

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

MASTER RAD

**Termodinamičko modelovanje katalizatora sa pojedinačnim
atomima metala ugrađenim u mešovite četvorokoordinisane centre
u grafenu**

Mentor:
doc. dr Ana Dobrota

Student: Milica Ritopečki
Broj indeksa: 2021/0202

Beograd,
avgust 2022.

MASTER RAD

Naslov: Termodinamičko modelovanje katalizatora sa pojedinačnim atomima metala ugrađenim u mešovite četvorokoordinisane centre u grafenu

Student: Milica Ritopečki, diplomirani fizikohemičar, br. ind. 2021/02**;
email-adresa: *****@gmail.com

Mentor: dr Ana Dobrota, docent Fakulteta za fizičku hemiju;
email-adresa: ana.dobrota@ffh.bg.ac.rs

Članovi komisije:

1. dr Ana Dobrota, docent Fakulteta za fizičku hemiju
2. dr Igor Pašti, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju

Zahvalnica

Želela bih da se zahvalim svima koji su mi bili oslonac tokom izrade master rada. Najpre svojoj mentorki, doc. dr Ani Dobroti, koja je bila prisutna u svakom koraku i pomogla mi je da čitavo istraživanje uobičim u jednu celinu, kao i svojoj porodici i priateljima koji su mi pružili značajnu podršku tokom istraživanja i pisanja samog rada.

Ovaj rad je urađen na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, u Laboratoriji za Elektrohemiju.

Sredstva za izradu rada obezbeđena su od strane Ministarstva za obrazovanje, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (ugovor br. 451-03-68/2020-14/200146) i Fonda za nauku Republike Srbije kroz PROMIS projekat *Rational design of multifunctional electrode interface for efficient electrocatalytic hydrogen production* (RatioCAT).

Kompjutacioni resursi obezbeđeni su od strane *Swedish National Infrastructure for Computing* (SNIC).

Sadržaj

1.	<i>Uvod</i>	1
1.1.	<i>Grafen</i>	1
	<i>Opšti podaci</i>	1
	<i>Struktura grafena</i>	2
	<i>Svojstva grafena</i>	3
	<i>Sinteza grafena</i>	4
	<i>Primena grafena</i>	5
1.2.	<i>Četvorokoordinisani centri u grafenu</i>	5
1.3.	<i>Katalizatori sa pojedinačnim atomima metala</i>	6
1.4.	<i>Teorija funkcionala gustine</i>	7
	<i>Opšti podaci</i>	7
	<i>Model elektronskog gasa</i>	8
	<i>Hohenberg-Kohn-ove teoreme i Kohn-Sham-ove jednačine</i>	8
	<i>Samousaglašavajući ciklus</i>	11
	<i>Aproksimacija funkcionala korelacije i izmene</i>	11
	<i>Bitni pojmovi u implementaciji DFT-a u fizici čvrstog stanja</i>	12
2.	<i>Cilj rada</i>	14
3.	<i>Komputacioni detalji i tok rada</i>	15
4.	<i>Rezultati i diskusija</i>	18
4.1.	<i>Mešoviti četvorokoordinisani centri u grafenu</i>	18
4.2.	<i>Ugradivanje metala u mešovite četvorokoordinisane centre u grafenu</i>	19
4.3.	<i>Adsorpcija H, O i OH na metalnim centrima</i>	22
4.4.	<i>Termodinamika</i>	29
4.5.	<i>Elektrohemijska razmatranja</i>	29
5.	<i>Zaključak</i>	34
6.	<i>Reference</i>	35
7.	<i>Dodatak</i>	38

1. Uvod

Materijali zasnovani na grafenu privukli su veliko interesovanje za elektrokatalitičke primene u poslednjih par godina. Ovo naročito važi za sisteme sa četvorokoordinisanim centrima u grafenu, jer se na osnovu njih mogu dobiti katalizatori sa pojedinačnim atomima metala, koje odlikuje visoka iskorišćenost aktivnih mesta.

Kako su, do sada, uglavnom ispitivani centri koji sadrže azot, od interesa je proučiti i strukture koje sadrže druge atome u svojim centrima. Tako su u ovom radu ispitivani mešoviti četvorokoordinisani centri koji, osim azota, sadrže i atome kiseonika ili sumpora. Da bi se dobili željeni katalizatori, bilo je neophodno ispitati i ugrađivanje prelaznih metala u dobijene centre. Za ovu svrhu su korišćeni atomi kobalta, gvožđa ili mangana.

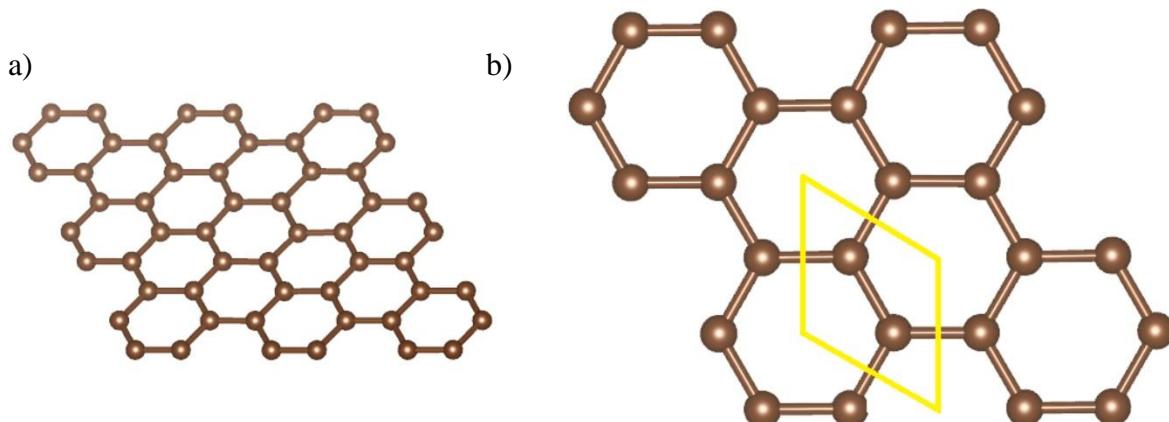
Dodatno, kako funkcionalizacija površine grafena može značajno da utiče na osobine sistema, ispitivana je i adsorpcija vodonika, kiseonika i hidroksilne grupe na *on top* mestima iznad atoma metala. Za ispitivanje svih struktura korišćena je teorija funkcionala gustine.

Da bi se dobilo što više informacija o dobijenim sistemima i dalje predložili sistemi koji mogu imati svojstva pogodna za primenu u elektrokatalizi, urađena je i vibraciona analiza, na osnovu koje su dobijene termodinamičke i elektrohemijejske veličine čije je razmatranje od značaja za ove svrhe.

1.1. Grafen

Opšti podaci

Grafen predstavlja sp^2 hibridizovani monosloj grafita koji ima izgled sača – sastavljen je od velikog broja ugljenikovih atoma koji su raspoređeni kao temena šestougla (slika 1.1.1a).¹



Slika 1.1.1. a) Struktura grafena i b) njegova jedinična celija (uokvirena žutim linijama)

Prvo istraživanje o grafenu seže čak do 1947. godine kada je naučnik Wallace istraživao elektronske trake grafita pri čemu je dobio i elektronsku strukturu dvodimenzionog sloja grafita – grafena.² Ipak, uprkos naporima naučnika u narednim decenijama, preovladavalo je mišljenje da

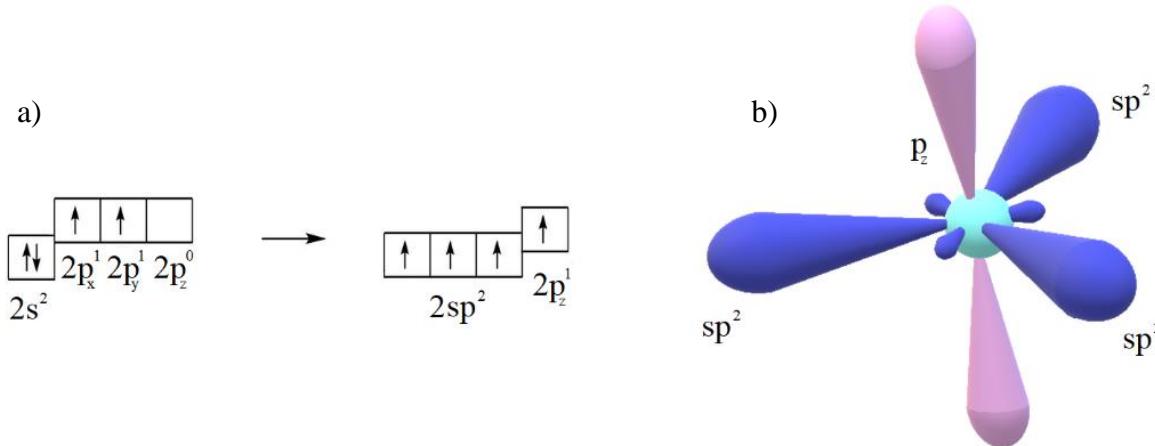
ovaj materijal ne može biti sintetisan, jer je polumetalna faza nestabilna u dve dimenzije i da je samo od teorijske važnosti.³

Situacija se promenila 2004. godine kada su naučnici Andre Geim i Konstantin Novoselov izlovali grafen.⁴ Oni su za ovo dostignuće 2010. godine osvojili i Nobel-ovu nagradu u oblasti fizike.¹

Struktura grafena

Idealan grafen je sastavljen isključivo od atoma ugljenika i oni imaju elektronsku konfiguraciju $1s^22s^22p^2$, ili drugačije zapisano $1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^0$, gde se po konvenciji označava da je p_z -orbitala prazna, iako tri p -orbitale imaju istu energiju. Slično kao kod grafita, C atomi su sp^2 hibridizovani (slika 1.1.2a), tj. postoje tri sp^2 -orbitale koje su međusobno pod uglom od 120° i jedna p_z -orbitala koja je normalna na njih i prostire se iznad i ispod ravni grafena (slika 1.1.2b). Rezultat je formiranje tri σ -veze sa susednim C atomima dužine 1,42 Å i postojanje jednog elektrona u p_z -orbitali. Ove orbitale susednih ugljenika se međusobno bočno preklapaju i stvara se π -veza.^{3,5} Pošto nema formiranja veza u pravcu normalnom na ravan, interakcije van ravni (engl. *out-of-plane interactions*) su veoma slabe.⁶

Jedinična celija grafena je romb, koji sadrži dva atoma ugljenika i čija je dužina ivice 2,46 Å. Prikaz jedinične celije grafena dat je na slici 1.1.1b).³



Slika 1.1.2. Shematski prikaz sp^2 hibridizacije

Iako posmatrano teorijski grafen predstavlja samo monosloj grafita, u praksi se podrazumeva da grafen može da se sastoji i od više od jednog sloja i da se može kategorisati prema broju slojeva od kojih je izgrađen, pa postoje: grafenski monosloj (1 sloj), grafen koji se sastoji od malog broja slojeva (do 5), višeslojni grafen (do 10 slojeva) i grafenske nanopločice (preko 10 slojeva – pri čemu treba uzeti u obzir da neki autori ipak smatraju da je limit dvodimenzionalnosti već dostignut već kada je broj slojeva 10).^{7,8} Energija vezivanja između slojeva iznosi 60-72 meV.⁵

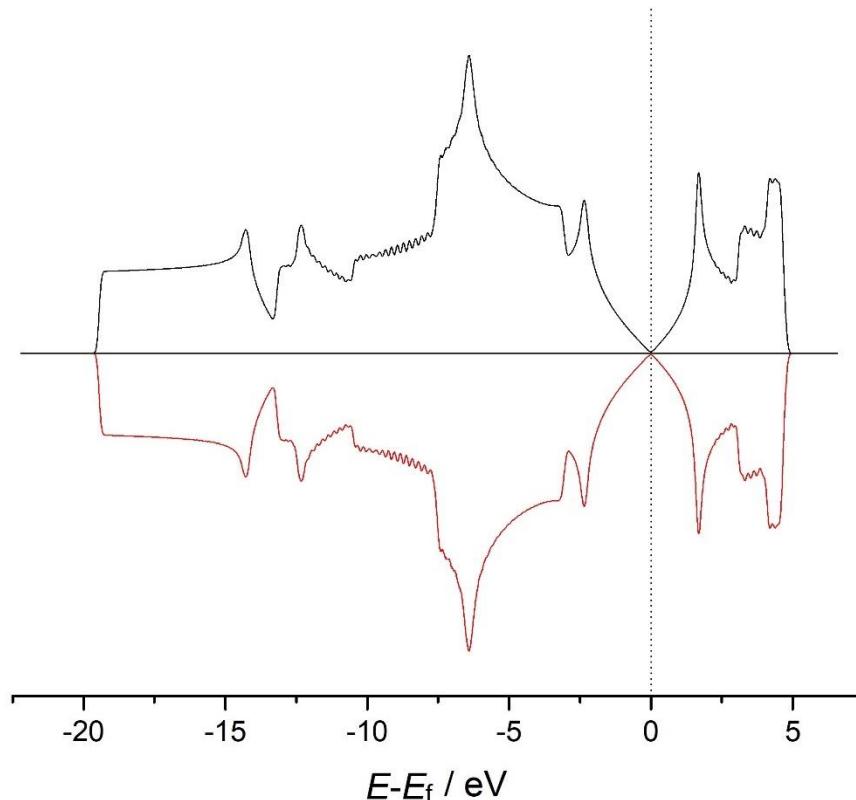
Debljina grafena zavisi, naravno, od broja slojeva, ali i od toga na koji eksperimentalni način je pripremljen grafen, kao i od dobijene čistoće. Tako, u literaturi vrednosti za debljinu grafenskog monosloja dobijene istom mikroskopijom atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy* – AFM) variraju između 0,4 nm i 1,7 nm.⁹

Svojstva grafena

Razlog zbog kojeg je grafen, nakon njegove sinteze, u poslednje nepune dve decenije tako opsežno ispitivan su njegova karakteristična svojstva.

Tip hibridizacije i stvaranje π -veza diktira elektronska svojstva grafena. Svaka π -veza između polupopunjениh p_z orbitala omogućava da elektron tuneluje između susednih ugljenika. Grafen se, stoga, ponaša kao sistem kod koga elektroni mogu da se transportuju sa jednog kraja ovog sistema na drugi, pokazujući značajno kolektivno ponašanje samih elektrona. Takođe, kod grafena se lako menja tip nosioca naelektrisanja – ovo mogu biti i elektroni i šupljine. Zanimljivo je da se kada se malo bolje pogleda, i elektroni i šupljine ponašaju kao Dirac-ovi fermioni, tj. elektroni koji su izgubili svoju masu mirovanja ili neutrini koji su naelektrisani sa $\pm e$ količinom naelektrisanja. Usled navedenih osobina, koncentracija nosioca naelektrisanja iznosi 10^{13} cm^{-2} ,⁸ a njihova mobilnost može biti veća od $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na sobnoj temperaturi,⁸ dok pri kontrolisanim uslovima može dostići vrednost od $200\ 000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁰ Dodatni pokazatelj odličnih elektronskih svojstava grafena je postojanje polubrojnog kvantnog Hall-ovog efekta, čak i na sobnoj temperaturi.^{5,8}

Jedna od najzanimljivijih karakteristika grafena je postojanje nultog energetskog procpa, tj. valentna i provodna zona se dodiruju u jednoj tački, na kojoj je Fermi-ev nivo. Zato se grafen naziva polumetalom i poluprovodnikom sa nultim procepom. Na slici 1.1.3. data je elektronska struktura grafena, tj. gustina elektronskih stanja (engl. **Density Of States - DOS**), gde je E_f Fermi-eva energija.¹¹



Slika 1.1.3. Elektronska struktura grafena¹²

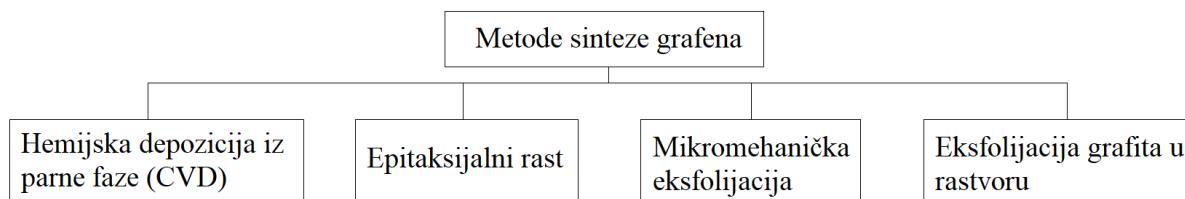
Kao posledica toga što se nosioci nanelektrisanja ponašaju kao Dirac-ovi fermioni, monosloj grafena apsorbuje 2,3 %⁵ bele svetlosti, pri čemu kada intenzitet svetlosti pređe određeni prag, javlja se saturacija apsorpcije. Ovo je odlično za određene primene – recimo, zaključavanje režima kod optičkih lasera.⁵

Grafen predstavlja najjači ispitivani materijal u univerzumu sa zateznom čvrstoćom od 130,5 GPa¹³ i Young-ovim modulom elastičnosti od 1 TPa.¹³ Ova osobina je posledica veoma kratke C-C veze i malog rastojanja od 0,335 nm između slojeva.⁵ Dodatno, čak i nakon ekstremne deformacije, mobilnost nosioca u monosloju grafena ostaje visoka. Međutim i pored svoje jačine, grafen je izuzetno krt, sa žilavosti loma od $4 \text{ MPa m}^{-1/2}$,¹³ i veoma lagan, sa vrednošću gustine od $0,77 \text{ mg m}^{-3}$.⁵

Termička provodljivost je u grafenu u najvećoj meri posledica kretanja fonona i ona iznosi oko $5\,000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.¹⁴ Ova vrednost je najveća u poređenju sa svim drugim alotropskim modifikacijama ugljenika.^{5,14} Slično važi i za teorijsku specifičnu površinu koja je kod grafena $\approx 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,¹³ što je značajno veće od npr. ugljeničnih nanocevi – $100\text{-}1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹³

Sinteza grafena

Postoji relativno veliki broj metoda sinteze grafena – one koje se najčešće koriste sumirane su na slici 1.1.4. i biće objašnjene detaljnije u nastavku.



