistu platinu. Ova dva sistema su postavljena simetrično u odnosu na vrh dobijene vulkanske krive. Prema dostupnim literaturnim rezultatima, nijedan od njih nije do sada ispitan u svojstvu HER katalizatora, a Cu_{ML}/WC nije eksperimentalno ni pripremljen. Međutim, Björketun i saradnici [191] su se bavili pripremom sličnog HER katalizatora – tankog sloja Cu na W-podlozi. Ovaj sistem je prethodno identifikovan u sklopu sistematskog paralelnog ispitivanja koje je obuhvatilo veliki broj potencijalnih katalizatora, na osnovu teorijskih i eksperimentalnih podataka o materijalima dopunjenih kvantnomehničkim izračunavanjima. Elektrohemijском depozicijom i potom odgrevanjem površine dobijena su Cu ostrva na W-podlozi, što je obezbedilo poboljšanu aktivnost za HER u odnosu i na W i na Cu zasebno. U nastavku su pripremljene nanočestice CuW, koje su takođe pokazale poboljšanu HER aktivnost u odnosu na početne metale Cu i W. S druge strane, dobijena aktivnost je bila znatno niža od one predviđene DFT računima, što je pripisano nemogućnosti dobijanja monosloja Cu na W u elektrohemijским uslovima. Kao alternativni metod pripreme ovakvog katalizatora autori su preporučili UHV depoziciju Cu preko W-podloge.

Imajući u vidu pomenuti rezultat, kao i predviđanje HER aktivnosti dato u ovom radu, može se zaključiti da Cu – W interakcije uzrokuju modifikaciju elektronske strukture Cu, i to u smeru koji dovodi do optimalne jačine veze površina-vodonik i, posledično, velike katalitičke aktivnosti za HER. Detaljnija diskusija u ovom smislu je data u odeljku 4.5. Na osnovu sličnosti sistema Cu_{ML}/WC(0001) i Rh_{ML}/WC(0001) sa platinom po aktivnosti za izdvajanje vodonika, može se pretpostaviti i njihova dobra aktivnost za oksidaciju vodonika. Naime, optimalna jačina vezivanja vodonika osigurava reverzibilnost reakcije vodonične elektrode na ovim površinama, što bi se

ispoljilo i odgovarajućom brzinom oksidacije vodonika. Time bi se oblast od interesa za primenu ovih metalnih monoslojeva, pored proizvodnje vodonika, proširila i na tehnologiju gorivnih ćelija.

4.4 Stabilnost monoslojeva – Cu_{ML}/WC(0001) i Rh_{ML}/WC(0001)

4.4.1 Stabilnost u vakuumu – mogućnost dobijanja monoslojeva

Za praktičnu primenu specifičnih elektrokatalitičkih sistema za HER/HOR, od jednakog interesa je mogućnost eksperimentalne pripreme i zadovoljavajuća stabilnost u operativnim elektrohemijskim uslovima. U ovom odeljku posebna pažnja je posvećena Cu_{ML}/WC(0001) i Rh_{ML}/WC(0001) površinama. Da bi se u termodinamičkom smislu ispitala sklonost Cu i Rh ka formiranju monoslojeva na WC(0001) ravni, iskorišćen je isti princip kao u odeljku 4.2.2 pri ispitivanju stabilnosti monoslojeva Pt i Pd, koji se zasniva na poređenju jačine metal-metal i metal-podloga interakcija. U tom cilju ispitivana je promena ovih interakcija sa porastom pokrivenosti, pri čemu je za referentnu tačku uzeta kohezivna energija Cu, odnosno Rh, preuzeta iz literature [164,192]. U skladu sa procedurom opisanom u [158] metal-metal interakcije (E_{M-M}) i metal-podloga interakcije (E_{WC-M}) izražene su kao:

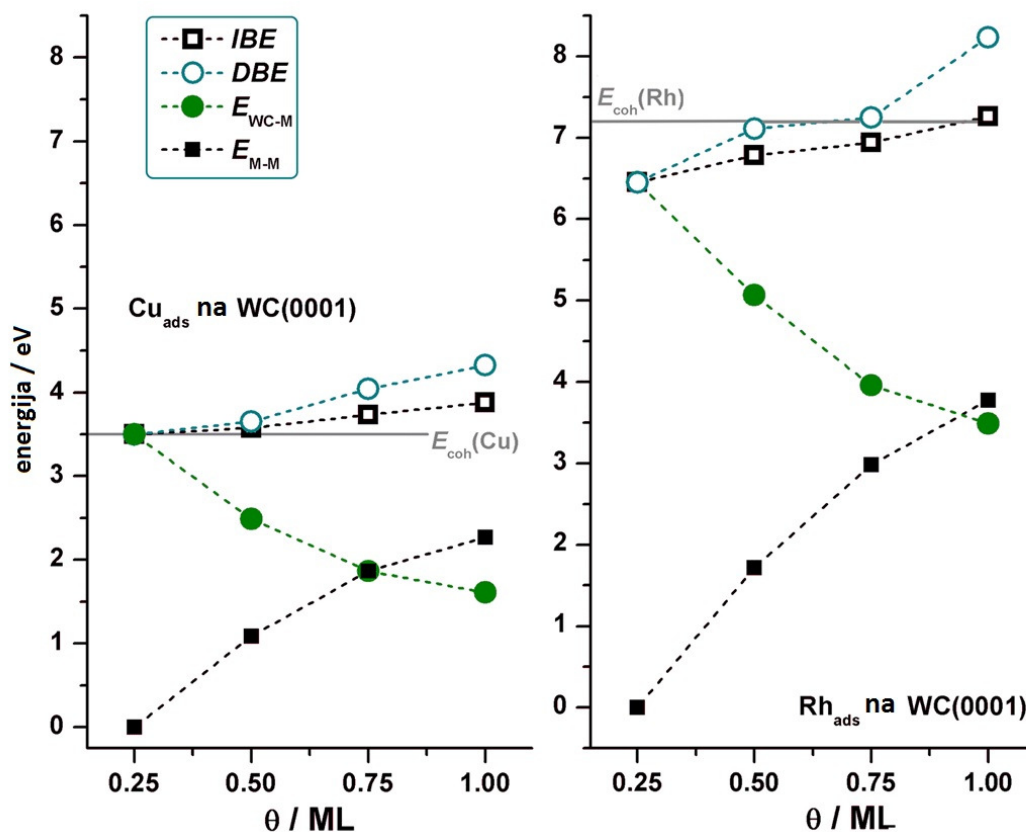
$$E_{M-M} = -(E_{NM} - N \cdot E_{M,izol})/N \quad 4.11a$$

$$E_{WC-M} = -(E_{WC+NM} - E_{NM} - E_{WC})/N \quad 4.11b$$

Ovde E_{NM} predstavlja ukupnu energiju slobodnog sloja metala od N atoma u istom geometrijskom rasporedu kao kad se nalazi na WC-podlozi. Može se uočiti da za svako N važi:

$$IBE = E_{M-M} - E_{WC-M} \quad 4.12$$

Dobijeni rezultati su prikazani na Slici 4.17:

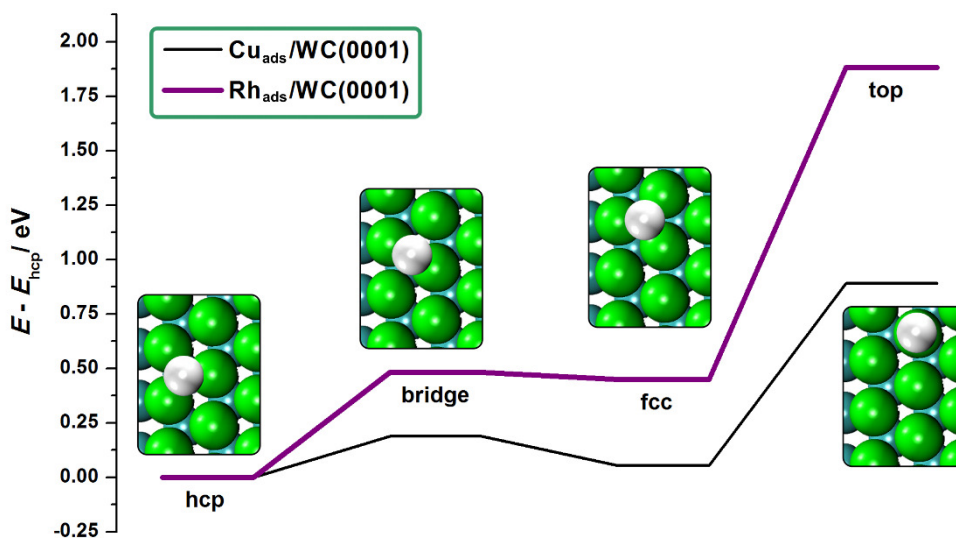


Slika 4.17: Energija M – M (■) i M–WC (●) interakcija u toku formiranja Cu (levo) i Rh (desno) monoslojeva na W-terminiranom WC(0001), u poređenju sa izračunatim integralnim energijama vezivanja (IBE, □) i diferencijalnim energijama vezivanja (DBE, ○) za ispitivane tanke slojeve. Horizontalne linije pokazuju vrednosti izračunatih kohezivnih energija (E_{coh}).

Po dostizanju punog monosloja metala metal-metal interakcije rastu a metal-podloga interakcije opadaju u slučaju oba posmatrana sistema. Porast metal-metal interakcija je očekivan s obzirom na stabilizaciju 2D rešetke metala koja je kompletirana na WC-podlozi, i obrnuto, pad interakcija sa podlogom je uzrokovan zasićenjem svih slobodnih veza WC-podloge. Kao što se vidi na osnovu jednačine 4.12 IBE predstavlja razliku doprinosa ova dva člana. U slučaju adhezije Cu na WC(0001) IBE (kao i DBE) prevazilaze $E_{\text{coh}}(\text{Cu})$ za pokrivenosti površine veće od 0.25 ML. Može se zaključiti da atomi Cu depozicijom na WC-podlozi najverovatnije formiraju monosloj. U slučaju Rh monosloja na WC-podlozi, IBE za pun monosloj je praktično jednaka E_{coh} , a DBE je veća od E_{coh} za pokrivenosti veće od 0.75 ML (slika 4.17). Imajući u vidu skorašnji rezultat Kelija i saradnika [79], koji su pripremili $\text{Rh}_{\text{ML}}/\text{WC}$

fizičkom depozicijom metalne pare, izgleda da je ispunjavanje tog uslova dovoljno da omogući eksperimentalno dobijanje ovakvog sistema.

Formiranje monoslojeva Cu i Rh na WC(0001) može se diskutovati i sa kinetičkog aspekta na osnovu praćenja mobilnosti adsorbovanih atoma metala na WC-podlozi. Od interesa je zauzimanje dostupnih adsorpcionih mesta za formiranje monosloja i smanjenje verovatnoće aglomeracije metala u formi adsorbovanih ostrva. Termodinamičke (tj. najniže) difuzione barijere Cu_{ads} i Rh_{ads} na W-terminiranoj WC(0001) površini su procenjene pri pokrivenosti 0.25 ML, pri čemu su posmatrane relativne energetske razlike između stabilnih adsorpcionih mesta (slika 4.18):



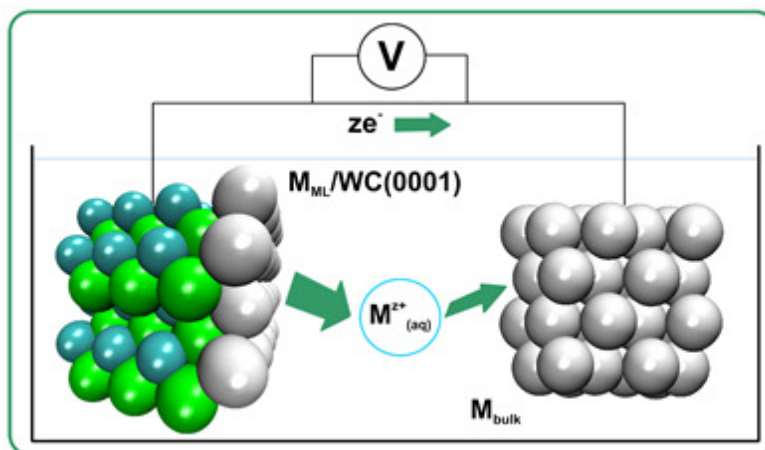
Slika 4.18: Energetski profil za difuziju Cu_{ads} (tanka linija) i Rh_{ads} (debela linija) na W-terminiranoj WC(0001) površini duž putanje $\text{hcp} \rightarrow \text{bridge} \rightarrow \text{fcc} \rightarrow \text{top}$. Strukture su prikazane pomoću softvera VMD [157]. Zbog previsoke difuzione barijere za *top* mesto, verovatan difuzioni put u oba slučaja je $\text{hcp} \rightarrow \text{bridge} \rightarrow \text{fcc} \rightarrow \text{bridge} \rightarrow \text{hcp}$.

