

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Александар З. Јовановић

ТЕОРИЈСКА АНАЛИЗА ИНТЕРАКЦИЈЕ  
ГРАФЕНА СА ЕЛЕМЕНТИМА ОД ПРВЕ ДО  
ШЕСТЕ ПЕРИОДЕ ПЕРИОДНОГ СИСТЕМА И  
МОЛЕКУЛСКИМ ВРСТАМА ОД ЗНАЧАЈА У  
ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗИ

докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandar Z. Jovanović

**THEORETICAL ANALYSIS OF THE INTERACTION  
OF GRAPHENE WITH ELEMENTS FROM THE  
FIRST TO THE SIXTH PERIOD OF THE PERIODIC  
TABLE AND ELECTROCATALYTICALY  
SIGNIFICANT MOLECULAR SPECIES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

**Ментор:**

др Игор Пашти, редовни професор

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

**Комисија:**

др Ана Доброта, доцент

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Урош Лачњевац, научни саветник

Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду

**Датум одбране: 10.7.2025.**

## Захвалница

Докторска дисертација је урађена на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Огроман број рачуна потребан за израду рада не би био остварив без компјутационих ресурса омогућених од стране Swedish National Infrastructure for Computing, кроз пројекат Catalysis by metal clusters supported by complex oxide substrates, за шта сам захваљан и проф. др Наталији Скородумовој, руководиоцу овог пројекта. Неизмерну захвалност за све научено у току рада, као и инспирацију, помоћ и стрпљење у току израде истог дугујем свом ментору, проф. др Игору Папштију, као и драгим колегама и пријатељима из 358.

За све који су ме инспирисали, за све који су ме гурали даље кад и сам нисам мислио да могу, за све који су имали стрпљења и провели небројене минуте или године чекајући ме, за све чланове своје породице и оне које беспоговорно убрајам у исту – хвала вам.

# Теоријска анализа интеракције графена са елементима од прве до шесте периоде периодног система и молекулским врстама од значаја у електрокатализи

## Сажетак

У оквиру овог рада испитана је реактивност чистог графена, и графена модификованог допирањем и дефектима. Направљена је комплетна база података о адсорпцији атомских врста на чист графен за елементе Периодног система елемената (ПСЕ) до атомског броја 86 (изузимајући лантаниде), користећи приступ базиран на Теорији функционала густине (DFT) са корекцијом на дисперзионе силе. Дисперзионе силе дају велики допринос интеракцији одређених атомских врста са чистим графеном, с обзиром на хемијску инертност површине. Моноваканција (M@VG) је испитана на сличан начин као и чист графен, обухватајући исте елементе из првих шест периода ПСЕ. Већина елемената се релативно јако везује на ваканцију, док се елементи 11. и 12. групе, као и племенити гасови, везују претежно дисперзионим силама. Јачина адсорпције корелира са кохезионом енергијом елемената у чистој фази. Процењен је потенцијал за растварање, при чему је утврђено да метали адсорбовани на ваканцији могу бити „племенитији” него у својим чистим фазама. Катализатори на нивоу појединачних атома представљају највиши степен искоришћења катализатора. Испитани су модели направљени од девет метала (Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt и Au) на четири различите подлоге (PG – идеалан графен, NDG – графен допиран азотом, BDG – графен допиран бором, и VG – графен са моноваканцијом). Само M@VG системи су остали стабилни против агрегације и растварања. Процена реактивности атомских и молекулских адсорбата према појединачним атомима у ваканцији открила је релације скалирања између енергија адсорпције атомских врста и њихових молекулских аналога. Слично скалирање уочено је између енергија адсорпције атома и молекула на појединачним адсорбованим металима на PG, NDG и BDG, што се приписује њиховој сличној електронској структури. Анализа реакције еволуције водоника показала је да само M@VG системи остају стабилни у јако киселим условима. Испитана је реактивност Стоун-Вејлс (SW) дефекта, фокусирајући се на прве три периоде периодног система, као и одабране прелазне метале. SW дефект ојачава везивање адсорбата у поређењу са PG. Анализиран је утицај механичког напрезања површина на њихову реактивности. Наметање напрезања води јачем везивању, у неким случајевима доводећи до структурне реорганизације и интеграције адсорбованих атома у решетку, чиме се нарушава SW дефект. Ови резултати наглашавају двојаку улогу дефеката и механичке деформације у модулацији реактивности графена.

**Кључне речи:** графен, дефекти, електрокатализа, конверзија енергије, теорија функционала густине, једноатомски катализатори

**Научна област:** физичка хемија

**Ужа научна област:** физичка хемија – хемијска термодинамика, материјали.

# Theoretical analysis of the interaction of graphene with elements from the first to the sixth period of the periodic table and electrocatalytically significant molecular species

## Abstract

In this work, the reactivity of pristine graphene and graphene surfaces modified by doping and defects was investigated. A comprehensive database was created on the adsorption of atoms on pristine graphene for the elements of the Periodic Table up to atomic number 86 (excluding lanthanides), using a Density Functional Theory (DFT)-based approach with dispersion force corrections. Dispersion forces provide a significant contribution to the interaction of some atomic species with pristine graphene, due to its chemically inert surface. Monovacancy systems (M@VG) were examined in a similar manner as pristine graphene, covering the same elements from the first six periods of the Periodic Table. Most elements bind relatively strongly to the vacancy, while group 11 and 12 elements and noble gases predominantly bind through dispersion forces. The adsorption strength correlates with the cohesive energy of the elements in their pure phases. The dissolution potential was assessed, showing that metals adsorbed on vacancies can become “nobler” than in their bulk phases. Single-atom catalysts represent the highest degree of catalyst utilization. Models were studied comprising nine metals (Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, and Au) on four different substrates (PG – pristine graphene, NDG – nitrogen-doped graphene, BDG – boron-doped graphene, and VG – graphene with a vacancy). Only M@VG systems remained stable against aggregation and dissolution. The reactivity of atomic and molecular adsorbates towards single metal atoms in the vacancy was evaluated, revealing scaling relationships between the adsorption energies of atomic species and their molecular analogues. Similar scaling was observed between the adsorption energies of atoms and molecules on individual metal atoms supported on PG, NDG, and BDG, which is attributed to their similar electronic structure. Analysis of the hydrogen evolution reaction showed that only M@VG systems remain stable under highly acidic conditions. The reactivity of the Stone-Wales (SW) defect was investigated, focusing on the first three periods of the Periodic Table as well as selected transition metals. The SW defect enhances adsorbate binding compared to PG. The influence of mechanical strain on reactivity was analyzed. Imposing strain leads to stronger binding, in some cases leading to structural reorganization and integration of adsorbed atoms into the lattice, thereby disrupting the SW defect. These results highlight the dual role of defects and mechanical deformation in modulating graphene reactivity.

**Keywords:** graphene, defects, electrocatalysis, energy conversion, density functional theory, single-atom catalysts

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Scientific subfield:** Physical Chemistry – Chemical Thermodynamics, Materials

# Садржај

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Увод.....</b>                                                                 | <b>1</b>  |
| 1.1. Угљенични материјали у електрокатализи.....                                    | 1         |
| 1.2. Дефекти у графену .....                                                        | 2         |
| 1.2.1. Ваканције .....                                                              | 2         |
| 1.2.2. Стоун-Вејлс дефект .....                                                     | 3         |
| 1.2.3. Адатоми и супституционе примесе .....                                        | 4         |
| 1.3. Основи и примена Теорије функционала густине у Науци о материјалима .....      | 5         |
| <b>2. Циљеви тезе .....</b>                                                         | <b>9</b>  |
| <b>3. Резултати анализе адсорпције атома на чистом графену .....</b>                | <b>10</b> |
| 3.1. Уводно разматрање.....                                                         | 10        |
| 3.2. Рачунски детаљи.....                                                           | 11        |
| 3.3. Приказ резултата .....                                                         | 12        |
| 3.3.1. Енергетски и структурни параметри адсорпције на чистом графену.....          | 14        |
| 3.3.2. Утицај дисперзионих интеракција.....                                         | 19        |
| 3.3.2. Магнетна својства M@PG система.....                                          | 20        |
| 3.3.3. Испитивање утицаја различитих компјутационих поставки.....                   | 21        |
| 3.4. Закључак .....                                                                 | 22        |
| <b>4. Резултати анализе адсорпције атома на ваканцији .....</b>                     | <b>24</b> |
| 4.1. Уводно разматрање.....                                                         | 24        |
| 4.2. Рачунски детаљи.....                                                           | 24        |
| 4.3. Приказ резултата .....                                                         | 27        |
| 4.3.1. Енергетски и структурни параметри адсорпције атома на моноваканцији.....     | 27        |
| 4.3.2. Утицај дисперзионих интеракција.....                                         | 31        |
| 4.3.3. Магнетна својства M@VG система .....                                         | 33        |
| 4.3.4. Стабилност атома у ваканцији при реалним електрохемијским условима .....     | 35        |
| 4.4. Закључак .....                                                                 | 37        |
| <b>5. Анализа катализатора на нивоу појединачног атома на графену - SAC .....</b>   | <b>38</b> |
| 5.1. Уводно разматрање.....                                                         | 38        |
| 5.2. Рачунски детаљи.....                                                           | 39        |
| 5.3. Приказ резултата .....                                                         | 41        |
| 5.3.1. Енергетски и структурни параметри формирања SAC на модификованом графену ... | 41        |
| 5.3.2. Стабилност SAC система – термодинамика адсорпције и мобилност .....          | 45        |

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.3. Стабилност модела SAC при реалним електрохемијским условима .....              | 48         |
| 5.3.4. Трендови адсорпције атома и молекула на M@XG моделима SAC .....                | 50         |
| 5.3.5. Катализа на моделним SAC системима – случај реакције издавајања водоника ..... | 60         |
| 5.3.6. Утицај дисперзионих интеракција .....                                          | 64         |
| 5.4. Закључак .....                                                                   | 65         |
| <b>6. Резултати анализе реактивности Стоун-Вејлс (Stone-Wales) дефекта .....</b>      | <b>66</b>  |
| 6.1. Уводно разматрање .....                                                          | 66         |
| 6.2. Рачунски детаљи .....                                                            | 66         |
| 6.3. Приказ резултата .....                                                           | 67         |
| 6.3.1. Модел SW графена .....                                                         | 67         |
| 6.3.2. Адсорпција водоника и s-елемената .....                                        | 69         |
| 6.3.3. Адсорпција p-елемената .....                                                   | 71         |
| 6.3.4. Адсорпција племенитих гасова .....                                             | 75         |
| 6.3.5. Адсорпција прелазних метала .....                                              | 76         |
| 6.3.6. Поређење SWG система са чистим графеном .....                                  | 80         |
| 6.4. Закључак .....                                                                   | 81         |
| <b>7. Закључци тезе .....</b>                                                         | <b>83</b>  |
| <b>Литература .....</b>                                                               | <b>84</b>  |
| <b>Биографија .....</b>                                                               | <b>95</b>  |
| <b>Библиографија .....</b>                                                            | <b>95</b>  |
| <b>Изјава о ауторству .....</b>                                                       | <b>98</b>  |
| <b>Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада .....</b>    | <b>99</b>  |
| <b>Изјава о коришћењу .....</b>                                                       | <b>100</b> |

# 1. Увод

У уводном делу биће укратко описана примена угљеничних материјала, са графеном као основном градивном јединицом, у електрокатализи, а након тога биће описани типови дефеката у графена. Потом ће укратко бити изложене основе Теорије функционала густине (енгл. density functional theory, DFT), као основног алата коришћеног у овом раду. За сваки од разматраних система у оквиру овог рада, биће дато додатно уводно разматрање пре представљања добијених резултата.

## 1.1. Угљенични материјали у електрокатализи

Угљенични материјали су стекли значајну пажњу у области електрокатализе због своје високе проводљивости, високе специфичне површине, хемијске стабилности и могућности модификације [1,2]. Потрага за одрживим енергетским технологијама зависи од ефикасних електрокатализатора за кључне реакције попут редукције кисеоника (енгл. Oxygen Reduction Reaction, ORR), еволуције водоника (енгл. Hydrogen Evolution Reaction, HER) и еволуције кисеоника (енгл. Oxygen Evolution Reaction, OER). Деценијама су племенити метали попут платине и иридијум-оксида доминирали овом облашћу, али њихова оскудност, висока цена и подложност каталитичком тровању подстакли су усмеравање истраживања ка материјалима на бази угљеника. Ови материјали представљају одличну платформу за развој нових електрокаталитичких система, који су кључни за ефикасан рад горивних ћелија, метал-ваздух батерија, електролизера, и других електрохемијских система. Од графена до угљеничних наноцеви (енгл. carbon nanotubes, CNT), свестраност и доступност угљеника чине га темељем нове генерације електрокатализатора. Постоји низ метода за синтезу угљеничних материјала, међу којима су најчешће коришћене пиролиза органских прекурсора за добијање угљеничних прахова [3] и хемијска депозиција из паре за синтезу графена [4]. Посебна пажња се посвећује површинској модификацији, која укључује увођење функционалних група, као и интеграцију металних наночестица [5,6]. Ове модификације могу се усмерити на побољшавање проводљивости материјала или на ефикаснију адсорпцију реактанта, што је од суштинске важности за електрокаталитичку активност.

Електрокаталитичке способности угљеника проистичу из његове структурне и електронске прилагодљивости. Чист графен је хемијски инертан, и интеракција са другим хемијским врстама је релативно слаба [6,7]. И поред тога, боље разумевање реактивности графена би свакако било корисно за мноштво потенцијалних примена, како графена тако и других угљеничних материјала. Увођење дефеката и допаната претвара овај релативно инертан материјал у активног учесника каталитичког процеса. На пример, допирање азотом мења расподелу наелектрисања, стварајући места богата електронима која стабилизују реакционе интермедијере. У азотом допираном графену, пиридинске и графитне азотне конфигурације побољшавају ORR активност олакшавајући адсорпцију и дисоцијацију  $O_2$ , надмашујући платину у алкалним срединама [8]. Слично, допирање графена азотом и фосфором побољшава кинетику HER смањењем баријере за адсорпцију водоника [9].

Осим графена, хијерархијске угљеничне структуре отварају нове могућности за каталитички активне материјале. Угљеничне наноцеви својом мезопорозном структуром и аксијалном проводљивошћу, омогућавају брз транспорт електрона и дифузију гасова, што је критично за примене са високом густином струје, попут индустријске електролизе. Функционализацијом инкапсулираним наночестицама гвожђа, CNT постижу изванредне ORR активности док угљенична матрица спречава испирање метала [10]. Високо порозни наноструктурирани угљенични прахови могу се функционализовати допирањем азотом у катализаторе са појединачним атомима (енгл. Single Atom Catalysts, SAC), где изоловани атоми

гвожђа или кобалта катализују дисоцијацију воде у процесу електролизе [11,12]. Угљеници добијени пиролизом биомасе, синтетисани из лигнина, хитозана, талоба кафе и сличног индустријског отпада омогућавају високу ефикасност [13]. Богати хетероатомима и дефектним местима, ови катализатори показују изузетну ORR активност [14,15].

Примене електрокатализатора на бази угљеника обухватају читав спектар реакција и система за конверзију енергије. У PEM (енгл. Proton Exchange Membrane) горивним ћелијама, NDG катоде смањују зависност од платине, значајно умањујући трошкове [16]. Угљенични нанолистови богати дефектима у комбинацији са никлом постижу одличне резултате за реакцију издавања водоника и кисеоника [17]. У цинк-ваздушним батеријама, бифункционални катализатори попут оксида Co или Fe енкапсулираних у угљеничне аерогелове истичу се у ORR и OER, омогућавајући специфичне капацитете од око  $800 \text{ mA h g}^{-1}$  [18,19]. Ефикасност редукције  $\text{CO}_2$ , реакције јако битна за затварање циклуса угљеника, се повећава у азотом допираним угљеничним квантним нанотачкама, показујући високу фарадејску ефикасност и селективност [20].