Slika 1.1.4. Najvažnije metode sinteze grafena

Hemijska depozicija iz parne faze (engl. *Chemical Vapour Deposition* – CVD) podrazumeva aktivaciju reaktanata iz gasne faze praćenju formiranjem čvrste faze na podesnom supstratu koji je u obliku praška ili filma. Energija koja je neophodna za ovu reakciju može doći iz raznih izvora – svetlost, toplota, laseri, plazma... Sama depozicija može se odvijati na dva načina: preko homogenih reakcija u gasnoj fazi i preko heterogenih reakcija blizu zagrejane površine.¹⁵ Ova tehnika je jedna od najboljih za sintezu ultračistog grafena, ali je dosta skupa i zahtevna.⁵

Epitaksijalni rast je sličan prethodnoj metodi, s tim što podrazumeva depoziciju na supstrat koji ima takvu kristalnu strukturu da grafen može epitaksijalno da se formira na njegovoј površini. Često se za ove svrhe koriste SiC i bakarni filmovi.¹⁴

Mikromehanička eksfolijacija je metoda pomoću koje se prvi put sintetisao grafen. U ovoj metodi se, u suštini, odvaja sloj po sloj grafita pri čemu se narušavaju slabe Van der Waals-ove interakcije koje postoje između slojeva u cilju dobijanja grafena. Eksfolijacija se može izvršiti na

više načina: lepljivom trakom, ultrasonikacijom, električnim poljem...¹⁶ Kvalitet grafena dobijenog na ovaj način je odličan, ali je prinos relativno mali.⁵

Osim navedenih metoda, moguća je i eksfolijacija grafita u rastvoru. Ona se odvija tako što se napravi disperzija grafita u raznim rastvorima, dodajući u organske rastvarače poput NMP i DMF prah grafita. Ova disperzija se onda izlaže ultrazvuku visokog intenziteta. Vrlo slično se iz grafit-oksida može dobiti i grafen-oksid, koji se može dalje redukovati do grafena. Najveći problem kod ove metode je prinos, koji nije zadovoljavajuć.^{14,17}

Primena grafena

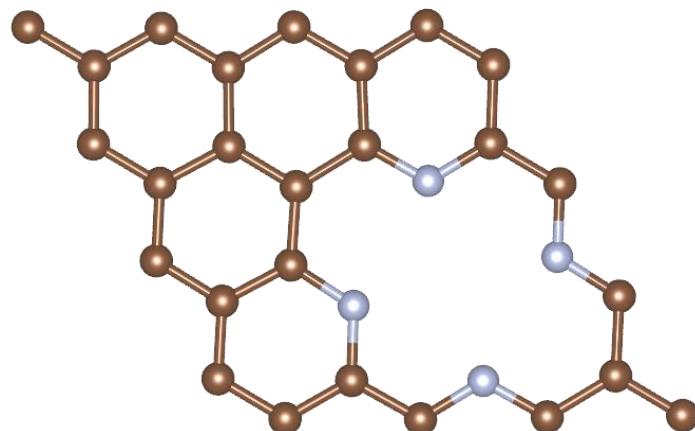
Primena grafena je vrlo široka. Tako se, na primer, usled njegove visoke specifične površine i elektronske provodljivosti, mogu konstruisati katalizatori na bazi grafena.¹³ O osobinama ovih sistema, pričaće se detaljnije u nastavku.

Dodatno, grafen se može koristiti i u LiS baterijama, za displeje, za konstrukciju transparentnih provodnih filmova, strukturnih kompozita, tranzistora na bazi grafena, gasnih detektora (npr. za NH₃) itd.^{13,14}

1.2. Četvorokoordinisani centri u grafenu

Od struktura zasnovanim na grafenu, u poslednje vreme se dosta pažnje pridaje četvorokoordinisanim centrima u grafenu, zbog njihove potencijalne primene.

Oni se dobijaju tako što se najpre u čistom grafenu formira dupla vakancija – defekt koji podrazumeva uklanjanje dva susedna ugljenikova atoma, što dovodi do povećanja nestabilnosti i reaktivnosti monosloja grafena. Nestabilnost se može smanjiti ako se četiri ugljenikova atoma koja su najbliža duploj vakanciji zamene nekim drugim atomima, najčešće azotom. Ovako se ujedno i smanjuje broj slobodnih elektrona i obezbeđuje se efikasni hemijski put za podešavanje elektronskih svojstava grafena. Postoji više konfiguracija koje se mogu dobiti na ovaj način, ali se pokazalo da je piridinska struktura energetski najpovoljnija.¹⁸ Primer ovakve strukture konstruisan u programu VESTA¹⁹ dat je na slici 1.2.1.



Slika 1.2.1. Četvorokoordinisani N₄ centar u grafenu; atomi azota su označeni plavom, a ugljenikovi atomi braon bojom

Iako je dobijeni sistem nešto manje reaktivan od grafena sa duplom vakancijom, njega i dalje odlikuje visoka reaktivnost i on predstavlja jako oksidaciono sredstvo, s obzirom na to da mu nedostaju dva elektrona do potpune saturacije. Zato se četvorokoordinisani centri u grafenu skoro nikada ne karakterizuju sami za sebe.¹⁸

1.3. Katalizatori sa pojedinačnim atomima metala

Katalizatori, kao sistemi pomoću kojih se omogućuje ili ubrzava reakcija sniženjem njene energije aktivacije, igraju vrlo veliku ulogu u naučnim istraživanjima. Zbog toga, postoje nastojanja da katalizatori koji se koriste što manje zagađuju okolinu – ovo podrazumeva da su oni delotvorni u blagim eksperimentalnim uslovima i da se mogu dobiti na održiv način bez dobijanja visoko toksičnih supstanci.^{20,21}

Katalizatori se dele na homogene i heterogene: homogeni imaju maksimalnu moguću iskorišćenost atoma i dobro definisane katalitičke centre i koordinacione konfiguracije. Ove osobine omogućavaju sintezu katalizatora visokih performansi. Međutim, postoje problemi koji ograničavaju upotrebu homogenih katalizatora, naročito kod praktičnog pristupa, a to su niska stabilnost katalizatora i poteškoće u razdvajaju produkta od rastvarača. Iako se sada traže načini za rešavanje navedenih problema, kao što je imobilizacija homogenih katalizatora na čvrstim nosačima, još uvek se ovakvi sistemi ne odlikuju dovoljnom stabilnošću i cena značajno raste.²²

S druge strane, heterogeni katalizatori, naročito oni zasnovani na nanostruktturnim materijalima, privukli su pažnju zbog njihove stabilnosti, lakog razdvajanja i recikliranja i luke imobilizacije na elektrodama kada je u pitanju elektrokataliza. Međutim, iako je ukupan broj aktivnih vrsta kod njih veliki, tokom katalize učestvuju samo aktivna mesta na površini. Zato se teži da se smanji veličina aktivnih čestica i da se postigne morfologija površine koja može da smesti veći broj tih čestica. Ovo je naročito bitno kod plemenitih metala, usled njihove visoke cene i male zastupljenosti.^{22,23}

Katalizatori sa pojedinačnim atomima metala (eng. *Single-Atom Catalysts* – SACs) predstavljaju vrstu katalizatora koji se sastoje samo od izolovanih pojedinačnih atoma koji su dispergovani na površini određenog supstrata. Pošto su površinske slobodne energije ovih atoma visoke, neophodno je da supstrat ima veliku površinu, kako bi se postigla uniformna disperzija metalnih atoma, i posebna mesta za koja se atomi mogu zakačiti, tzv. mesta usidrenja (engl. *anchoring sites*), kako bi se sprečila agregacija tokom sinteze i katalitičkih procesa. Supstrati koji se obično koriste su metalne površine, metalni oksidi, metalni nitridi, metalni halogenidi i nanougljenični materijali, a mogu se izučavati razne reakcije poput oksidacije, hidrogenacije i elektrolitičke reakcije. Ako su katalizatori sa pojedinačnim atomima metala dobro dispergovani na čvrstim nosačima, mogu se varirati interakcije između nosača i metala. Zbog toga supstrat ima veliki uticaj na katalitičku aktivnost, selektivnost i stabilnost ove vrste katalizatora.^{22,24}

Generalno, aktivnost ovakvog sistema može se unaprediti povećanjem broja aktivnih mesta (npr. povećanjem količine metala ili smanjenjem veličine kako bi se povećao broj aktivnih mesta). Drugi način je povećanje unutrašnje tj. intrinzične aktivnosti svakog aktivnog mesta. Za katalizatore koji su zasnovani na prelaznim metalima, već je dugo ustanovljeno da je intrinzična aktivnost veoma zavisna od jačine interakcije adsorbat-površina, i posledično od elektronske

strukture (centar d trake). Kada posmatramo heterogene katalizatore sa organometalnim jedinjenjima, promena njihove aktivnosti se generalno može postići podešavanjem efekta ligandnog polja kojim upravlja centralni metal i hemijska i strukturalna koordinacija okoline.²²

Takođe, vrlo često se u teorijskim proračunima koristi katalizator sa pojedinačnim atomima metala u grafenu. Za ovaj tip katalizatora se ne koristi čist grafen zato što je hemijski vrlo inertan, već se najčešće koriste upravo sistemi zasnovani na četvorokoordinisanim centrima. Pošto je već spomenuto da su oni veoma reaktivni, kako bi se stabilizovao sistem, prelazni metali se ugrađuju (engl. *embedding* – ugrađivanje) na mestu duple vakancije.^{13,18}

Katalizator sa pojedinačnim atomima metala u grafenu imitira organometalne komplekse zbog toga što ima metalni centar koji je okružen π konjugovanim atomima, pa se koncept izmene elektronske strukture pomoću efekta ligandnog polja može donekle primeniti na ovaj sistem. Intrinzična aktivnost grafenskog SAC se tako može regulisati različitim faktorima uključujući koji je metal u pitanju, koordinacija konfiguracije metalnog centra, sposobnost doniranja i primanja elektrona supstrata – tj. Lewis-ova kiselost ili bazičnost i lokacija metala na samom supstratu.²²

Najčešći metod za dobijanje katalizatora sa pojedinačnim atomima metala zasnovanih na grafenu je piroliza i termalna aktivacija prekursora, ali može se dobiti i bombardovanjem elektrona ili jona, pomoću mline sa kuglicama, depozicijom atomskog sloja, fotohemijskom redukcijom i sintezom u rastvoru.²²

Jedan bitan problem koji se javlja kod katalizatora sa pojedinačnim atomima metala je njihova karakterizacija, jer je neophodno utvrditi pozicije pojedinačnih atoma na površini. Naime, najčešće korišćene eksperimentalne metode za dobijanje informacija o strukturi su AC-STEM (engl. *Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy*), XAFS (engl. *X-ray Absorption Fine Structure*), XANES (engl. *X-ray Absorption Near Edge Structure*)... Problem kod ovih metoda je taj što su one relativno skupe i nisu sve laboratorije u mogućnosti da poseduju aparaturu neophodnu za njihovo izvođenje.^{22,25}

Kao jedno od rešenja javila se ideja kombinovanja *in situ* infracrvene spektroskopije *i ab initio* simulacija. Ovo je prvi put iskorišćeno za proučavanje lokalnog okruženja Pt-CNT (ugljenične nanotube) što je dalo uvid u vezu između strukture i reaktivnosti. Postoji potreba da se ovo rešenje dalje primeni i na druge sisteme, kao što su upravo grafenske strukture u cilju što jednostavnije karakterizacije površine.^{25,26}

1.4. Teorija funkcionala gustine

Opšti podaci

Teorija funkcionala gustine (engl. *Density Functional Theory* – DFT) je jedna od najpopularnijih metoda današnjice za *ab initio* proračune u cilju dobijanja strukture atoma, molekula, kristala, površina i njihovih interakcija.²⁷ O značaju ove teorije govori i činjenica da su 1998. godine njeni tvorci – Walter Kohn, koji je postavio osnove DFT-a i John Pople, koji je razvio kompjuterski kod za određivanje elektronske strukture atoma i molekula, dobili Nobel-ovu nagradu u oblasti hemije.²⁸

Ab initio (lat. *ab initio* – od početka) metode su metode koje ne zahtevaju nikakvu empirijsku informaciju o sistemu koji se razmatra, već se kod njih uvode aproksimacije kako bi se rešila Schrödinger-ova jednačina koja opisuje upravo taj sistem.²⁹ S druge strane, Schrödinger-ova

jednačina je osnovna jednačina kvantne teorije koja, između ostalog, opisuje kako se ponašaju elektroni u molekulu i čijim se rešavanjem dobija informacija o energiji sistema i talasnoj funkciji koja ga opisuje.^{30,31} Ona u svom opštem obliku izgleda:

$$H\Psi = E\Psi$$

gde je H operator Hamiltonijan sistema, Ψ talasna funkcija koja opisuje sistem, a E njegova energija.³¹

Model elektronskog gasa

Prva ideja o računanju gustine elektrona u sistemu dolazi iz Thomas-Fermi-evog modela homogenog elektronskog gasa. Naime, ispostavilo se da je u ovom modelu bilo moguće izraziti sve bitne osobine sistema, osim hemijskih osobina (npr. hemijske veze), upravo kroz gustinu elektrona n , koja je, u ovom slučaju, konstantna i može se dobiti kao kvadrat egzaktne talasne funkcije Ψ koja opisuje N čestica.^{28,32} Ako u sistemu postoji konstantan spoljni potencijal v_{ext} , tada se hemijski potencijal μ može izraziti kao:

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} + v_{\text{ext}}$$

gde je \hbar – redukovana Planck-ova konstanta, a m – masa elektrona.

Ako bi se ideja dalje proširila na nehomogeni elektronski gas, za određivanje gustine u određenoj tački $n(\mathbf{r})$ neophodno je prvo naći jednoelektronske talasne funkcije orbitala koje su zauzete $\psi_i(\mathbf{r})$ na osnovu jednoelektronske Schrödinger-ove jednačine:³³

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

gde je ∇ – Laplace-ov operator, tj. drugi izvod po koordinatama, a ε_i svojstvene vrednosti energije.

Sređivanjem ove jednačine dobija se Thomas-Fermi-eva jednačina koja povezuje efektivni potencijal i elektronsku gustinu u svakoj tački u prostoru:³³

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{\frac{2}{3}} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$$

Međutim, treba naglasiti da jednačina važi samo ako je spoljni potencijal $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ konstantan, ili se vrlo malo menja.³³

Hohenberg-Kohn-ove teoreme i Kohn-Sham-ove jednačine

Kako bi se povezala gustina elektrona $n(\mathbf{r})$ iz prethodne Thomas-Fermi-eve jednačine i višelektronska talasna funkcija potrebno je uvesti Hohenberg-Kohn-ove teoreme. Prva od njih

glasí: elektronska gustina osnovnog stanja sistema direktno određuje elektronsku talasnu funkciju i , samim tim, sve osobine sistema u osnovnom elektronском stanju ili elektronska gustina osnovnog stanja sistema koji se nalazi u spoljašnjem potencijalu $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ jednoznačno određuje taj potencijal.^{33,34}

U drugoj teoremi govori da se energija distribucije elektrona može opisati kao funkcional elektronske gustine $E[n]$ (funkcional – funkcija (E) čiji je argument druga funkcija (n)) i da je vrednost tog funkcionala minimalna za osnovno stanje sistema.^{33,34}

Ove dve teoreme predstavljaju osnovu DFT-a i upravo su one zaslужне za to što je Kohn 1998. dobio Nobel-ovu nagradu.^{33,34}

Na osnovu druge teoreme kako bi se pronašlo osnovno stanje sistema tj. njegova energija E_{tot} , može se pomoću varijacionog principa odrediti minimum funkcionala elektronske gustine $E[n]$:

$$E_{\text{tot}} = \min_{n(\mathbf{r})} E[n] = \min_{n(\mathbf{r})} (T[n] + V_{\text{ext}}[n] + V_{\text{H}}[n] + E_{\text{XC}}[n])$$

gde je $T[n]$ – funkcional kinetičke energije neinteragujućih elektrona, tj. funkcional kinetičke energije neinteragujućeg referentnog sistema koji je izložen istom spoljašnjem potencijalu kao i ispitivan sistem, $V_{\text{ext}}[n]$ – funkcional spoljašnjeg potencijala, $V_{\text{H}}[n]$ – funkcional klasične elektrostaticke energije interakcije, a $E_{\text{XC}}[n]$ – funkcional izmene i korelacije, u kojem su sadržani svi kvantomehanički efekti.³³

Ova formulacija se ipak ne koristi jer dva člana $E_{\text{XC}}[n]$ i $T[n]$, nisu tačno poznata. Umesto toga, poznata je vrednost spoljašnjeg potencijala, pa se u prvom koraku gustina elektrona se izražava kao:³³

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Ako se bolje osmotri dobijeni izraz, vrlo je očigledan jedan jako bitan aspekt DFT metode. Naime, ako u sistemu postoji N elektrona, talasna funkcija je funkcija $3N$ prostornih koordinata i N spinskih koordinata. Isto tako, gustina elektrona je funkcija $4N$ koordinata. Ovo se na prvi pogled čini kao da je mnogo, ali u poređenju sa ostalim metodama, koje se zasnivaju na proizvodu talasnih funkcija svakog elektrona, ovo je veliki napredak.³⁴

Dalje, varijacionim principom se minimizuje funkcional $E[n]$ u odnosu na jednočestična stanja. Tada se dobiju Kohn-Sham-ove jednačine:^{28,33}

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

pri čemu je $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ član koji opisuje elektrostaticku interakciju između jednog elektrona i jezgra, $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$ – Hartree-ev potencijal, $v_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ – funkcionalni izvod funkcionala izmene i korelacije.^{28,33}

$$v_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n'(\mathbf{r}')}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} d^3 r', \quad v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