Dobijeni rezultati ukazuju na najverovatniji difuzioni put $\text{hcp} \rightarrow \text{bridge} \rightarrow \text{fcc} \rightarrow \text{bridge} \rightarrow \text{hcp}$, sa difuzionom barijerom najmanje 0.19 eV u slučaju Cu_{ads} i 0.48 eV u slučaju Rh_{ads} . Na ovaj način, mobilnost Rh_{ads} je znatno smanjena u odnosu na Cu_{ads} , što pogoduje povećanju verovatnoće formiranja monosloja i sprečavanju aglomeracije Rh adatoms na WC(0001). Veća difuzionu barijera na Rh je u skladu sa rezultatima Nilekara i saradnika [193] s obzirom da je interakcija WC podloge sa Rh jača nego sa Cu. Na osnovu ovih razmatranja, koja se tiču pre svega stabilnosti monoslojeva u

uslovima visokog vakuumu, može se zaključiti da, pored Rh_{ML}/WC koji je već dobijen eksperimentalno, Cu_{ML}/WC takođe može biti uspešno pripremljen.

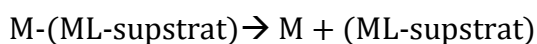
4.4.2 Stabilnost M_{ML}/WC sistema u elektrohemijskoj sredini – teorijska analiza

U cilju potvrđivanja stabilnosti ispitivanih monoslojnih sistemima u elektrohemijskim uslovima u kojima se odvija izdvajanje, odnosno oksidacija vodonika, može se izvesti uprošćena termodinamička analiza koja se zasniva na proceni potencijala rastvaranja monosloja iz DFT izračunatih energija. Može se posmatrati hipotetička galvanska ćelija u kojoj jednu elektrodu (anodu) predstavlja M_{ML}/WC , a drugu elektrodu (katodu) predstavlja čist metal M u rastvoru elektrolita sa jediničnom aktivnošću M^{z+} jona (slika 4.19):



Slika 4.19: Galvanska ćelija koja se sastoji od $M_{ML}/WC(0001)$ i čiste metalne M elektrode u rastvoru M^{z+} jona ($a = 1$). Elektrohemijski proces u ovoj ćeliji rezultuje rastvaranjem M iz $M_{ML}/WC(0001)$ površine i depozicijom M na metalnoj M elektrodi pri čemu se on integriše u metalnu rešetku.

Da bi se z elektrona prenelo s anode na katodu, oni se prvo moraju odvojiti od atoma M u monosloju. Pre svega, M atom se odvaja od monosloja, pri čemu se mora uložiti energija jednaka DBE:



$$\Delta G_1 = DBE - T\Delta S_1$$

3.13a

Odvajanje z elektrona od atoma metala i hidratacija M jona se mogu objediniti u procesu:



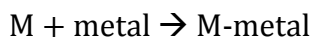
čija slobodna energija je označena kao ΔG_2 .

U sledećem koraku M^{z+} jon se redukuje na M katodi da bi se dobio M atom u rešetci metala. Ovaj korak se takode može izraziti kao zbir dva procesa, od kojih je prvi reversan procesu 3.13b, i odgovara dobijanju slobodnog M atoma iz M^{z+} jona:



pri čemu je $\Delta G_3 = -\Delta G_2$

Na kraju, sledi integrisanje dobijenog atoma M u rešetku metala M, pri čemu se oslobađa koheziona energija (E_{coh}):



$$\Delta G_4 = E_{coh} - T\Delta S_4 \quad 3.14b$$

Može se aproksimirati da je $\Delta S_4 = -\Delta S_1$ s obzirom da se radi o prenosu istog atoma M iz kristala, odnosno u kristal. Ukupan rad koji je potrebno izvršiti da bi se odigrao prenos z elektrona sa anode na katodu odgovara zbiru slobodnih energija svih posmatranih procesa i iznosi:

$$\Delta G = DBE - E_{coh} \quad 3.15$$

Elektromotorna sila posmatrane ćelije može se izračunati kao $\varepsilon = (DBE - E_{coh})/zF$, gde je F-Faradejeva konstanta, a DBE i E_{coh} su izražene u J/mol.

Elektromotorna sila se može izraziti i preko standardnih redoks-potencijala, ako se za referentnu elektrodu uzme standardna vodonična elektroda (SHE):

$$\varepsilon = E_{M-ML/M^{z+}} - E_{H_2/H^+} - (E_{M/M^{z+}} + E_{H_2/H^+}) = E_{M-ML/M^{z+}}^0 - E_{M/M^{z+}}^0 \quad 3.16$$

Ovde je $E^0_{M/M^{z+}}$ standardni redoks potencijal koji odgovara procesu rastvaranja čiste metalne elektrode $M \rightarrow M^{z+} + z e^-$. $E^0_{M(ML)/M^{z+}}$ odgovara procesu rastvaranja monosloja: $M-(ML\text{-supstrat}) \rightarrow M^{z+} + z e^- + (ML\text{-supstrat})$; brojno je jednak elektromotornoj sili sprega $M_{ML}/WC(0001)$ elektrode sa SHE i u praksi predstavlja potencijal u odnosu na SHE na kom počinje rastvaranje metalnog monosloja na $WC(0001)$ podlozi. Preuređivanjem jednačine 3.16 i uvrštavanjem elektromotorne sile iz 3.15 dobija se:

$$E^0_{M(ML)/M^{z+}} \equiv E_{diss} = E^0_{M/M^{z+}} + (DBE - E_{coh})/zF \quad 3.17$$

Vrednosti $E^0_{M/M^{z+}}$ za Cu i Rh iznose 0.34 V i 0.60 V u odnosu na SHE, respektivno, a u oba slučaja $z=2$ i $DBE > E_{coh}$. S obzirom da su potencijali rastvaranja Cu_{ML}/WC i Rh_{ML}/WC pozitivniji od odgovarajućih standardnih redoks-potencijala M/M^{2+} parova za čiste metale, može se očekivati poboljšana stabilnost, odnosno plemenitost Cu_{ML}/WC i Rh_{ML}/WC u odnosu na čiste Cu i Rh elektrode. Na osnovu dobijenih rezultata očekuje se stabilnost ispitivanih sistema u oblasti potencijala koja je od interesa za izdvajanje vodonika.

Kao što je već spomenuto od značaja je i eventualna stabilnost ovih sistema u oblasti oksidacije vodonika. Sa promenom pH redoks potencijal vodonične elektrode se pomera u odnosu na SHE za $0.059 \cdot \log a_{H^+}$ (na sobnoj temperaturi). U uslovima velike kiselosti ($a_{H^+}=1$), koji su od interesa za primenu anodnih materijala u PEM gorivnim ćelijama, može se računati na interval potencijala od oko 0.75 V (u slučaju Cu_{ML}/WC) odnosno preko 1 V (u slučaju Rh_{ML}/WC) u kom se može odvijati HOR pre nego što dođe do rastvaranja monosloja metala. Ove vrednosti značajno prevazilaze anodne nadnapone u uslovima rada PEM gorivnih ćelija. Može se zaključiti da Cu_{ML}/WC i Rh_{ML}/WC elektrokatalizatori mogu efikasno biti primenjeni kao anodni materijali u PEM gorivnim ćelijama, s obzirom da se odlikuju velikom predviđenom aktivnošću i zadovoljavajućom stabilnošću u odgovarajućim radnim uslovima.

U slučaju $Rh_{ML}/WC(0001)$ predviđena dobra katalitička aktivnost za HER i stabilnost još uvek nisu eksperimentalno potvrđene. $Cu_{ML}/WC(0001)$, za koji se predviđa ista aktivnost kao i za Rh_{ML}/WC do sada nije eksperimentalno pripremljen. Na osnovu rezultata Bjorketuna i saradnika [191] koji se tiču pripreme monosloja Cu na W,

čini se da bi idealan pristup uključivao depoziciju monosloja na WC podlogu u uslovima visokog vakuuma. Pri tome bi posebna pažnja morala biti posvećena kontrolisanju viška ugljenika na površini volfram-karbida. Naime, pri depoziciji Cu na WC-podlogu sa viškom ugljenika, koja je modelovana adsorpcijom Cu na C-terminiranoj WC(0001) ravni, predviđa se opadanje HER aktivnosti do umerene, odnosno slabe (slika 4.16).

4.5 Povezanost predviđene katalitičke aktivnosti sa fundamentalnim svojstvima ispitivanih materijala

4.5.1 Opis interakcije adsorbata sa prelaznim metalima

Posmatranje sistema podloga – adsorbat na nivou osnovnih elektronskih interakcija od posebnog je interesa u slučaju katalitičkih sistema koji se odlikuju dobijenom (ili predviđenom) visokomaktivnošću. S druge strane, relativno mali broj studija se detaljno bavi ovom problematikom. U ovom odeljku biće posvećeno više pažnje osnovnim zakonitostima koje određuju da li će na definisanoj površini vodonik biti reaktivan više ili manje i njihovom opisu putem modela postavljenih u literaturi.

Jedan od najčešće primenjivanih modela za opis elektronske strukture prelaznih metala je već spomenuti model Hamera i Norskova [62]. Svi ispitivani metali u čistom stanju imaju, pored uske elektronske d-trake, nastale preklapanjem lokalizovanih d-orbitala, i široke sp-trake formirane od s- odnosno p-orbitala, koje se više preklapaju i protežu daleko iznad Fermijevog nivoa. Adsorbat koji dolazi izvan metala (u ovom slučaju to je atom vodonika, tj. njegova 1s orbitala) stupiće u interakciju sa svakim od valentnih stanja. Interakcija sa širokim sp-trakama u principu je slaba i ima za posledicu renormalizaciju energetskih nivoa adsorbata. Teorija predviđa širenje trake (razmazivanje stanja) adsorbata i popunjavanje niskoenergetskog vezivnog stanja, što se ogleda u pojavi jednog rezonantnog maksimuma elektronske gustine duboko ispod Fermijevog nivoa. Ova interakcija se smatra praktično nezavisnom od prirode metala, jer svi prelazni metali imaju međusobno sličnu strukturu sp-traka.

Interakcija renormalizovanih sp-stanja sa uskim d-trakama je tzv. jaka interakcija i smatra se da ona u najvećem stepenu određuje katalitička i druga svojstva

sistema metal-adsorbat. U skladu sa modelom Newnsa i Andersona [194,195], sprezanjem dobijenih sp-stanja sa d-trakama dolazi do cepanja nivoa adsorbata. Formiraju se vezivna i antivezivna stanja, što za posledicu ima pojavu dva rezonantna maksimuma elektronske gustine koji se nalaze neposredno ispod, odnosno iznad d-trake. Do jače adsorpcije dolazi kada su antivezivna stanja pomerena iznad Fermijevog nivoa (nepopunjena), i obrnuto, ako su antivezivna stanja ispod Fermijevog nivoa adsorpcija će biti slabija. Jačinu interakcije adsorbata sa podlogom na ovaj način određuju popunjenost d-traka i matrični element sprezanja V_{sd} , odnosno preklapanje orbitala S_{sd} koje mu je srazmerno. Na primer, u slučaju plemenitih metala (Cu, Ag i Au) d-trake su uske i popunjene, pomerene ka niskim energijama, pa i antivezivna stanja leže ispod Fermijevog nivoa i doprinose odbojnoj interakciji. U slučaju Pt Fermijev nivo seče d-traku, antivezivna stanja ostaju nepopunjena i adsorpcija je jača. Iz ovog modela sledi, između ostalog, i mogućnost svođenja broja posmatranih stanja na dva (vezivno i antivezivno), odnosno ranije spomenuta mogućnost zamene cele d-trake položajem njenog centra kao efektivnog merila adsorbat-supstrat interakcije: što je centar d-trake viši u odnosu na Fermijev nivo, interakcija sa adsorbatom je jača, i obrnuto. S druge strane, iskorišćenje centra d-trake kao jedinog parametra interakcije s adsorbatom podrazumeva primenu veoma uprošćenog modela pa postoje brojna odstupanja [196,197].