Наравно, поред одличних својстава која су до сада наведена, у примени угљеничних материјала постоје и одређени изазови које је потребно превазићи. Стабилност у агресивним радним условима – високи потенцијали, киселе/алкалне средине и оксидативни утицај средине. Иако је отпорност угљеника на корозију већа од метала, дуготрајан рад може довести до оксидације допаната или ерозије дефектних места, што смањује перформансе [21–23]. Скалабилност је још један изазов: графен добијен хемијском депозицијом из паре (енгл. Chemical Vapor Deposition, CVD), поступком, иако високих перформанси, захтева велику потрошњу енергије, док угљеници добијени из биомасе могу имати проблеме са варијабилности између различитих производних серија због саме варијабилности прекурсора [24,25]. За даљи напредак у развоју ових материјала неопходна је сарадња теоријских модела са новим начинима за синтезу и *in operando* анализу материјала. Методе машинског учења трениране на великим сетовима података својстава материјала и реакционе енергетике и динамике већ се примењују за убрзавање напретка и проналажења нових кандидата за катализаторе на бази угљеника [26–28]. *In situ* методе попут XPS (енгл. X-ray Photoelectron Spectroscopy), HRTEM (енгл. High Resolution Transmission Electron Microscopy) или STEM (енгл. Scanning Transmission Electron Microscopy) су незаобилазне у анализирању еволуције система у току каталитичког процеса, будући да омогућавају директно посматрање површине и анализу реакционих врста, дајући додатни увид за рационални дизајн материјала [29–32]. Хибридни системи попут графен-MOF композита могу комбиновати проводљивости угљеничних материјала са селективношћу MOF структура како би омогућили прецизну контролу у синтези материјала за електрокатализу и складиштење енергије [33,34].

## 1.2. Дефекти у графену

### 1.2.1. Ваканције

Ваканције представљају један од најчешћих типова дефеката, које настају уклањањем једног или више атома угљеника из идеалне хексагоналне структуре. Ваканције се јављају у различитим облицима, при чему свака врста има специфичне структурне и електронске ефекте. Једнострука ваканција (моноваканција) настаје када недостаје један угљеников атом, остављајући три слободне везе, што може довести до даљег преуређивања структуре [35]. Двоструке ваканције (диваканције) могу настати уклањањем два суседна атома, или спајањем две моноваканције. У том случају структура решетке реорганизује се у стабилнију 5-8-5 конфигурацију – спојени петоуглови и осмоугао [36,37]. Ови дефекти често настају ненамерно током синтезе. На пример, CVD, уобичајена метода за производњу графена, уноси ваканције на границама зрна, где се

сусрећу неусклађени кристални домени [38]. Слично томе, агресивни хемијски третмани током ексфолијације или редукције (нпр. Хамерсов метод) могу поцепати решетку, остављајући за собом ваканције [39]. Постсинтетске технике, попут јонизације или електронског зрачења, омогућавају контролисано стварање ваканција избацивањем угљеникових атома високоенергетским честицама [40], док термичка жарења у реактивним гасовима попут кисеоника селективно уклањају атоме како би створила дефекте [41].

Карактеризација ваканција и осталих дефеката захтева напредне технике електронске микроскопије и спектроскопије. HRTEM постиже суб-ангстремску резолуцију, директно приказујући појединачне ваканције као тамне тачке у решетки [42]. Раманска спектроскопија, једна од незаобилазних метода у анализи дефеката у угљеничним материјалима, идентификује ваканције анализом односа интензитета D-траке ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) и G-траке ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ). Ова метода квантитативно одређује густину ваканција, иако теже разликује ваканције од других дефеката попут граница зрна или адатома. Рачунарско моделовање пружа кључне увиде у енергетику формирања ваканција и њихове електронске структуре, чиме се олакшава експериментална интерпретација [43].

Присуство ваканција значајно мења својства графена. Са електронског аспекта, ваканције делују као центри расејања носилаца наелектрисања, смањујући њихову мобилност. Густина ваканција од само 0.1% преполовљује мобилност носилаца наелектрисања [44]. Међутим, ови дефекти такође уводе нове феномене. На пример, неспарени електрони на ивицама ваканција стварају локалне магнетне моменте што отвара могућности за примене у спинтроници [45]. Са механичког становишта, ваканције слабе затезну чврстоћу графена – појединачне ваканције за  $\sim 25\%$ , док двоструке ваканције снижавају ту вредност за  $\sim 40\%$  [46,47]. Термички, ваканције расејавају фононе, смањујући топлотну проводност око 5 пута при густини ваканција од 1% [48]. Хемијски, ваканције делују као реактивна места услед слободних веза, омогућавајући примене у каталитичким процесима и сензорима. На пример, графен богат ваканцијама убрзава ORR у горивним ћелијама, достижући перформансе упоредиве са платинским катализаторима [8], док афинитет ваканција према гасовима попут  $\text{NO}_2$  омогућава осетљивост на нивоу ppm [49]. У складиштењу енергије, аноде од дефектног графена за литијум-јонске батерије постижу капацитете од око  $740\text{ mA h g}^{-1}$  двоструко веће од графита ( $\sim 372\text{ mA h g}^{-1}$ ) захваљујући побољшаној адсорпцији  $\text{Li}^+$  на местима ваканција [50]. Суперкондензатори са графеном достижу капацитивност већу од  $400\text{ F g}^{-1}$ , јер нанопоре олакшавају приступ јонима електролита [51]. Катализа има користи од способности ваканција да „усидре“ металне наночестице (нпр. Pt, Ir), чиме се смањују трошкови племенитих метала [52].

### 1.2.2. Стоун-Вејлс дефект

Стоун-Вејлс (енгл. Stone-Wales, SW) дефект настаје ротацијом једне C–C везе за 90 степени, што доводи до промене оријентације хексагоналне структуре у структуру са два петоугла и два седмоугла („5775“ дефект). Овај дефект не уклања атоме из структуре, већ мења локалну симетрију и може значајно утицати на електронску структуру материјала. У идеалном графену, сваки угљеников атом налази се у стабилној хексагоналној мрежи. Када је изложен механичком напрезању, термичком стресу или зрачењу, локализоване енергетске флукуације дестабилизују решетку, подстичући ротацију везе. Овај процес захтева око  $\sim 5\text{ eV}$  енергије, што SW дефекте чини метастабилним у амбијенталним условима, али доступним током синтезе или додатне обраде [53]. CVD често индукује стварање SW дефеката на границама зрна [38]. Чак и механичка ексфолијација може довести до смицања решетке, стварајући SW дефекте кроз

локалну реорганизацију веза [54]. За разлику од ваканција, SW дефекти задржавају  $sp^2$  хибридизацију, избегавајући слободне везе, али изобличавајући решетку.

Примене које користе графен са SW дефектима могу обухватати различите индустрије. У флексибилној електроници, повећана савитљивост SW графена може омогућити издржљиве електроде за савитљиве паметне телефоне или сензоре [55–57]. Напрезање веза у дефектима могу бити корисне у катализи, јер ефикасније адсорбују и активирају реактанте попут  $H_2$  или  $O_2$  у поређењу са чистим површинама. In situ технике могу пружити увид у формирање SW дефекта и његово понашање у оперативним условима, као што су утицај средине или напрезања на реактивност.

### 1.2.3. Адатоми и супституционе примесе

Додавање адатома (атома који се адсорбују на површину) или супституционих примеси (допирање – замена угљеника другим атомима, као што су азот или бор) може значајно утицати на хемијска својства графена. Адатоми могу да промене локалну електронску структуру, чиме утичу на реактивност материјала. Супституционе примесе могу бити коришћене за контролу проводљивости и могућности за функционализацију површине графена. Ови дефекти се често стварају у контролисаним условима ради модификације својстава за специфичне примене, као што су сензори или катализатори.

Адсорбовани атоми (адатоми), попут водоника, кисеоника или прелазних метала, везују се за површину графена. Њихова интеракција са решетком зависи од хемије везивања: нпр. водоник формира јаке ковалентне везе, претварајући локализоване  $sp^2$  угљенике у  $sp^3$  хибридизацију. Овај процес при високој покривености водоником ствара полупроводничку „графан“ фазу са подесивим енергетским процепом — кључном особином за примену у транзисторима [58]. Супротно томе, метални адатоми (нпр. калијум или литијум) интерагују кроз пренос наелектрисања, допирајући графен као n-тип или p-тип [59]. Ови адатоми се често уводе кроз CVD синтезу са реактивним прекурсорима или електрохемијском депозицијом. Под термичким или механичким стресом, адатоми могу да десорбују или мигрирају, ограничавајући трајност материјала, и уређаја у ком би се он користио.

Супституционо допирање уграђује хетероатоме (нпр. азот или бор) директно у графенску решетку, замењујући угљеникове атоме. Азот, са пет валентних електрона, донира електроне изазивајући n-тип допирања. Ово се манифестује у конфигурацијама попут графитног азота (интегрисан у хексагоне) или пиридинског азота (на ивичним местима), где свака даје различите електронске ефекте. Азотом допирани графен показује повећану проводљивост и каталитичку активност, надмашујући платину у ORR [8,60]. Бор, са три валентна електрона, прима електроне, стварајући p-тип допирања. Бором допирани графен показује добре перформансе складиштења  $Li^+$  и  $Mg^{2+}$  јона, што отвара могућност коришћења као анодног материјала у батеријама и суперкондензаторима [61–63]. Ови допанти се обично уграђују током синтезе кроз CVD са амонијаком или борановим прекурсорима, док су третмани плазмом и имплантација јонским сноповима алтернативе након синтезе. Метални адсорбати, као што су кластери платине, побољшавају каталитичку активност за примену у горивним ћелијама [64]. NDG катализује реакцију оксидације метанола, док бором-допирани графен оксидује угљен-моноксид ефикасније од чистих графенских врста [65,66].

### 1.3. Основи и примена Теорије функционала густине у Науци о материјалима

Квантна механика омогућава израчунавање својстава великог броја супстанција – од атома и молекула до сложенијих система – са великом прецизношћу. Овај процес обично укључује решавање Шредингерове једначине за одређени систем, чиме се добија његова таласна функција, која садржи све релевантне информације о систему. Међутим, аналитичка решења Шредингерове једначине могу се одредити искључиво за једноставне једноелектронске системе, попут водениковог атома или њему сличних јона. Код сложенијих система са више електрона, интеракција електрона доводи до спреге њихових координата у изразу за потенцијалну енергију, што чини егзактно решавање једначине немогућим.

У таквим случајевима, може се применити Борн-Опенхајмерова апроксимација [67], по којој се Шредингерова једначина може разделити на нуклеарни и електронски део, зато што је електростатичка интеракција између протона и електрона истоветна, а маса језгра знатно превазилази масу електрона. Ово олакшава решавање електронског проблема за фиксне конфигурације језгара, која се сматрају непокретним. За систем са  $N$  електрона у пољу  $M$  језгара, нерелативистичка Шредингерова једначина (изражена у атомским јединицама) има облик:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(r_1 \dots r_N) = E \psi(r_1 \dots r_N) \quad (1)$$

$\Delta_i$  је Лапласов оператор координата  $i$ -тог електрона,  $Z_A$  атомски број језгра  $A$ ,  $r_{iA}$  растојање између  $i$ -тог електрона и  $A$ -тог језгра,  $r_{ij}$  растојање између  $i$ -тог и  $j$ -тог електрона,  $E$  је укупна енергија система, а  $\psi$  таласна функција, која се добија као резултат решавања једначине. Средња вредност опсервабле  $\hat{O}$  се након тога добија као:

$$\langle \hat{O} \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2)$$

Као што је раније истакнуто, аналитичко решавање Шредингерове једначине је неизводљиво за већину система, што је подстакло развој бројних апроксимативних метода за прорачун својстава система кроз таласну функцију. Када је број електрона релативно мали (неколико десетина), ове методе дају резултате који се добро слажу са експерименталним подацима, уз мали утрошак рачунарских ресурса. Међутим, код система са стотинама или хиљадама електрона (као што је случај у чврстом стању), проналажење прецизне таласне функције постаје изузетно рачунарски захтевно, а са повећањем броја честица, овај процес је практично неизводљив и са савременим технологијама.

За израчунавање својстава таквих система, теорија функционала густине даје начин за заобилажење те препреке. Њену основу чини Хоенберг-Конов теорема (ХК) [68] која показује да електронска густина основног стања система интерагујућих електрона у неком спољашњем потенцијалу  $v(r)$  једнозначно одређује тај потенцијал. Таласна функција основног стања,  $\Psi_0$ , је стога функционал електронске густине основног стања,  $n_0(r)$ . Функционали су математичка правила која свакој функцији (у овом контексту – вектору стања) додељују одређену скаларну вредност, која је у овом случају електронска густина.

Из теореме следи да су карактеристике система које се могу израчунати на основу таласне функције основног стања такође функционали електронске густине. За опсервабл  $\hat{O}$  онда важи:

$$\langle \hat{O} \rangle = O(n_0) \quad (3)$$

За хамилтонијан система, функционал енергије је дат изразом:

$$E_0 = E(n_0) = \langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle + \langle \hat{V}_{ne} \rangle = F_{HK}(n_0) + \int n_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (4)$$

где је  $n_0$  електронска густина основног стања,  $\hat{T}$  оператор кинетичке енергије електрона,  $\hat{V}_{ee}$  оператор потенцијалне енергије међусобне интеракције електрона,  $\hat{V}_{ne}$  оператор потенцијалне енергије интеракције језгара и електрона,  $v(r)$  спољашњи потенцијал (атомских језгара), а  $F_{HK}(n(r))$  је Хоенберг-Конов функционал.

Енергија основног стања је најнижа енергија датог система, па за неку пробну густину  $n_p(r)$  важи  $E_0 \leq E(n_p)$ . На овај начин је могуће варијационо решавање електронске густине основног стања, што додатно упрошћава захтевност рачуна, јер је  $n(r)$  функција само три просторне координате, док  $\Psi$  зависи од  $3N$  координата. Израчунавање се врши варирањем електронске густине док се не добије минимална вредност енергије основног стања. Општа форма ХК функционала није позната, али како израз за  $F_{HK}$  у себи не садржи информације о положају језгара, он је универзалан за сваки вишеелектронски систем.

Иако ХК теорема пружа основу за решавање, и даље остаје проблем израчунавања неке физичке величине, нпр. енергије основног стања, преко електронске густине, односно долажења до  $n_0(r)$  без одређивања одговарајуће таласне функције. Примену ХК теореме омогућују Кон-Шамове (КШ) једначине, којима се вишеелектронски систем третира као скуп неинтерагујућих електрона у спољашњем потенцијалу, слично Хартри-Фоковој методи. Електронска густина се тада израчунава као сума квадрата модула једночестичних стања (КШ орбитала), која се добијају решавањем једночестичних КШ једначина:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + \int \frac{e^2 n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial E_{xc}(n)}{\partial n(r)} \right] \phi_i(r) = \varepsilon \phi_i(r), \quad (5)$$

где је  $\phi_i$  КШ орбитала  $i$ -те честице,  $E_{xc}$  енергија корелације и измене. Парцијални извод  $E_{xc}$  по електронској густини представља потенцијал корелације и измене [69]. Електронска густина  $N$  електрона је онда дата као:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (6)$$

Решавање КШ једначина спроводи се итеративним путем – прво се задаје пробна густина наелектрисања,  $n_p$ , што може бити суперпозиција електронских густина атома који чине систем, а затим се решава својствени једноелектронски проблем. На тај начин добија се скуп КШ орбитала  $\phi$  помоћу којих се потом рачуна електронска густина  $n_1$ , која се најчешће разликује од  $n_p$ . Вредност  $n_1$  се затим користи у наредној итерацији, након чега се добија следећи скуп КШ стања, а потом израчунава  $n_2$ , итд. Поступак се понавља до усаглашења пробне и израчунате електронске густине, у оквиру неког критеријума конвергенције.

За функционале корелације и измене, чији тачан облик често није познат, користе се различите апроксимације, као што су апроксимација локалне густине (енгл. local density

approximation, LDA [69]) и генерализована градијентна апроксимација (енгл. generalized gradient approximation, GGA [70]). У оквиру LDA претпоставља се да густина наелектрисања слабо варира у простору, тако да систем третира као идеалан електронски гас. Иако изгледа да би оваква апроксимација била поуздана само за системе са слабо варирајућом густином наелектрисања, она ипак често даје задовољавајуће резултате – што се донекле може објаснити компензацијом грешака: прекомерним процењивањем енергије корелације и потцењивањем енергије измене [71]. Ипак, због недовољне тачности примена је ограничена углавном на физику чврстог стања, и неки од проблема који се могу појавити приликом примене LDA су превише јако везивање у молекулским и чврстим системима [72,73] као и лоше процене вредности ширине забрањене зоне полупроводника [74]. Код GGA приступа, у израз за функционал корелације и измене укључен је и градијент електронске густине, што омогућава да се она мења у простору. Функционал који се често примењује у GGA приступу је Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) [75], али постоји велики број функционала измене и функционала корелације, који се међусобно могу комбиновати.