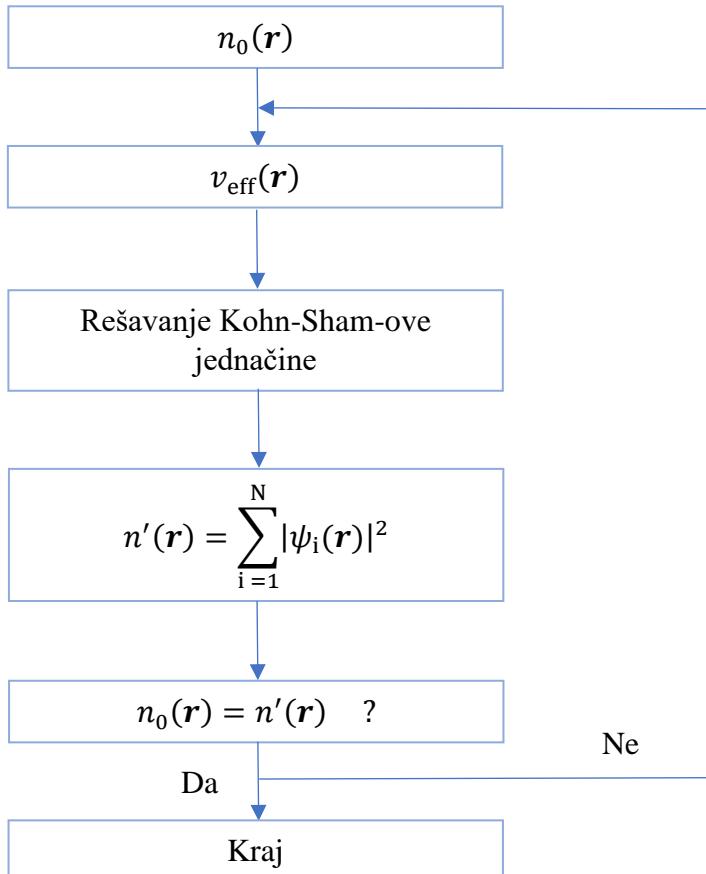
Svojstvene vrednosti ϵ_i se uzimaju kao tačne energije jednoelektronskih orbitala, iako formalno postoji odrešena razlika. Ako se dobijeni izraz poredi sa jednoelektronske Schrödingerove jednačine za nehomogeni elektronski gas.^{28,33}

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r})$$

Na kraju, preuređivanjem može se dobiti izraz za energiju osnovnog stanja E :³³

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + E_{XC}[n] - \int v_{XC}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 r - V_H + V_{\text{nucl-nucl}}$$

gde je $V_{\text{nucl-nucl}}$ član koji opsuje elektrostaticku interakciju između jezgara i neophodno ga je dodati kako bi se korigovala vrednost elektronskog Hamiltonijana.³³



Slika 1.4.1. Shema samousaglašavajućeg ciklusa kod DFT metode

Samousaglašavajući ciklus

Kako bi se dobila dobra vrednost energije osnovnog stanja, prati se iterativni postupak i on prati sledeći algoritam:

- Aproksimira se početna vrednost gustine elektrona $n_0(\mathbf{r})$.
- Računa se vrednost efektivnog potencijala $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ u Kohn-Sham-ovim jednačinama.
- Na osnovu ove vrednosti, rešavaju se Kohn-Sham-ove jednačine i dobija se $\psi_i(\mathbf{r})$.
- Pomoću izračunate $\psi_i(\mathbf{r})$ računa se nova vrednost gustine elektrona $n'(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$.
- Porede se početna i nova vrednost gustine elektrona i ako su identične do na određenu decimalu, onda je ovo gustina elektrona osnovnog stanja i može se koristiti za dalje proračune. U suprotnom, koriguje se vrednost početne gustine elektrona, a algoritam se ponavlja od druge stavke.²⁸

Navedeni ciklus se zbog opisane prirode naziva samousaglašavajući ciklus i on se ponavlja sve dok se ne dobije zadovoljavajuća vrednost gustine elektrona (Slika 1.1.4).

Aproksimacija funkcionala korelacije i izmene

Iako je poznato kako doći do elektronske gustine iterativnom metodom, vrednost funkcionala korelacije i izmene i dalje nije poznata i njena aproksimacija je jedna od najbitnijih stavki DFT-a – što je $E_{\text{XC}}[n]$ tačnija, to je metoda i dobijena energija osnovnog stanja bolja.³⁵ Takođe, ona se može dalje raspisati:

$$E_{\text{XC}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}[n](\mathbf{r})$$

gde je $\varepsilon_{\text{XC}}[n](\mathbf{r})$ energija korelacije i izmene po čestici u tački \mathbf{r} , ali zavisi od distribucije elektronske gustine $n(\mathbf{r})$.³³

Postoji nekoliko načina da se aproksimira $E_{\text{XC}}[n]$, a najjednostavniji je pomoću aproksimacije lokalne gustine (engl. *Local Density Approximation* – LDA). U ovom slučaju energija $\varepsilon_{\text{XC}}[n](\mathbf{r})$ zavisi samo od gustine u tački u kojoj se određuje funkcional i prepostavlja se da elektronska gustina odgovara onoj vrednosti koju bi imala u homogenom elektronskom gasu. Ova aproksimacija je dobra kada su u pitanu fizička svojstva, ali ne i kada postoji hemijska veza u sistemu.³⁴

Najveći napredak, u ovom smislu, javio se kada je konstruisana aproksimacija generalizovanog gradijenta (engl. *Generalized Gradient Approximation* – GGA) kod koga funkcional zavisi, slično kao u prethodnom slučaju, od elektronske gustine i još od njenog gradijenta. Primeri GGA funkcionala su BP86 i PBE, i oni su odlični kada se određuju strukturne karakteristike sistema.^{34,36,37} Takođe, može se otići i jedan korak dalje i prepostaviti da funkcional korelacije i izmene zavisi i od drugog izvoda elektronske gustine. Ovakvi funkcionali se nazivaju meta-GGA ili MGGA.³¹

Odlična odlika aproksimacija funkcionala je što se one mogu, u zavisnosti od trenutne potrebe, kombinovati. Tako, ako se kombinuju GGA funkcionali i egzaktna Hatree-Fock-ova izmena, koja predstavlja posebnu metodu, dobija se hibridni funkcional. Najpoznatiji hibridni funkcional je B3LYP koji se prevashodno koristi u sistemima koji sadrže prelazne metale. Slično,

kombinacijom meta-GGA i egzaktna Hatree-Fock-ove izmene dobijaju se hibridni meta-GGA (HMGGA) funkcionali.^{31,34}

Bitni pojmovi u implementaciji DFT-a u fizici čvrstog stanja

Teorija funkcionala gustine se pokazala od velike pomoći prilikom ispitivanja sistema koji su periodični i, samim tim, je u velikoj upotrebi u fizici čvrstog stanja. Bazisna funkcija koja opisuje periodičnu strukturu glasi:

$$\psi_{\mathbf{k}}^G(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})r}$$

pri čemu je \mathbf{G} – vektor recipročne rešetke, \mathbf{k} – vektor unutar prve Brillouin-ove zone, V – zapremina.³³

Takođe, usled periodičnosti kristala i njegovih kristalnih osobina, kod ravnih talasa kod kojih se talasni vektori ne razlikuju na do vektor recipročne rešetke ne dolazi do sprezanja:

$$\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{G} \rightarrow \langle \psi_{\mathbf{k}} | h | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle = 0$$

gde je h efektivni jednočestični Hamiltonijan koji ulazi u Kohn-Sham-ove jednačine, što za posledicu ima da svaka svojstvena talasna funkcija Kohn-Sham-ovih jednačina sadrži samo ravne talase koji se razlikuju po vektorima recipročne rešetke.³³

Kako bi se odredila ukupna energija kristala potrebno je sabrati najniže pojedinačne svojstvene vrednosti energije, a kako je kristal beskonačan suma se pretvara u integral po prvoj Brillouin-ovoј zoni:

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_{\text{trake}, j} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3 k \varepsilon_j(\mathbf{k})$$

gde se sumira po svim zauzetim energetskim trakama.³³

Odlična odlika navedenog integrala je što se može aproksimovati sumom nad konačnim setom k -tačaka, a svojstvene vrednosti $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ različitih k -tačaka se sumiraju po članu energetske strukture traka. Elektronska gustina iz realnog prostora koja ulazi u samousaglašavajući ciklus se transformiše Fourier-ovom transformacijom nad istim ovim setom k -tačaka, a dalje se radi ekspanzija i elektronskih talasnih funkcija.³³

Takođe, kako sa brojem elektrona rastu i kompjutacioni zahtevi, može nastati problem u složenijim proračuna. Pošto kod većine fizičkih karakteristika i prilikom građenja hemijskih veza ne učestvuju unutrašnji elektroni, oni se ne uzimaju eksplicitno u DFT proračunima i menjaju se efektivnim potencijalom, pri čemu se konstruiše poseban potencijal koji se naziva pseudopotencijal. Što je pseudopotencijal bolji, to je potrebno manje ravnih talasa u ekspanziji elektronskih talasnih funkcija, tj. manji broj Fourier-ovih komponenata.^{28,33}

Međutim, čak i kada se primenjuju pseudopotencijali, talasne funkcije koje predstavljaju rešenja jednočestičnih Schrödinger-ovih jednačina još uvek zahtevaju dijagonalizaciju velikih matrica. Veličina ovih matrica direktno zavisi od ravnih talasa u ekspanziji talasnih funkcija. Obično se kao parametar karakterizacije veličine bazisnog seta ravnih talasa koristi kinetička energija najviše Fourier-ove komponente, tj. cut-off energija koja je data kao:³³

$$E_{\text{cut-off}} = \max_{\mathbf{G}} \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m}$$

Cut-off energija je obično 10 Ryd za poluprovodnike, a 50 Ryd za sisteme sa prelaznim metalima.³³

Primena DFT-a kod površina

U teorijskoj nauci o površinama DFT ima veliku ulogu – omogućava ispitivanje sistema u cilju dobijanja elektronske strukture i geometrije, što je od važnosti jer postoji direktna veza između strukture i katalitičkog ponašanja površina.²⁸

Pomoću DFT-a moguće je ispitivati relaksaciju površine, tj. pronaći konfiguraciju površine za koju je energija čitavog sistema minimalna. Ova opcija je vrlo korisna jer, usled toga što je koordinacija atoma na površini drugačija u odnosu na one atome u unutrašnjosti, i konfiguracija površine se može razlikovati. Praktično, relaksacija površine izvodi se tako što je dozvoljeno pomeranje samo atoma na površini da se, dok ostatak sistema je fiksiran. Slično, može se ispitivati i rekonstrukcija površine.²⁸

Takođe, u okviru DFT-a procenjuje se i površinska energija σ , tj. energija koja je potrebna da se površinski sloj odvoji od ostatka sistema. Ona se računa na sledeći način:

$$\sigma = \frac{1}{A} (E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}})$$

gde je A – vrednost površine, E_{slab} – ukupna energija modela površine, n – broj atoma ili formulskih jedinica u modelu površine, a E_{bulk} – energija jednog atoma ili formulске jedinice trodimenzionog materijala.²⁸

Često se vrši i ispitivanje i hemisorpcije na površinama, podrazumevajući da se formira hemijska veza između adsorbata i ispitivane površine. U okviru hemisropcije mogu se odrediti njene energije i pozicija adsorbata na površini.²⁸

2. Cilj rada

U skladu sa prethodno izloženom problematikom, ciljevi ovog rada su da se korišćenjem DFT proračuna:

- 1) konstruišu i verifikuju modeli:
 - grafena sa četvorokoordinisanim mešovitim centrima koji sadrže azot i kiseonik /sumpor u različitim koncentracijama (3,33 at. %, 6,67 at. % i 10,00 at. %);
 - grafena koji u četvorokoordinisanim mešovitim centrima ima ugrađen po jedan atom prelaznih metala: kobalta, gvožđa i mangana, tj. katalizatora sa pojedinačnim atomima metala;
- 2) ispita adsorpcija H, O i OH na postavljenim modelima;
- 3) ispitaju postavljeni modeli sa stanovišta termodinamike i elektrohemije;
- 4) konstruišu Pourbaix-ovi dijagrami za odabrane modele površina;
- 5) daju opšte smernice za dizajn katalizatora sa pojedinačnim atomima metala na bazi grafena sa četvorokoordinisanim mešovitim centrima za elektrokatalitičku primenu.

3. Komputacioni detalji i tok rada

U ovom radu su za ispitivanje različitih struktura sistema iskorišćeni DFT proračuni koristeći VASP (engl. *Vienna ab initio simulation package*) simulacioni paket.³⁸⁻⁴⁰ Kao deo paketa koristi se GGA-PBE funkcional koji se kombinuje sa metodom pojačanog talasa (engl. *Projector Augmented Wave – PAW*).⁴¹ U proračune su uključene i DFT-D3 korekcije, kako bi se uzele u obzir disperzione interakcije.⁴² Cut-off kinetičke energije je postavljen na 600 eV, a Gauss-ovo razmazivanje za zauzete elektronske nivoe na širinu od $\sigma = 0,2$ eV. Spinska polarizacija je uključena u sve račune. Prva ireducibilna Brillouin-ova zona dobijena je formiranjem Γ centrirane $6 \times 6 \times 1$ mreže k -tačaka koristeći opštu Monkhorst-Pack shemu.⁴³ Relaksacija atoma u simulacionoj ćeliji je bila omogućena sve dok Hellmann–Feynman-ove sile koje deluju na njih ne bi opale ispod $0,01$ eV Å⁻¹.

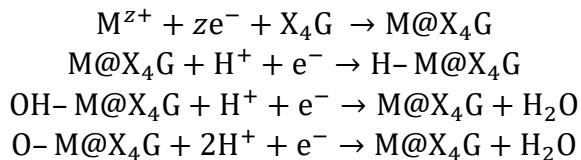
Polazna struktura četvorokoordinisanog N₄ centra u grafenu modelovana na način koji je opisan u teorijskom delu na osnovu 4×4 ćelije čistog grafena koja ima 32 atoma ugljenika, pri čemu se dobija N₄C₂₆. Kako se za ovu strukturu već zna da se ponaša kao dobar nosač za katalizatore sa pojedinačnim atomom metala,¹⁸ od interesa je bilo ispitati sisteme koji su slični njoj – stoga su u ovom radu pojedinačni atomi azota supstituisani atomima sumpora ili kiseonika. Naravno, kako bi se dobili željeni katalizatori, bilo je neophodno ispitati i ugrađivanje prelaznih metalnih centara u dobijene strukture. U ovu svrhu su ovde korišćeni atomi kobalta, gvožđa ili mangana, koji su u prethodnim radovima dobre rezultate.²⁶

Energija ugrađivanja metala u sistem izračunata je na sledeći način:

$$E_{\text{emb}}(\text{M}) = E(\text{M}@\text{X}_4\text{G}) - (E(\text{X}_4\text{G}) + E(\text{M}))$$

gde je $E(\text{M}@\text{X}_4\text{G})$ – energija sistema sa ugrađenim metalom, $E(\text{X}_4\text{G})$ – energija sistema sa četvorokoordinisanim N₄ centrom, $E(\text{M})$ – energija izolovanog atoma, a oznaka X može predstavljati N, O ili S, u zavisnosti od odgovarajućeg sistema.

Takođe, kako se tokom sinteze u eksperimentalnim uslovima u grafenu formiraju različite nesavršenosti kao što su defekti i funkcionalizacija površine, u strukturama od interesa ispitivana i adsorpcija vodonika, kiseonika i hidroksilne grupe.⁴⁴ Proces adsorpcije ovih vrsta se može prikazati elektrohemski na sledeći način:²⁶



Energije adsorpcije $E_{\text{ads}}(\text{A})$ koje opisuju formiranje veze između adsorbata i ispitivanih sistema izračunate su kao.⁴⁵

$$E_{\text{ads}}(\text{A}) = E_{\text{sub+A}} - (E_{\text{sub}} + E_{\text{A}})$$

gde su $E_{\text{sub+A}}$ – energija supstrata sa adsorbovanim atomom/grupom A, E_{sub} – energija supstrata i E_A – energija izolovanog adsorbata A.

Nakon ovoga, u cilju ispitivanja termodinamike izvršena je i vibraciona analiza koja je urađena koristeći pristup konačnih razlika drugog reda sa pomerajem od $0,015 \text{ \AA}$ po sve tri ose. Međutim, kako bi se smanjili kompjutacioni zahtevi, izabrana je ograničena dinamika, gde je pomeraj bio dozvoljen samo atomima metala, azota/sumpora/kiseonika, adsorbata i dvoma ugljenika koji su najbliži metalu.

Dobijene vrednosti vibracionih frekvencija su pomoću paketa VASPKIT-a⁴⁶ iskorišćene za izračunavanje termodinamičkih funkcija – energije nulte tačke (engl. *Zero-Point Energies – ZPE*) i vibracioni doprinos entropiji TS_{vib} . Onda se za svaku fazu u elektrohemijskim jednačinama koje opisuju adsorpciju izračuna hemijski potencijal na sledeći način:

$$\mu_i = E_{\text{tot}} + ZPE - TS_{\text{vib}}$$

gde je E_{tot} energija date faze dobijena pomoću DFT-a.

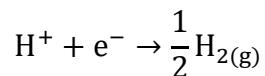
Treba naglasiti da se hemijski potencijal čiste vode izračunao za vodu u parnoj fazi na 298 K i pritisku od 1 atm, a zatim je korigovan za vrednost Gibbs-ove slobodne energije isparavanja pri istim uslovima.