Šmikler i saradnici [120] dali su nešto složeniji opis ove interakcije, pri čemu je kao činilac uvedena i energija valentne orbitale adsorbata na površini, koja pored osnovne adsorbat-supstrat interakcije uključuje i uticaj elektrolita - hemijskog okruženja. Slično kao po modelu Hamera i Norskova, pri slaboj interakciji sa elektrodom (očigledan primer su reakcije u tzv. spoljnoj sferi) struktura trake se može zanemariti i ne dolazi do njenih promena, a raspodela stanja adsorbata odgovara Lorencovoj funkciji. U slučaju interakcije sa uskim trakama (d-trake) funkcija elektronske gustine se aproksimira poluelipsom, a sprezanje je dovoljno jako da se orbitala adsorbata podeli na vezivni i antivezivni deo u odnosu na elektrodu. Sprezanje reaktant – elektroda okarakterisano je matričnim elementom V_{eff} koji uključuje doprinos interakcije kako sa širokim sp- tako i sa uskim d-trakama.

Presudan uticaj d-traka na katalitičku aktivnost, u ovom slučaju, određen je sniženjem aktivacione barijere za reakciju oksidacije, odnosno redukcije. Pri oksidaciji

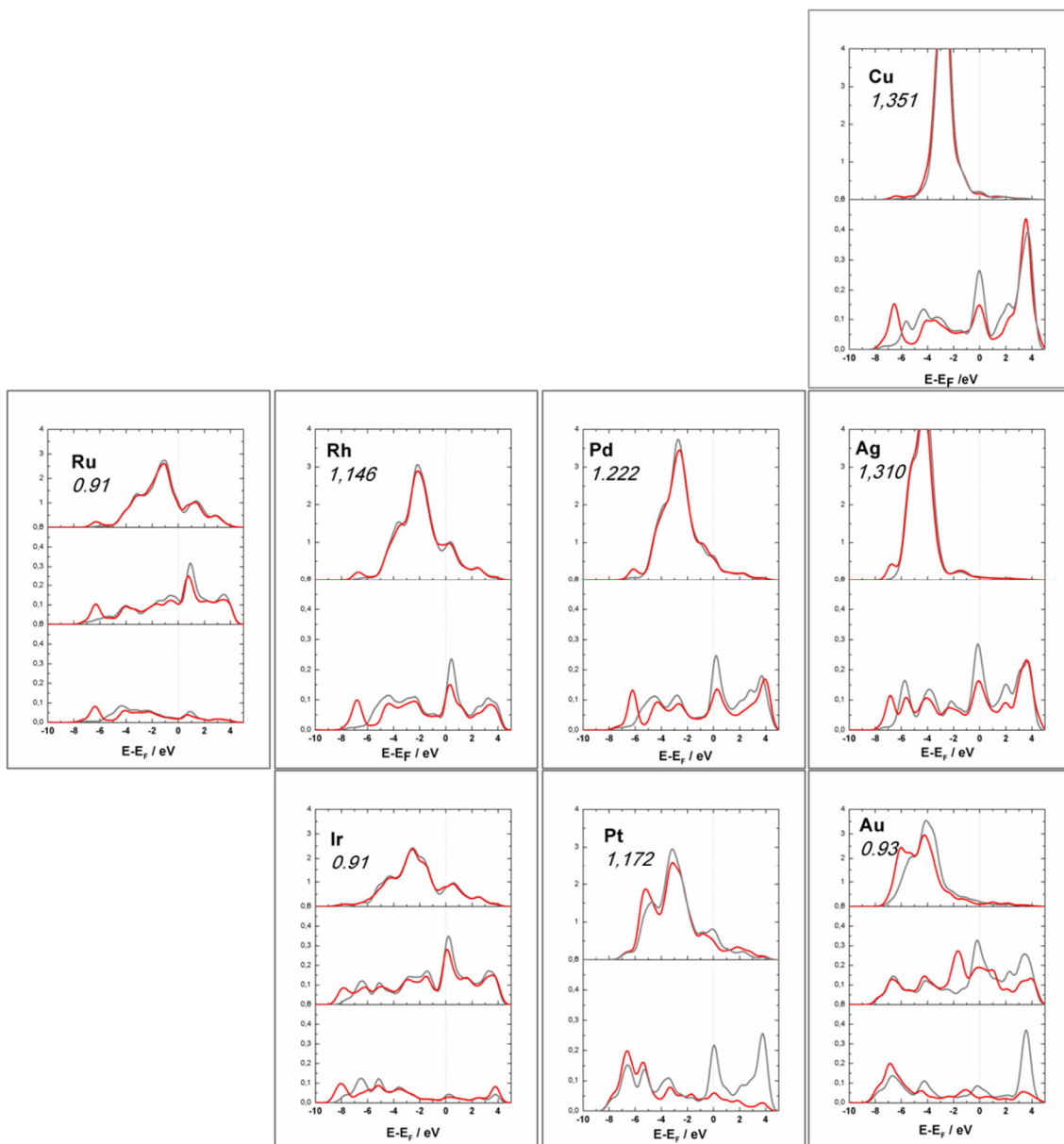
vezivna stanja dobijena sprezanjem sa d-trakama se delimično prazne, a pri redukciji antivezivna stanja se delimično pune. U oba slučaja stanja prolaze kroz Fermijev nivo i od interesa je da se centar trake nalazi u blizini Fermijevog nivoa, a da efektivno sprezanje bude jako kako bi vezivno stanje snižavalo ukupnu energiju. Da bi se postigla optimalna jačina interakcije za odgovarajuće cepanje stanja, potrebno je uskladiti jačinu efektivnog sprezanja sa širinom i položajem centra trake. Na ovaj način, za trake čiji je centar u blizini Fermijevog nivoa pogodno je da budu uske, a ako je centar trake znatno ispod Fermijevog nivoa od interesa je veća širina trake. Matrični element sprezanja V_{eff} zavisi od rastojanja elektroda – adsorbat i raste sa preklapanjem orbitala, tj. raste duž grupe a opada sleva nadesno u periodi [121].

4.5.2 Uticaj adsorpcije vodonika na strukturu elektronskih traka

Na slici 4.20 upoređene su projekcije gustine d-, s- i (tamo gde se javlja elektronska gustina) p-valentnih stanja atoma ispitivanih metalnih monoslojeva pre i posle adsorpcije vodonika na preferencijalnom adsorpcionom mestu. Elektronske strukture posle adsorpcije odnose se na atome u direktnom kontaktu s adsorbatom. Takođe je prikazano ukupno naelektrisanje (izraženo u elektronima), dobijeno Löwdinovom analizom [197], na adsorbovanom atomu vodonika, za svaki sistem. Može se reći da elektronske strukture d-trake ne trpe velike promene pri adsorpciji vodonika (osim, donekle, u slučaju Au i Pt gde je preferencijalno *top* adsorpciono mesto). Pomeraj centra d-trake pri adsorpciji vodonika ne prelazi 0.1 eV, što je očekivano s obzirom na to da su d-trake monoslojeva već stabilisane adsorpcijom na WC podlozi (odjeljak 4.2.4). Kao što je već spomenuto, sa pomerajem duž periode d-trake postaju uže i popunjene, a u grupi postaju šire. Slično, u slučaju s-, odnosno p- stanja, može se govoriti o sužavanju duž periode i širenju sa pomeranjem naniže u grupi, uz postojanje karakterističnog maksimuma u blizini Fermijevog nivoa. Promene gustine niskoenergetskih stanja, koje su vidljive u s- i d-trakama na energijama približno između -5 i -7 eV, u skladu sa prethodnom diskusijom, odgovaraju formiranju kovalentne veze metal-vodonik.

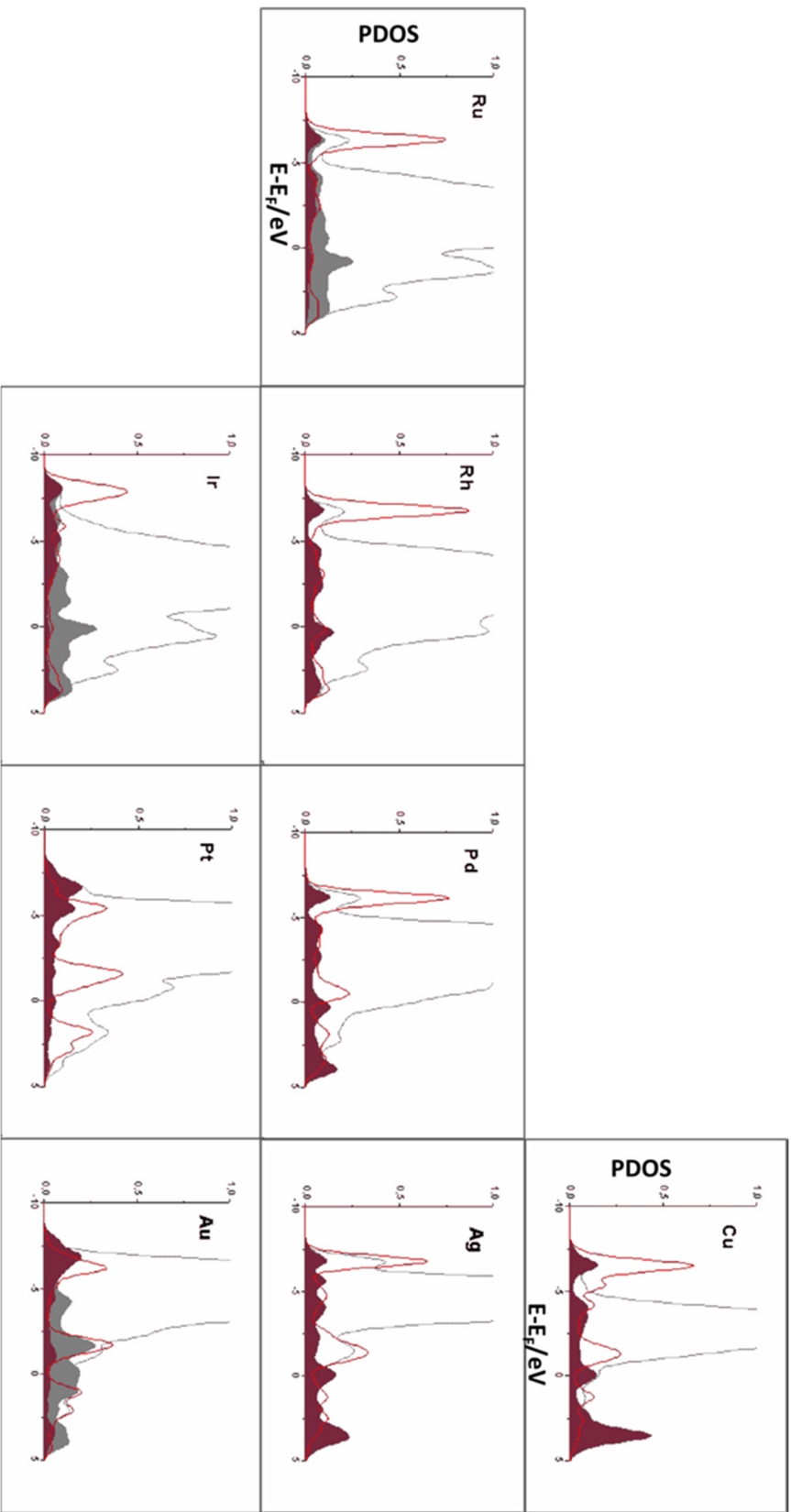
Iz promene naelektrisanja na atomu vodonika sledi da veza površine sa vodonikom pokazuje i delimično jonski karakter. To je uobičajeno za atomske adsorbate