За КШ орбитале могу се користити различите функције најчешће атомске орбитале, функције Гаусовог типа, итд. У израчунавању својстава система у чврстом стању, периодичност кристалне решетке омогућава да се као базни скуп користе равни таласи, у складу са Блоховом теоремом. Према њој, таласна функција у периодичном систему може се представити као производ равног таласа и функције која има исту периодичност као кристална решетка [76]:

$$\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (7)$$

где је  $r$  вектор положаја, а  $k$  таласни вектор одређен величином јединичне ћелије кристала. Ако се периодична функција  $u_{nk}(r)$  развије у ред помоћу равних таласа одређених векторима реципрочне решетке  $G$ , таласна функција се може представити као сума равних таласа:

$$\psi_{nk}(r) = \sum_G c_{i,k+G} e^{i(k+G)r} \quad (8)$$

$c_{i,k+G}$  су коефицијенти чијим се варирањем добија стање најниже енергије. На овај начин је решавање КШ једначина сведено на системе једначина који се могу решавати матричном алгебром. За добијање тачне вредности било би потребно узети бесконачан број равних таласа у суми. У пракси се узимају таласи само до неке вредности енергије, која се одређује посматрањем утицаја броја (максималне енергије) таласа на израчунату енергију система.

За системе који садрже дефекте, неправилности или нечистоће (нпр. нехомогене легуре) није могуће дефинисати једноставну периодичну јединичну ћелију. У том случају, део система који нас интересује представља се у суперћелији, на коју се примењују периодични гранични услови, омогућајући употребу равних таласа. Мора се обратити пажња и да величина одабране суперћелије буде довољно велика, да би се избегла интеракција између суседних ћелија.

Језгарни електрони, који не учествују директно у формирању хемијских веза због своје високе локализованости, представљају додатни изазов приликом израчунавања. Њихове таласне функције се у општим случајевима слабо мењају у различитим хемијским окружењима. Због тога је често корисно заменити директан опис унутрашњег електронског потенцијала од стране језгарних електрона са одговарајућим псеудопотенцијалом, чији утицај на валентне електроне остаје исти у конкретном систему [77]. Постоје две главне врсте псеудопотенцијала: меки псеудопотенцијали, који очувају норму таласне функције [78] и Вандербилтови ултрамеки потенцијали [79]. У оба приступа формулација псеудопотенцијала добија се из рачуна који обухвата све електроне изабраног изолованог атома у референтном стању. „Мекши“ псеудопотенцијал захтева мањи број равних таласа за развој, што смањује рачунарску захтевност.

Избор псеудопотенцијала за одређени атом утиче на тачност израчунавања, те је неопходно пажљиво одредити које електроне треба експлицитно третирати, а који могу ући у израз за псеудопотенцијал. У том циљу, развијене су методе које обезбеђују квалитет и поузданост псеудопотенцијала за дату примену и третирање атома у различитим хемијским окружењима [80].

Код система са неспареним електронима, битан је и аспект спинске поларизације – односно појаве ненулног магнетног момента услед различите попуњености спин-доле и спин-горе стања. Овај ефекат обично није подразумеван у стандардним DFT прорачунима, те се мора експлицитно дефинисати почетна вредност магнетизације. Резултати спински поларизованих прорачуна су осетљиви на изабрану почетну процену, и често конвергирају ка решењу које је најближе почетном стању. Због тога треба пажљиво направити почетну процену, при чему је добар избор број неспарених електрона помножен са вредношћу Боровог магнетона,  $\mu_B$  [81].

## 2. Циљеви тезе

На основу датог уводног разматрања, као главне циљеве ове докторске дисертације могуће је дефинисати следеће:

1. Развој базе података о адсорпцији атомских врста на чист графен – систематско испитивање адсорпције свих елемената Периодног система до атомског броја 86 (изузев лантанида) на површину графена применом DFT метода са дисперзионом корекцијом.
2. Испитивање ефекта дефеката и допирања на адсорпциона својства графена – анализа адсорпције на графен модификован моноваканцијама (VG), као и на графену допираном азотом и бором (NDG, BDG), с циљем разумевања улоге хемијске модификације у повећању реактивности.
3. Процена стабилности и племенитости појединачних металних атома на дефектним површинама графена – одређивање потенцијала за растварање метала адсорбованих на ваканцији и анализа њихове стабилности у поређењу са металом у чистој фази.
4. Идентификација најперспективнијих једноатомских катализатора на различитим врстама графена – анализа девет прелазних метала на више типова подлога, уз процену отпорности на агрегацију и растварање.
5. Истраживање релација скалирања између енергија адсорпције атомских и молекулских адсорбата – испитивање корелација које могу помоћи у предвиђању каталитичких својстава на основу једноставнијих система.
6. Анализа утицаја Стоун-Вејлс дефекта и механичког напрезања на реактивност графена – проучавање начина на који структурни дефекти и деформације мењају хемијску активност графена и омогућавају боље управљање реактивношћу материјала.

Сва истраживања представљена у овој тези су теоријског карактера, базирана на Теорији функционала густине.

### 3. Резултати анализе адсорпције атома на чистом графену

#### 3.1. Уводно разматрање

Разумевање начина на који се атомске врсте адсорбују на графен је од великог значаја за многе гране технологије. У овом поглављу биће представљена комплетна база података енергија адсорпција на чистом графену за елементе Периодног система елемената (ПСЕ) до атомског броја 86 (искључујући лантаниде). Узевши у обзир велико интересовање за примену графена, очекивало би се да велики број до сада објављених студија разматра интеракције различитих атома са графенском базалном равни. Међутим, постоји јако мали број систематских студија. У једном од радова испитиване су интеракције са атомима од атомског броја 1 до 83 (H до Bi), искључујући лантаниде и племените гасове [82,83]. У тој студији коришћен је спински неполаризован LDA приступ, за који је познато да може резултовати енергијама везивања које су веће од реалних. Неке од студија разматрале су адсорпцију нешто мањег броја атомских врста на базалну раван [84], као и поређење опажених адсорпционих трендова између графенске базалне равни и угљеничних нанотуба [85]. Последња студија која даје резултате за атомску адсорпцију на графенску базалну раван је прегледни рад у ком су приказани подаци добијени коришћењем спински поларизованих DFT прорачуна са дисперзионим корекцијама [86]. У том раду размотрен је и магнетизам система адсорбат+графен. Услед различитих компјутационих поставки коришћених у свим овим радовима, очекиване су разлике у појединачним системима, али суштински ћемо се фокусирати на опште опажене трендове. Посматрани заједно, ови радови не могу дати целовиту слику о адсорпционим трендовима елемената ПСЕ на графену. У неким случајевима јављају се и опречна опажања – у случају везивања d-елемената, LDA функционал предвиђа најјаче везивање код елемената са полупопуњеном валентном љуском [82,83], док други радови предвиђају јако слабо физисорбовање ових елемената [85]. Студије које укључују и дисперзионе интеракције такође се разликују у превиђањима трендова за адсорпцију 3d елемената са једне стране, и 4d и 5d елемената, са друге [86]. Овакве разлике уочавају се и код p-елемената – предвиђа се јако везивање средине p-блока, [82] међутим коришћењем GGA приступа са дисперзионим корекцијом добијају се подаци који указују на слабо везивање [86]. Разлике у јачини интеракције такође могу бити значајне између LDA и GGA приступа, као што се може видети на случају кисеоника, за који се предвиђа скоро двоструко већа енергија адсорпције коришћењем LDA. Спински поларизовани прорачуни са дисперзионим интеракцијом такође предвиђају да је адсорпција нестабилна за већину елемената 6 периоде (од Cs до Bi), што је у супротности са бројним студијама [7,87]. Само разматрање дисперзионих сила представља додатан предмет истраживања, будући да хемијска инертност чистог графена често значи да те интеракције имају велики допринос у адсорпцији.

Узевши у обзир наведена запажања, не може се извући поуздан закључак када је неопходно укључити и допринос дисперзионих сила, као и како коришћење различитих компјутационих поставки за третирање ових интеракција утиче на крајње резултате. Стога ће овде бити приказани резултати детаљне студије адсорпције већине елемената ПСЕ на графенској базалној равни, чиме ће се добити подаци који могу служити за упоредну процену енергија адсорпције атома на чист графен, и потенцијално на друге угљеничне материјале. Како би то било могуће, извршени су DFT прорачуни са високим нивоом конвергенције коришћењем различитих компјутационих шема – од основних PBE функционала до оних који укључују дисперзионе корекције и нелокалне DFT калкулације. Рачуни су извршени за све елементе ПСЕ од 1. до 6. периоде, искључујући лантаниде. Добијени резултати омогућавају анализу адсорпционих трендова атомских врста на графену, као и процену важности експлицитног третирања дисперзионих интеракција. Уз то, биће поменути и неки компјутациони проблеми, као што су број коришћених валентних електрона, и биће упоређени резултати два често коришћена софтвера за квантохемијско изучавање периодичних система – VASP и Quantum ESPRESSO.

## 3.2. Рачунски детаљи

Енергије су израчунате коришћењем методе PAW [88] употребом PBE функционала [89], са и без укључивања дисперзионих интеракција. Адсорпција свих испитаних елемената ПСЕ на чистом графену моделирана је у 4×4 ћелији (32 угљеникова атома). Већа симулациона ћелија у поређењу са онима коришћеним у претходним радовима [82,86] одабрана је како би се интеракција суседних адатома у периодичним ћелијама свела на минимум. Графенске равни су одвојене једне од других са 20 Å вакуума. DFT прорачуни су изведени користећи VASP софтверски пакет [90–93].

Параметри PAW потенцијала преузети су из последње дистрибуције VASP пакета, и у случајевима где је то било могуће, коришћени су потенцијали који укључују и електроне унутрашње љуске. За базни сет коришћени су равни таласи, максималне кинетичке енергије од 600 eV, као и Гаусовско ширење од 0.025 eV за заузетост електронских нивоа. Прва дводимензионална Брилуенова (Brillouin) зона интеграна је помоћу 10×10×1 сета k-тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак (Monckhorst, Pack) схеме [94]. Испитана су три могућа места адсорпције – „врх“, изнад једног од угљеникових атома, „мост“, изнад средине C–C везе, и „шупљина“, изнад шестоугаоне шупљине коју формирају атоми угљеника. Током оптимизације геометрије дозвољена је релаксација адатома само у правцу нормалном на графенску раван, док је релаксација атома угљеника била слободна по све три осе. Релаксација је вршена док Хелман-Фајнманове силе на све атоме нису биле мање од 10<sup>-2</sup> eVÅ<sup>-1</sup>, што одговара конвергенцији тоталне енергије испод 0.01 meV. Сви прорачунати су рађени уз спинску поларизацију.

Како би се испитао допринос дисперзионих интеракција, коришћена су три функционала са корекцијама за дисперзионе интеракције: PBE-D2 [95], PBE-D3 [96] и нелокални vdW-D2 [97]. Прва два приступа коригују укупну енергију чланом који узима у обзир дисперзионе интеракције парова атома, и који се додаје укупној енергији система израчунатој коришћењем изабраног функционала (у овом случају PBE)

$$E_{PBE+D} = E_{DFT-PBE} + E_{disp} \quad (9)$$

Члан  $E_{disp}$  израчунава се узимајући у обзир специфичне атомске параметре и релативне удаљености атома у целој суперћелији. У случају PBE-D2 тај члан не зависи од хемијског окружења, док се код PBE-D3 приступа параметар прилагођава на основу локалне геометрије и присутности других хемијских врста. Код PBE-D2 приступа коришћен је сет параметара на начин имплементиран у VASP коду за првих пет периода ПСЕ, док су за шесту периоду коришћени параметри на начин на који су дати у реф. [98]. vdW-DF2 приступ имплементиран је у оквиру VASP пакета тако да омогућава укључивање нелокалних доприноса у енергију корелације током самог циклуса самоусаглашења. [97,99–101]. Тачност нелокалних функционала се генерално повећава са повећањем броја електрона који су третиран као валентни. Имајући ово у виду, упоређени су и резултати PAW прорачуна са различитим бројем валентних електрона за неколико одабраних елемената.

Енергије адсорпције атома на графенску раван добијене коришћењем приступа су израчунате на следећи начин:

$$E_{ads}^{PBE} = E_0^{PBE}[A@G] - E_0^{PBE}[G] - E_0^{PBE}[A] \quad (10)$$

$$E_{ads}^{PBE+D} = E_0^{PBE+D}[A@G] - E_0^{PBE+D}[G] - E_0^{PBE}[A] \quad (11)$$

$$E_{ads}^{vdW-DF2} = E_0^{vdW-DF2}[A@G] - E_0^{vdW-DF2}[G] - E_0^{vdW-DF2}[A] \quad (12)$$

где су  $E_0$  енергије основног стања адатома на графену  $[A@G]$ , графена  $[G]$  и изолованог адатома  $[A]$ , израчунате наведеним приступом. Енергија адсорпције има негативне вредности у случају да је процес егзотерман.

Кохезиона енергија у овом раду израчуната је на следећи начин:

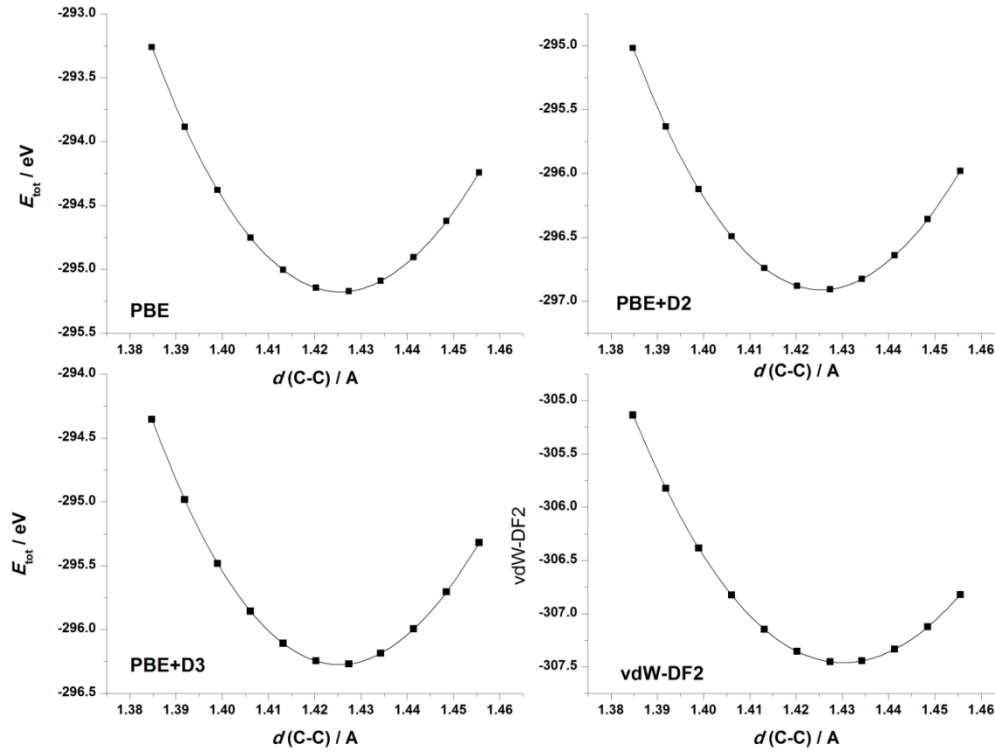
$$E_{coh} = E_0^X[G]/n - E_0^X[C] \quad (13)$$

при чему  $X$  означава коришћену компјутациону шему, док је  $n = 32$ , односно представља број атома угљеника у симулационој ћелији.