Na osnovu dobijenih rezultata izračunata je Gibbs-ove slobodna energija reakcija adsorpcije:

$$\Delta G = \sum_{i,\text{produkti}} \mu_i - \sum_{i,\text{reaktanti}} \mu_i$$

Ovde se uočava negativna strana ograničene dinamike, a to je da je ovo ograničenje uticalo na Gibbs-ovu slobodnu energiju – dobijena vrednost je manja za 0,03-0,05 eV od stvarne vrednosti.²⁶

U ovom radu se koristi hipotetička galvanska ćelija kod koje se navedene reakcije dešavaju na katodi, dok vodonična elektrona predstavlja anodu. Koristeći kompjutacioni pristup vodonične elektrode (engl. *Computational Hydrogen electrode approach*)⁴⁷ izračunati su standardni potencijali (prema standardnoj vodonikovoj elektrodi, engl. *vs. Standard Hydrogen Electrode – vs. SHE*) za elektrohemiske reakcije koje uključuju adsorbate, prepostavljajući sledeću ravnotežu vodonične elektrode:



pri čemu se podešava da referentni potencijal bude potencijal vodonikove elektrode tako što se pri uslovima od 298 K, 1 atm i na pH = 0 elektroheminski potencijal $\text{H}^+ + \text{e}^-$ sistema izjednačava sa potencijalom $\frac{1}{2} \text{H}$.

Na osnovu Gibbs-ove slobodne energije računa se elektromotorna sila za svaku od reakcija adsorpcije tako što se ΔG deli sa brojem elektrona koji prođe kroz sistem tokom date reakcije.

Pošto je anoda, kako je već spomenuto, vodonična elektroda dobijena elektromotorna sila zapravo predstavlja standardni elektrodni potencijal reakcije.

Kada je u pitanju reakcija ugradnje metala u sistem sa duplom vakancijom, koristi se drugačija hipotetička galvanska ćelija – jedna elektroda je sastavljena od ispitivanog prelaznog metala, a druga je $M@X_4G$ elektroda.²⁶

Prikaz struktura u Rezultatima i diskusiji dobijena je pomoću programa VESTA.¹⁹

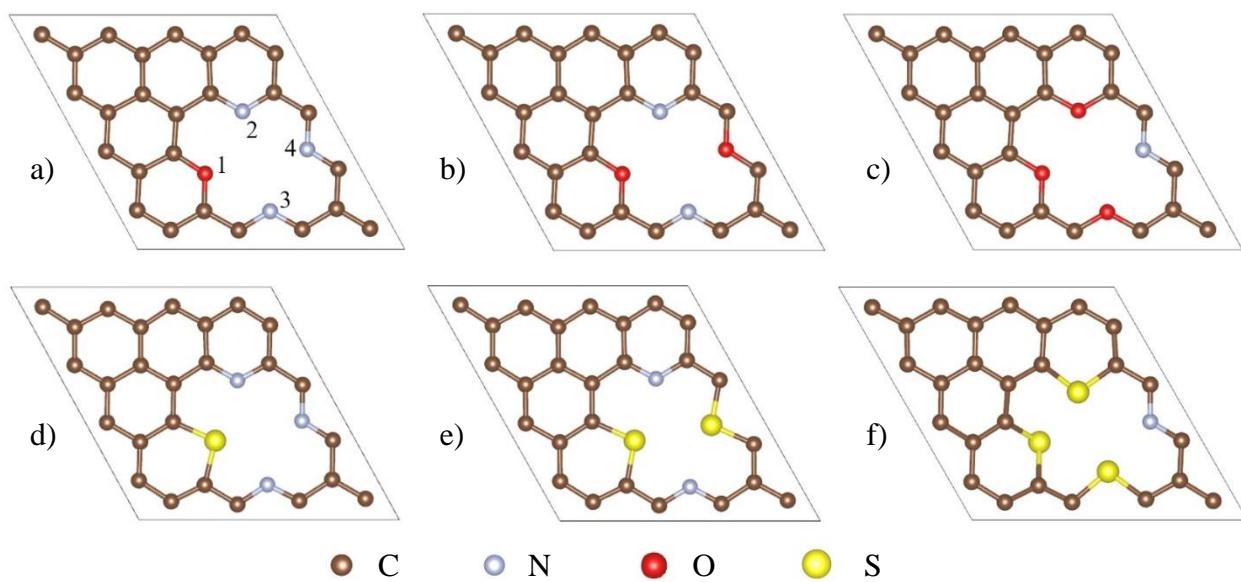
4. Rezultati i diskusija

4.1. Mešoviti četvorokoordinisani centri u grafenu

U ovom radu su, na samom početku, napravljeni su modeli strukture slične N₄-grafenu (N₄G), sa tom razlikom da mesto azota menjaju, u različitoj koncentraciji (3,33 at. %, 6,67 at. % i 10,00 at. %) atomi kiseonika ili atomi sumpora, odvojeno. Na slici 4.1.1. su predstavljene navedene strukture u xy ravni, radi lakšeg poređenja.

Kod N₄-grafena označavanje pozicija azota je samo formalno, jer mesto usidrenja, tj. četvorokoordinisane centre, okružuju atomi istog elementa. Međutim, ono je ovde od važnosti jer imamo više različitih atomskih vrsta u strukturi. Tako, kada pogledamo sliku 4.1.1a), na njoj je model strukture ONNN-grafena. Treba naglasiti da su sve strukture planarne, sa izuzetkom SSSN-grafena (slika 4.1.1f), kod koga atom sumpora na poziciji 1 odstupa od xy-ravnji za +1,34 Å, a atom sumpora na poziciji 2 za -0,59 Å (posmatrano u odnosu na z-osi).

Osim ONNO- i SNNS-grafena, ispitivane su strukture i OONN- i SSNN-grafena, ali se ispostavilo da strukture dobijene na slikama 1b) i 1e) imaju nižu energiju, te da su stabilnije.

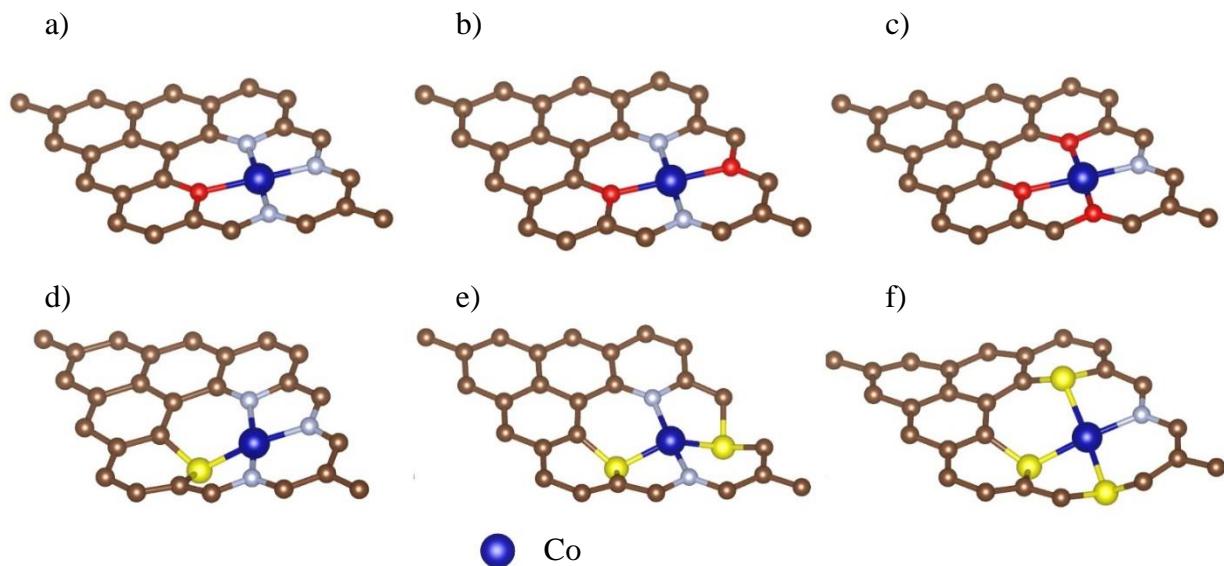


Slika 4.1.1. Strukture grafena sa mešovitim centrom koji je okružen atomima a)-c) azota i kiseonika i d)-f) azota i sumpora; ivice superćelije su prikazane sivim linijama radi razmatranja periodičnosti sistema

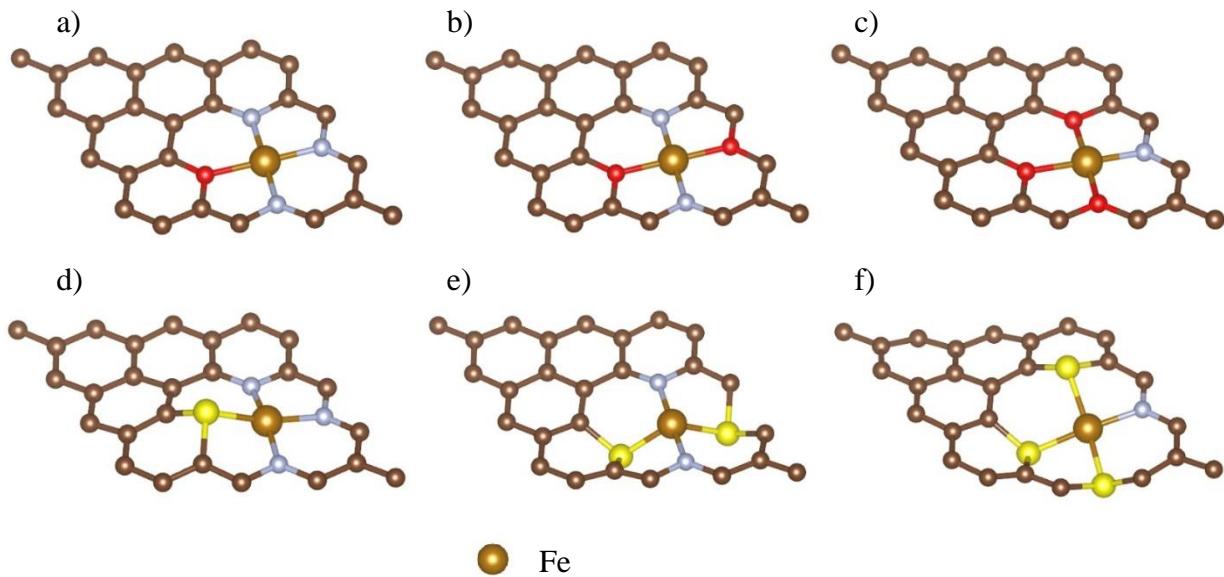
U strukturama u kojima je prisutan kiseonik dužina N-C veza varira između 1,33 Å i 1,35 Å, dok dužine O-C veza iznose 1,36-1,38 Å. S druge strane u strukturama u kojima je prisutan sumpor dužina N-C veza je 1,33-1,36 Å, a S-C veza 1,70-1,75 Å. Ovako relativno veliko variranje dužine S-C veza ima smisla kada se uzme u obzir da SSSN-grafen nema planarnu strukturu. Dobijene dužine N-C veza se podudaraju sa onima pronađenim u literaturi – 1,34 Å.⁴⁸

4.2. Ugrađivanje metala u mešovite četvorokoordinisane centre u grafenu

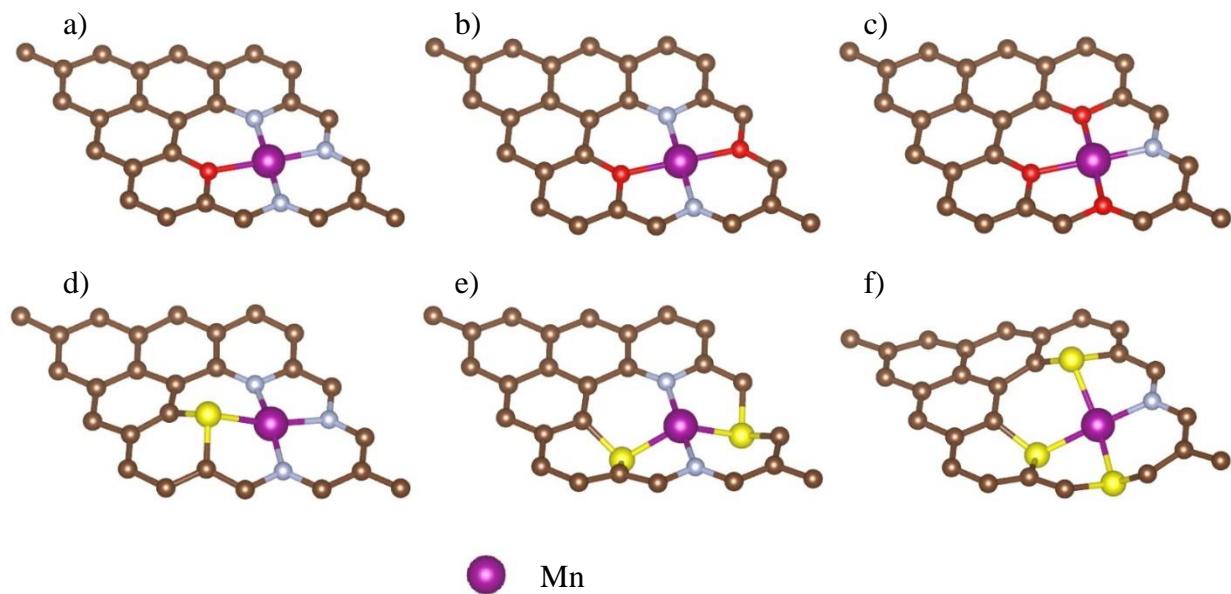
Sledeći korak bio je konstrukcija modela sa metalima ugrađenim u mešovite centre. Ispitivani su sledeći metali: kobalt (slika 4.2.1), gvožđe (slika 4.2.2) i mangan (slika 4.2.3). Od slike 4.2.1. pa nadalje sve strukture su prikazane sa strane, kako bi se mogla razmatrati i njihova planarnost.



Slika 4.2.1. Struktura grafena sa mešovitim centrima sa ugrađenim atomom kobalta



Slika 4.2.2. Struktura grafena sa mešovitim centrima sa ugrađenim atomom gvožđa



Slika 4.2.3. Struktura grafena sa mešovitim centrima sa ugrađenim atomom mangana

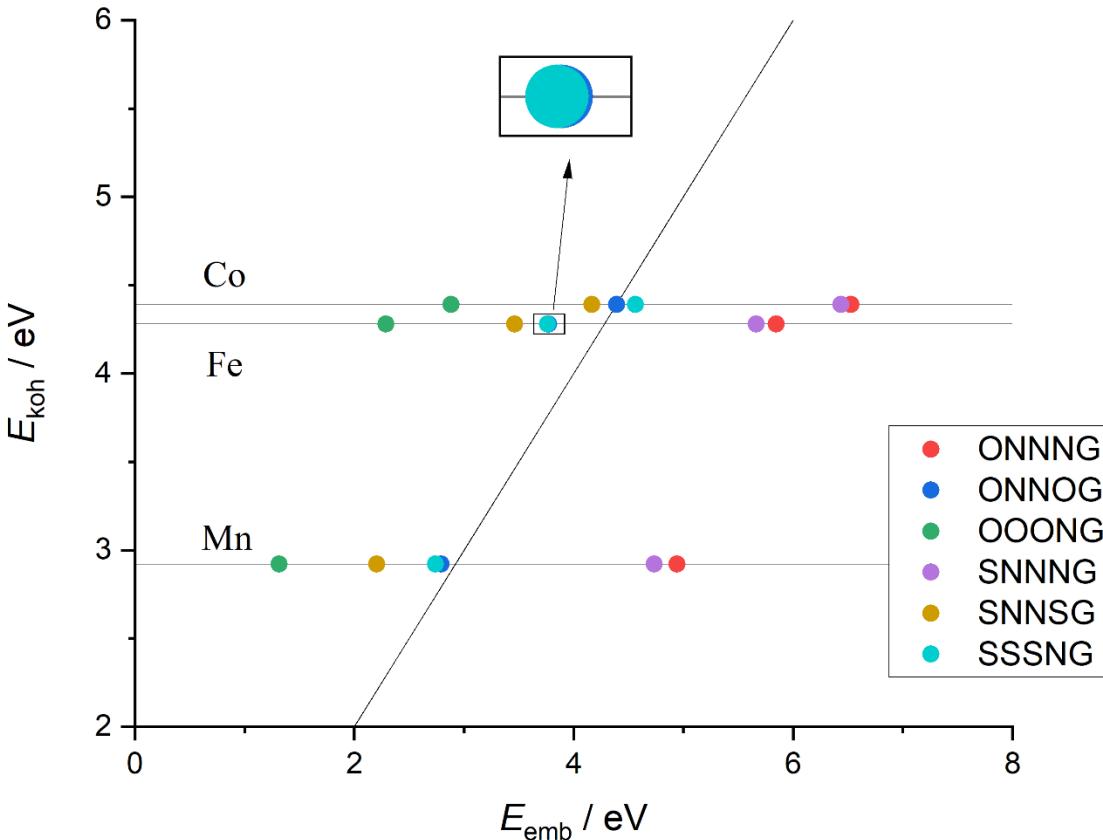
Dužine veza variraju u zavisnosti od strukture, a njihova prosečna dužina data je u Tabeli 4.2.1. Oznaka M označava metale, tj. Co, Fe i Mn. U zagradi su date vrednosti pronađene u literaturi za slične sisteme.

Tabela 4.2.1. Prosečne dužine veza kod sistema koje sadrže mešovite četvorokoordinisane centre sa metalima

Metal	M-N (kod sistema sa O) / Å	M-N (kod sistema sa S) / Å	M-O / Å	M-S / Å
Co	1,85 (1,88-1,94) ^{49*}	1,91 (1,88-1,94) ^{49*}	1,92	2,08
Fe	1,87 (1,86-1,89) ⁵⁰	1,92	1,92 (1,90-1,94) ⁵⁰	2,12
Mn	1,89 (1,92) ^{51*}	1,94 (1,92) ^{51*}	1,94	2,20

*odnosi se na N₄-grafen sa odgovarajućim metalom – M@N₄-grafen

Na osnovu tabele 4.2.1, može se zaključiti da su veze najduže u sistemima gde je prisutan mangan, zatim gvožđe, te da su najkraće tamo gde je prisutan kobalt. Ovo se može povezati sa njihovim radiusima pri čemu važi: $r(\text{Co}) < r(\text{Fe}) < r(\text{Mn})$, tj. kako raste radius metala, to su veće deformacije sistema. Pošto su vrednosti radijusa atoma kovalenta i gvožđa slični, tako se ni brojne vrednosti veza u datim sistemima ne razlikuju značajno.