na čistim metalnim površinama [198,199]. Povećanje naboja na atomu vodonika praćeno je smanjenjem gustine s-stanja neposredno ispod Fermijevog nivoa, ukazujući da na vodonik prelaze najslabije vezani elektroni iz s-orbitala metala. Ovo smanjenje je utoliko izraženije ukoliko su više popunjena stanja karakterističnog maksimuma s-trake, odnosno ukoliko je s-traka dovoljno uska da se njen maksimum nađe ispod Fermijevog nivoa. Na taj način, prenesena količina naelektrisanja, odnosno jonski karakter veze pokazuje periodičnost, rastući duž periode a opadajući u grupi, i dostižući maksimum za $\text{Cu}_{\text{ML}}/\text{WC}$. U slučaju $\text{Au}_{\text{ML}}/\text{WC}$, $\text{Ru}_{\text{ML}}/\text{WC}$ i $\text{Ir}_{\text{ML}}/\text{WC}$, gde dolazi do pojave elektronske gustine u valentnim p-stanjima, prenos naelektrisanja na vodonik izostaje. Naime, u slučaju $\text{Ru}_{\text{ML}}/\text{WC}$ maksimum gustine s-stanja je iznad Fermijevog nivoa, a kod $\text{Ir}_{\text{ML}}/\text{WC}$ i $\text{Au}_{\text{ML}}/\text{WC}$ maksimum koji je presečen Fermijevim nivoom javlja se u p- a izostaje u s-traci. Dobijeni rezultati ukazuju da, iako se interakcija adsorbata sa sp-trakama smatra nezavisnom od prirode metala, razlike u prenosu naelektrisanja za različite monolojeve se mogu pripisati upravo toj vrsti interakcije.



Slika 4.20: Projekcije gustine stanja d- (gore), s- (dole) i p-(u sredini) traka pre (sivo) i posle (crveno) adsorpcije vodonika, za atome u direktnom kontaktu s adsorbatom. Naelektrisanje po Löwdinu na atomu vodonika (u elektronima) dato je italic slovim. Energije su date u odnosu na Fermijev nivo.

Na slici 4.21 upoređene su projekcije gustina d-, s- i p-stanja atoma metalnih monoslojeva sa projekcijom orbitala adsorbata. Promene elektronske strukture adsorbata slične su već spomenutim promenama do kojih dolazi u slučaju adsorpcije na čistim metalima. U svim slučajevima primetan je maksimum elektronske gustine približno između -5 i -7 eV u odnosu na Fermijev nivo, koji odgovara vezivnom stanju dobijenom hibridizacijom 1s orbitale vodonika sa sp- i d-trakama metala. Sa pomeranjem udesno duž periode d-trake se popunjavaju, a preklapanje orbitala se smanjuje. Pojavljuje se još jedan maksimum elektronske gustine adsorbata, u blizini Fermijevog nivoa, a usložnjava se i njena struktura iznad Fermijevog nivoa. Sama funkcija gustine stanja vodonika, kao i njena periodična zavisnost, ima složeniji oblik nego u slučaju čistih metala. Pod ovim se podrazumeva da je u svim slučajevima (sa izuzetkom Ru_{ML}/WC) d-traka metala pri interakciji sa WC podlogom pomeren naniže u odnosu na čistu (111) površinu, a da je ovaj pomeraj takođe složena funkcija položaja u PTE (odjeljak 4.2.4). Takođe, posmatrana su različita adsorpciona mesta a doprinos direktne interakcije vodonika sa WC-podlogom nije uzet u obzir. Zbog svega toga teško je dobijene rezultate direktno porediti sa čistim (111) metalnim površinama. Ipak, moguće je povezati povećanje gustine stanja adsorbata na višim energijama sa sprezanjem-interakcijom sa d-trakama, pri čemu su stanja adsorbata slabije razdvojena nego u slučaju čistih metala. Slabije sprezanje sa adsorbatom je i očekivano, naročito u slučaju Pd_{ML}/WC i Pt_{ML}/WC, s obzirom na jaku interakciju sa WC podlogom i veliki pomeraj centra d-trake naniže u odnosu na čiste metale.



Slika 4.21: Elektronske strukture d- (siva linija), s- (tamno siva kontura) i p-(sveđo siva kontura) stanja atoma metala i vodonika (crvena linija). Energije su prikazane u odnosu na Fermijev nivo.

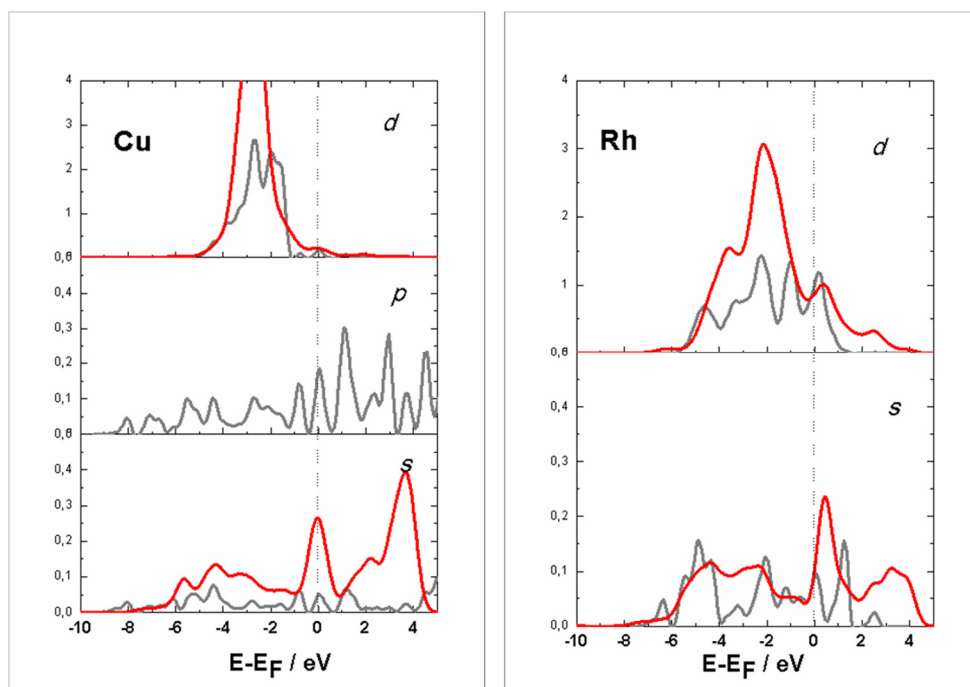
4.5.3 Veza elektronske strukture i energije adsorpcije

Model Hamera i Norskova podrazumeva centar d-trake, kao usrednjeni parametar koji objedinjuje interakciju supstrata sa svim stanjima adsorbata. Imajući u vidu diskutovanu elektronsku strukturu adsorbata, koja se za različite monoslojeve najviše menja u okolini Fermijevog nivoa, ovaj princip se može pojednostaviti. Ukoliko je veća elektronska gustina u stanjima neposredno ispod Fermijevog nivoa, ona će više doprinositi smanjenju jačine veze vodonik-podloga (E_{M-H}) (slika 4.21).

Na osnovu dosadašnje diskusije mogu se sumirati činioci koji vode poreklo od elektronske strukture, a doprinose E_{M-H} : 1) interakcija adsorbata sa sp-stanjima supstrata; njom je, između ostalog, određen prenos naelektrisanja adsorbat-supstrat; 2) interakcija stanja adsorbata sa d-stanjima supstrata; zavisi od rastojanja metal-adsorbat i složeno zavisi od položaja metala u PTE. U većini ispitivanih slučajeva, metal-vodonik veza na M_{ML}/WC slabi u odnosu na čistu (111) metalnu površinu. Tako je, na primer, u slučaju Pt_{ML}/WC i Pd_{ML}/WC očigledan doprinos smanjenju energije veze u odnosu na čistu (111) površinu dalo slabije sprezanje između d-traka metala i renormalizovanih stanja adsorbata usled jake interakcije sa WC-podlogom, koje za posledicu ima slabije razdvajanje rezonanci vodonika, tj. niskoenergetska stanja su manje stabilisana a visokoenergetska su više popunjena. Kada se posmatra centar d-trake Pt, odnosno Pd, koji se sa depozicijom na WC pomera naniže u odnosu na odgovarajuću (111) površinu, adsorpcija vodonika postaje slabija, što je u skladu sa modelom Kitchina [184].

U ovom slučaju sisteme od posebnog interesa predstavljaju Cu_{ML}/WC i Rh_{ML}/WC . U slučaju Cu_{ML}/WC , centar d-trake je pomeren naniže u odnosu na Cu(111), a, suprotno očekivanju na osnovu modela [184], vezivanje vodonika jače nego u slučaju čistog metala. Ovaj rezultat nije posledica istezanja d-traka Cu. Naime, u detaljnoj studiji adsorpcije vodonika na čistim Cu površinama, Sakong i Gros [200] su pokazali da istezanje rešetke pri pokrivenosti vodonikom 0.25 ML (što je slučaj i u sistemu Cu_{ML}/WC) ne doprinosi promeni energije adsorpcije na 3-koordinisanim adsorpcionim mestima, i istakli veliki uticaj rastojanja adsorbat-supstrat na jačinu sprezanja. Na čistoj (111) površini ravnotežno rastojanje vodonika od podloge iznosi 0.90 Å, dok je pri adsorpciji vodonika na Cu_{ML}/WC ono povećano na 0.93 Å. U ovom slučaju, s obzirom da su d-trake popunjene i da kao takve odbojno interaguju sa 1s orbitalom vodonika,

moguće je jaču adsorpciju, u određenom stepenu, pripisati povećanom rastojanju adsorbat-podloga, što za posledicu ima manju konstantu sprežanja i manju odbojnu interakciju. Ipak, treba imati u vidu da je promena rastojanja relativno mala u odnosu na povećanje E_{M-H} , koje dostiže 0.39 eV u odnosu na Cu(111) (Tabela 4.3). S druge strane, ako se uzme u obzir veliki prenos naelektrisanja sa Cu_{ML}/WC na vodonik, koji praktično izostaje u slučaju čiste Cu(111) površine [201], dobijena stabilizacija vodonika se može, pre svega, pripisati upravo ovom činiocu (slika 4.22). Može se reći da sinergijski efekat u smislu povećanja predviđene katalitičke aktivnosti Cu_{ML}/WC vodi poreklo od olakšanog prenosa elektrona s-karaktera sa Cu na H atome. Drugim rečima, za dobijenu optimizaciju E_{M-H} zaslužna je interakcija adsorbata sa sp- stanjima supstrata koja su na odgovarajući način modifikovana WC-podlogom. Do sličnih promena – jačanja E_{M-H} uz pomeraj centra d-trake naniže sa depozicijom monosloja – dolazi i kod sistema Ag_{ML}/WC i Au_{ML}/WC , i ove promene takođe u osnovi imaju interakciju sa sp- stanjima. U slučaju Ag_{ML}/WC stabilizacija vodonika je, slično kao za Cu_{ML}/WC , izazvana prenosom naelektrisanja iz s-orbitale, dok je kod Au_{ML}/WC u pitanju kovalentna interakcija sa p-orbitalom koja ima za posledicu pomeraj njenog maksimuma naniže.



Slika 4.22: Poređenje projekcija gustina stanja čistih (111) površina (siva linija) i monoslojeva na WC-podlozi (crvena linija), za Cu_{ML}/WC (levo) i Rh_{ML}/WC (desno). Energije su date u odnosu na Fermijev nivo.