За неколико елемената (H, Na, O, Cl, Fe, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) је извршено поређење резултата добијених коришћењем два различита софтвера за квантохемијске прорачуне – VASP и Quantum ESPRESSO [102]. Прорачуни су извршени користећи DFT у оквиру генерализоване градијентне апроксимације у PBE параметризацији, користећи ултрамеке псеудопотенцијале. За прорачуне са Quantum ESPRESSO ултрамеким псеудопотенцијалима коришћени су PBE и PBE-D2 функционали. Адсорпција наведених атомских врста испитана је  $4 \times 4$  суперћелији (32 угљеникова атома). Периодичне графенске равни раздвојене су са 15 Å вакуума. За базни сет коришћени су равни таласи максималне кинетичке енергије од 480 eV. Спинска поларизација је укључена за све истраживане системе. За структурну оптимизацију коришћен је Monkhorst-Pack  $\Gamma$ -центриран  $4 \times 4 \times 1$  сет k-тачака. Прорачуни DOS-а су рађени коришћењем  $10 \times 10 \times 1$  мреже.

### 3.3. Приказ резултата

Пре израчунавања енергије адсорпције, извршена је оптимизација структуре модела графенске равни. Дужина C–C везе (Табела 1) је одређена из минимума криве укупне енергије система у функцији дужине C–C везе (Слика 1). Израчунате вредности се добро слажу са експерименталном дужином C–C везе од 1.421 Å [103].



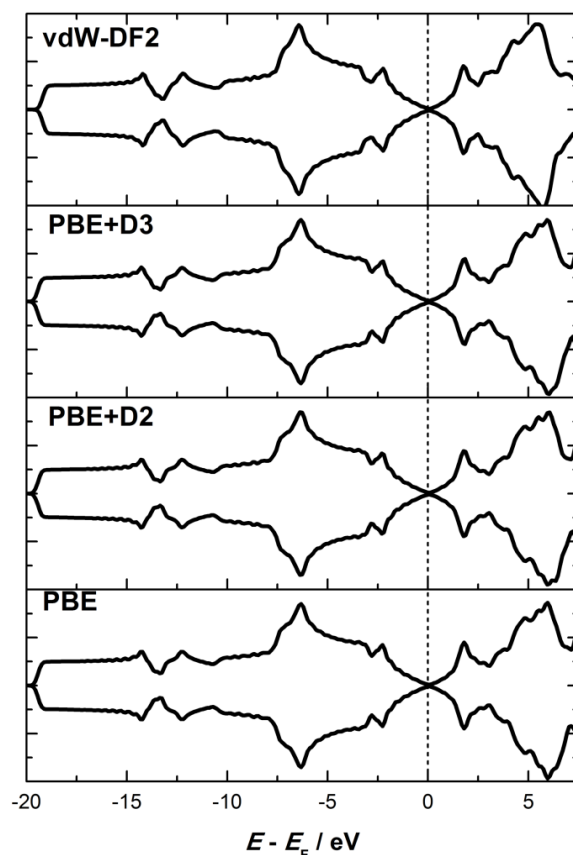
**Слика 1.** Укупна енергија система у функцији дужине C–C везе за сва 4 коришћена компјутациона приступа. Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).

Вредности кохезионих енергија графена, израчунате према Једн. 13, представљене су у Табели 1 и упоредиве су са резултатима квантних Монте Карло симулација које су радили Шин и сарадници [105]. Вредност кохезионе енергије графена у тој студији, израчуната коришћењем PBE-PAW приступа, износи  $-7.972 \text{ eV atom}^{-1}$ . Вредности кохезионих енергија у другим студијама у којима је коришћен исти приступ износе  $-7.73 \text{ eV atom}^{-1}$  [106] и  $-7.9 \text{ eV atom}^{-1}$  [105].

Резултат Шина и сар. [105] за кохезиону енергију, израчунат дифузном Монте Карло методом кориговано на енергију нулте тачке, износи  $-7.298 \text{ eV atom}^{-1}$ . Ова вредност веома је блиска резултату vdW-DF2 у овом раду, док прорачуни са PBE и дисперзно коригованим PBE функционалима дају резултате блиске са раније пријављеним вредностима из PBE-PAW прорачуна (Табела 1). Процена експерименталне кохезионе енергије графена може се добити из међуслојне кохезионе енергије графита, која је процењена на  $-0.0615 \text{ eV atom}^{-1}$  [105,107], и експериментално утврђене кохезионе енергије графита,  $-7.374 \text{ eV atom}^{-1}$  [105,107]. Из ових вредности, кохезиона енергије угљеника у графену износи око  $-7.312 \text{ eV atom}^{-1}$ , што је веома блиско резултату за vdW-DF2 у овом раду.

**Табела 1.** Оптимизована дужина C–C везе и вредности кохезионе енергије израчунате коришћењем различитих компјутационих приступа. Подаци репродуковани из реф. [104], © Elsevier (2018).

| Компјутациона шема | Дужина C–C везе / Å | Кохезиона енергија / $\text{eV atom}^{-1}$ |
|--------------------|---------------------|--------------------------------------------|
| PBE                | 1.425               | $-7.828$                                   |
| PBE+D2             | 1.425               | $-7.883$                                   |
| PBE+D3             | 1.425               | $-7.863$                                   |
| vdW-DF2            | 1.430               | $-7.268$                                   |



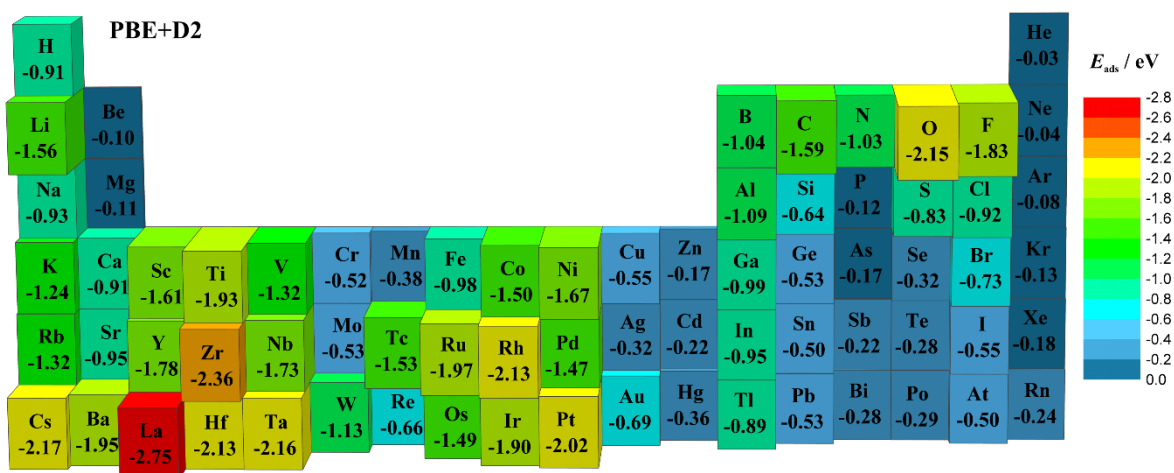
**Слика 2.** Густине електронских стања (DOS) за графен оптимизован различитим компјутационим приступима: vdW-DF2, PBE+D3, PBE+D2, PBE. Енергије на x-оси дате су у односу на Фермијеву енергију ( $E_F$ ) система, која је тиме постављена на нулу ове скале (вертикална испрекидана линија). Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).

Анализа израчунатих густина стања (DOS) чистог графена показује да сва четири рачунарска приступа адекватно репродукују електронску структуру графена и његово својство нултог енергетског процена (Слика 2). Добро слагање између добијених резултата и претходно пријављених теоријских и експерименталних података о структурним и електронским својствима графена потврђује да је добијени структурни модел адекватан, и да се даље може користити за проучавање атомске адсорпције на чистом графену.

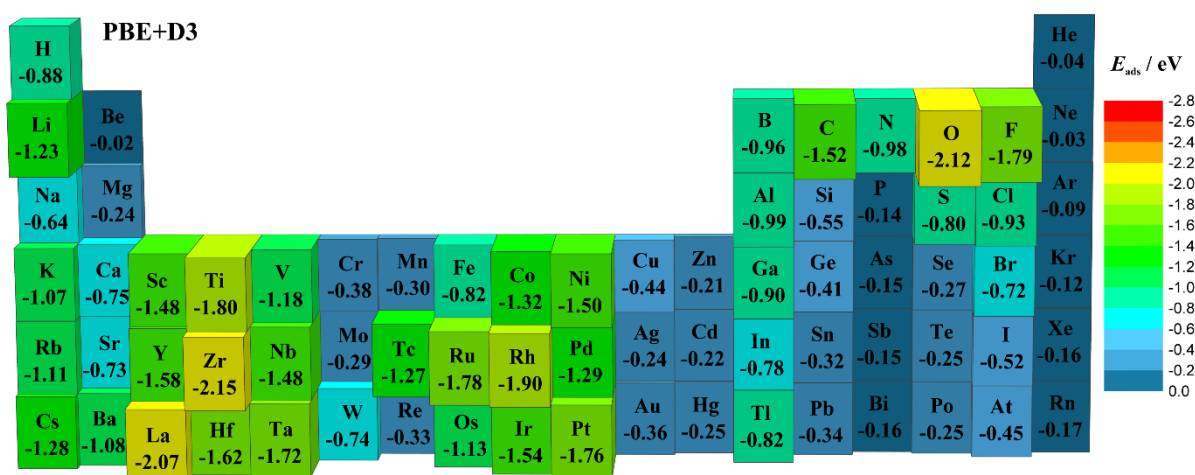
### 3.3.1. Енергетски и структурни параметри адсорпције на чистом графену

Као што је поменуто, на чистом графену се могу идентификовати три различита високосиметрична места за адсорпцију атома: једнокоординисано „врх“, двокоординисано „мост“, и шестокоординисано „шупљина“ место. У даљем тексту за ова адсорпциона места користиће се ознаке „t“ за место „врх“ (енгл. top), „b“ за место „мост“ (енгл. bridge) и „h“ за место „шупљина“ (енгл. hollow). Као преференцијално место за везивање атома означено је оно са најегзотермнијом адсорпцијом. Идентификована места су представљена у Табели 2.

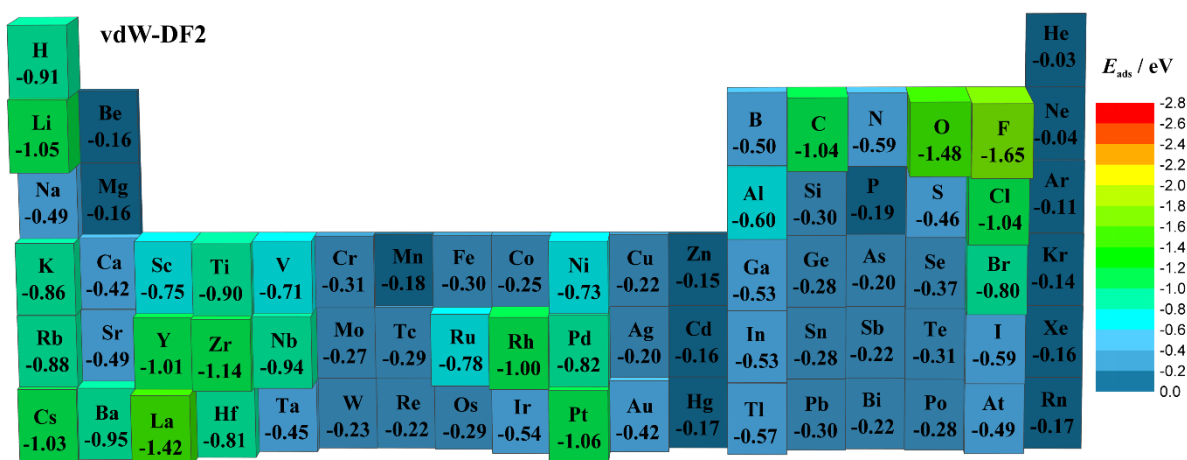




Слика 4. 3D дијаграм енергије адсорпције испитиваних елемената на чистом графену користећи PBE+D2 приступ. Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).



Слика 5. 3D дијаграм енергије адсорпције испитиваних елемената на чистом графену користећи PBE+D3 приступ. Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).



Слика 6. 3D дијаграм енергије адсорпције испитиваних елемената на чистом графену користећи vdW-DF2 приступ. Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).

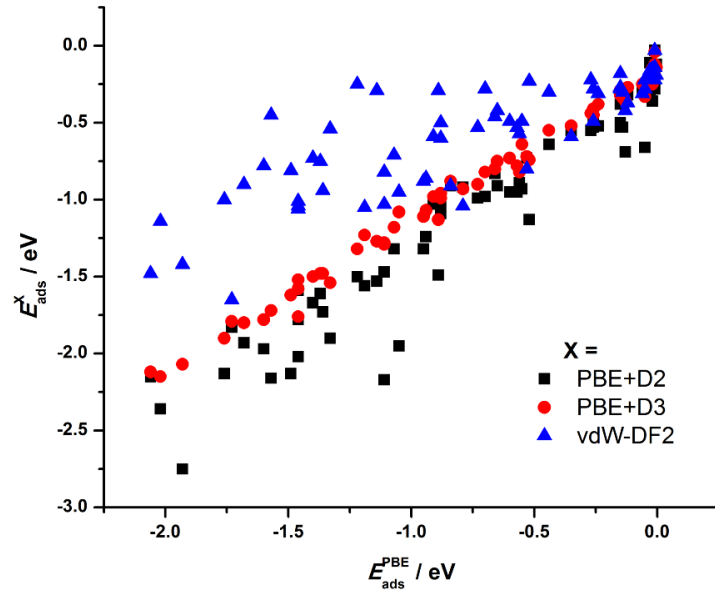
**Табела 3.** Удаљеност адсорбат – угљеник (у јединицама Å) за преференцијално адсорпционо место приказано у Табели 2. Подаци репродуковани из реф. [104], © Elsevier (2018).

| H     | еаемент |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | He    |
|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1.126 | PBE     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 3.419 |
| 1.125 | PBE+D2  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 3.215 |
| 1.127 | PBE+D3  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 3.286 |
| 1.123 | vdW-DF2 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 3.226 |
| Li    | Be      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | B     | C     | N     | O     | F     | Ne    |
| 2.230 | na      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 1.842 | 1.527 | 1.462 | 1.459 | 1.561 | na    |
| 2.271 | 2.049   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 1.842 | 1.526 | 1.461 | 1.458 | 1.560 | 2.910 |
| 2.230 | 2.052   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 1.848 | 1.527 | 1.462 | 1.459 | 1.560 | 2.947 |
| 2.264 | 3.654   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 1.696 | 1.534 | 1.487 | 1.504 | 1.823 | 2.933 |
| Na    | Mg      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | Al    | Si    | P     | S     | Cl    | Ar    |
| 2.724 | 3.924   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 2.567 | 2.189 | 3.770 | 1.918 | 3.206 | na    |
| 2.669 | 3.491   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 2.571 | 2.191 | 3.457 | 1.918 | 3.006 | 3.477 |
| 2.723 | 3.673   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 2.611 | 2.192 | 3.611 | 1.918 | 3.170 | 3.445 |
| 2.861 | 3.805   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 2.454 | 2.635 | 3.461 | 3.556 | 3.185 | 3.612 |
| K     | Ca      | Sc    | Ti    | V     | Cr    | Mn    | Fe    | Co    | Ni    | Cu    | Zn    | Ga    | Ge    | As    | Se    | Br    | Kr    |
| 2.960 | 2.708   | 2.439 | 2.331 | 2.333 | 2.374 | 2.516 | 2.109 | 2.101 | 2.114 | 2.191 | 3.855 | 2.630 | 2.430 | 4.079 | 3.699 | 3.115 | 3.888 |
| 2.974 | 2.734   | 2.432 | 2.324 | 2.327 | 2.377 | 2.514 | 2.105 | 2.094 | 2.109 | 2.069 | 3.416 | 2.627 | 2.432 | 3.554 | 3.142 | 3.321 | 3.664 |
| 2.986 | 2.712   | 2.439 | 2.331 | 2.333 | 2.381 | 2.559 | 2.131 | 2.100 | 2.112 | 2.101 | 3.582 | 2.716 | 2.473 | 3.769 | 3.550 | 3.586 | 3.785 |
| 3.099 | 2.882   | 2.567 | 2.435 | 2.456 | 2.517 | 3.823 | 3.498 | 2.214 | 2.014 | 2.483 | 3.783 | 2.688 | 2.696 | 3.577 | 3.282 | 3.378 | 3.774 |
| Rb    | Sr      | Y     | Zr    | Nb    | Mo    | Tc    | Ru    | Rh    | Pd    | Ag    | Cd    | In    | Sn    | Sb    | Te    | I     | Xe    |
| 3.119 | 2.884   | 2.563 | 2.450 | 2.275 | 2.204 | 2.185 | 2.239 | 2.276 | 2.173 | 3.591 | 4.131 | 2.808 | 2.702 | 3.872 | 3.693 | 3.691 | na    |
| 3.121 | 2.915   | 2.554 | 2.440 | 2.265 | 2.201 | 2.181 | 2.230 | 2.276 | 2.173 | 3.263 | 3.494 | 2.650 | 2.746 | 3.691 | 3.377 | 3.424 | 3.816 |
| 3.129 | 2.887   | 2.563 | 2.450 | 2.275 | 2.478 | 2.184 | 2.249 | 2.277 | 2.176 | 3.561 | 3.727 | 2.952 | 2.716 | 3.947 | 3.538 | 3.694 | 3.649 |
| 3.276 | 3.128   | 2.776 | 2.554 | 2.447 | 2.796 | 2.973 | 2.365 | 2.200 | 2.313 | 3.430 | 3.644 | 2.882 | 2.941 | 3.711 | 3.684 | 3.660 | 3.624 |
| Cs    | Ba      | La    | Hf    | Ta    | W     | Re    | Os    | Ir    | Pt    | Au    | Hg    | Tl    | Pb    | Bi    | Po    | At    | Rn    |
| 3.259 | 2.964   | 2.671 | 2.401 | 2.348 | 2.220 | 2.208 | 2.233 | 2.072 | 2.097 | 2.451 | 4.095 | 2.939 | 2.881 | 4.032 | 4.443 | 4.172 | na    |
| 3.249 | 2.779   | 2.644 | 2.391 | 2.338 | 2.231 | 2.202 | 2.232 | 2.073 | 2.093 | 2.343 | 3.470 | 2.673 | 2.835 | 3.687 | 3.400 | 3.776 | 3.745 |
| 3.275 | 2.978   | 2.676 | 2.402 | 2.348 | 2.238 | 3.374 | 2.258 | 2.077 | 2.098 | 2.489 | 3.583 | 3.016 | 2.901 | 3.822 | 3.547 | 3.900 | 3.693 |
| 3.418 | 3.123   | 2.824 | 2.595 | 2.495 | 2.442 | 3.576 | 3.610 | 2.162 | 2.177 | 3.126 | 3.747 | 3.042 | 2.973 | 3.780 | 3.737 | 4.025 | 3.657 |

**Табела 4.** Израчунате енергије адсорпције атома на чистом графену, у јединицама eV. Подаци репродуковани из реф. [104], © Elsevier (2018).