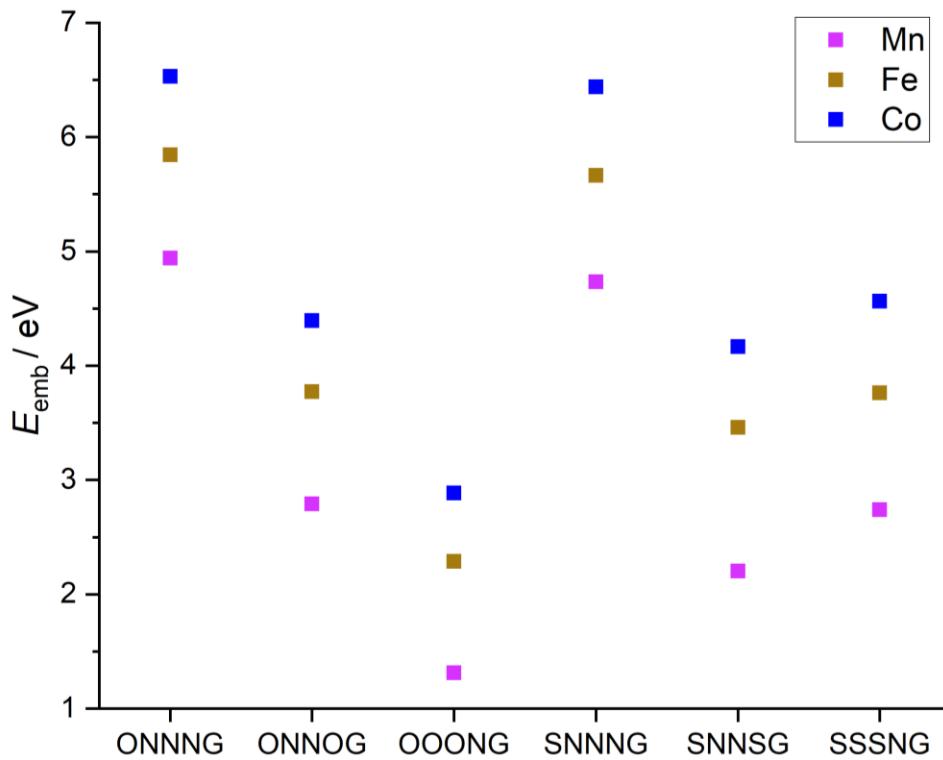
Slika 4.2.4. Poređenje kohezione energije i energije ugrađivanja metala u sistem kod sistema koji sadrže mešovite centre sa metalima

Kako bi se zaključilo dolazi li do izdvajanja metalne faze usled formiranja agregata neophodno je uporediti energije ugrađivanja metala u sistem – E_{emb} , sa kohezionim energijama čistih metala (koheziona energija mangana iznosi 2,92 eV/atom⁵², gvožđa 4,28 eV/atom^{52,53}, a kobalta je 4,39 eV/atom^{52,53}). Ovo poređenje je prikazano na slici 4.2.4, tako da u sistemima desno od 1:1 prave ne dolazi do izdvajanja metala. Može se videti da kod ONNNG i SNNNG nema izdvajanja metala ni u jednom slučaju i da je isto tako kod Co@ONNOG i Co@SSSNG. Dobijene vrednosti za energije ugrađivanja metala u sistem su generalno manje u poređenju sa energijama ugrađivanja istih metala kod N₄-grafena.²⁶

Na slici 4.2.5. prikazane su sve energije ugrađivanja metala u sisteme. Primećuje se da postoji trend – mangan ima najveće energije ugrađivanja u svim slučajevima, zatim gvožđe, pa kobalt. Prepostavlja se da ovo ima veze za brojem d-elektrona u sistemu – Mn ima najviše nesparenih elektrona koji mogu da učestvuju u građenju veza.

Ako se, sa druge strane, posmatra kako se ponašaju sistemi prilikom povećavanja broja atoma kiseonika ili sumpora, primećuje se isti trend za sve metale. Naime, povećavanjem broja kiseonika (na sledeći način: ONNNG, ONNOG, OOONG) smanjuje se energija ugrađivanja metala u sistem. Ovo se objašnjava time da kiseonik ima dva nesparena elektrona što dovodi do stvaranja relativno stabilnog elektronskog para koji se slabo vezuje sa metalnim atomom.⁵⁴

S obzirom na to da sumpor ima raspored valentnih elektrona analogan kiseoniku, očekuje se isti trend kod sistema koji sadrže ovaj atom. Međutim, situacija je drugačija i postoji porast energije ugrađivanja metala u nizu: $E_{emb}(\text{SNNNG}) < E_{emb}(\text{SSSNG}) < E_{emb}(\text{SNSG})$ – dakle, sistem koji sadrži dva atoma sumpora ima i najveću vrednost ove energije. Jedna od prepostavki je ta da do ovog trenda dolazi usled značajnog odstupanja SSSNG struktura od planarnosti.

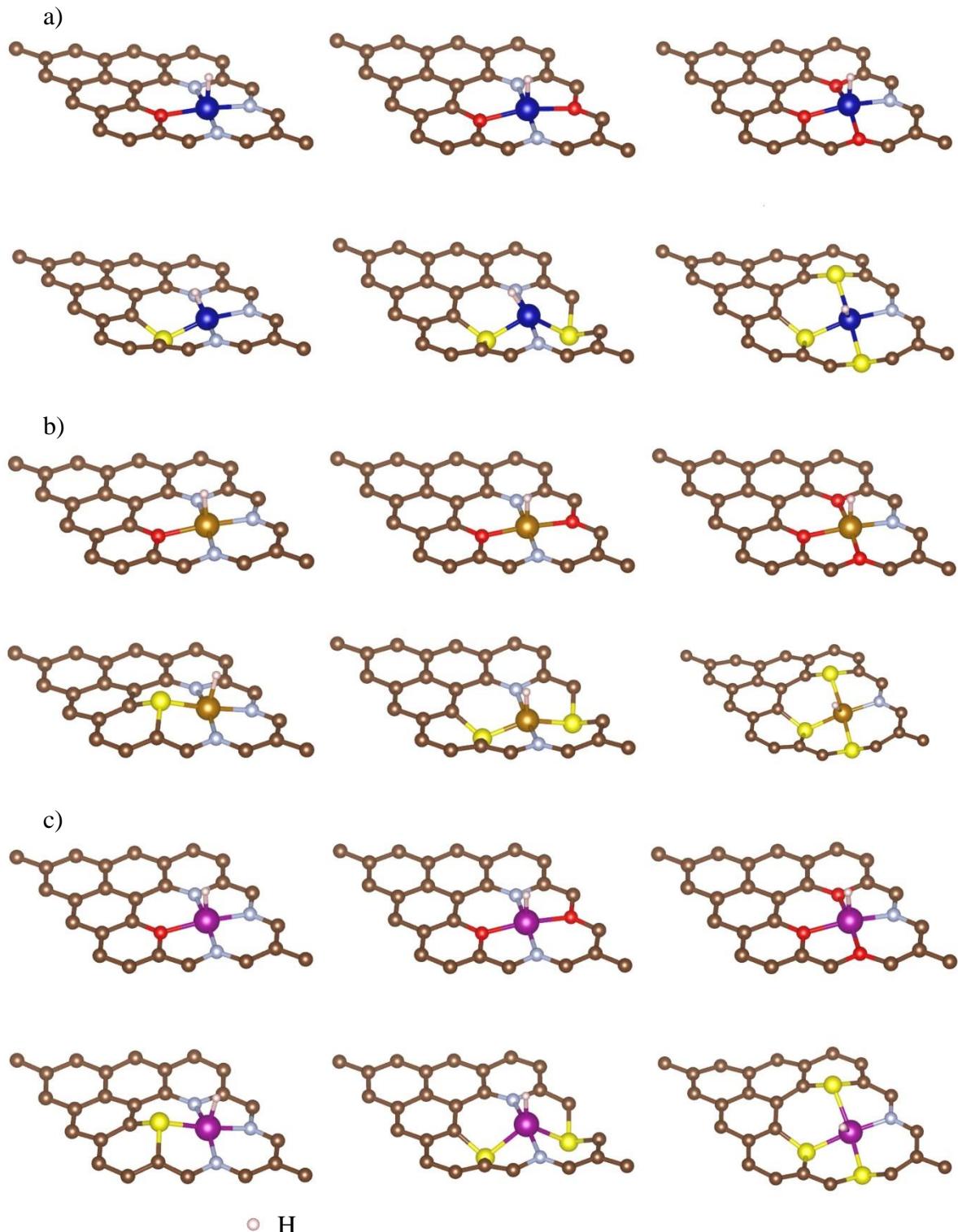


Slika 4.2.5. Vrednosti energija ugrađivanja metala u sisteme sa mešovitim centrima

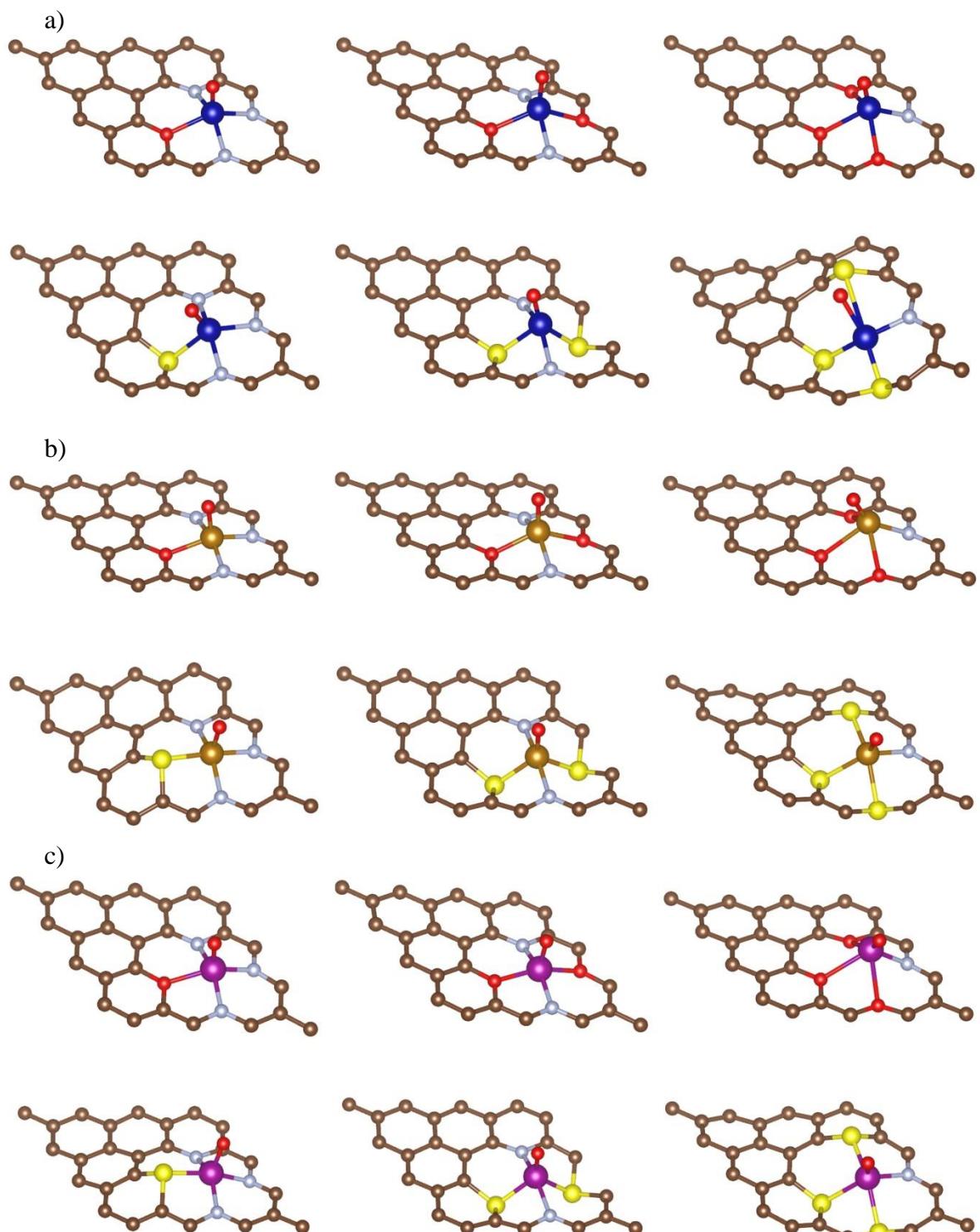
4.3. Adsorpcija H, O i OH na metalnim centrima

U narednom delu rada ispitivana je adsorpcija na dobijenim sistemima, i to atoma vodonika, kiseonika i hidroksilne grupe na mestu iznad atoma metala, koje se naziva još i *on top* mesto. Postoji još relativno veliki broj ekvivalentnih mesta u sistemu koja se mogu ispitati, što, kako je već rečeno, u ovom radu nije urađeno, ali to može biti ideja za buduća istraživanja. Na slikama 4.3.1-3. prikazane su strukture dobijenih sistema, a u tabeli 4.3.1, date su vrednosti energija adsorpcija odgovarajućih grupa i magnetizacija sistema.

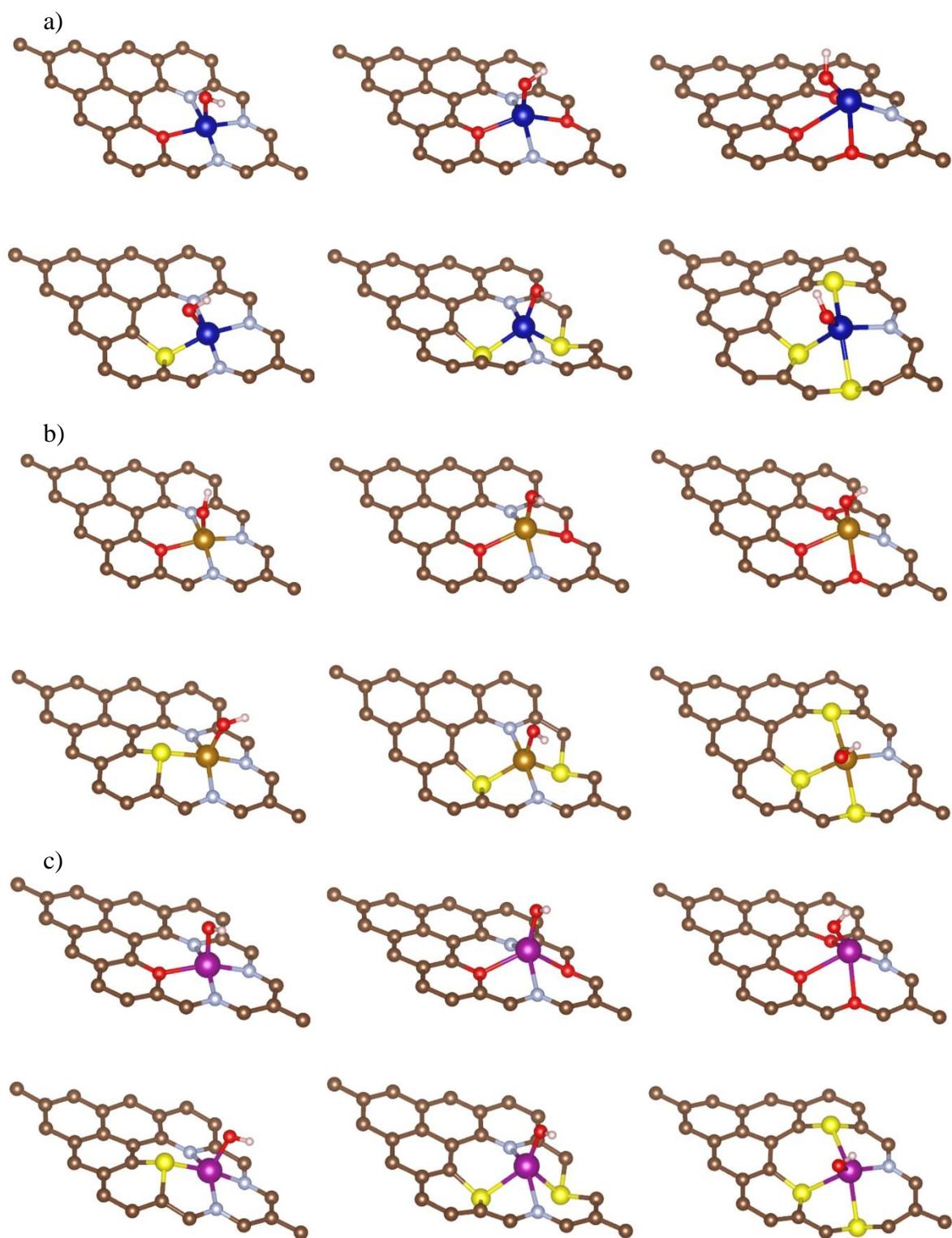
Sa slika 4.3.1-3. može se videti da se prilikom adsorpcije vodonika ne menja značajno struktura sistema, ali već prilikom adsorpcije kiseonika i hidroksilne grupe dolazi do značajnijih promena. Ovo naročito važi za sisteme koji su bili planarni pre adsorpcije.