U slučaju $\text{Rh}_{\text{ML}}/\text{WC}$, s obzirom da je pomeraj centra d-trake naniže u odnosu na čistu (111) metalnu površinu u ovom slučaju u skladu sa smanjenjem $E_{\text{M-H}}$ po modelu [184], presudan uticaj na poboljšanje predviđene katalitičke aktivnosti ima modifikacija d-trake u interakciji sa WC podlogom. Promena strukture s-trake u okolini Fermijevog nivoa u odnosu na $\text{Rh}(111)$ nije značajna, a njen maksimum se nalazi iznad Fermijevog nivoa (slika 4.22). Prenos naelektrisanja na vodonik pri adsorpciji je mnogo manji nego za $\text{Cu}_{\text{ML}}/\text{WC}$, pa se može zaključiti da ova vrsta interakcije sa sp-stanjima ne igra bitnu ulogu u povećanju predviđene katalitičke aktivnosti. Sličan trend je ostvaren i za ostale sisteme sa delimično popunjenim d-trakama, a na primeru $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{WC}$ i $\text{Pd}_{\text{ML}}/\text{WC}$ je ranije detaljno prodiskutovan. Princip uticaja strukture d-trake na katalitičku aktivnost na primeru Rh tankih slojeva takođe je ispitivan od strane grupe Šmiklera, pri čemu ona nije direktno povezana sa energijom adsorpcije vodonika. Soldano i saradnici [202] pripisali su dobru očekivanu katalitičku aktivnost Rh/Au optimalnom odnosu hemijskih interakcija i istežanja rešetke. Dobijeno je smanjenje aktivacione barijere za disocijaciju vodonika sa 0.88 eV za $\text{Rh}(111)$ površinu na samo 0.18 eV na Rh/Au , koje je uzrokovano interakcijom površine sa vodonikom na većim rastojanjima.

5. Zaključak

U skladu sa zadacima definisanim u okviru cilja rada:

1. Ispitana je adhezija Pd i Pt na monokristalnoj ravni WC(0001) u intervalu pokrivenosti 0.25 – 2 ML sa stanovišta jačine veze/stabilnosti, elektronske strukture i relaksacije. Potvrđena je jaka adhezija Pd i Pt slojeva na WC podlozi, pri čemu se Pt vezuje jače nego Pd, a W-terminirana površina jače interaguje s metalom od C-terminirane. Analizirana je elektronska struktura Pt i Pd monoslojeva, pri čemu je zaključeno da je promena u odnosu na strukturu odgovarajuće čiste (111) metalne površine određena ukupnim doprinosom hemijskih interakcija sa podlogom i istezanja rešetke metala usled prilagođavanja WC podlozi. Prvi od ovih efekata stabilizuje d-trake monosloja a drugi ih destabilizuje. Sa formiranjem dvosloja metala uticaj interakcije sa podlogom prestaje, da bi deformacija rešetke postala ključni činioc koji određuje elektronsku strukturu Pd i Pt.

2. Ispitivanje je prošireno i na monoslojeve drugih prelaznih metala; pored Pd i Pt ispitani su Cu, Ru, Rh, Ag, Ir, Au. Ukazano je na vezu jačine vezivanja sa WC podlogom i kohezivne energije kao unutrašnjeg svojstva metala, što je iskorišćeno za predviđanje stabilnosti ovih sistema. Na ovaj način, formiranje monoslojeva metala sa velikom kohezivnom energijom (Ru, Ir) nije verovatno, dok je za ostale ispitivane metale (Cu, Rh, Pd, Pt, Ag) teorijski moguće, a u nekim slučajevima i eksperimentalno ostvareno. U svim slučajevima elektronska struktura je bitno izmenjena u odnosu na čiste metalne površine, a ovo odstupanje je povezano sa periodičnom promenom prečnika atoma metala i rastojanja adsorbovanog atoma metala od WC podloge, i njihovim doprinosom elektronskoj strukturi.

3. Diskutovana je mogućnost predviđanja katalitičke aktivnosti površina na osnovu DFT izračunatih veličina, pri čemu su razmotrena eventualna ograničenja ovako dobijenih rezultata. Konstrukcija vulkanske krive koja povezuje DFT izračunate energije adsorpcije vodonika sa eksperimentalno dobijenim gustinama struje izmene odabrana je kao jednostavan pristup koji se više puta pokazao praktično primenljivim.

4. Ispitana je adsorpcija vodonika na definisanim površinama. Na primeru Pt i Pd pokazano je na koji način adhezija metala na WC, posredstvom modifikacije elektronske strukture, utiče na reaktivnost površina za adsorpciju vodonika. Energije vezivanja vodonika na monoslojevima prelaznih metala se takođe bitno menjaju u odnosu na čiste metalne gusto pakovane površine, pokazujući sličnu periodičnost.

5. Pokazano je da postoji mogućnost konstruisanja vulkanske krive koja objedinjuje volfram-karbid, monoslojeve i dvoslojeve Pt i Pd na W- i C-terminiranoj WC(0001) površini, i čiste metale. Konstatovano je da nijedan od ispitivanih sistema ne prevazilazi Pt(111) po, eksperimentalnoj ili očekivanoj, katalitičkoj aktivnosti. Dobijeni rezultati su poslužili za diskusiju činilaca (unutrašnjih – elektronskih, i spoljašnjih – elektrohemijskih) koji eventualno doprinose poboljšanju svojstava metala na WC-podlozi u odnosu na Pt/C katalizator. Pri tom je zaključeno da je doprinos elektronske strukture WC podloge, lokalizovan samo na jedan sloj Pt atoma, nedovoljan da bi, putem modifikacije elektronske strukture, uticao na katalitičku aktivnost Pt nanočestica.

6. Konstruisana je vulkanska kriva sa koje je bilo moguće predvideti aktivnost do sada eksperimentalno neispitanih sistema, uz procenjenu relativnu grešku koja nije veća od međusobnog neslaganja različitih literaturnih podataka za gustine struje izmene. Od analiziranih monoslojeva najviše pažnje su privukli Cu i Rh na W-terminiranoj WC(0001) površini, s obzirom na predviđenu aktivnost praktično jednaku Pt(111). Nijedan od ovih sistema nije do sad ispitivan kao katalizator za reakcije vodonične elektrode, a Cu_{ML}/WC nije eksperimentalno ni pripremljen.

7. Diskutovana je mogućnost dobijanja Cu_{ML}/WC i Rh_{ML}/WC monoslojeva i njihova očekivana stabilnost u elektrohemijskim uslovima rada vodonične elektrode. Na osnovu analize zavisnosti metal-metal i metal-podloga interakcija u zavisnosti od pokrivenosti (termodinamički aspekt), kao i ispitivanja verovatnoće aglomeracije monosloja usled difuzije (kinetički aspekt), ukazano je na realnu mogućnost pripreme ovakvih sistema u UHV uslovima. U nastavku, analiziran je model

galvanske ćelije koji omogućava procenu potencijala rastvaranja metalnog monosloja na osnovu DFT izračunatih veličina. Pokazano je da su ispitivani materijali stabilni u uslovima elektrolize vodonika, kao i da interval stabilnosti u uslovima rada anode PEM gorivne ćelije iznosi najmanje 0.75 V.

Dobijeni rezultati doprineli su boljem razumevanju katalitičke aktivnosti metala na volfram-karbidnoj podlozi, za reakcije vodonične elektrode. Ukazano je na mogućnost primene Cu_{ML}/WC(0001) i Rh_{ML}/WC(0001) sistema kao superiornih elektrokatalizatora s obzirom da se za njih očekuje velika aktivnost i zadovoljavajuća stabilnost u uslovima od interesa. Ovaj rezultat takođe ukazuje na mogućnost razvijanja većeg broja ovakvih „podloga-tanak sloj“ sistema koji bi u budućnosti mogli biti ispitani, pri čemu uopšte ne sadrže platinu. Na taj način, opšti principi na koje je ukazano u ovom radu ujedno mogu predstavljati polaznu tačku za novu klasu ispitivanja u oblasti konverzije energije.

Reference

1. AJ Bard and LR Faulkner: *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, Wiley (2001)
2. NM Marković, BN Grgur ana PN Ross: *Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 5405
3. PM Quaino, MR Gennero de Chialvo, AC Chialvo: *Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description*, Electrochim. Acta 52 (2007) 7396
4. BE Conway, L Bai: *State of adsorption and coverage by overpotential-deposited H in the H₂ evolution reaction at Au and Pt*, Electrochim. Acta 31 (1986) 1013
5. N Markovic, CA Lucas, V Climent, V Stamenkovic, P Ross: *Surface electrochemistry on an epitaxial palladium film on Pt(111): surface microstructure and hydrogen electrode kinetics* Surf. Sci. 465 (2000) 103
6. JH Barber, BE Conway: *Structural specificity of the kinetics of the hydrogen evolution reaction on the low-index surfaces of Pt single-crystal electrodes in 0.5 M dm⁻³ NaOH*, J. Electroanal. Chem. 461 (1999) 80
7. K Oldham, J Myland: *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, San Diego (1993)
8. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-t01-tafel.htm>
9. D Pletcher: *A First Course in Electrode Processes*, RSC Publishing (2009)
10. KC Neyerlin, W Gu, J Jorne, HA Gasteiger: *Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions* Journal Of The Electrochemical Society, 154 7 (2007) B631
11. E Skúlason, GS. Karlberg, J Rossmeisl, T Bligaard, J Greeley, H Jónsson, JK Nørskov: *Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode*, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 25 (2007) 3241
12. MR Gennero de Chialvo, AC Chialvo: *Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction. Part I. Theoretical aspects* Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 4009
13. 1PM Quaino, MR Gennero de Chialvo, AC Chialvo: *Hydrogen diffusion effects on the kinetics of the hydrogen electrode reaction Part II. Evaluation of kinetic parameters* Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 4450
14. AT Hubbard, PR Ishikawa, J Katekaru: *Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and low-energy electron diffraction: Part II. Comparison of the*

- electrochemical activity of Pt(100) and Pt(111) surfaces* J. Electroanal. Chem. 86 (1978) 271
15. AS Homa, E Yeager, BD Cahan: *Lead-ads thin-layer electrochemical studies of hydrogen adsorption on platinum single crystals*, J. Electroanal. Chem. 150 (1983) 181
 16. FT Wagner, PN Ross: *LEED analysis of electrode surfaces: Structural effects of potentiodynamic cycling on Pt single crystals*, J. Electroanal. Chem. 1983, 150, 141
 17. II Physhnogreva, AM Skundin, Yu B Vasiliev; VS Bagotski: *Effect of crystallographic orientation on the hydrogen and oxygen overvoltage of platinum*, *Elektrokhimiya* 6 (1970) 142
 18. BM Ocko, J Wang, A Davenport, H Isaacs: *In situ X-ray reflectivity and diffraction studies of the Au(001) reconstruction in an electrochemical cell* Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1466
 19. IM Tidswell, NM Marković, PN Ross: *Potential dependent surface relaxation of the Pt(001)/electrolyte interface* Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 1601
 20. I Villegas, M Weaver: *Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy* J. Chem. Phys. 101 (1994) 1648
 21. OM Magnussen, J Wiechers RJ Behm: *In situ scanning tunneling microscopy observations of the potential-dependent (1×2) reconstruction on Au(110) in acidic electrolytes* Surf. Sci. 289 (1993) 139
 22. FA Moeller, OM Magnussen, RJ Behm: *In situ scanning tunneling microscopy observations of the potential-dependent (1×2) reconstruction on Au(110) in acidic electrolytes* Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 107
 23. K. Christman: *Interaction of hydrogen with solid surfaces* Surf Sci Rep 9, 1-163 (1988)
 24. NM Marković, TJ Schmidt, BN Grgur, HA Gasteiger, RJ Behm, and PN Ross: *Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111)–Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation* J. Phys. Chem. B 1999, 103, 8568-8577
 25. R Gómez, JM Orts, B Álvarez-Ruiz, JM Feliu: *Effect of Temperature on Hydrogen Adsorption on Pt(111), Pt(110), and Pt(100) Electrodes in 0.1 M HClO₄*, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 228
 26. N Garcia-Araez, V Climent, JM. Feliu: *Analysis of temperature effects on hydrogen and OH adsorption on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) by means of Gibbs thermodynamics*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 649 1-2 (2010) 69
 27. DD Eley, EK Rideal: *The Catalysis of the Parahydrogen Conversion by Tungsten* Proc. Roy. Soc., A178 (1941) 429