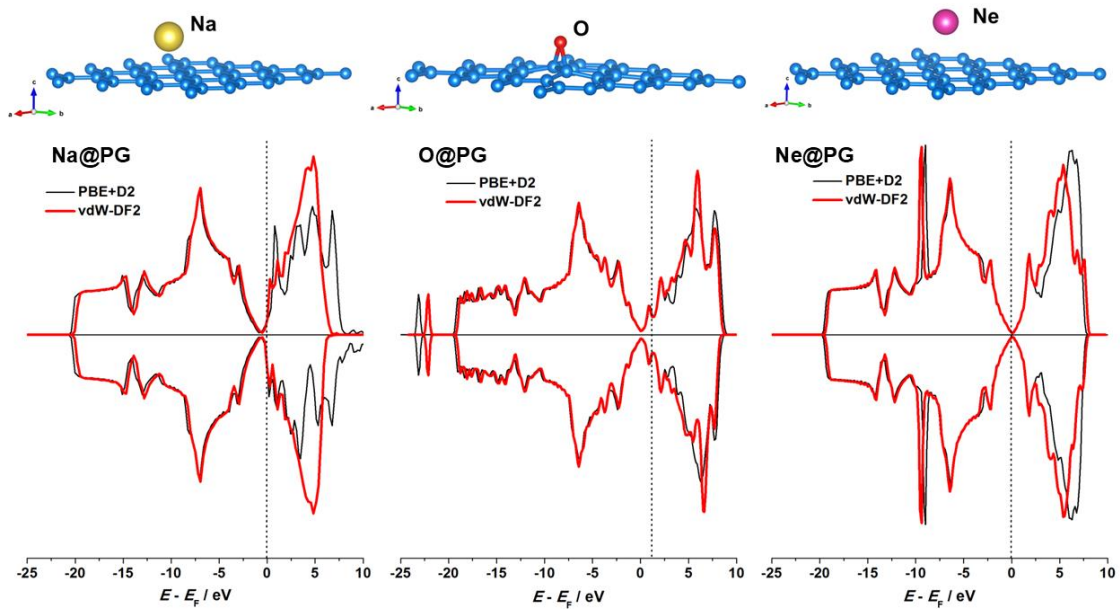
| H     | еаемент |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | He    |
|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| -0.84 | PBE     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.01 |
| -0.91 | PBE+D2  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.03 |
| -0.88 | PBE+D3  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.04 |
| -0.91 | vdW-DF2 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.03 |
| Li    | Be      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | B     | C     | N     | O     | F     | Ne    |
| -1.19 | na      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.88 | -1.46 | -0.91 | -2.06 | -1.73 | na    |
| -1.56 | -0.10   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -1.04 | -1.59 | -1.03 | -2.15 | -1.83 | -0.04 |
| -1.23 | -0.02   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.96 | -1.52 | -0.98 | -2.12 | -1.79 | -0.03 |
| -1.05 | -0.16   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.50 | -1.04 | -0.59 | -1.48 | -1.65 | -0.04 |
| Na    | Mg      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | Al    | Si    | P     | S     | Cl    | Ar    |
| -0.55 | -0.03   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.88 | -0.44 | -0.00 | -0.66 | -0.79 | na    |
| -0.93 | -0.11   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -1.09 | -0.64 | -0.12 | -0.83 | -0.92 | -0.08 |
| -0.64 | -0.24   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.99 | -0.55 | -0.14 | -0.80 | -0.93 | -0.09 |
| -0.49 | -0.16   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0.60 | -0.30 | -0.19 | -0.46 | -1.04 | -0.11 |
| K     | Ca      | Sc    | Ti    | V     | Cr    | Mn    | Fe    | Co    | Ni    | Cu    | Zn    | Ga    | Ge    | As    | Se    | Br    | Kr    |
| -0.94 | -0.65   | -1.37 | -1.68 | -1.07 | -0.24 | -0.15 | -0.70 | -1.22 | -1.40 | -0.27 | -0.02 | -0.73 | -0.26 | -0.02 | -0.12 | -0.53 | -0.01 |
| -1.24 | -0.91   | -1.61 | -1.93 | -1.32 | -0.52 | -0.38 | -0.98 | -1.50 | -1.67 | -0.55 | -0.17 | -0.99 | -0.53 | -0.17 | -0.32 | -0.73 | -0.13 |
| -1.07 | -0.75   | -1.48 | -1.80 | -1.18 | -0.38 | -0.30 | -0.82 | -1.32 | -1.50 | -0.44 | -0.21 | -0.90 | -0.41 | -0.15 | -0.27 | -0.72 | -0.12 |
| -0.86 | -0.42   | -0.75 | -0.90 | -0.71 | -0.31 | -0.18 | -0.30 | -0.25 | -0.73 | -0.22 | -0.15 | -0.53 | -0.28 | -0.20 | -0.37 | -0.80 | -0.14 |
| Rb    | Sr      | Y     | Zr    | Nb    | Mo    | Tc    | Ru    | Rh    | Pd    | Ag    | Cd    | In    | Sn    | Sb    | Te    | I     | Xe    |
| -0.95 | -0.60   | -1.46 | -2.02 | -1.36 | -0.15 | -1.14 | -1.60 | -1.76 | -1.11 | -0.03 | -0.02 | -0.57 | -0.15 | -0.01 | -0.06 | -0.35 | nb    |
| -1.32 | -0.95   | -1.78 | -2.36 | -1.73 | -0.53 | -1.53 | -1.97 | -2.13 | -1.47 | -0.32 | -0.22 | -0.95 | -0.50 | -0.22 | -0.28 | -0.55 | -0.18 |
| -1.11 | -0.73   | -1.58 | -2.15 | -1.48 | -0.29 | -1.27 | -1.78 | -1.90 | -1.29 | -0.24 | -0.22 | -0.78 | -0.32 | -0.15 | -0.25 | -0.52 | -0.16 |
| -0.88 | -0.49   | -1.01 | -1.14 | -0.94 | -0.27 | -0.29 | -0.78 | -1.00 | -0.82 | -0.20 | -0.16 | -0.53 | -0.28 | -0.22 | -0.31 | -0.59 | -0.16 |
| Cs    | Ba      | La    | Hf    | Ta    | W     | Re    | Os    | Ir    | Pt    | Au    | Hg    | Tl    | Pb    | Bi    | Po    | At    | Rn    |
| -1.11 | -1.05   | -1.93 | -1.49 | -1.57 | -0.52 | -0.05 | -0.89 | -1.33 | -1.46 | -0.13 | -0.02 | -0.56 | -0.14 | -0.01 | -0.05 | -0.26 | na    |
| -2.17 | -1.95   | -2.75 | -2.13 | -2.16 | -1.13 | -0.66 | -1.49 | -1.90 | -2.02 | -0.69 | -0.36 | -0.89 | -0.53 | -0.28 | -0.29 | -0.50 | -0.24 |
| -1.28 | -1.08   | -2.07 | -1.62 | -1.72 | -0.74 | -0.33 | -1.13 | -1.54 | -1.76 | -0.36 | -0.25 | -0.82 | -0.34 | -0.16 | -0.25 | -0.45 | -0.17 |
| -1.03 | -0.95   | -1.42 | -0.81 | -0.45 | -0.23 | -0.22 | -0.29 | -0.54 | -1.06 | -0.42 | -0.17 | -0.57 | -0.30 | -0.22 | -0.28 | -0.49 | -0.17 |

За сва 4 приступа запажа се сличан тренд адсорпције на чист графен (Слика 7). За већину елемената јачина интеракције прати тренд  $E_{ads}^{vdW-DF2} < E_{ads}^{PBE} < E_{ads}^{PBE+D3} < E_{ads}^{PBE+D2}$ . Како је поменуто, разлике се јављају код р-елемената, племенитих гасова, и метала 11. и 12. групе, за које чист PBE приступ предвиђа  $E_{ads}$  која је јако блиска нули или чак и позитивна. Код ових система дисперзионе интеракције дају значајан допринос срачунатој енергији везивања, тако да сва три дисперзионо коригована приступа предвиђају егзотермно везивање.



**Слика 7.** Корелација између  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE+D2}}$  (■),  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE+D3}}$  (●),  $E_{\text{ads}}^{\text{vdW-DF2}}$  (▲) и  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE}}$  за адсорпцију елемената на чистом графену. Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).

Из резултата се такође може закључити да природа интеракције графена са различитим елементима варира у великој мери. Да бисмо то илустровали, користећемо Na, O и Ne као представнике различитих типова везивања са графеном. Конкретно, у случају Na доминира јонска интеракција. Позитивно наелектрисани Na налази се изнад адсорпционог места „h“, које прима наелектрисање од адатома. Адсорпција Na доводи до померања Фермијевог нивоа због преноса наелектрисања са Na на графен, без значајних промена  $\pi$  електронског система или набирања графенске равни (Слика 8, лево).



**Слика 8.** DOS криве за адсорпцију Na (лево), O (средина) и Ne (десно) на чистом графену, израчунате користећи PBE+D2 (танка црна линија) и vdW-DF2 функционал (црвена линија). Изнад сваке од кривих су одговарајуће оптимизоване геометрије система, добијене PBE+D2 приступом. Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).

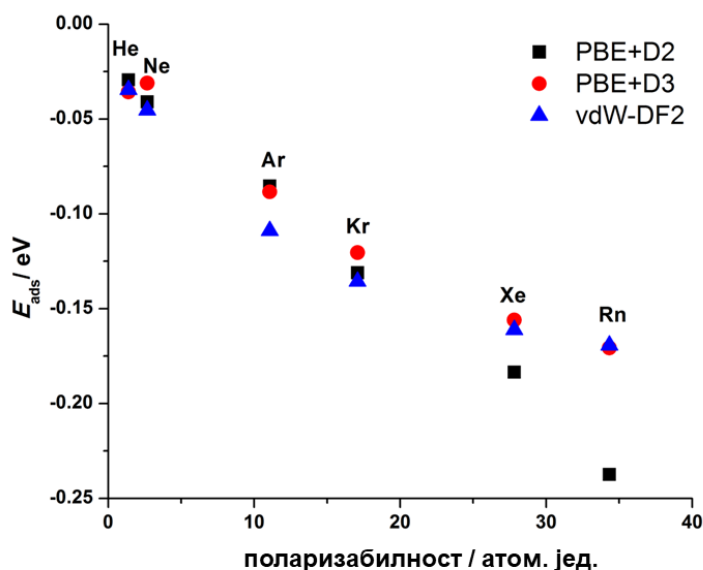
У случају кисеоника формирају се ковалентне везе са угљениковим атомима из базалне равни графена. Долази до значајне рехибридизације  $sp^2$  орбитала угљеникових атома око места адсорпције, што доводи до деформације базалне равни (Слика 8, средина). У случају Ne, дисперзија доминира у интеракцији и нема значајног преноса наелектрисања (Слика 8, десно). Адатом је далеко од базалне равни графена, која није деформисана, за разлику од случаја адсорпције O.

### 3.3.2. Утицај дисперзионих интеракција

Коришћење дисперзионо коригованих или нелокалних функционала је неопходно када су интеракције слабе и не долази до стварања праве хемијске везе. У свим разматраним случајевима слаба интеракција одговара релативно великим удаљеностима између адатома и базалне равни графена, што се може уочити на структурама на Слици 8. и у овим случајевима привлачни члан у нелокалном функционалу доминира интеракцијама. Када је адатом близу базалне равни графена, део корелације и измене је одбојан, што слаби везивање. Може се очекивати да ће vdW-DF2 дати најбољу процену енергије адсорпције, док би PBE и дисперзионо-кориговане PBE схеме могле резултовати прекомерним везивањем.

Могу се приметити и одређени трендови у адсорпцији дуж група ПСЕ. На пример, код р-елемената примећујемо да везивање слаби како атомски број расте, док адсорпција племенитих гасова јача како атомски број расте. Истраживања која се баве адсорпцијом племенитих гасова на графену су прилично ретка. Племенити гасови су такође били изостављени у претходним систематским студијама атомске адсорпције на графену [82,86]. У интеракцији племенитих гасова са графеном доминира дисперзиона интеракција, стога није изненађујуће да је јачина везивања корелисана са поларизабилношћу електронског облака племенитих гасова. На Слици 9 представљена је зависност енергије адсорпције од поларизабилности атома племенитих гасова [108–111], и за PBE+D2 приступ примећује се практично линеарна зависност. PBE+D3 и vdW-DF2 показују већа одступања за Rn, али је приметан исти општи тренд.

Ова корелација је очекивана ако се узму у обзир основне теорије емпиријских корекција за дисперзионе интеракције, пошто дисперзионни коефицијенти зависе од атомских поларизабилности [95,96]. Занимљиво је да емпиријска корекција производи исти тренд као експлицитно третирање нелокалних интеракција коришћењем vdW-DF2 приступа.



**Слика 9.** Корелација  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE+D2}}$  (■),  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE+D3}}$  (●),  $E_{\text{ads}}^{\text{vdW-DF2}}$  (▲) на чистом графену и поларизабилности атома племенитих гасова. За вредности од He до Xe коришћене су експерименталне вредности, док је за Rn приказана теоретски израчуната вредност поларизабилности. Преузето из реф. [104], © Elsevier (2018).

Одређене правилности уочавају се у атомској адсорпцији и дуж група ПСЕ (Слике 3-6), и у Табели 4. Ове правила су повезана са електронским конфигурацијама адсорбата. Прво, упоређујући алкалне и земноалкалне метале, види се да  $ns^2$  конфигурација увек даје слабије везивање у поређењу са  $ns^1$  конфигурацијом. Са попуњавањем d-орбитале јачина везивања расте, пролази кроз максимум и опада за елементе са полупопуњеном d-орбиталом (Cr, Mo, W). Након тога, јачина везивања пролази кроз још један максимум и опада поново када се d-орбитала попуни и атоми достигну  $ns^2(n-1)d^{10}$  конфигурацију (Zn, Cd, Hg). Ситуација је слична и за p-елементе. Наиме, најслабије везивање дуж реда примећује се за елементе са највишим мултиплицитетом изолованих атома (што одговара  $np^3$  конфигурацији). Још један минимум се достиже за племените гасове где је електронска љуска потпуно попуњена.