Slika 4.3.1. Adsorpcija atoma vodonika na mešovitim centrima sa ugrađenim metalom a) Co, b) Fe i c) Mn



Slika 4.3.2. Adsorpcija atoma kiseonika na mešovitim centrima sa ugrađenim metalom a) Co, b) Fe i c) Mn



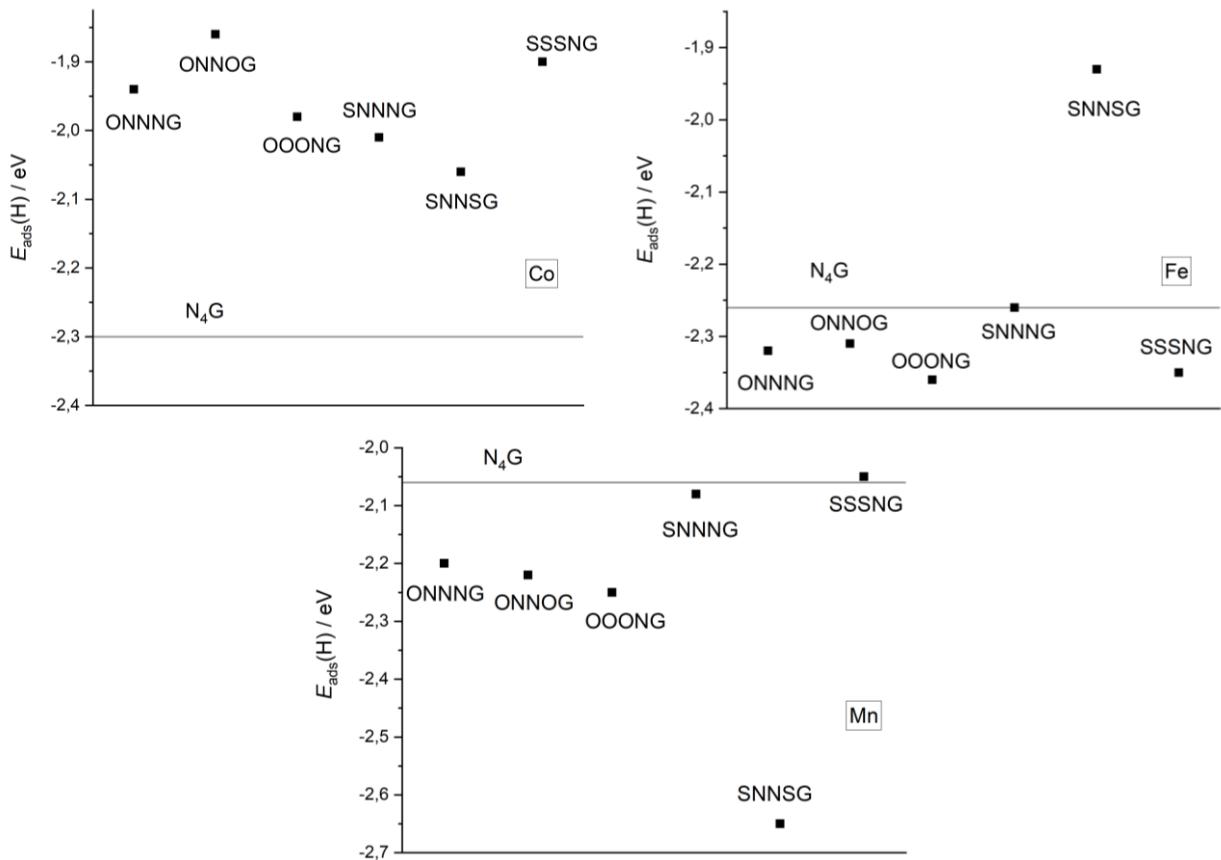
*Slika 4.3.3. Adsorpcija hidroksilne grupe na mešovitim centrima sa ugrađenim metalom a) Co,
b) Fe i c) Mn*

Tabela 4.3.1. Vrednosti energije adsorpcije atoma vodonika, kiseonika i hidroksilne grupe za ispitivane sisteme i vrednosti ukupne magnetizacije za dobijene sisteme sa adsorbatima

Sistem	$E_{ads} (H) / eV$	$E_{ads} (1/2H_2) / eV$	$M_{tot} (H_{ads}) / \mu B$	$E_{ads} (O) / eV$	$M_{tot} (O_{ads}) / \mu B$	$E_{ads} (OH) / eV$	$M_{tot} (OH_{ads}) / \mu B$
Co@ONNNG	-1,94	0,33	0,00	-3,22	-3,72	-2,28	0,55
Co@ONNOG	-1,86	0,41	-0,89	-3,91	3,81	-2,68	2,99
Co@OOONG	-1,98	0,29	-0,95	-4,60	-3,70	-3,45	2,83
Co@SNNNG	-2,01	0,26	0,00	-3,09	3,67	-2,18	-0,27
Co@SNNSG	-2,06	0,21	0,00	-3,55	3,26	-2,84	0,21
Co@SSSNG	-1,90	0,37	0,00	-3,46	0,31	-2,56	2,87
Fe@ONNNG	-2,32	-0,05	-0,17	-4,22	-1,94	-2,87	1,76
Fe@ONNOG	-2,31	-0,05	0,00	-4,42	3,46	-3,49	4,07
Fe@OOONG	-2,36	-0,09	0,00	-5,18	-4,46	-4,15	4,00
Fe@SNNNG	-2,26	0,01	0,15	-4,11	2,40	-2,94	2,02
Fe@SNNSG	-1,93	0,34	0,00	-4,46	2,35	-3,24	1,94
Fe@SSSNG	-2,35	-0,08	0,00	-4,29	2,98	-3,36	3,99
Mn@ONNNG	-2,20	0,07	1,59	-4,86	-1,07	-3,16	2,39
Mn@ONNOG	-2,22	0,05	1,28	-4,98	1,10	-4,07	4,82
Mn@OOONG	-2,25	0,02	-1,37	-5,75	3,92	-4,92	4,93
Mn@SNNNG	-2,08	0,19	1,86	-4,76	1,01	-3,16	3,02
Mn@SNNSG	-2,65	-0,38	-3,61	-5,25	1,24	-4,04	4,48
Mn@SSSNG	-2,05	0,22	1,23	-4,89	1,65	-3,90	4,91

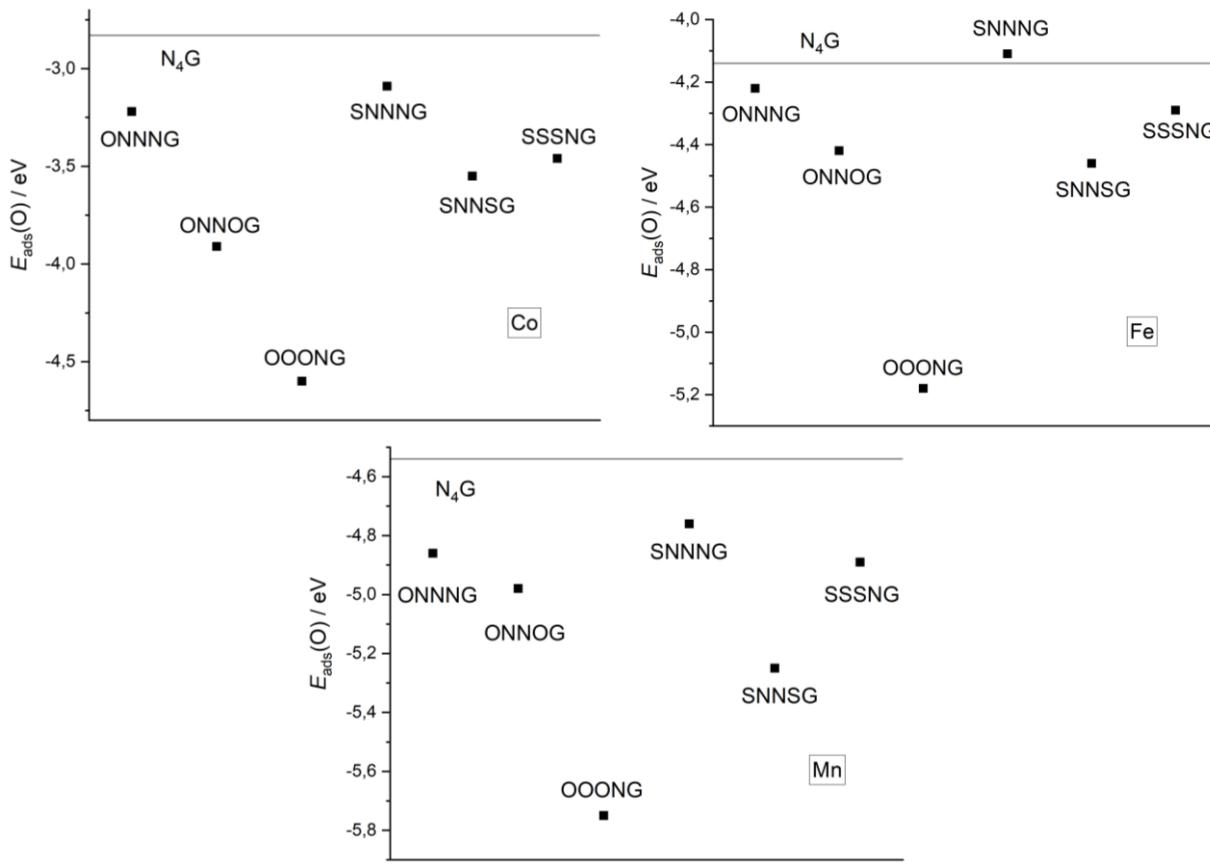
Takođe, mogu se i grafički predstaviti dobijene vrednosti, u odnosu na adsorpciju H, O i OH na N₄G sistemima (slika 4.3.4-6).

Slike 4.3.4. može se zaključiti da je u slučaju sistema koji sadrže Co vrednost energije adsorpcije H atoma manja, po apsolutnoj vrednosti, za sve ispitivane strukture u odnosu na N₄G, dok se sistemi koji sadrže atom Fe ili atom Mn, međusobno ponašaju slično – kod većine ispitivanih struktura energija adsorpcije vodonika je veća. U prvom slučaju, samo sistem Fe@SNNSG ima manju energiju adsorpcije vodonika od Fe@N₄G, dok se kod sistema Fe@SNNSG i Fe@N₄G ova energija adsorpcije značajno ne razlikuje. S druge strane, prilikom poređenja sistema sa ugrađenim atomom mangana, vidi se da samo SSSN od ispitivanih sistema ima manju energiju adsorpcije vodonika (i to za relativno malu vrednost) u poređenju sa sistemima gde je prisutan samo azot. Takođe, primećuje se ne može uočiti pravilnost kako energije adsorpcije vodonika rastu i opadaju kod ispitivanih sistema, te se ne može predvideti kako bi se neki slični sistemi ponašali.



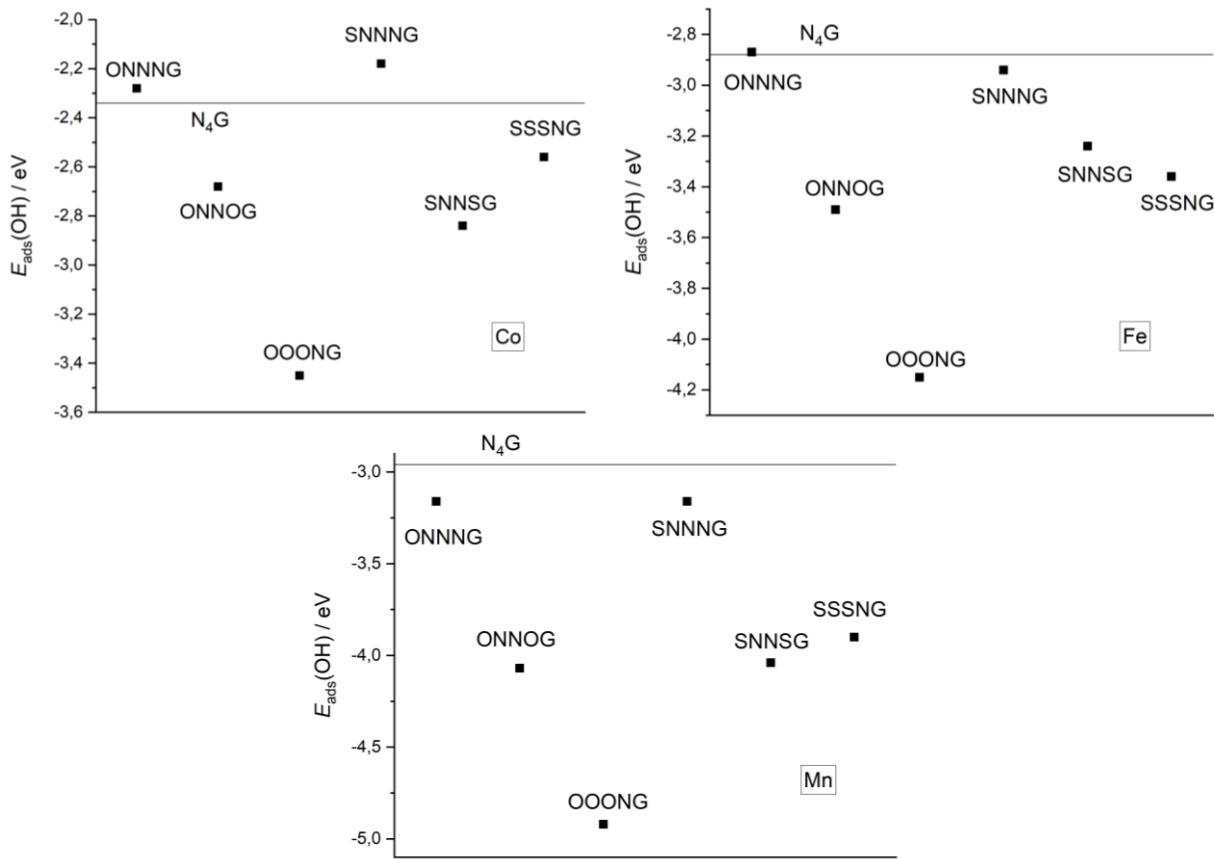
Slika 4.3.4. Grafički prikazane vrednosti energije adsorpcije atoma vodonika na ispitivanim sistemima; siva horizontalna linija označava vrednost adsorpcije vodonika na $\text{M}@\text{N}_4\text{G}$ sistemu²⁶

U slučaju adsorpcije kiseonika, svi ispitivani sistemi za sve metale imaju po absolutnoj vrednosti veću energiju adsorpcije u poređenju sa $\text{M}@\text{N}_4\text{G}$, osim $\text{Fe}@\text{SNNSG}$ sistema. Različito od sistema sa vodonikom, ovde se može uočiti određeni trend – sa povećanjem broja kiseonika u sistemu, povećava se energija adsorpcije kiseonika, nezavisno od toga koji je metal u pitanju, dok je kod sistema sa sumporom $E_{\text{ads}}(\text{O})$ najveća kod sistema koji sadrže dva S atoma, zatim sistema koji sadrže tri S atoma, a najmanja je kod sistema koji sadrže jedan S atom.



Slika 4.3.5 Grafički prikazane vrednosti energije adsorpcije atoma kiseonika na ispitivanim sistemima; siva horizontalna linija označava vrednost adsorpcije kiseonika na $\text{M}@\text{N}_4\text{G}$ sistemu²⁶

Na osnovu slike 4.3.6. može se videti da od ispitivanih sistema kod kojih je ugrađen kobalt, dva sistema (ONNNNG i SNNNG) ima manju energiju adsorpcije hidroksilne grupe u poređenju sa N₄G. Kod Fe sistema ovo je slučaj samo za ONNNNG strukturu, dok svi sistemi koji sadrže mangan imaju, po apsolutnoj vrednosti, veću energiju adsorpcije. Trend koji prate energije adsorpcije OH grupe je skoro identičan kao kod adsorpcije kiseonika, s tom razlikom da se kod sistema sa sumporom i ugrađenim atomom gvožđa sa povećanjem broja atoma sumpora u sistemu povećava i energija adsorpcije OH grupe.



Slika 4.3.6. Grafički prikazane vrednosti energije adsorpcije hidroksilne grupe na ispitivanim sistemima; siva horizontalna linija označava vrednost adsorpcije hidroksilne grupe na $M@N_4G$ sistemu²⁶

4.4. Termodinamika

Na osnovu vibracione analize dobijene su vrednosti ZPE i vibracionog doprinosa entropiji TS_{vib} za svaki ispitivani sistem. Takođe, izračunate su vrednosti odgovarajuće Gibbs-ove slobodne energije za ispitivane reakcije. Detaljna tabela sa svim termodinamičkim veličinama koje su dobijene data je u Dodatku.

4.5. Elektrohemijska razmatranja

Dobijene termodinamičke veličine za sisteme sa adsorbatima moguće je iskoristiti i za ispitivanje sistema sa tačke gledišta elektrohemije. Vrednosti standardnih elektrodnih potencijala koje se dobiju za svaki sistem date su u tabeli 4.5.1.

Tabela 4.5.1. Vrednosti standardnih elektrodnih potencijala za ispitivane sisteme ($T = 298\text{ K}$, $pH = 0$)

Sistem	z	$E^0(\text{M}^{z+}/\text{M@X}_4\text{G}) / \text{V}$	$E^0(\text{M@X}_4\text{G}/\text{H-M@X}_4\text{G}) / \text{V}$	$E^0(\text{OH-M@X}_4\text{G}/\text{M@X}_4\text{G}) / \text{V}$	$E^0(\text{O-M@X}_4\text{G}/\text{M@X}_4\text{G}) / \text{V}$
Co@ONNNG	2	0,356	-0,548	1,133	1,166
Co@ONNOG	2	-0,716	-0,596	0,718	0,913
Co@OOONG	2	-1,455	-0,452	-0,137	1,070
Co@SNNNG	2	0,304	-0,450	1,204	1,211
Co@SNSSG	2	-0,845	-0,409	0,604	1,380
Co@SSSNG	2	-0,617	-0,579	0,802	1,332
Fe@ONNNG	2	0,288	-0,157	0,482	0,855
Fe@ONNOG	2	-0,735	-0,174	-0,118	1,266
Fe@OOONG	2	-1,487	-0,149	-0,859	1,165
Fe@SNNNG	2	0,206	-0,229	0,431	1,031
Fe@SNSSG	2	-0,893	-0,564	0,200	0,916
Fe@SSSNG	2	-0,731	-0,150	-0,030	1,286
Mn@ONNNG	2	-0,228	-0,301	0,161	0,533
Mn@ONNOG	2	-1,296	-0,256	-1,077	1,668
Mn@OOONG	2	-2,037	-0,215	-1,635	1,369
Mn@SNNNG	2	-0,314	-0,415	0,191	0,641
Mn@SNSSG	2	-1,602	0,268	-0,700	0,991
Mn@SSSNG	2	-1,298	-0,482	-0,562	1,217

Poređenje elektrodnih potencijala iz tabele 4.5.1. omogućava da se odredi da li je termodinamički povoljnije da se M iz $\text{M@X}_4\text{G}$ rastvori (M postane M^{z+} i napusti X_4G centar), ili da ostane ugrađen u X_4G i da se na njega adsorbuje neka ispitivana vrsta (H, O ili OH). Poznato je da se na osnovu standardnih elektrodnih potencijala može odrediti smer spontanog toka elektrohemijske reakcije. Osim toga, u slučaju kada postoji više mogućih elektrodnih reakcija, na osnovu standardnih elektrodnih potencijala se može odrediti koja od njih će se prva odigrati. Ukoliko je $E^0(\text{M}^{z+}/\text{M@X}_4\text{G})$ najnegativniji od svih prikazanih standardnih elektrodnih potencijala, to znači da će najpre doći do rastvaranja metala iz X_4G centra. Samim tim, metalni centar neće biti dostupan za adsorpciju H, O ili OH. Ukoliko je $E^0(\text{M@X}_4\text{G}/\text{H-M@X}_4\text{G})$ negativnije od $E^0(\text{M}^{z+}/\text{M@X}_4\text{G})$, adsorpcija vodonika na $\text{M@X}_4\text{G}$ će imati prednost nad rastvaranjem metala.