28. SK Rangarajan: *Topics in Pure and Applied Electrochemistry*, Society for the Advancement of Electrochemical Sci. and Tech. (1975)
29. JO'M. Bockris: *Electrolytic polarisation—I. The overpotential of hydrogen on some less common metals at high current densities. Influence of current density* Faraday Discuss., 1 (1947) 95
30. KF Bonhoeffer: *Anwendung der Quantentheorie auf photochemische Sensibilisierungen* Zeit. Phys. Chem., B113 (1923) 199
31. H Gerischer: *Mechanismus der elektrolitischen Wasserstoffabscheidung und Adsorptionsenergie von atomarem Wasserstoff*, B. Soc. Chim.Belg., 67:506, 1958.[23]
32. BE Conway and J O Bockris: *Electrolytic hydrogen evolution kinetics and its relation to the electronic and adsorptive properties of the metal*, Journal Of Chemical Physics, 26 3 (1957) 532
33. S Trasatti: *Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals. electrolytic hydrogen evolution in acid solutions*, Journal Of Electroanalytical Chemistry, 39 1 (1972) 163
34. JO'M. Bockris: *Die Kinetik der Wasserstoffentwicklung als eine Funktion des Elektrodenmaterials* Zeit. Elektrochem., 55 (1951) 105.
35. R Parsons: *The kinetics of electrode reactions and the electrode material* Surf. Sci., 2 (1964) 418
36. A Capon, R Parsons: *The rate of a simple electron exchange reaction as a function of the electrode material* J. Electroanal. Chem., 46 (1973) 215
37. D Galizzioli and S Trasatti: *Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: IV. Simple electron exchange reactions. Fe^{2+}/Fe^{3+} redox couple* J. Electroanal Chem., 44 (1973) 367
38. R Parsons in: *Catalysis in Electrochemistry: From Fundamental Aspects to Strategies for Fuel Cell Development*, edited by Schmickler W and Santos E, Wiley (2011)
39. R Parsons: *The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen* Trans. Faraday Soc., 54 (1958) 1053
40. R Parsons and J O'M. Bockris: *Calculation of the energy of activation of discharge of hydrogen ions at metal electrodes* Trans. Faraday Soc., 47 (1951) 914
41. AM Azzam and JO'M Bockris: *The kinetics of the hydrogen evolution reaction at high current densities* Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 145
42. MI Temkin: *Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules* Zhur. Fiz.Khim., 15 (1941) 296

43. BE Conway and BV Tilak: *Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H* *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3571
44. L I Krishtalik, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 7, edited by P Delahay, Interscience (1970)
45. J K Nørskov, T Bligaard, A. Logadottir, JR Kitchin, JG Chen, S Pandelov and U Stimming: *Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution* *J. Electrochem. Soc.*, 152 3 (2005) J. 23
46. J K Nørskov, T Bligaard, A. Logadottir, JR Kitchin, JG Chen, S Pandelov and U Stimming: *Response to "Comment on 'Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution' [J. Electrochem. Soc., 152, J23 (2005)]"* *J Electrochem Soc* 153 (2005), L33
47. S Zhang, YY Shao, GP Yin and YH Lin: *Stabilization of platinum nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction using poly(diallyldimethylammonium chloride)* *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7995
48. A Chen and P Holt-Hindle: *Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications* *Chem. Rev.*, 110 (2010) 3767
49. J Snyder, T Fujita, MW Chen, J Erlebacher: *Oxygen reduction in nanoporous metal–ionic liquid composite electrocatalysts* *Nat. Mater.* 9 (2010) 904
50. S. Trasatti, in: *Advances In Electrochemical Science and Engineering*. edited by H Gerischer and CW Tobias Vol 2, VCH, Weinheim (1992)
51. J. De Carvalho, G. Tremiliosi Filho, L. Avaca, E. Gonzalez: *Electrodeposits of iron and nickel-iron for hydrogen evolution in alkaline solutions* *International Journal of Hydrogen Energy* 14 (1989) 161
52. T Fujimoto, S Terauchi, H Umehara, I Kojima, W Henderson: *Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts*. *Chem. Mater.* 13 (2001) 1057
53. N Patrito, YL Page, YL, P L'Ecuyer, D Wang,: *Tunable platinum-ruthenium nanoparticle properties using microwave synthesis*. *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3378
54. SH Joo, SJ Choi, I Oh, J Kwak, Z Liu, O Terasaki, R Ryoo: *Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles*. *Nature* 412 (2001) 169
55. CA Bessel, K Laubernds, NM Rodriguez, RTK Baker: *Graphite Nanofibers as an electrode for fuel cell applications*. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1115
56. C Wang, M Waje, X Wang, JM Tang, RC Haddon, Y Yan: *Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes*. *Nano Lett.* 4 (2004) 345
57. HA Gasteiger, JE Panels, SG Yan: *Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading*. *J. Power Sources* 127 (2004) 162

58. S Srinivasan in : “*Electrode Kinetic and Electrocatalytic Aspects of Electrochemical Energy Conversion*”, edited by OJ Murphy, S Srinivasan and BE Conway Plenum Press, New York (1992)
59. SY Huang, P Ganesan, S Park, BN Popov: *J. Am.Chem. Soc.* 131 (2009) 13898
60. S Sharma, BG Pollet: *Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review*, *J Power Sources* 208 (2012) 96
61. DJ Ham, JS Lee: *Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells* *Energies*, 2 (2009) 873
62. B Hammer, JK Nørskov: *Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces*. *Surface Science*, 343 3 (1995) 211
63. M Mavrikakis, B Hammer, JK Nørskov: *Effect of strain on the reactivity of metal surfaces*. *Physical Review Letters*, 81 13 (1998) 2819
64. J Greeley, JK Nørskov, LA Kibler, AM El-Aziz, DM Kolb: *Hydrogen evolution over bimetallic systems: Understanding the trends*. *Chemphyschem*, 7(5) (2006) 1032
65. RB Levy, M Boudart: *Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis* *Science*, 181 (1973) 547
66. WF Chen, JT Muckerman and E Fujita: *Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts* *Chem. Commun.*, 49 (2013) 8896
67. HH Hwu, JG Chen: *Surface Chemistry of Transition Metal Carbides* *Chem. Rev.* 105 (2005) 185
68. ST Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie, Glasgow, (1996)
69. A Serov, C Kwak: *Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application* *Appl. Catal., B*, 90 (2009) 313
70. E Antolini, ER Gonzalez: *Tungsten-based materials for fuel cell applications* *Appl. Catal., B*, 96 (2010) 245
71. DV Esposito, JG Chen: *Monolayer platinum supported on tungsten carbides as low-cost electrocatalysts: opportunities and limitations*. *Energy Environ Sci* 4 (2011) 3900
72. CDA Brady, EJ Rees, GT Burstein: *Electrocatalysis by nanocrystalline tungsten carbides and the effects of codeposited silver* *J. Power Sources* 179 (2008) 17
73. EJ Rees, K Essaki, CDA. Brady, GT Burstein: *Hydrogen electrocatalysts from microwave-synthesised nanoparticulate carbides* *J. Power Sources* 188 (2009) 75
74. M Nagai, M Yoshida, H Tominaga: *Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts* *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5430

75. S Izhar, M Yoshida, M Nagai: *Characterization and performances of cobalt–tungsten and molybdenum–tungsten carbides as anode catalyst for PEFC* Electrochim. Acta 54 (2009) 1255
76. MB Zellner, JG Chen: *Potential Application of Tungsten Carbides as Electrocatalysts: Synergistic Effect by Supporting Pt on CW(110) for the Reactions of Methanol, Water, and CO* J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1483
77. EC Weigert, AL Stottlemeyer, MB Zellner, JG Chen: *Tungsten Monocarbide as Potential Replacement of Platinum for Methanol Electrooxidation* J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14617
78. DV Esposito, ST Hunt, AL Stottlemeyer, KD Dobson, BE McCandless, RW Birkmire, JG Chen: *Low-Cost Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Monolayer Platinum on Tungsten Monocarbide Substrates* Angew. Chem., Int. Ed. 49 (2010) 9859
79. TG Kelly, AL Stottlemeyer, H Ren and JG Chen: *Comparison of O–H, C–H, and C–O Bond Scission Sequence of Methanol on Tungsten Carbide Surfaces Modified by Ni, Rh, and Au* J. Phys. Chem. C, 115(2011) 6644
80. F Harnisch, U Schroder, M Quaas, F Scholz: *Electrocatalytic and corrosion behaviour of tungsten carbide in near-neutral pH electrolytes* Appl. Catal. B 87 (2009) 63
81. F Harnisch, G Sievers, U Schroder: *Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions* Appl. Catal. B 89 (2009) 455
82. MC Weidman, DV Esposito, IJ Hsu, JG Chen: *Electrochemical Stability of Tungsten and Tungsten Monocarbide (WC) Over Wide pH and Potential Ranges* J. Electrochem. Soc. 157 (2010) F179
83. EC Weigert, DV Esposito, JG Chen: *Cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy studies of electrochemical stability of clean and Pt-modified tungsten and molybdenum carbide (WC and Mo₂C) electrocatalysts* J. Power Sources 193 (2009) 501
84. AL Stottlemeyer, EC Weigert, JG Chen: *Tungsten Carbides as Alternative Electrocatalysts: From Surface Science Studies to Fuel Cell Evaluation* Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 16
85. Y Shao-Horn, WC Sheng, S Chen, PJ Ferreira, EF Holby, D Morgan: *Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells* Top. Catal. 46 (2007) 285
86. PJ Ferreira, GJ Ia O', Y Shao-Horn, D Morgan, R Makharia, S Kocha, HA Gasteiger: *Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation* J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2256

87. LI Johansson: *Electronic and structural properties of transition-metal carbide and nitride surfaces* Surf. Sci. Rep. 21 (1995) 177
88. KL Hakansson, HIP Johansson, LI Johansson: *High-resolution core-level study of hexagonal WC(0001)* Phys. Rev. B: Condens. Matter 49(1994) 2035
89. J Brillo, H Kuhlenbeck, HJ Freund: *Interaction of O₂ with WC(0001)* Surf. Sci. 409 (1998) 199
90. B Bozzini, GP De Gaudenzi, A Fanigliulo, C. Mele: *Electrochemical oxidation of WC in acidic sulphate solution* Corros. Sci. 46 (2004) 453
91. JG Chen, CA Menning, MB Zellner: *Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties* Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 201
92. H Chhina, S Campbell, O Kesler: *High surface area synthesis, electrochemical activity and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in PEMFC* J Power sources 179 (2008) 50
93. H Chhina: *Oxidation-resistant catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells* PhD thesis, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto (2009)
94. Y Liu, WE Mustain: *Evaluation of tungsten carbide as the electrocatalyst support for 508 platinum hydrogen evolution/oxidation catalysts*. Int J Hydrogen Energ 37(2012) 8929
95. Ma C, Liu T, Chen L. A computational study of H₂ dissociation and CO adsorption on the PtML/WC(0001) surface. Appl Surf Sci 256 (2010) 7400
96. TG Kelly and JG Chen: *Metal overlayer on metal carbide substrate: unique bimetallic properties for catalysis and electrocatalysis* Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8021
97. AL Stottlemeyer, TG Kelly, Q Meng, JG Chen: *Reactions of oxygen-containing molecules on transition metal carbides: Surface science insight into potential applications in catalysis and electrocatalysis* Surf. Sci. Rep. 67 (2012) 201
98. DV Esposito, ST Hunt, YC Kimmel, JG Chen: *A New Class of Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water Electrolysis: Metal Monolayers Supported on Low-Cost Transition Metal Carbides*. J Am Chem Soc 134 (2012) 3025
99. DJ Ham, R Ganesan, JS Lee: *Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water* Int. J. Hydrogen Energy, 33(2008) 6865
100. YC Kimmel, DV Esposito, RW Birkmire, JG Chen: *Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts*. Int J Hydrogen Energ 37 (2012) 3019