Примећени трендови су до одређеног степена били уочени и раније [86], претежно за 3d елементе, али постоје и неке разлике. Најизраженија разлика пронађена је за Мо, за који се предвиђа најјаче везивање међу свим елементима, док је у овом раду предвиђена прилично слаба физисорпција са значајним доприносом дисперзионих интеракција (Слике 3-6). Такође, различити трендови се примећују за читаву 6. групу ПСЕ, где предвиђамо везивање за све елементе, док претходна истраживања [86] углавном предвиђају нестабилну адсорпцију. Литература о посебним случајевима атомске адсорпције на графену је обимна, тако да се у овом раду нећемо испитивати детаљно на сваки од њих, већ ће фокус бити на општим трендовима адсорпције. Важно је напоменути да су минимуми енергије адсорпције, пронађени за елементе са полу-попуњеним и потпуно попуњеним d-орбиталама од стране Валенсије и сарадника [85], у супротности са ранијим резултатима које су пријавили Накада и Иши [82,83]. Минимална јачина интеракције за Cr, Mn и Cu, која се класификује као физисорпција, приписује се заузећу 4s стања и високој одбојности метала и  $\pi$  система површине [85]. Резултати добијени у овом раду за читав d-блок ПСЕ указују да се такав закључак може генерализовати на све d-метале. Поред тога, усвајањем истих идеја, слаба физисорпција Zn, Cd и Hg може се објаснити на основу јаке Паулијеве одбојности између попуњених  $ns^2$  орбитала и  $\pi$  електронског система графена. Овакав приступ може се даље проширити на елементе са  $ns^2np^3$  конфигурацијама, попут азота, за које је познато да су посебно стабилни. Очекујемо да енергија добијена при адсорпцији на графену не може компензовати енергију потребну за преуређивање енергетских нивоа потребних за добијање атома спремног за везивање. Стога, ови атоми остају слабо физисорбовани на чистом графену. За ове елементе је неопходно експлицитно укључивање дисперзионих интеракција при моделирању адсорпције на чистом графену, пошто ове интеракције могу превазићи PBE енергије адсорпције за фактор и до 100 (Табела 4).

### 3.3.2. Магнетна својства M@PG система

Магнетни моменти система A@G су сумирани у Табели 5. За највећи број система шеме PBE и PBE+D2(3) дају сличну магнетизацију, док се резултати добијени помоћу vdW-DF2 разликују у неким случајевима. Велике разлике у магнетним моментима основног стања предвиђених различитим рачунарским шемама (као што је случај за Мо, Tc, W, Re или Os) произилазе из различитих преференцијалних места адсорпције која су утврђена датим шемама. Такође, ово су елементи који слабо интерагују са чистим графеном и за које укључивање дисперзионих интеракција значајно утиче на опис система (нарочито за Мо и Re). Стога предлажемо да је експлицитно третирање дисперзионих интеракција такође важно за предвиђање магнетних својстава, а не само за прецизно описивање енергетике адсорпције.

Резултати су у доброј сагласности са претходним радовима [85,86]. Уочене мање разлике највероватније потичу од различитих величина коришћених симулационих ћелија. Такође је примећено да елементи са  $ns^2np^3$  конфигурацијом задржавају магнетне моменте изолованих атома, осим код азота, где је примећена јача интеракција са чистим графеном. Овакво понашање се може објаснити slabим интеракцијама ових атома са чистим графеном и одсуством хемијских веза између њих.

**Табела 5.** Магнетизације основног стања система A@PG (у јединицама  $\mu_B$ ). Подаци репродуковани из реф. [104], © Elsevier (2018).

| H    | елемент |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | He   |
|------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      | PBE     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 |
|      | PBE+D2  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 |
|      | PBE+D3  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 |
|      | vdW-DF2 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 |
| Li   | Be      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | B    | C    | N    | O    | F    | Ne   |
| 0.00 | na      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 0.44 | 0.78 | 0.00 | 0.00 | na   |
| 0.00 | 1.02    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 0.44 | 0.78 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 0.00 | 1.02    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 0.44 | 0.78 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 0.00 | 0.00    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 0.38 | 1.80 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Na   | Mg      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | Al   | Si   | P    | S    | Cl   | Ar   |
| 0.25 | 0.00    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 1.42 | 3.00 | 0.00 | 0.53 | na   |
| 0.23 | 0.00    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 1.43 | 3.00 | 0.00 | 0.53 | 0.00 |
| 0.25 | 0.00    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 1.43 | 3.00 | 0.00 | 0.53 | 0.00 |
| 0.36 | 0.00    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.00 | 1.85 | 2.98 | 1.77 | 0.50 | 0.00 |
| K    | Ca      | Sc   | Ti   | V    | Cr   | Mn   | Fe   | Co   | Ni   | Cu   | Zn   | Ga   | Ge   | As   | Se   | Br   | Kr   |
| 0.08 | 1.02    | 2.22 | 3.31 | 4.38 | 5.66 | 5.44 | 2.04 | 1.05 | 0.00 | 0.81 | 0.00 | 0.00 | 1.67 | 3.00 | 1.85 | 0.59 | 0.00 |
| 0.09 | 1.02    | 2.21 | 3.30 | 4.37 | 5.66 | 5.44 | 2.04 | 1.05 | 0.00 | 0.82 | 0.00 | 0.00 | 1.66 | 3.00 | 0.00 | 0.59 | 0.00 |
| 0.09 | 1.02    | 2.22 | 3.31 | 4.38 | 5.67 | 5.46 | 2.08 | 1.05 | 0.00 | 0.84 | 0.00 | 0.00 | 1.70 | 3.00 | 1.85 | 0.59 | 0.00 |
| 0.00 | 0.54    | 1.82 | 3.41 | 4.51 | 5.80 | 5.00 | 3.98 | 1.48 | 0.00 | 0.77 | 0.00 | 0.00 | 1.81 | 2.97 | 1.80 | 0.55 | 0.00 |
| Rb   | Sr      | Y    | Zr   | Nb   | Mo   | Tc   | Ru   | Rh   | Pd   | Ag   | Cd   | In   | Sn   | Sb   | Te   | I    | Xe   |
| 0.10 | 1.02    | 2.04 | 3.20 | 2.01 | 0.00 | 0.23 | 1.78 | 0.71 | 0.00 | 0.99 | 0.00 | 0.00 | 1.74 | 3.00 | 1.89 | 0.68 | na   |
| 0.09 | 1.01    | 2.02 | 3.17 | 1.90 | 0.00 | 0.08 | 1.76 | 0.71 | 0.00 | 0.96 | 0.00 | 0.00 | 1.70 | 3.00 | 1.91 | 0.67 | 0.00 |
| 0.10 | 1.02    | 2.04 | 3.20 | 2.03 | 5.59 | 0.20 | 1.79 | 0.72 | 0.00 | 0.98 | 0.00 | 0.00 | 1.74 | 3.00 | 1.90 | 0.66 | 0.00 |
| 0.00 | 0.00    | 0.00 | 3.26 | 3.43 | 5.85 | 5.13 | 1.89 | 0.84 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.78 | 2.98 | 1.84 | 0.62 | 0.00 |
| Cs   | Ba      | La   | Hf   | Ta   | W    | Re   | Os   | Ir   | Pt   | Au   | Hg   | Tl   | Pb   | Bi   | Po   | At   | Rn   |
| 0.04 | 0.84    | 1.87 | 3.09 | 3.49 | 2.16 | 0.81 | 1.93 | 0.92 | 0.00 | 0.87 | 0.00 | 0.00 | 1.75 | 3.00 | 1.92 | 0.73 | na   |
| 0.00 | 0.80    | 1.78 | 3.06 | 3.44 | 2.22 | 0.79 | 1.93 | 0.92 | 0.00 | 0.88 | 0.00 | 0.00 | 1.73 | 3.00 | 1.95 | 0.72 | 0.00 |
| 0.02 | 0.87    | 1.88 | 3.09 | 3.50 | 2.25 | 5.02 | 1.97 | 0.92 | 0.00 | 0.87 | 0.00 | 0.00 | 1.75 | 3.00 | 1.94 | 0.72 | 0.00 |
| 0.00 | 0.00    | 0.71 | 0.95 | 2.99 | 4.51 | 5.00 | 3.87 | 1.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.75 | 2.99 | 1.87 | 0.66 | 0.00 |

### 3.3.3. Испитивање утицаја различитих компјутационих поставки

Поред дискусије о примећеним адсорпционим трендовима дуж група и периода ПСЕ, размотрени су и компјутациони аспекти моделовања атомске адсорпције на графену. За сет од 7 елемената узетих из различитих делова ПСЕ (Табела 6), анализиран је утицај броја електрона укључених у валентну љуску на резултујућу енергију адсорпције. У свим случајевима су иста места адсорпције идентификована као преференцијална, а израчунате енергије адсорпције су се добро слагале. Релативно велика разлика (0.13 eV) уочена је само за гвожђе (Fe) са „semicore“ 3p стањима у случају vdW-DF2 пеме.

**Табела 6.** Адсорпционе енергије одабраних атома израчунате PAW приступом са различитим конфигурацијама електрона. Подаци репродуковани из реф. [104], © Elsevier (2018).

| елемент | број валентних електрона | PBE        |                | PBE+D2     |                | PBE+D3     |                | vdW-DF2    |                |
|---------|--------------------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|
|         |                          | адс. место | $E_{ads}$ / eV | адс. место | $E_{ads}$ / eV | адс. место | $E_{ads}$ / eV | адс. место | $E_{ads}$ / eV |
| Al      | 3                        | h          | -0.91          | h          | -1.12          | h          | -1.02          | b          | -0.61          |
|         | 11                       | h          | -0.88          | h          | -1.09          | h          | -0.99          | b          | -0.60          |
| Si      | 4                        | b          | -0.45          | b          | -0.65          | b          | -0.57          | t          | -0.35          |
|         | 12                       | b          | -0.44          | b          | -0.64          | b          | -0.55          | t          | -0.30          |
| Fe      | 8                        | h          | -0.70          | h          | -0.98          | h          | -0.82          | t          | -0.30          |
|         | 14                       | h          | -0.75          | h          | -1.03          | h          | -0.87          | t          | -0.17          |
| Ni      | 10                       | h          | -1.40          | h          | -1.67          | h          | -1.50          | b          | -0.73          |
|         | 18                       | h          | -1.42          | h          | -1.68          | h          | -1.51          | b          | -0.65          |
| Cu      | 11                       | b          | -0.27          | t          | -0.55          | t          | -0.44          | t          | -0.22          |
|         | 17                       | b          | -0.28          | t          | -0.55          | t          | -0.44          | t          | -0.20          |
| Zn      | 12                       | t          | -0.02          | h          | -0.17          | h          | -0.21          | h          | -0.15          |
|         | 20                       | t          | -0.02          | h          | -0.18          | h          | -0.21          | h          | -0.15          |
| Zr      | 4                        | h          | -2.05          | h          | -2.39          | h          | -2.18          | h          | -1.17          |
|         | 12                       | h          | -2.02          | h          | -2.36          | h          | -2.15          | h          | -1.14          |

Упоређени су и резултати добијени коришћењем VASP-а са резултатима добијеним коришћењем Quantum ESPRESSO (Табела 7) са ултрамеким псеудопотенцијалима (PBE и PBE+D2 прорачуни), као и неки од резултата који су раније пријављени [7,112].

**Табела 7.** Поређење PBE прорачуна атомске адсорпције на чистом графену добијених помоћу пакета Quantum ESPRESSO (са ултрамеким псеудопотенцијалима) и пакета VASP (са PAW приступом). За сваки елемент, у првом реду су дати PBE резултати, док су у другом PBE+D2 резултати. Подаци репродуковани из реф. [104], © Elsevier (2018).

| Quantum ESPRESSO      |                          |            |                              | VASP                     |            |                              |
|-----------------------|--------------------------|------------|------------------------------|--------------------------|------------|------------------------------|
| елемент               | број валентних електрона | адс. место | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | број валентних електрона | адс. место | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ |
| <b>H<sup>a</sup></b>  | 1                        | t          | -0.89                        | 1                        | t          | -0.84                        |
|                       |                          | /          | /                            |                          | t          | -0.91                        |
| <b>Na<sup>b</sup></b> | 1                        | h          | -0.45                        | 7                        | h          | -0.55                        |
|                       |                          | h          | -0.81                        |                          | h          | -0.93                        |
| <b>O<sup>c</sup></b>  | 6                        | b          | -1.83                        | 6                        | b          | -2.06                        |
|                       |                          | b          | -1.93                        |                          | b          | -2.16                        |
| <b>Cl<sup>a</sup></b> | 7                        | t          | -0.98                        | 7                        | b          | -0.79                        |
|                       |                          | /          | /                            |                          | b          | -0.92                        |
| <b>Fe</b>             | 16                       | h          | -0.63                        | 8                        | h          | -0.70                        |
|                       |                          | h          | -0.89                        |                          | h          | -0.98                        |
|                       | 8                        | h          | -0.68                        |                          | h          | -0.98                        |
|                       |                          | h          | -0.96                        |                          |            |                              |
| <b>Ni</b>             | 10                       | h          | -1.44                        | 10                       | h          | -1.40                        |
|                       |                          | h          | -1.71                        |                          | h          | -1.67                        |
| <b>Cu</b>             | 11                       | t          | -0.26                        | 11                       | b          | -0.27                        |
|                       |                          | t          | -0.53                        |                          | t          | -0.55                        |
| <b>Ru</b>             | 8                        | h          | -1.59                        | 14                       | h          | -1.60                        |
|                       |                          | h          | -1.96                        |                          | h          | -1.97                        |
| <b>Rh</b>             | 9                        | h          | -1.43                        | 15                       | h          | -1.76                        |
|                       |                          | h          | -1.80                        |                          | h          | -2.13                        |
| <b>Pd</b>             | 10                       | b          | -1.08                        | 10                       | b          | -1.11                        |
|                       |                          | b          | -1.45                        |                          | b          | -1.47                        |
| <b>Ag</b>             | 11                       | h          | -0.03                        | 11                       | b          | -0.03                        |
|                       |                          | h          | -0.33                        |                          | h          | -0.32                        |
| <b>Ir</b>             | 9                        | b          | -1.14                        | 9                        | b          | -1.33                        |
|                       |                          | b          | -1.70                        |                          | b          | -1.90                        |
| <b>Pt</b>             | 10                       | b          | -1.45                        | 10                       | b          | -1.46                        |
|                       |                          | b          | -2.01                        |                          | b          | -2.02                        |
| <b>Au</b>             | 11                       | t          | -0.14                        | 11                       | t          | -0.13                        |
|                       |                          | t          | -0.70                        |                          | t          | -0.69                        |

<sup>a</sup>реф. [7]; <sup>b</sup>реф. [112] суперћелија од 54 атома.

### 3.4. Закључак

Представљена је комплетна база података за адсорпцију атомских врста на чистом графену. Енергије адсорпције израчунате су коришћењем PBE, PBE+D2, PBE+D3, као и нелокалног vdW-DF2 функционала за све елементе првих 6 периода ПСЕ (изузимајући лантаниде). Земноалкални елементи мале атомске масе, s-метали у групама 11 и 12 ПСЕ, p-елементи високе атомске масе и племенити гасови слабо интерагују са чистим графеном, док се очекује да ће њихова покретљивост преко базалне површине графена бити веома велика. Закључујемо да је за

ове елементе укључивање дисперзионих интеракција неопходно за анализу адсорпције на графену. Узимање у обзир дисперзионих интеракција има за резултат егзотермну интеракцију код свих испитаних елемената. Установљено је да енергије адсорпције племенитих гасова корелирају са њиховим атомским поларизабилностима. Јачина интеракције дуж периода ПСЕ зависи од електронске конфигурације: има минимуме за атоме са попуњеним љускама ( $ns^2$ ,  $ns^2(n-1)d^{10}$  и  $np^6$  конфигурације) и за атоме са полу-попуњеним љускама  $((n-1)d^5$  и  $np^3$  конфигурације). Ово правило примећено је за цео Периодни систем.