Tako, u prvi mah, može se zaključiti da ako se posmatra adsorpcija vodonika na $pH = 0$, samo kod ONNNG i SNNNG sistema (za sve metale) ne dolazi do rastvaranja metala. A ako se posmatraju sistemi sa adsorbovanim kiseonikom i hidroksilnom grupom, vidi se da će u svim slučajevima doći do rastvaranja metala na $pH = 0$, te zapravo ni ne dolazi do adsorpcije navedenih vrsta pod datim uslovima.

Na osnovu tabele 4.5.1. primećuje se trend u periodi – sa povećavanjem atomskog broja ($Z(\text{Mn}) < Z(\text{Fe}) < Z(\text{Co})$), povećava se i stabilnost sistema za svaku strukturu. Slično ponašanje se zapaža i kod N_4G sistema.²⁶

Međutim, da bi određivanje strukture koja će imati prednost da se formira bilo od značaja, nije dovoljno samo razmatrati standardne elektrodne potencijale, već je potrebno uzeti u obzir

ponašanje svakog sistema u celoj oblasti pH, pri čemu su promene elektrodnog potencijala u odnosu na standardni elektrodni potencijal date kao:²⁶

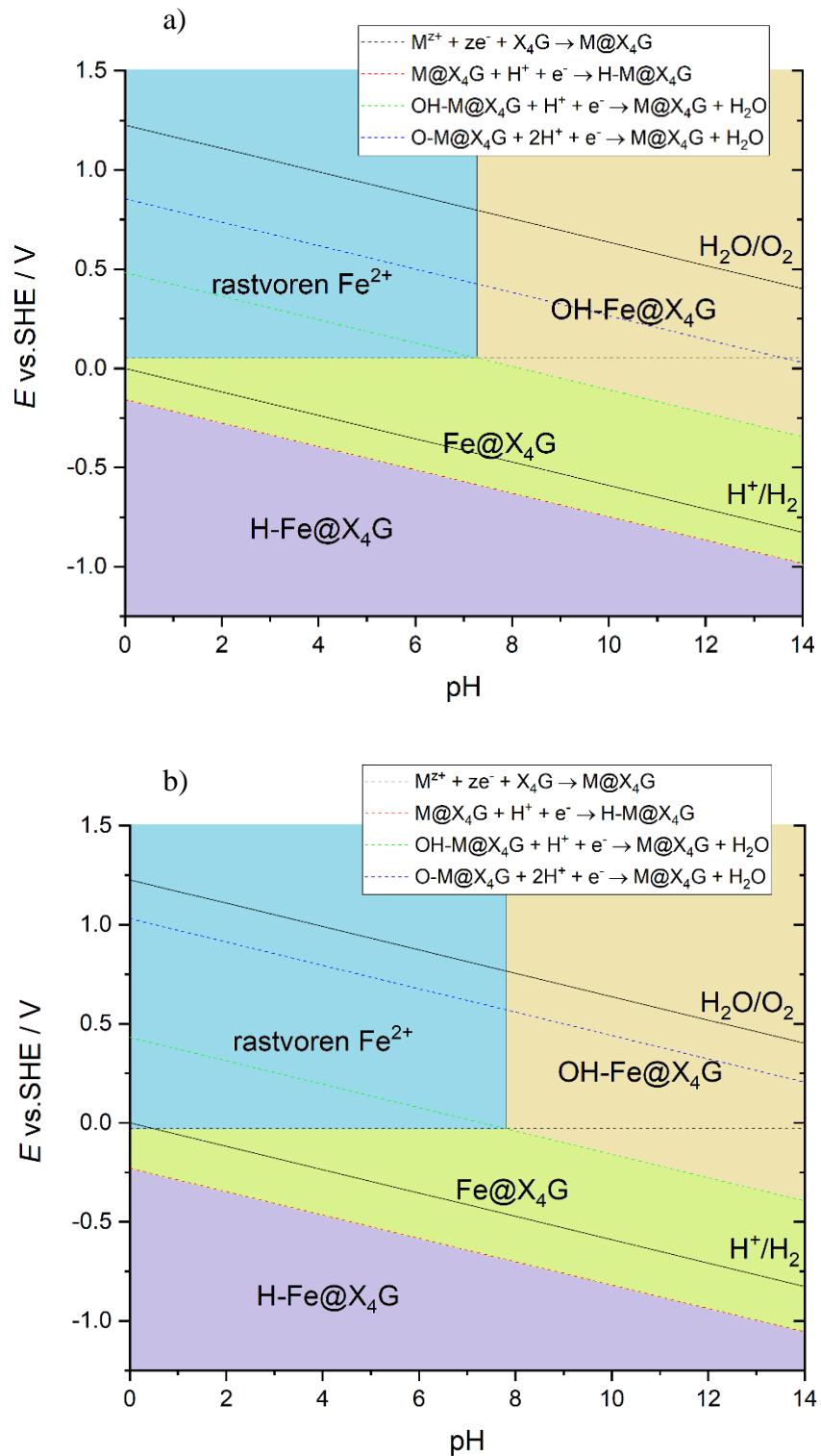
$$\begin{aligned} E(M^{z+}/M@X_4G) &= E^0(M^{z+}/M@X_4G) + (0,059/z) \cdot \log a(M^{z+}) \\ E(M@X_4G/H^- M@X_4G) &= E^0(M@X_4G/H^- M@X_4G) - 0,059 \cdot pH \\ E(OH^- M@X_4G/M@X_4G) &= E^0(OH^- M@X_4G/M@X_4G) - 0,059 \cdot pH \\ E(O^- M@X_4G/M@X_4G) &= E^0(O^- M@X_4G/M@X_4G) - 0,059 \cdot pH \end{aligned}$$

Kako se potencijal $E(M^{z+}/M@X_4G)$ ne menja sa pH, a ostali potencijali menjaju, prilikom povećanja baznosti će se kod nekih sistema dobiti da je $E(M^{z+}/M@X_4G) > E(M@X_4G/H^- M@X_4G)$, iako ovaj odnos nije važio kada je pH bio jednak nuli i na odgovarajućoj pH vrednosti moguće je dobiti sisteme sa adsorbovanim vodonikom. Slično važi i u sistemima sa kiseonikom i hidroksilnom grupom. S druge strane, $E(M^{z+}/M@X_4G)$ zavisi i od aktivnosti metalnih jona, što utiče na stabilnost. U ovom radu uzeto je da je aktivnost $a(M^{z+}) = 10^{-8}$ mol dm⁻³. U tabeli 4.5.2. date su najniže vrednosti pH kod kojih će adsorpciono mesto moći biti prekriveno navedenom vrstom. Crtica označava mesta gde u čitavom opsegu pH ne može doći do adsorpcije date vrste.

Iz tabele 4.5.2. vidi se da je kod sistema sa kobaltom moguće dobiti skoro sve sisteme sa adsorbovanim vodonikom, osim H-Co@OOONG, ali da je, s druge strane, nije moguće dobiti nijedan sistem sa kiseonikom i hidroksilnom grupom.

Tabela 4.5.2. Najniže vrednosti pH na kojima može doći do adsorpcije vodonika, kiseonika i hidroksilne grupe na ispitivanim sistemima

Sistem	pH _{min} (H-M@X ₄ G)	pH _{min} (OH-M@ X ₄ G)	pH _{min} (O-M@ X ₄ G)
Co@ONNNG	0,00	-	-
Co@ONNOG	6,03	-	-
Co@OOONG	-	-	-
Co@SNNNG	0,00	-	-
Co@SNSSG	11,39	-	-
Co@SSSNG	4,64	-	-
Fe@ONNNG	0,00	7,29	13,61
Fe@ONNOG	13,51	-	-
Fe@OOONG	-	-	-
Fe@SNNNG	0,00	7,81	-
Fe@SNSSG	9,58	-	-
Fe@SSSNG	13,85	-	-
Mn@ONNNG	2,76	10,59	-
Mn@ONNOG	-	7,71	-
Mn@OOONG	-	10,81	-
Mn@SNNNG	2,23	12,56	-
Mn@SNSSG	-	-	-
Mn@SSSNG	-	-	-



Slika 4.5.1. Pourbaix-ovi dijagrami za a) $Fe@ONNNG$ i b) $Fe@SNNNG$ sisteme

U slučaju gvožđa, postoji više mogućih struktura. Ovde, vodonik neće pokrivati Fe@OOONG strukturu, a hidroksilna grupa će se adsorbovati samo na sistemima Fe@ONNNG i Fe@SNNNG i to na pH vrednostima od 7,29 i 7,81, redom. Do adsorpcije kiseonika moguće je doći samo kod jednog sistema za gvožđem – ONNNG i to na dosta visokoj vrednosti pH – 13,61.

Kod mangana, različito i od kobalta i od gvožđa, do adsorpcije vodonika dolazi samo na dva sistema – Mn@ONNNG i Mn@SNNNG. Međutim, hidroksilna grupa se adsorbuje na četiri od šest sistema – do adsorpcije ne dolazi kod Mn@SNNSG i Mn@SSSNG. Kiseonik ne može da se adsorbuje ni na jednom sistemu.

Prilikom razmatranja tabele 4.5.2, treba naglasiti to da, opet, koja će hemijska vrsta postojati u sistemu ne zavisi isključivo i od pH vrednosti, već i od potencijala čitavog sistema, kao i da ova tabela daje samo opseg pH kada je uopšte moguće dobiti navedene adsorbovane vrste. Zato se često konstruišu Pourbaix-ovi dijagrami, koji predstavljaju zavisnost potencijala od pH vrednosti sistema. Na slici 4.5.1. su nacrtani Pourbaix-ovi dijagrami za sisteme Fe@ONNNG i Fe@SNNNG, koji su karakteristični jer kod njih i na pH = 0 adsorpcija vodonika ima prednost nad rastvaranjem metala (što je slučaj samo još kod Co@ONNNG i Co@SNNNG sistema). Sa ovih dijagrama može se direktno očitati koji će sistem biti najpovoljniji za dati potencijal i pH. Analogno se mogu dobiti dijagrami i za sisteme sa kobaltom.

Na osnovu izvedenih zaključaka, očigledno je da posmatranje sistema samo sa stanovišta poređenja energija nije dovoljno da bi se zaključilo da li će u realnim uslovima sistem moći da postoji, već je neophodno uvesti i dodatna termodinamička i elektrohemijska razmatranja.

5. Zaključak

U ovom radu su prikazani rezultati dobijeni termodinamičkim modelovanjem katalizatora sa pojedinačnim atomima metala ugrađenim u mešovite četvorokoordinisane centre u grafenu. Za tu svrhu, korišćeni su proračuni zasnovani na teoriji funkcionala gustine (DFT).

Najpre je izvršena konstrukcija modela četvorokoordinisanih centara sa azotom i kiseonikom ili sumporom, a zatim su u ove centre ugrađeni atomi kobalta, gvožđa ili mangana. Na ovaj način, konstruisani su katalizatori sa pojedinačnim atomima metala (SACs). Pokazalo se da energija ugrađivanja metala u sistem raste sa porastom atomske koncentracije kiseonika, a da je, suprotno tome, najveća kod sistema koji sadrže po dva atoma sumpora. Mangan ima najveće energije ugrađivanja u sisteme sa četvorokoordinisanim centrima, zatim gvožđe, pa kobalt.

Prilikom adsorpcije H, O i OH, dolazi do narušavanja planarnosti strukture i, po absolutnoj vrednosti, raste magnetizacija sistema (oba efekta naročito izražena kod sistema sa adsorbovanim kiseonikom i hidroksilnom grupom). Iako energije adsorpcije umnogome zavise od metala i adsorbata, one generalno (po absolutnoj vrednosti) rastu sa povećanjem broja kiseonika u sistemu, a najveće su kod sistema koji imaju dva atoma sumpora u strukturi. Ovakvo anomalno ponašanje sistema sa sumporom, pripisuje se velikoj distorziji strukture koja se javlja kod sistema koji imaju tri sumpora usled velike zapremine atoma.

Na osnovu vibracione analize izračunate su bitne termodinamičke konstante ispitivanih sistema, a dalje su određeni i standardni elektrodni potencijali za svaki sistem sa ugrađenim metalima. Pomoću ovih vrednosti, i poznajući način kako se menja elektrodni potencijal sa promenom pH, određeno je koja reakcija adsorpcije je najverovatnija u različitim oblastima pH vrednosti.

Konstruisani su i Pourbaix-ovi dijagrami za sisteme Fe@ONNNG i Fe@SNNNG, koji su jedini, pored Co@ONNNG i Co@SNNNG, kod kojih adsorpcija vodonika ima prednost nad rastvaranjem metala na pH = 0. Na osnovu ovih dijagrama, može se direktno očitati koji će sistem biti najpovoljniji za datu pH vrednost i potencijal sistema.

Dobijeni rezultati daju osnovu za dalja teorijska i eksperimentalna ispitivanja u ovom smeru u cilju pronalaženja katalizatora sa pojedinačnim atomima metala sa optimalnim svojstvima za elektrokatalitičku primenu.

Osim *on top* mesta iznad atoma metala koja su ispitivana u ovom radu, moguće je u budućim radovima ispitati i druga ekvivalenta mesta u strukturi. Takođe, mogu se istražiti i svojstva drugih prelaznih metala prilikom njihovog ugrađivanja u četvorokoordinisane centre sa atomima azota i kiseonika/sumpora.

6. Reference

1. Cooper, D. R. *et al.* Experimental Review of Graphene. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2012**, (2012).
2. Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* **71**, (1947).
3. Yang, G., Li, L., Lee, W. B. & Ng, M. C. Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and Technology of Advanced Materials* vol. 19 (2018).
4. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field in atomically thin carbon films. *Science* **306**, (2004).
5. Tiwari, S. K. *et al.* Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* vol. 41 (2016).
6. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.* **110**, (2010).
7. Kumar, V., Kumar, A., Lee, D. J. & Park, S. S. Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review. *Materials* vol. 14 (2021).
8. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, (2007).
9. Shearer, C. J., Slattery, A. D., Stapleton, A. J., Shapter, J. G. & Gibson, C. T. Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology* **27**, (2016).
10. Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* vol. 48 (2010).
11. Hwang, E. H., Adam, S. & Sarma, S. Das. Carrier transport in 2D graphene layers. *October* **4111**, (2006).
12. Ritopečki, M. Teorijska analiza uticaja hemijskog okruženja i koncentracije bora kao dopanta u grafenu na njegovu reaktivnost. (Fakultet za fizičku hemiju, 2021).
13. Tiwari, S. K., Sahoo, S., Wang, N. & Huczko, A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* vol. 5 (2020).
14. Zhu, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, (2010).
15. Muñoz, R. & Gómez-Aleixandre, C. Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition* vol. 19 (2013).
16. Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A. & Hossain, S. S. Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.* **6**, (2016).
17. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: A review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35**, (2010).
18. Ashori, E., Nazari, F. & Illas, F. Influence of NO and (NO)₂ adsorption on the properties of Fe-N₄ porphyrin-like graphene sheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, (2017).
19. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, (2008).
20. Quesne, M. G., Silveri, F., de Leeuw, N. H. & Catlow, C. R. A. Advances in sustainable catalysis: A computational perspective. *Frontiers in Chemistry* vol. 7 (2019).
21. Thomas, J. M. & Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. (Wiley-VCH, 2015).
22. Fei, H. *et al.* Single atom electrocatalysts supported on graphene or graphene-like carbons. *Chemical Society Reviews* vol. 48 (2019).
23. Ren, S. *et al.* Graphene-supported metal single-atom catalysts: a concise review. *Science China Materials* vol. 63 (2020).
24. Liu, Q. & Zhang, Z. Platinum single-atom catalysts: A comparative review towards

- effective characterization. *Catal. Sci. Technol.* **9**, (2019).
25. Jiang, K. *et al.* Local Coordination and Reactivity of a Pt Single-Atom Catalyst as Probed by Spectroelectrochemical and Computational Approaches. *CCS Chem.* **3**, (2021).
 26. Dobrota, A. S., Skorodumova, N. V., Mentus, S. V. & Pašti, I. A. Surface Pourbaix plots of M@N4-graphene single-atom electrocatalysts from Density Functional Theory thermodynamic modelling. *Electrochim. Acta* **412**, (2022).
 27. Argaman, N. & Makov, G. Density functional theory: An introduction. *Am. J. Phys.* **68**, (2000).
 28. Sholl, D. S. & Steckel, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. (Hoboken, 2009).
 29. Latour, R. A. 3.14 Molecular simulation methods to investigate protein adsorption behavior at the atomic level. in *Comprehensive Biomaterials II* (2017).
 30. Berezin, F. A. & Shubin, M. A. *The Schrödinger Equation*. (Springer Science & Business Media, 2012).
 31. Lewars, E. G. *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. (Springer, 2011).
 32. Parr, R. Density Functional Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 631–656 (1983).
 33. Groß, A. *Theoretical surface science: A microscopic perspective. Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective* (2009).
 34. Orio, M., Pantazis, D. A. & Neese, F. Density functional theory. *Photosynth. Res.* **102**, (2009).
 35. Burke, K. Perspective on density functional theory. *J. Chem. Phys.* **136**, (2012).
 36. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, (1988).
 37. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996).
 38. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **54**, (1996).
 39. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, (1996).
 40. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47**, (1993).
 41. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, (1994).
 42. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, (2010).
 43. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, (1976).
 44. Banhart, F., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A. V. Structural defects in graphene. *ACS Nano* vol. 5 (2011).
 45. Dobrota, A. S., Pašti, I. A., Mentus, S. V. & Skorodumova, N. V. A DFT study of the interplay between dopants and oxygen functional groups over the graphene basal plane - Implications in energy-related applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, (2017).
 46. Wang, V., Xu, N., Liu, J. C., Tang, G. & Geng, W. T. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Comput. Phys.*

- Commun.* **267**, (2021).
- 47. Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* **108**, (2004).
 - 48. Kong, X. K. & Chen, Q. W. Improved performance of graphene doped with pyridinic N for Li-ion battery: A density functional theory model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, (2013).
 - 49. Zhang, T., Chen, Z., Zhao, J. & Ding, Y. Metal-N4/graphene as an efficient anchoring material for lithium-sulfur batteries: A computational study. *Diam. Relat. Mater.* **90**, (2018).
 - 50. Ge, B., Chen, B. & Li, L. A DFT study on the relationship between local microstructure and oxygen reduction reaction activity over Fe-N4 graphene. *Mater. Today Commun.* **25**, (2020).
 - 51. Impeng, S. *et al.* A MnN4 moiety embedded graphene as a magnetic gas sensor for CO detection: A first principle study. *Appl. Surf. Sci.* **473**, (2019).
 - 52. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition. (Wiley & Sons, 2004).
 - 53. Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. (Cambridge University Press, 2010).
 - 54. Choi, W. I., Wood, B. C., Schwegler, E. & Ogitsu, T. Combinatorial Search for High-Activity Hydrogen Catalysts Based on Transition-Metal-Embedded Graphitic Carbons. *Adv. Energy Mater.* **5**, (2015).