101. J Lemaitre, BT Vidick, B Delmon: *Control of the catalytic activity of tungsten carbides: I. Preparation of highly dispersed tungsten carbides*. J Catal 99 (1986) 415
102. BT Vidick, J Lemaitre, B Delmon: *Control of the catalytic activity of tungsten carbides: II. Physicochemical characterizations of tungsten carbides*. J Catal 99 (1986) 428
103. C Ma, J Sheng, N Brandon, C Zhang, G Li: *Preparation of tungsten carbide-supported nano Platinum catalyst and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution* Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) 2824.
104. TG Kelly, ST Hunt, DV Esposito, JG Chen: *Monolayer palladium supported on molybdenum and tungsten carbide substrates as low-cost hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalysts* Int J Hydrogen energy 38 (2013) 5638
105. 105. TG Kelly, AL Stottlemeyer, H Ren, JG Chen: *Comparison of OH, CH, and CO Bond Scission Sequence of Methanol on Tungsten Carbide Surfaces Modified by Ni, Rh, and Au*. J Phys Chem C 115 (2011) 6644
106. M Shao: *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non- and Low- Platinum Approach*, Springer, 2013
107. F Hu, G Cui, Z Wei, PK Shen: *Improved kinetics of ethanol oxidation on Pd catalyst supported on WC/C nanotubes*, Electrochem Commun 10 (2008) 1303
108. DJ Ham, S Han, C Pak, SM Ji, S-A Jin, H Chang: *High Electrochemical Performance and Stability of Co-Deposited Pd–Au on Phase-Pure Tungsten Carbide for Hydrogen Oxidation*. Top Catal 55 (2012) 922
109. M Wu , PK Shen, Z Wei, S Song, M Nie: *High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction* Journal of Power Sources 166 (2007) 310
110. M.T.M. Koper, in: Modern Aspects of Electrochemistry, C.G. Vayenas, B.E.Conway, R.E. White (Eds.) Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2000)
111. PB Balbuena, SR Calvo, EJ Lamas, PF Salazar, JM Seminario: *Adsorption and Dissociation of H₂O₂ on Pt and Pt–Alloy Clusters and Surfaces*. J. Phys. Chem. B 110 (2006) 17452
112. Y Ma, P Balbuena: *OOH dissociation on Pt clusters*. Chem Phys Lett 447 (2007) 289
113. M Huda, L Kleinman: *Hydrogen adsorption and dissociation on small Pt clusters: an electronic structure density functional study*. Phys. Rev. B 74 (2006) 195407
114. DS Sholl, JA Steckel: *DFT - a practical introduction*, Wiley (2009)
115. BC Han, CR Miranda, G Ceder: *Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on platinum nanoparticles: A first-principles study* Phys Rev B 77 (2008) 075410

116. JA Pople: *Quantum Chemical Models (Nobel Lecture)*, Angew. Chem. Int. Ed 38 (1999) 1894
117. W Kohn: *Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functional*, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253
118. JR Kitchin, JK Nørskov, MA Barteau, JG Chen: *Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals*, J. Chem. Phys. 120 (2004) 10240
119. A Gross, S Schnur: *Challenges in the first-principles description of reactions in electrocatalysis*, Catal Today, 165 (2011) 1 129
120. E Santos, P Quaino, W Schmickler: *Theory of electrocatalysis hydrogen evolution and more* Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 11224
121. E Santos, W Schmickler in *Recent advances in electrocatalysis: Theory and experiment in electrocatalysis*, edited by PB Balbuena, VK Subramanian, Springer (2010)
122. EW Hansen, M Neurock: *First-principles-based Monte Carlo simulation of ethylene hydrogenation kinetics on Pd*, J. Catal. 196 (2000) 241
123. K Reuter, D Frenkel, M Scheffler: *The steady state of heterogeneous catalysis, studied by first-principles statistical mechanics*, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 116105
124. K Honkala, A Hellman, IN Remediakis, A Logadottir, A Carlsson, SDahl, CH Christensen, JK Nørskov: *Ammonia synthesis from first-principles calculations*, Science 307 (2005) 555
125. S Kandoi, J Greeley, MA Sanchez-Castillo, ST Evans, AA Gokhale, JA Dumesic, M Mavrikakis: *Prediction of experimental methanol decomposition rates on platinum from first principles*. Top. Catal. 37 (2006) 17
126. J Greeley, TF Jaramillo, J Bonde, I Chorkendorff, JK Nørskov: *Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution*, Nature Mater. 5 (2006) 909
127. M Born, R Oppenheimer: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Ann Phys 84(1927)457
128. A Szabo, NT Ostlund: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications (1996)
129. G Ceder, N Marzari: *Hartree Fock and DFT*, Massachusetts Institute of Technology, (2005) http://www.chemistry2011.org/ResourceFiles/2_17_note.pdf
130. PE Cade and WM Huo: *Electronic Structure of Diatomic Molecules. VI. A. Hartree—Fock Wavefunctions and Energy Quantities for the Ground States of the First-Row Hydrides*, J. Chem. Phys. 47 (1967) 614

131. ROJones, O Gunnarsson: *The density functional formalism, its applications and prospects*, Rev. Mod. Phys. 61(1989) 689
132. PP Rushton: *Towards a Non-Local Density Functional, Description of Exchange and Correlation*, PhD thesis, Departments of Chemistry and Physics, University of Durham (2002)
133. P Hohenberg, W Kohn: *Inhomogeneous electron gas*. Phys Rev 136 (1964) B864
134. W Kohn, LJ Sham: *One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas*. Phys Rev 140 (1965) A1133
135. AD Khein, J Singh, CJ Umrigar: *All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems*, Phys. Rev. B 51 (1994) 4105
136. J Kohanoff: *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*, Cambridge University Press (2006)
137. AD Becke: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior* Phys. Rev. A 38 (1988) 3098
138. JP Perdew, K Burke, M Ernzerhof: *Generalized Gradient Approximation Made Simple* Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
139. JP Perdew, JA Chevary, SH Vosko, KA Jackson, MR Pederson, DJ Singh, and C Fiolhais: *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671
140. A. Gross: *Theoretical surface science – a microscopic perspective*, Springer (2009)
141. JC Cuevas: *Introduction to Density Functional Theory*, School on “Dynamics of interacting electrons in quantum wires”, Miraflores (2003)
142. P Schwerdtfeger: *The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory*, Chem Phys Chem 12 (2011) 17 3143
143. R Martin: *Electronic structure - basic theory and practical methods*, Cambridge university press, Cambridge (2004)
144. F Bloch: *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Z Phys 52 (1929) 555
145. HJ Monkhorst, JD Pack: *Special points for Brillouin zone integrations*. Phys Rev B 13 (1976) 5188
146. M Methfessel, AT Paxton: *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals* Phys Rev B 40 (1989) 3616
147. K Ho, C Fu, B Harmon, W Weber, D Hamann: *Vibrational Frequencies and Structural Properties of Transition Metals via Total-Energy Calculations*, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 673

148. N Marzari, D Vanderbilt, A De Vita, MC Payne: *Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface*. Phys Rev Lett 82 (1999) 3296
149. <http://de.wikipedia.org/wiki/Oberfl%C3%A4chenrelaxation>
150. P Giannozzi, S Baroni, N Bonini, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, et al: *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. J Phys-Condens Matt 21 (2009) 395502.
151. D Vanderbilt: *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892
152. F Giustino, *Materials modeling using DFT – properties and predictions*, Oxford, 2014
153. DV Suetin, IR Shein, AL Ivanovskii: *Electronic properties of hexagonal tungsten monocarbide (h-WC) with 3d impurities from first-principles calculations*, Physica B 404 (2009) 1887
154. DJ Siegel, LG Hector Jr, JBadams: *Adhesion, stability, and bonding at metal/metal-carbide interfaces: Al/WC*. Surf Sci 498 (2002) 321
155. N Gaston, S Hendy: *Hydrogen adsorption on model tungsten carbide surfaces*, Catal Today 146 (2009) 223
156. VG Zavodinsky: *Small tungsten carbide nanoparticles: Simulation of structure, energetics, and tensile strength* Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28 (2010) 446
157. W Humphrey, A Dalke, K Schulten: *VMD: Visual molecular dynamics* Journal of Molecular Graphics, 14 (1996) 1 33
158. I Pašti, S Mentus: *First principles study of adsorption of metals on Pt(111) surface*. J Alloy Compd 497 (2010) 38
159. C Kittel, P McEuen: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley: Hoboken, NJ (2005)
160. VR Stamenkovic, BS Mun, M Arenz, KJJ Mayrhofer, CA Lucas, G Wang, et al: *Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces*. Nat Mater 6 (2007) 241
161. JR Kitchin, JK Norskov, MA Barteau, JG Chen: *Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces*. Phys Rev Lett 93 (2004) 156801
162. Pašti IA, Gavrilov NM, Mentus, SV. *Hydrogen Adsorption on Palladium and Platinum*, Advances in Physical Chemistry, 2011 (2011) 305634
163. W-X Li, C Stampfl, M Scheffler: *Oxygen adsorption on Ag(111): A density-functional theory investigation*. Phys Rev B 65 (2002) 075407

164. JLF Da Silva, C Stampfl, M Scheffler: *Converged properties of clean metal surfaces by all electron first-principles calculations*. Surf Sci 600 (2006) 703
165. H Tao, J Yin, Z Yin, C Zhang, J Li, B Huang: *First-principles study on the lattice stability of elemental Co, Rh, and Ir in the VIIIB group*. Rare Metals 28 (2009) 212
166. Z Zhou, F Gao, DW Goodman: *Deposition of metal clusters on single-layer graphene/Ru(0001): Factors that govern cluster growth*. Surf Sci 604 (2010) L31
167. JR Kitchin, JK Nørskov, MA Barteau, JG Chen: *Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals* J.Chem. Phys. 120 (2004) 10240
168. WA Harrison: *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Dover Publications, Inc. New York (1989)
169. BE Conway, EM Beatty, PAD De Maine: *Electrochemical kinetics of hydrogen evolution at copper-nickel alloys. Relation to electronic properties of the electrodes* Electrochim. Acta 7 (1962) 39
170. P Sabatier: *Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse* Ber.Dtsch. Chem. Ges.44 (1911) 1984.
171. OAPetrii, GA Tsirlina: *Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science* Electrochimica Acta, 39 (1994) 1739
172. W Schmickler, S Trasatti: *Comment on "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution" [J. Electrochem. Soc., 152, J23 (2005)]* Journal of the Electrochemical Society, 153 (2005) L31.
173. G Jerkiewicz: *Sorption of hydrogen at/in electrodes* Progress in Surface Science, 57 (1998) 2 137
174. E Protopopoff, P Marcus: *Effect of chemisorbed sulfur on the electrochemical hydrogen adsorption and recombination reactions on Pt(111)* J Vac Sci Technol A, 5 (1987) 944
175. E Protopopoff, P Marcus: *Effects of chemisorbed sulphur on the hydrogen adsorption and evolution on metal single crystal surfaces* J Chim Phys 88 (1991) 1423
176. E Protopopoff, P Marcus: *Poisoning of the Cathodic Hydrogen Evolution Reaction by Sulfur Chemisorbed on Platinum (110)* J Electrochem Soc 135 (1988) 3073
177. J Horiuti, M Polanyi: *Grundlinien einer Theorie der Protoniübertragung* Acta Physicochim. USSR 2 (1935) 505
178. J Cheng, P Hu, P Ellis, S French, G Kelly, CM Lok: *Brønsted–Evans–Polanyi Relation of Multistep Reactions and Volcano Curve in Heterogeneous Catalysis* J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 1308