## 4. Резултати анализе адсорпције атома на ваканцији

### 4.1. Уводно разматрање

Испитивање реактивности ваканције у графену има кључни значај за разумевање и контролу хемијских својстава овог дводимензионог материјала. Док је идеалан, непрекорно структуриран графен хемијски инертан и слабо интерагује са већином атомских и молекулских врста, присуство структурних дефеката, попут моноваканције, драстично мења његову реактивност. Ваканција представља место у решетки где недостаје један атом угљеника, што доводи до локалне реорганизације електронске структуре и појаве незаузетих електронских стања. Ова активна места постају тачке високог хемијског афинитета, омогућавајући стабилну адсорпцију различитих атома и молекула, па чак и уградњу појединачних атома метала у решетку. Такви дефекти играју пресудну улогу у стабилизацији једноатомских катализатора, који се сматрају врхунским достигнућем у катализи захваљујући својој максималној атомској ефикасности. Поред тога, разумевање интеракција на ваканцији је од суштинске важности за развој нових функционалних материјала, било у сврху катализе, сензора, складиштења енергије или заштите животне средине, где је прецизно управљање реактивношћу на атомском нивоу од пресудне важности.

Узевши у обзир комплексност електронске структуре графена у присуству структурних дефеката, као што је моноваканција, и значај дисперзионих интеракција за адсорпцију на оваквим местима, није једноставно извући поуздан закључак о тачном доприносу појединих физичких интеракција без систематске анализе. Стога су у овом раду приказани резултати детаљне студије адсорпције већине елемената Периодног система на графену са моноваканцијом, чиме се добијају вредни подаци за упоредну процену енергија адсорпције у односу на чисту графенску површину. Како би се обезбедила поузданост резултата, спроведене су DFT калкулације високог степена конвергенције, при чему су примењене различите компјутерске шеме – од PBE функционала до метода који укључују дисперзионе корекције и нелокалне ефекте, аналогно претходно изложеним разматрањима реактивности идеалног графена. Ове калкулације обухватиле су све елементе од 1. до 6. периоде, изузев лантанида, и омогућиле детаљну анализу адсорпционих трендова на реактивним местима дефектног графена.

### 4.2. Рачунски детаљи

Као и у случају чистог графена из претходног поглавља, графенска равна је моделирана коришћењем ћелије  $4 \times 4$  (32 атома). Поновљене графенске равни одвојене су вакуумом од 20 Å. Ефекти величине ћелије су тестирани и утврђено је да је ћелија  $4 \times 4$  довољно велика да обезбеди адекватне резултате за адсорпцију атома на ваканцији. Ово се слаже са резултатима које су презентовали Сантос и сарадници [113].

У овом раду је такође испитиван значај локалних кулонских интеракција за опис адсорпције 3d метала користећи GGA+U приступ [114]. Показано је да је само у случају гвожђа (Fe) додавање параметра U утицало на магнетни момент основног стања. Пошто смо у овом раду заинтересовани за укупне трендове, а избор параметра U често није једноставан и треба га пажљиво обавити за сваки проучавани елемент, представљамо резултате прорачуна извршених без примене параметра U. DFT прорачуни су изведени користећи VASP софтверски пакет. Рачуни су вршени у оквиру генерализоване градијентне апроксимације уз коришћење PBE функционала корелације и измене, као и PAW метод. За базни сет коришћени су равни таласи, максималне кинетичке енергије од 600 eV, као и Гаусовско ширење од 0.025 eV за заузетост

електронских нивоа. Прва дводимензионална Брилуенова (Brillouin) зона интегралена је помоћу  $10 \times 10 \times 1$  сета k-тачака генерисаних помоћу Монкорст-Пак (Monckhorst, Pack) схеме.

Израчунате су енергије адсорпције на месту моноваканције у графену за све елементе ПСЕ смештене у првих 6 периода (изузимајући лантаниде). Адатом је постављен на место ваканције, и током оптимизације геометрије дозвољена је релаксација свих атома по све три осе. Релаксација је вршена док Хелман-Фајнманове силе на све атоме нису биле мање од  $10^{-2}$  eV Å<sup>-1</sup>, што је одговарало конвергенцији тоталне енергије испод 0.01 meV. Сви прорачунати су рађени уз спинску поларизацију.

Као и код чистог графена, за испитивање доприноса дисперзионих интеракција коришћена су три функционала са корекцијама за дисперзионе интеракције: PBE-D2, PBE-D3 и нелокални vdW-D2. Тачност нелокалних функционала се генерално повећава са повећањем броја електрона који су третиран као валентни, тако да су, тамо где је то било могуће, коришћени PAW потенцијали са „semicore“ стањима.

Енергије адсорпције атома на ваканцију добијене коришћењем различитих компјутационих шема су израчунате на следећи начин:

$$E_{ads}^{PBE} = E_0^{PBE}[A@VG] - E_0^{PBE}[VG] - E_0^{PBE}[A] \quad (14)$$

$$E_{ads}^{PBE+D} = E_0^{PBE+D}[A@VG] - E_0^{PBE+D}[VG] - E_0^{PBE}[A] \quad (15)$$

$$E_{ads}^{vdW-DF2} = E_0^{vdW-DF2}[A@VG] - E_0^{vdW-DF2}[VG] - E_0^{vdW-DF2}[A] \quad (16)$$

где су  $E_0$  енергије основног стања адатома на ваканцији  $[A@VG]$ , графена са моноваканцијом  $[VG]$  и изолованог адатома  $[A]$ , израчунате наведеном методом. Енергија адсорпције има негативне вредности у случају да је процес егзотерман.

За сваку примењену шему, графенска кристална решетка је у потпуности оптимизована. Добијене дужине C–C веза дате су у Табели 8. Испитана је енергетика формирања ваканција, користећи енергије формирања ваканције ( $E_{vf}$ ), дефинисане као:

$$E_{vf} = E_0[VG] - \frac{n-1}{n} E_0[G] \quad (17)$$

где  $E_0[G]$  представља укупну енергију чисте графенске плоче, док је  $n$  број угљеникових атома у симулационој ћелији (у нашем случају,  $n = 32$ ). Израчунате вредности су дате у Табели 8. Показана је добра сагласност са претходно пријављеним вредностима у литератури, где се енергије формирања ваканција крећу у опсегу од 7.2 до 8.58 eV [37,101]. Уклањање угљениковог атома из графенске решетке доводи до магнетног понашања. Ма и сарадници [115] пријавили су магнетни момент од 1.04  $\mu_B$  користећи суперћелију од 128 атома. Према прегледу Валенције и Калдас [116], ово је најнижа пријављена вредност, док је највиша 2  $\mu_B$ .

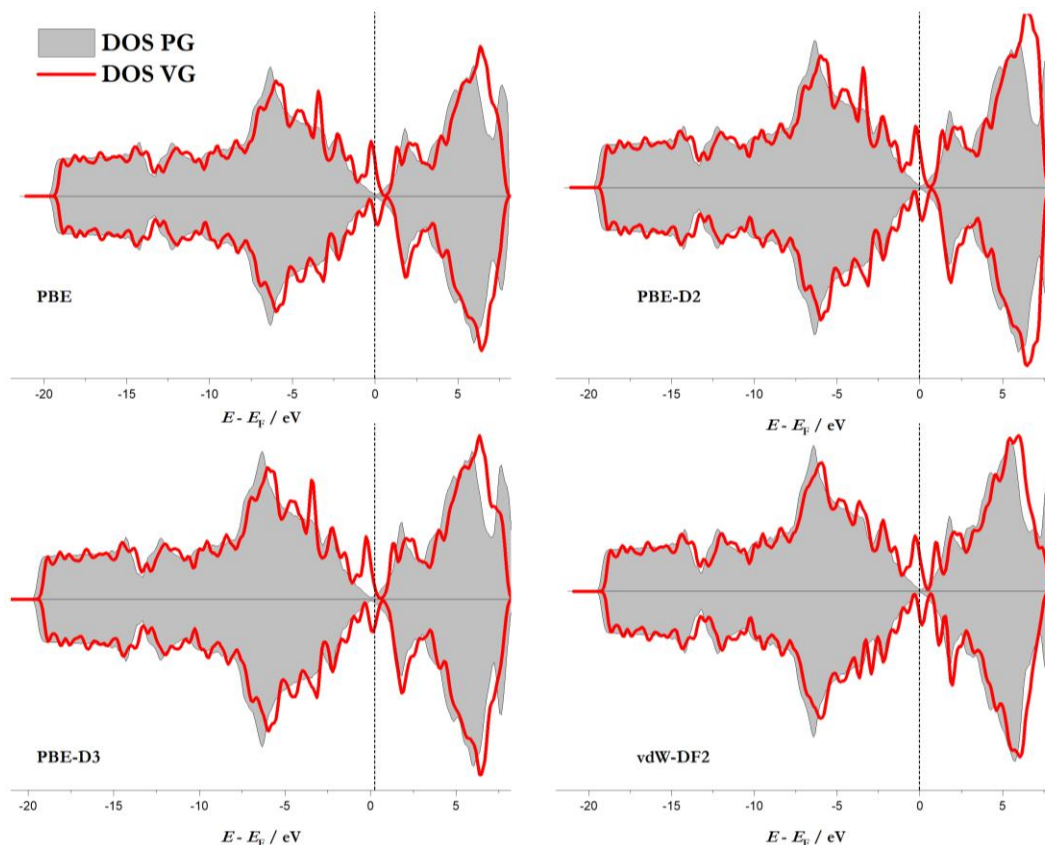
Као што су показали Родриго и сарадници [117] тачно теоријско предвиђање магнетног момента VG захтева ригорозан третман система, јер је вредност магнетног момента веома осетљива на величину симулационе ћелије и густину k-тачака. Високо-конвергирана (у односу на мрежу k-тачака) вредност магнетног момента добијена за ћелију  $6 \times 6$  је око 1.6  $\mu_B$  и повећава се са бочним димензијама суперћелије. Конкретно, за ћелију  $30 \times 30$ , она је близу 1.75  $\mu_B$ . Густина

мреже k-тачака примењена у нашој студији пружа адекватну процену магнетних својстава VG, док су израчунате енергије, које су фокус овог рада, високо конвергиране.

Израчунате густине стања VG (Слика 10) показују делимично локализована  $\pi$  стања ваканције у близини Фермијевог нивоа, у складу са претходним извештајима [116]. На основу поређења добијених резултата и претходних извештаја из литературе, закључујемо да је предложени модел адекватан за анализу адсорпције атома на ваканцији.

**Табела 8.** Дужине C–C везе, енергије формирања ваканције и магнетни моменти основног стања моновакантне графенске равни у  $4 \times 4$  ћелији израчунате различитим приступима. Подаци репродуковани из реф. [118], © RCS (2018).

| Компјутациона<br>шема | Дужина C–C везе<br>/ Å | Енергија формирања<br>ваканције / eV | магнетизација<br>/ $\mu_B$ |
|-----------------------|------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| PBE                   | 1.425                  | 7.768                                | 1.36                       |
| PBE+D2                | 1.425                  | 7.815                                | 1.35                       |
| PBE+D3                | 1.425                  | 7.778                                | 1.35                       |
| vdW-DF2               | 1.430                  | 7.389                                | 1.35                       |



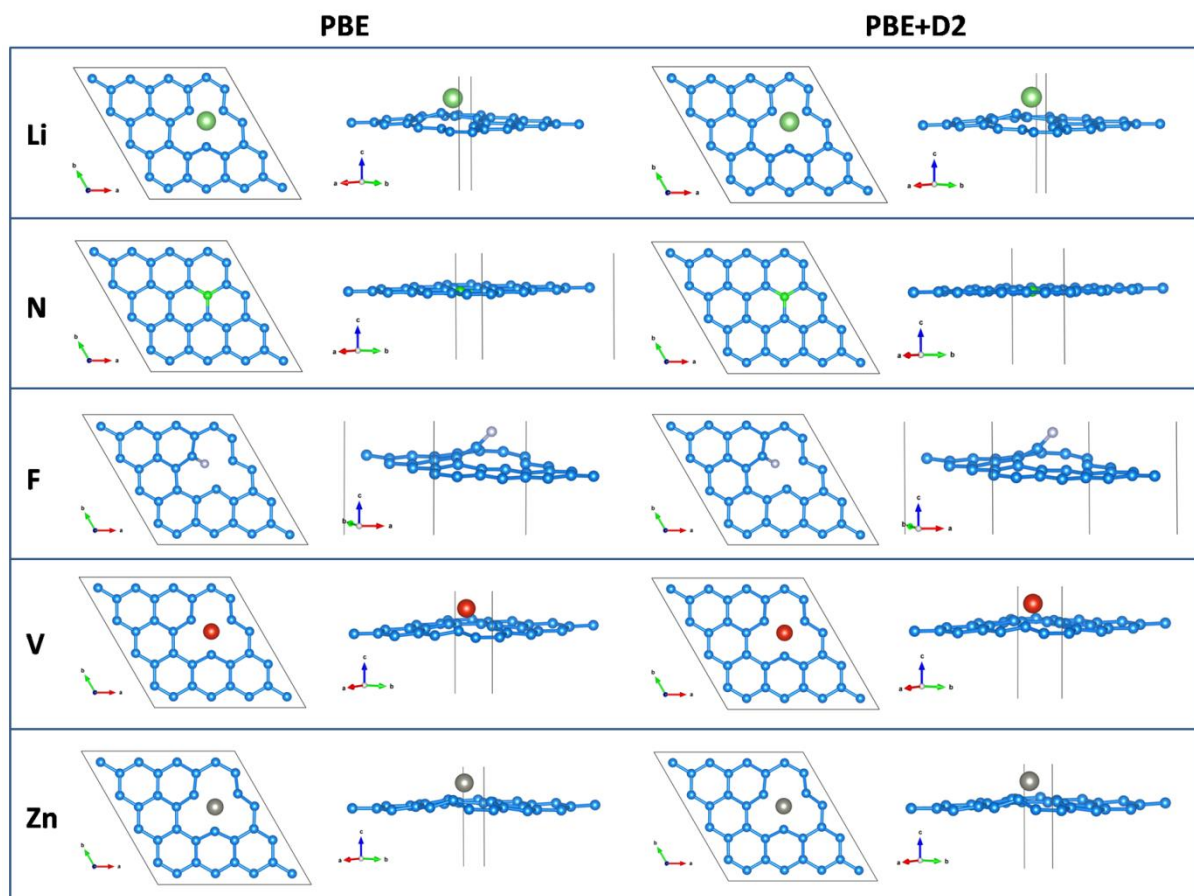
**Слика 10.** Прикази DOS за VG преклопљени са DOS-ом чистог графена израчунатих коришћењем одређених рачунарских шема. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

### 4.3. Приказ резултата

#### 4.3.1. Енергетски и структурни параметри адсорпције атома на моноваканцији

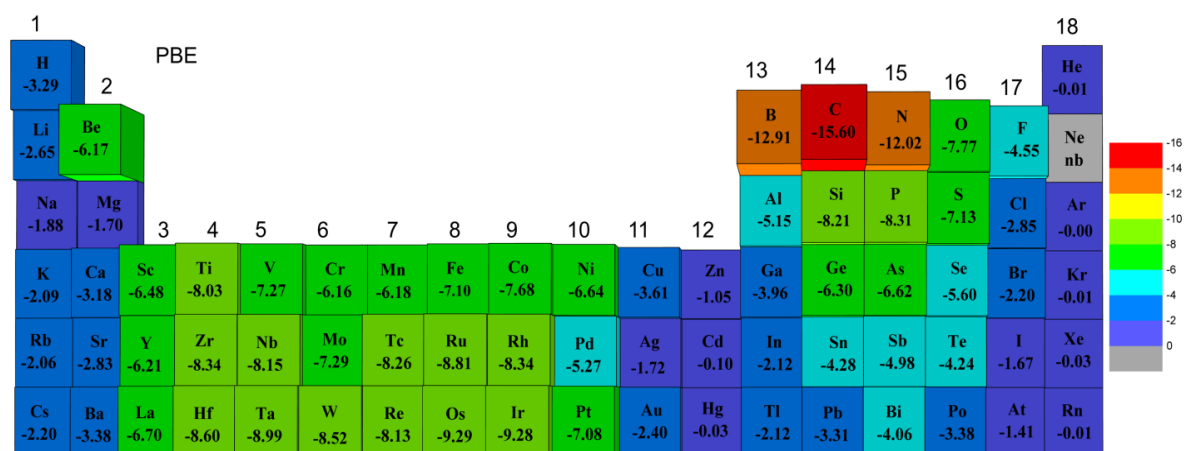
За проучавање атомске адсорпције користили смо различите почетне позиције адатома у односу на место моноваканције на графену. У коначним релаксираним структурама велики број елемената преферира конфигурацију са  $C_{3v}$  симетријом, где је адатом смештен у средишту ваканције, формирајући три једнаке везе са атомима угљеника. Због разлика у величини, већина атома је позиционирана изнад равни угљеника, док неки, попут В или N, практично замењују угљеников атом. Такав допиран графен остаје савршено раван, што се слаже са претходним истраживањима [119].