7. Dodatak

Tabela 7.1. Termodinamičke veličine dobijene za mešovite četvorokoordinisane centre u grafenu bez i sa ugrađenim metalima

Naziv sistema	Temperatur a T / K	Entropija S / eV/K	Doprinos entropiji T*S / eV	T*ΔS / eV*K	Doprinos entalpiji E _H / eV	Energija nulte tačke ZPE / eV	ΔZPE / eV	Termalna korekcija slobodnoj energiji G(T) / eV	Ukupna energija Etot na 0K / ev sa ZPE	Slobodna energija G na 298,0 K / eV	Promena slobodne energije ugrađivanja ΔG _{emb} (M) / eV
ONNING	298	0,00084	0,24889		0,14572	1,88756		1,78439	-266,58601	-266,68918	
ONNOG	298	0,0007	0,20861		0,13023	1,85452		1,77615	-265,04719	-265,12557	
OOONG	298	0,00094	0,28099		0,16123	1,81937		1,69961	-262,88404	-262,9838	
SNING	298	0,00084	0,2507		0,15073	1,84535		1,74538	-264,05178	-264,15175	
SNNSG	298	0,00101	0,30223		0,17295	1,76067		1,63139	-260,08444	-260,21371	
SSSNG	298	0,00104	0,31017		0,1864	1,65607		1,53229	-254,75979	-254,88356	
COONNG	298	0,00089	0,26496		0,16619	1,97931		1,88054	-274,84538	-274,94415	-6,20177
COONNOG	298	0,0009	0,26809		0,17138	1,93858		1,84087	-271,13925	-271,23697	-4,0582
COOOONG	298	0,00105	0,31131		0,19071	1,87294		1,75235	-267,49711	-267,6177	-2,5807
COSNNNG	298	0,0009	0,26688		0,17065	1,92896		1,83273	-272,2076	-272,30383	-6,09888
COSNNSG	298	0,00107	0,31916		0,19657	1,79966		1,67707	-265,94429	-266,06688	-3,79997
COSSSNG	298	0,00115	0,34208		0,21418	1,70755		1,57965	-261,06584	-261,19374	-4,25698
FeONNG	298	0,00086	0,25576		0,16304	1,98043		1,88771	-275,89008	-275,9828	-5,73502
FeONNOG	298	0,00094	0,28054		0,17552	1,92098		1,81596	-272,2696	-272,37461	-3,69044
FeOOONG	298	0,0009	0,26848		0,17391	1,89584		1,80127	-268,63302	-268,7276	-2,1852
FesNNNG	298	0,00093	0,27616		0,17588	1,90739		1,80711	-273,18117	-273,28146	-5,57111
FesNNSG	298	0,00115	0,34271		0,20356	1,78108		1,64194	-267,0074	-267,14654	-3,37423
FessNG	298	0,00115	0,34318		0,21426	1,70334		1,57442	-262,01085	-262,13976	-3,6976
MnONNING	298	0,00084	0,25157		0,16108	1,97493		1,88444	-276,7722	-276,86268	-4,8331
MnONNOG	298	0,00091	0,27026		0,17113	1,9189		1,81978	-273,06504	-273,16416	-2,69819
MnOOONG	298	0,00094	0,28072		0,17927	1,87414		1,7727	-269,43908	-269,54052	-1,21632
MnSNNNG	298	0,00098	0,29059		0,18087	1,89227		1,78255	-274,04513	-274,15485	-4,6627
MnSNNSG	298	0,00111	0,32969		0,20394	1,76908		1,64334	-267,5149	-267,64065	-2,08654
MnSSSNG	298	0,0012	0,35731		0,22006	1,68785		1,5506	-262,78132	-262,91856	-2,6946

Tabela 7.2. Termodinamičke veličine dobijene za mešovite četvorokoordinisane centre sa ugrađenim atomom kobalta i adsorbovanim H , O ili OH

Naziv sistema	Temperatur a T / K	Entropija S / eV/K	Doprinos entropiji T*S / eV	T*ΔS / eV*K	Doprinos entalpiji E _H / eV	Energija nulte tačke ZPE / eV	ΔZPE / eV	Termalna korekcija slobodnogjenergiji G(T) / eV	Ukupna energija E _{tot} na 0K / eV sa ZPE	Slobodna energija G na 298,0K / eV	Promena slobodne energije adsorpcije ΔG _{ads} (M) / eV	ΔZPE-TΔS / eV
CoONNNGH	298	0,0009	0,26886	0,00391	0,17244	2,17999	0,20068	2,08356	-277,69739	-277,79382	0,54758	0,19677
CoONNGO	298	0,00121	0,35986	0,0949	0,21068	2,03045	0,05114	1,88127	-279,8954	-280,04458	-0,04376	
CoONNGOH	298	0,00116	0,34597	0,08101	0,21401	2,33931	0,36	2,20735	-284,47614	-284,6081	0,27899	
CoONNGH	298	0,00099	0,29368	0,02458	0,18546	2,10579	0,1672	1,99758	-273,93011	-274,03832	0,5959	0,14262
CoONNGO	298	0,00106	0,31594	0,04685	0,19649	1,97918	0,0406	1,88973	-276,8853	-277,00475	-0,00625	
CoONNGOH	298	0,00121	0,35907	0,08997	0,21877	2,2622	0,32361	2,1219	-281,17512	-281,31542	0,23364	
CoOOONGH	298	0,0011	0,32773	0,01599	0,20318	2,04073	0,16779	1,9166	-270,43919	-270,56331	0,45164	0,15179
CoOOONGO	298	0,00135	0,40312	0,09181	0,23194	1,9354	0,06246	1,76422	-273,91194	-274,08312	-0,02935	
CoOOONGOH	298	0,00152	0,45355	0,14224	0,25371	2,20451	0,33157	2,00467	-278,35094	-278,55078	0,18932	
CoSNNNGH	298	0,00096	0,28705	0,01089	0,28705	2,11396	0,20657	2,01018	-275,14882	-275,2506	0,45048	0,19568
CoSNNNGO	298	0,00123	0,3673	0,10042	0,21782	1,97432	0,04536	1,82485	-277,13776	-277,28723	-0,05006	
CoSNNNGOH	298	0,00115	0,34283	0,07595	0,21086	2,26305	0,33409	2,13109	-281,76416	-281,89612	0,25814	
CoSNNSGH	298	0,0011	0,32836	0,0092	0,2057	2,00721	0,20755	1,88455	-268,93294	-269,0556	0,40853	0,19835
CoSNNSGO	298	0,00114	0,33867	0,01951	0,2083	1,83996	0,0403	1,7096	-271,35205	-271,48242	0,02079	
CoSNNSGOH	298	0,00124	0,36825	0,04909	0,23258	2,19389	0,39423	2,05822	-276,12412	-276,25979	0,34514	
CoSSNNGH	298	0,00121	0,36788	0,0198	0,22653	1,90111	0,19357	1,76577	-263,87709	-264,01243	0,17377	
CoSSNNGO	298	0,00124	0,36795	0,02588	0,23157	1,80336	0,09581	1,66697	-266,32256	-266,45894	0,06993	
CoSSNNGOH	298	0,00149	0,44498	0,1029	0,27103	2,05358	0,34603	1,87963	-271,01408	-271,18803	0,24313	

Tabela 7.3. Termodinamičke veličine dobijene za mešovite četvorokoordinisane centre sa ugrađenim atomom gvožđa i adsorbovanim H , O ili OH

Naziv sistema	Temperatur a T / K	Entropija S / ev/K	Doprinos entropiji T*s / ev	T*AS / ev*K	Doprinos entalpiji E _H / ev	Energija nulte tadke ZPE / ev	$\Delta ZPE / eV$	Termalna korekcija slobodnog energetski G(T) / ev	Ukupna energija E _{tot} na 0K / ev sa ZPE	Slobodna energija G na 298,0K / ev	Promena slobodne energije adsopraje $\Delta G_{ads}(M)$ / ev	$\Delta ZPE - \Delta S / eV$
FeONNNNGH	298	0,00089	0,26549	0,00973	0,16949	2,18854	0,20811	2,09254	-279,12721	0,15684	0,19839	
FeONNNNGO	298	0,00112	0,33586	0,0781	0,19598	2,06058	0,08015	1,9267	-281,91093	-282,0448	0,00205	
FeONNNGOH	298	0,00112	0,33241	0,07666	0,20377	2,30453	0,3241	2,17588	-286,16914	-286,29778	0,24744	
FeONNNGH	298	0,00096	0,28501	0,00447	0,18015	2,13507	0,21409	2,03021	-275,49274	0,17426	0,20962	
FeONNNGO	298	0,0012	0,35622	0,07568	0,21468	1,98092	0,05994	1,83937	-278,48361	-278,62515	-0,01574	
FeONNNGOH	298	0,00132	0,39373	0,11319	0,23473	2,26105	0,34008	2,10205	-283,13	-283,289	0,22689	
FeOOONGH	298	0,00093	0,27653	0,00805	0,17962	2,11772	0,22188	2,0208	-271,87888	-271,97579	0,14906	0,21383
FeOOONGO	298	0,00138	0,41116	0,14267	0,22973	1,899923	0,00339	1,716	-275,63812	-275,82135	-0,13928	
FeOOONGOH	298	0,00146	0,43359	0,16511	0,25133	2,20051	0,30467	2,01825	-280,20126	-280,38352	0,13956	
FeSNNNGH	298	0,00994	0,27848	0,00232	0,17864	2,12878	0,22139	2,02894	-276,34962	-276,44946	0,22925	0,21907
FeSNNNGO	298	0,00112	0,33384	0,05768	0,2074	2,00013	0,09274	1,87368	-279,09121	-279,21765	0,03506	
FeSNNNGOH	298	0,00125	0,37371	0,09754	0,22786	2,27378	0,36664	2,12794	-283,50079	-283,64663	0,26885	
FeSNNNSGH	298	0,00111	0,3295	-0,01321	0,1979	1,98275	0,20167	1,85115	-269,84794	-269,97954	0,56425	0,21488
FeSNNNSGO	298	0,00137	0,40675	0,06404	0,23532	1,87718	0,09609	1,70575	-273,25767	-273,4291	0,03205	
FeSNNNSGOH	298	0,00138	0,4124	0,06969	0,24947	2,15898	0,3779	1,99605	-277,57989	-277,74282	0,3082	
FeSSSNHG	298	0,00114	0,33959	-0,00358	0,2149	1,94029	0,23694	1,81559	-265,26306	-265,38776	0,14925	0,24053
FeSSSNGO	298	0,00138	0,41169	0,06851	0,25324	1,77312	0,06977	1,61377	-268,12336	-268,28227	0,00126	
FeSSSNGOH	298	0,00147	0,43713	0,08395	0,26334	2,02421	0,32087	1,85042	-272,79243	-272,96622	0,22692	

Tabela 7.4. Termodinamičke veličine dobijene za mešovite čenvoro koordinisane centre sa ugrađenim atomom mangana i adsorbovanim H, O ili OH

Naziv sistema	Temperatur a T / K	Entropija S / eV/K	Doprinos entropiji T*S / eV	T*AS / eV*K	Doprinos entalpiji E _H / eV	Energija nulte tačke ZPE / eV	$\Delta ZPE / \text{eV}$	Termalna korekcija slobodnog energetski G(T) / eV	Ukupna energija E _{tot} na 0K / eV sa ZPE	Slobodna energija G na 298,0K / eV	Promena slobodne energije adsorpcije $\Delta G_{ads}(M)$ / eV	$\Delta ZPE - T\Delta S / \text{eV}$
MnONNNNGH	298	0,00086	0,25474	0,00318	0,16626	2,18239	0,20746	2,0939	-279,87055	-279,95904	0,30089	0,20428
MnONNNNGO	298	0,00113	0,33525	0,08368	0,2021	2,04296	0,06804	1,90982	-283,43355	-283,56667	-0,01565	
MnONNNNGOH	298	0,00129	0,38534	0,13377	0,22414	2,25357	0,27864	2,09237	-287,33649	-287,49769	0,14487	
MnONNNIGH	298	0,00094	0,27856	0,0083	0,17998	2,10693	0,18804	2,00835	-276,20721	-276,30579	0,25562	0,17973
MnONNNIGO	298	0,00115	0,3425	0,07225	0,20741	1,99713	0,07823	1,86204	-279,8371	-279,97219	0,00599	
MnONNNNGOH	298	0,00128	0,37982	0,10957	0,22256	1,9037	-0,0152	1,74643	-284,88041	-285,03768	-0,12477	
MnOOONGH	298	0,00097	0,28999	0,09927	0,18834	2,05864	0,1845	1,95699	-272,62117	-272,72282	0,21495	0,17523
MnOOONGO	298	0,00131	0,3891	0,10838	0,2244	1,89444	0,0203	1,72974	-277,04135	-277,20605	-0,08808	
MnOOONGOH	298	0,00137	0,40845	0,12773	0,23979	2,17952	0,30538	2,01086	-281,80344	-281,9721	0,17765	
MnSNNNNGH	298	0,00098	0,29277	0,00218	0,18614	2,08984	0,19757	1,98321	-277,03065	-277,113728	0,41482	0,19539
MnSNNNNGO	298	0,00115	0,34402	0,05343	0,21127	1,97966	0,08739	1,84691	-280,58926	-280,72201	0,03396	
MnSNNNNGOH	298	0,00124	0,37074	0,08015	0,22421	2,22692	0,33465	2,05039	-284,61351	-284,76004	0,2545	
MnSNNSGH	298	0,00126	0,37619	0,0465	0,22737	1,93012	0,16104	1,7813	-271,15699	-271,30581	-0,26791	0,11454
MnSNNSGO	298	0,00138	0,41111	0,08142	0,23984	1,86563	0,09654	1,69435	-274,57718	-274,74845	0,01512	
MnSNNSGOH	298	0,00149	0,44513	0,11544	0,26316	2,13026	0,36118	1,94829	-278,95525	-279,13722	0,24573	
MnSSSNGH	298	0,00112	0,33293	-0,02438	0,21272	1,93155	0,2437	1,81133	-265,71352	-265,83373	0,48208	0,26808
MnSSSNGO	298	0,00136	0,40493	0,04762	0,24651	1,74608	0,05824	1,58666	-269,50339	-269,66282	0,01062	
MnSSSNGOH	298	0,00156	0,46557	0,10826	0,28021	2,03224	0,3444	1,84688	-274,092	-274,27736	0,23613	

Tabela 7.5. Vrednosti (promene) slobodne energije sistema sa adsorbatima

Naziv sistema	$G(H-M@X_4G) / eV$	$\Delta G_{ads}(H vs 1/2H_2) / eV$	$G(O-M@X_4G) / eV$	$G(HO-M@X_4G) / eV$
MnONNNG	-279,959	0,301	-283,567	-287,498
MnONNOG	-276,306	0,256	-279,972	-285,038
MnOOONG	-272,723	0,215	-277,206	-281,972
MnSNNNG	-277,137	0,415	-280,722	-284,760
MnSNNSG	-271,306	-0,268	-274,748	-279,137
MnSSSNG	-274,277	0,482	-269,663	-274,277
FeONNNG	-279,223	0,157	-282,045	-286,298
FeONNOG	-275,598	0,174	-278,625	-283,289
FeOOONG	-271,976	0,149	-275,821	-280,384
FeSNNNG	-276,449	0,229	-279,218	-283,647
FeSNNSG	-269,980	0,564	-273,429	-277,743
FeSSSNG	-265,388	0,15	-268,283	-272,966
CoONNNG	-277,794	0,548	-280,045	-284,608
CoONNOG	-274,038	0,596	-277,005	-281,315
CoOOONG	-270,563	0,452	-274,083	-278,551
CoSNNNG	-275,251	0,45	-277,287	-281,896
CoSNNSG	-269,056	0,409	-271,482	-276,260
CoSSSNG	-264,012	0,579	-266,459	-271,188