179. RW Joyner, RA Santen: *Elementary reaction steps in heterogenous catalysis*, Springer (1993)
180. B Hammer, Y Morikawa, JK Norskov: *CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers*. Phys Rev Lett 76 (1996) 2141
181. B Hammer, JK Norskov, C Bruce. HK Gates: *Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts*. Adv Catal 45 (2000) 71
182. 182. I Pašti, S Mentus: *DFT study of adsorption of hydrogen and carbon monoxide on $Pt_{x}Bi_{1-x}/Pt(111)$ bimetallic overlayers: correlation to surface electronic properties*. Phys Chem Chem Phys 11 (2009) 6225
183. J Fearon, GW Watson: *Hydrogen adsorption and diffusion on $Pt\{111\}$ and $PtSn\{111\}$* . J Mater Chem 16 (2006) 1989
184. JR Kitchin: *Correlations in coverage-dependent atomic adsorption energies on $Pd(111)$* . Phys Rev B 79 (2009) 205412.
185. D Vasić, Z Ristanović, I Pašti, S Mentus: *Systematic DFT–GGA Study of Hydrogen Adsorption on Transition Metals*. Russ J Phys Chem 85 (2011) 2373
186. Y Hara, N Minami, H Matsumoto, H Itagaki: *New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications*. Appl Catal A-Gen 332 (2007) 289
187. Y Shao, J Liu, Y Wang, Y Lin: *Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects*. J Mater Chem 19 (2009) 46
188. J Shim, CR Lee, HK Lee, JS Lee, EJ Cairns: *Electrochemical characteristics of $Pt-WO_3/C$ and $Pt-TiO_2/C$ electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell*. J Power Sources 102 (2001) 172
189. F Wang, C Di Valentin, G Pacchioni: *DFT Study of Hydrogen Adsorption on the Monoclinic $WO_3(001)$ Surface*. J Phys Chem C 116 (2012) 10672
190. IJ Hsu, YC Kimmel, Y Dai, S Chen, JG Chen: *Rotating disk electrode measurements of activity and stability of monolayer Pt on tungsten carbide disks for oxygen reduction reaction*. J Power Sources 199 (2012) 46
191. ME Björketun, AS Bondarenko, BL Abrams, I Chorkendorff, J Rossmeisl: *Screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution* Phys Chem Chem Phys, 12 (2010) 35 10536
192. H Tao, J Yin, Z Yin, C Zhang, J Li, B Huang: *First-principles study on the lattice stability of elemental Co, Rh, and Ir in the VIIIB group*, Rare Metals, 28 (2009) 3 212
193. AU Nilekar, J Greeley, M Mavrikakis: *A Simple Rule of Thumb for Diffusion on Transition-Metal Surfaces*. Angew Chem Int Ed 45 (2006) 7046

194. PW Anderson: *Localized Magnetic States in Metals* Phys. Rev. 124 (1961) 41
195. DM Newns: *Self-Consistent Model of Hydrogen Chemisorption* Phys. Rev. 178 (1969) 1123
196. H Xin, S Linic: *Communications: Exceptions to the d-band model of chemisorption on metal surfaces: The dominant role of repulsion between adsorbate states and metal d-states* J. Chem. Phys. 132 (2010) 221101
197. PO Löwdin: *On the Nonorthogonality problem*, Adv. Quantum Chem. 5 (1970) 185
198. ZP Liu, P Hu, A Alavi: *Catalytic Role of Gold in Gold-Based Catalysts: A Density Functional Theory Study on the CO Oxidation on Gold* J Am Chem Soc 124 (2002) 49, 9
199. ZP Liu, P Hu: *An Insight into Alkali Promotion: A Density Functional Theory Study of CO Dissociation on K/Rh(111)* J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 12 596.
200. S Sakong, A Gros: *Dissociative adsorption of hydrogen on strained Cu surfaces*, Surface Science 525 (2003) 107
201. JRB Gomes, JANF Gomes: *A DFT study of the methanol oxidation catalyzed by a copper surface* Surface Science 471 (2001) 59
202. G Soldano, EN Schulz, DR Salinas, E Santos, W Schmickler: Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 16437

Prilog 1: Ulazni parametri DFT računa

Primer Pt_{ML}/WC

```
&CONTROL
calculation = 'relax', *vrsta računa - optimizacija strukture
prefix      = 'WC_0001_4Pt_hollow1', *naziv računa
outdir      = 'Rezultati', *direktorijum čuvanja podataka
  pseudo_dir = 'Pseudo', *direktorijum pseudopotencijala
dipfield    = .TRUE., *uključen korekcionni potencijal za stvaranje
dipola izmedju slabova
/
&SYSTEM
nosym       = .TRUE., *bez simetrizacije
ibrav       = 0, * tip Bravaisove resetke - sami definišemo
cellldm(1)  = 1.000000D0, *dimenzija parametra resetke u Bohr
nat         = 28, *br. atoma u elem.ćeliji
ntyp        = 3, *br.vrsta atoma u elem.ćeliji
ecutwfc     = 34.D0, *cutoff ravnih talasa
ecutrho     = 544.D0, *cutoff elektronske gustine
occupations = 'smearing', *uključen smearing
smearing    = 'm-v', *vrsta smearinga Marzari Vanderbilt
degauss     = 0.03D0, *parametar Gausove funkcije smearinga
/
&ELECTRONS
  conv_thr   = 1.D-6, *granica konvergencije elektronske
energije
  mixing_mode = 'local-TF', *način mešanja talasne funkcije
  mixing_beta = 0.7D0, *parametri mešanja talasne funkcije
/
&IONS *
  ion_dynamics = 'damp', *algoritam optimizacije strukture
/
ATOMIC_SPECIES *pseudopotencijali
W 1.D0 W.pbe-nsp-van.UPF
C 1.D0 C.pbe-van_ak.UPF
Pt 1.D0 Pt.pbe-nd-rrkjus.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal) *položaji atoma u jedinicama vektora
rešetke i pomeranje duz pravca vektora
C 0          0.333333          0          0 0 0
C 0.5        0.333333          0          0 0 0
C 0.25       0.833333          0          0 0 0
C 0.75       0.833333          0          0 0 0
W 0          0          0.073925660 0 0 0
W 0.5        0          0.073925660 0 0 0
W 0.25       0.5          0.073925660 0 0 0
W 0.75       0.5          0.073925660 0 0 0
C 0          0.333333          0.147851320 0 0 0
C 0.5        0.333333          0.147851320 0 0 0
C 0.25       0.833333          0.147851320 0 0 0
C 0.75       0.833333          0.147851320 0 0 0
W 0          0          0.221776980 0 0 0
```

W 0.5	0	0.221776980	0 0 0
W 0.25	0.5	0.221776980	0 0 0
W 0.75	0.5	0.221776980	0 0 0
C 0	0.333333	0.295702640	1 1 1
C 0.5	0.333333	0.295702640	1 1 1
C 0.25	0.833333	0.295702640	1 1 1
C 0.75	0.833333	0.295702640	1 1 1
W 0	0	0.369628301	1 1 1
W 0.5	0	0.369628301	1 1 1
W 0.25	0.5	0.369628301	1 1 1
W 0.75	0.5	0.369628301	1 1 1
Pt 0	0.333333	0.509628301	1 1 1
Pt 0.5	0.333333	0.509628301	1 1 1
Pt 0.25	0.833333	0.509628301	1 1 1
Pt 0.75	0.833333	0.509628301	1 1 1

K_POINTS { automatic } *shema uzorkovanja k-tačka

4 4 1 0 0 0

CELL_PARAMETERS *vektori rešetke u Bohr

11.057741690	0	0
0	9.574887343	0
0	0	36.436068850

Primer Pt_{ML}/WC + H na fcc-mestu

```
&CONTROL
calculation = 'relax',
prefix      = 'WC_0001_4Pt_hollow1_H-fcc',
outdir      = 'Rezultati',
  pseudo_dir = 'Pseudo',
  restart_mode = 'restart',
dipfield    = .TRUE.,
/
&SYSTEM
nosym       = .TRUE.,
ibrav       = 0,
celldm(1)   = 1.000000D0,
nat         = 29,
ntyp        = 4,
ecutwfc     = 34.D0,
ecutrho     = 544.D0,
occupations = 'smearing',
smearing    = 'm-v',
degauss     = 0.03D0,
/
&ELECTRONS
  conv_thr   = 1.D-6,
  mixing_mode = 'local-TF',
  mixing_beta = 0.7D0,
/
&IONS
  ion_dynamics = 'damp',
/
ATOMIC_SPECIES
W 1.D0 W.pbe-nsp-van.UPF
C 1.D0 C.pbe-van_ak.UPF
Pt 1.D0 Pt.pbe-nd-rrkjus.UPF
H 1.D0 H.pbe-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
C 0 0.333333 0 0 0
C 0.5 0.333333 0 0 0
C 0.25 0.833333 0 0 0
C 0.75 0.833333 0 0 0
W 0 0 0.073925660 0 0 0
W 0.5 0 0.073925660 0 0 0
W 0.25 0.5 0.073925660 0 0 0
W 0.75 0.5 0.073925660 0 0 0
C 0 0.333333 0.147851320 0 0 0
C 0.5 0.333333 0.147851320 0 0 0
C 0.25 0.833333 0.147851320 0 0 0
C 0.75 0.833333 0.147851320 0 0 0
W 0 0 0.221776980 0 0 0
W 0.5 0 0.221776980 0 0 0
W 0.25 0.5 0.221776980 0 0 0
W 0.75 0.5 0.221776980 0 0 0
```

C	0.000000014	0.333488527	0.297064274	1	1	1
C	0.499999991	0.333488891	0.297064095	1	1	1
C	0.249999936	0.833488152	0.297063929	1	1	1
C	0.750000062	0.833488159	0.297063931	1	1	1
W	0.000000001	0.000064421	0.368849339	1	1	1
W	0.499999999	0.000065010	0.368849189	1	1	1
W	0.249999920	0.500064528	0.368849427	1	1	1
W	0.750000080	0.500064534	0.368849441	1	1	1
Pt	0.000000002	0.333273117	0.478217288	1	1	1
Pt	0.500000009	0.333272635	0.478217581	1	1	1
Pt	0.250001365	0.833271913	0.478220741	1	1	1
Pt	0.749998632	0.833271899	0.478220737	1	1	1
H	0.25	0.5	0.499220737	1	1	1

K_POINTS { automatic }

4 4 1 0 0 0

CELL_PARAMETERS

11.057741690	0	0
0	9.574887343	0
0	0	36.436068850

Biografija autora

Dragana Vasić Anićijević (rođ. Vasić) rođena je 6. 9. 1987. god u Beogradu. XIII beogradsku gimnaziju završila je 2006. god. U periodu 2002 – 2006 god. pohađala je seminare hemije u Istraživačkoj stanici Petnica. Osnovne studije upisala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, šk. god. 2006/2007. U periodu od 2006 – 2008. bila je angažovana kao mlađi saradnik u Istraživačkoj stanici Petnica. Osnovne studije završila je 3.9. 2010. god, sa prosečnom ocenom 9,86 u toku studija, odbranom završnog rada pod nazivom „Ispitivanje adsorpcije vodonika na površinama (100), (110) i (111) platine – teorija i eksperiment“. Master studije završila je šk. god. 2010/2011 na istom fakultetu, sa prosečnom ocenom 10, i 2011. god. odbranila je master rad pod nazivom „Proučavanje elektrohemijske redukcije kiseonika na niskoindeksnim ravnima platine primenom teorije funkcionala gustine“. U toku završne godine osnovnih i master studija bila je stipendista Fonda za mlade talente Republike Srbije „Dositeja“. Do sada je objavila dva rada u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja, tri rada u časopisima međunarodnog značaja i usmeno prezentovala četiri rada na domaćim i međunarodnim naučnim skupovima.

Od novembra 2011. godine zaposlena je u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na projektu "Vodonična energija - razvoj novih materijala: protolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije, izotopski efekat." (projekt br. 172045, Ministarstva za nauku Republike Srbije), 2011 – 2015, rukovodilac projekta dr Milica Marčeta Kaninski.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Драгана Васић Анићјевић

број индекса 310/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Теоријска анализа волфрам-карбида као подлоге у електрокатализаторима за реакције водоничне електроде“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 12.10.2014.

Драгана Васић Анићјевић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Драгана Васић Анићијевић

Број индекса 310/11

Студијски програм Докторске студије физичке хемије

Наслов рада "Теоријска анализа волфрам-карбида као подлоге у електро-
катализаторима за реакције водоничне електроде"

Ментор Доц. др Игор Пашти

Потписани/а Драгана Васић Анићијевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 12.10.2014.

Драгана Васић Анићијевић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Теоријска анализа волфрам-карбида као подлоге у електрокатализаторима за реакције водоничне електроде“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
- ☒ 2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 12.10.2014.

Драгана Башић Антић