С друге стране, неки елементи преферирају везивање у конфигурацијама ниже симетрије. Међу њима су Zn (већ показано у реф. [113]), Cd, Hg, H, O и халогени елементи. За Cl смо открили да решења са различитим магнетним моментима могу бити стабилизована у зависности од броја формираних Cl–C веза, док је основно стање конфигурација у којој је формирана само једна Cl–C веза. Изабрани репрезентативни примери различитих конфигурација везивања на месту ваканције приказани су на Слици 11.

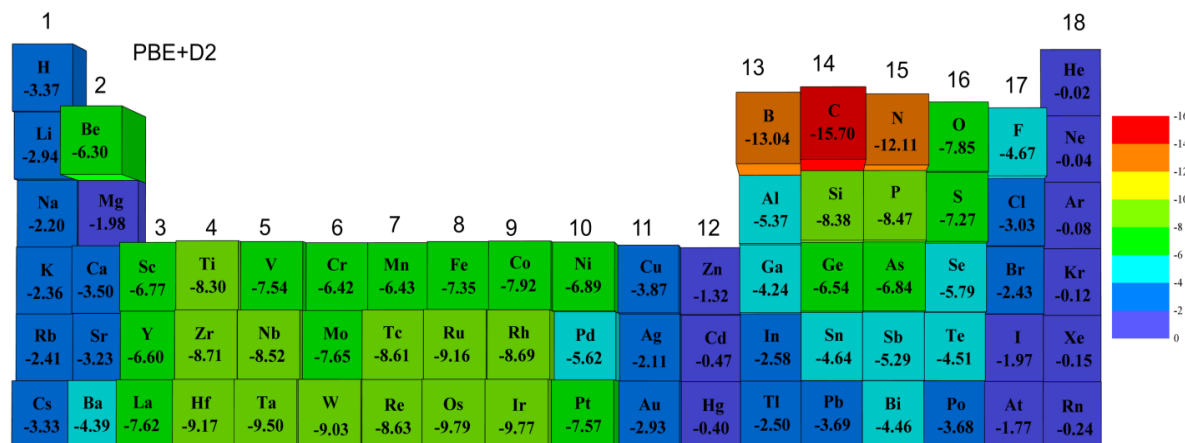


**Слика 11.** Нека од примера геометрија основног стања добијених коришћењем PBE и PBE+D2. Угљеникови атоми су приказани као плаве сфере, док су назначени адатоми представљени различитим бојама. За сваку структуру дат је приказ одозго (лево) и са стране (десно). Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

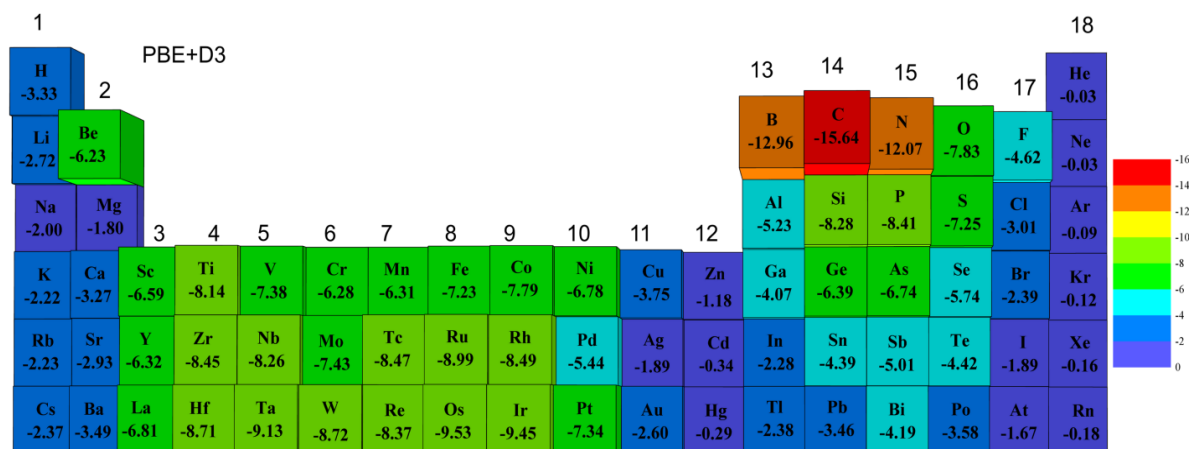
Израчунате енергије адсорпције на месту ваканције су представљене на Сликама 12-15, док је преглед свих података дат у Табели 9. Удаљености атома од графенске равни дате су у Табели 10. Резултујући магнетни моменти система су приказани у Табели 11.



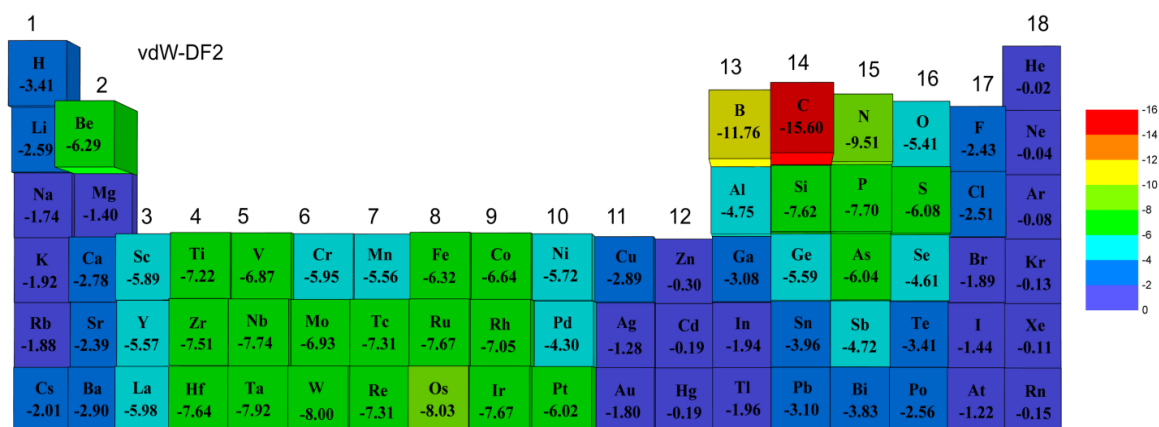
Слика 12. 3D дијаграм енергије адсорпције испитиваних елемената на моновакантном графену користећи PBE приступ. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).



Слика 13. 3D дијаграм енергије адсорпције испитиваних елемената на моновакантном графену користећи PBE+D2 приступ. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).



Слика 14. 3D дијаграм енергије адсорпције испитиваних елемената на моновакантном графену користећи PBE+D3 приступ. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).



**Слика 15.** 3D дијаграм енергије адсорпције испитиваних елемената на моновакантном графену користећи vdW-DF2 приступ. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

**Табела 9.** Израчунате енергије адсорпције атомских врста на моновакантном графену, у јединицама eV. Подаци репродуковани из реф. [118], © RCS (2018).

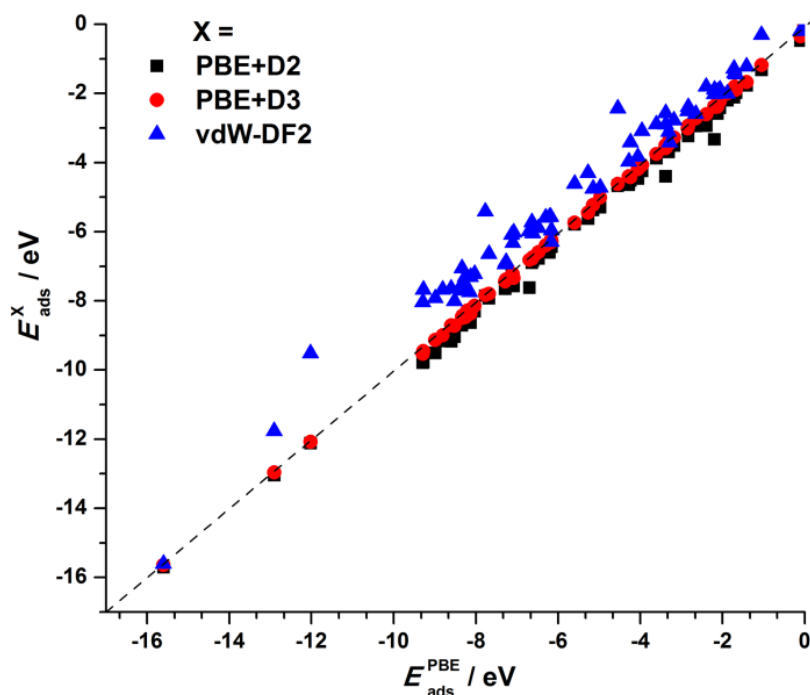
| Елемент | He    | B      | C      | N      | O     | F     | Ne    |
|---------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| H       | -3.29 | -12.91 | -15.60 | -12.02 | -7.77 | -4.55 | -0.01 |
| Li      | -3.37 | -13.04 | -15.70 | -12.11 | -7.85 | -4.67 | -0.02 |
| Be      | -3.33 | -12.96 | -15.64 | -12.07 | -7.83 | -4.62 | -0.04 |
| Na      | -3.41 | -11.76 | -15.60 | -9.51  | -5.41 | -2.43 | -0.08 |
| Li      | -2.65 | -5.15  | -8.21  | -8.31  | -7.13 | -2.85 | -0.00 |
| Be      | -6.17 | -5.37  | -8.38  | -8.47  | -7.27 | -3.03 | -0.08 |
| Na      | -2.65 | -5.23  | -8.28  | -8.41  | -7.25 | -3.01 | -0.09 |
| Be      | -6.30 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Na      | -2.72 | -3.96  | -6.30  | -6.62  | -5.60 | -2.20 | -0.01 |
| Mg      | -6.29 | -4.24  | -6.54  | -6.84  | -5.79 | -2.43 | -0.12 |
| Ca      | -2.22 | -4.07  | -6.39  | -6.74  | -5.74 | -2.39 | -0.12 |
| Sc      | -1.92 | -3.08  | -5.59  | -6.04  | -4.61 | -1.89 | -0.13 |
| Ti      | -2.78 | -3.96  | -6.30  | -6.62  | -5.60 | -2.20 | -0.01 |
| V       | -5.89 | -4.24  | -6.54  | -6.84  | -5.79 | -2.43 | -0.12 |
| Cr      | -7.22 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Mn      | -6.87 | -5.15  | -8.21  | -8.31  | -7.13 | -2.85 | -0.00 |
| Fe      | -5.95 | -5.37  | -8.38  | -8.47  | -7.27 | -3.03 | -0.08 |
| Co      | -5.56 | -5.23  | -8.28  | -8.41  | -7.25 | -3.01 | -0.09 |
| Ni      | -6.32 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Cu      | -6.64 | -3.96  | -6.30  | -6.62  | -5.60 | -2.20 | -0.01 |
| Zn      | -5.72 | -4.24  | -6.54  | -6.84  | -5.79 | -2.43 | -0.12 |
| Al      | -2.89 | -3.08  | -5.59  | -6.04  | -4.61 | -1.89 | -0.13 |
| Ga      | -0.30 | -3.96  | -6.30  | -6.62  | -5.60 | -2.20 | -0.01 |
| Ge      | -1.28 | -4.24  | -6.54  | -6.84  | -5.79 | -2.43 | -0.12 |
| Cd      | -1.94 | -4.07  | -6.39  | -6.74  | -5.74 | -2.39 | -0.12 |
| In      | -1.88 | -3.08  | -5.59  | -6.04  | -4.61 | -1.89 | -0.13 |
| Sn      | -2.06 | -3.96  | -6.30  | -6.62  | -5.60 | -2.20 | -0.01 |
| Sb      | -2.41 | -4.24  | -6.54  | -6.84  | -5.79 | -2.43 | -0.12 |
| Te      | -2.23 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| I       | -1.88 | -5.15  | -8.21  | -8.31  | -7.13 | -2.85 | -0.00 |
| Xe      | -2.39 | -5.37  | -8.38  | -8.47  | -7.27 | -3.03 | -0.08 |
| Rn      | -2.01 | -5.23  | -8.28  | -8.41  | -7.25 | -3.01 | -0.09 |
| Cs      | -2.01 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Ba      | -2.90 | -3.96  | -6.30  | -6.62  | -5.60 | -2.20 | -0.01 |
| La      | -5.98 | -4.24  | -6.54  | -6.84  | -5.79 | -2.43 | -0.12 |
| Hf      | -7.64 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Ta      | -7.92 | -5.15  | -8.21  | -8.31  | -7.13 | -2.85 | -0.00 |
| W       | -8.00 | -5.37  | -8.38  | -8.47  | -7.27 | -3.03 | -0.08 |
| Re      | -7.31 | -5.23  | -8.28  | -8.41  | -7.25 | -3.01 | -0.09 |
| Os      | -8.03 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Ir      | -7.67 | -5.15  | -8.21  | -8.31  | -7.13 | -2.85 | -0.00 |
| Pt      | -6.02 | -5.37  | -8.38  | -8.47  | -7.27 | -3.03 | -0.08 |
| Au      | -1.80 | -5.23  | -8.28  | -8.41  | -7.25 | -3.01 | -0.09 |
| Hg      | -0.19 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Tl      | -1.96 | -3.96  | -6.30  | -6.62  | -5.60 | -2.20 | -0.01 |
| Pb      | -3.10 | -4.24  | -6.54  | -6.84  | -5.79 | -2.43 | -0.12 |
| Bi      | -3.83 | -4.75  | -7.62  | -7.70  | -6.08 | -2.51 | -0.13 |
| Po      | -2.56 | -5.15  | -8.21  | -8.31  | -7.13 | -2.85 | -0.00 |
| At      | -1.22 | -5.37  | -8.38  | -8.47  | -7.27 | -3.03 | -0.08 |
| Rn      | -0.15 | -5.23  | -8.28  | -8.41  | -7.25 | -3.01 | -0.09 |

Како се може приметити, четири примењене рачунарске шеме дају сличне опште трендове у енергијама адсорпције. Постоји веома добра корелација између PBE резултата и резултата остале три методе (Слика 16), чак много боља него она добијена за атомску адсорпцију на чистом графену (Слика 7), док је редослед јачине интеракције исти: PBE+D2 > PBE+D3 > PBE > vdW-DF2.

Ово указује да у везивању на ваканцију доминира јака хемијска интеракција, те да је допринос дисперзионој интеракцији релативно мали. Како се и очекивало, највиша енергија адсорпције пронађена је за C, а затим следе B и N, који се адсорбују у равни са угљениковим атомима графенске равни. d-елементи интерагују прилично јако са ваканцијом, енергијама између -8 eV и -6 eV. Добијени PBE резултати дуж периоде 3d елемената сагласни су са онима наведеним у реф. [113]. Најслабије интеракције се примећују за елементе са попуњеним електронским љускама, што одговара конфигурацијама  $ns^2(n-1)d^{10}$  и  $ns^2np^6$  (племенити гасови).

**Табела 10.** Удаљеност атома од равни моновакантног графена, у јединицама Å. Подаци репродуковани из реф. [118], © RCS (2018).

|                                                                                   |                                |                                                                                          |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                  |                                                                                  |                                                                                   |                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <div>H</div> <div>0.023</div> <div>0.023</div> <div>0.026</div> <div>0.284</div>  |                                | <div>элемент</div> <div>PBE</div> <div>PBE+D2</div> <div>PBE+D3</div> <div>vdW-DF2</div> |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                  |                                                                                  |                                                                                   | <div>He</div> <div>3.274</div> <div>3.038</div> <div>3.037</div> <div>2.988</div> |
| <div>Li</div> <div>1.687</div> <div>1.730</div> <div>1.690</div> <div>1.583</div> |                                | <div>Be</div> <div>0.842</div> <div>0.856</div> <div>0.855</div> <div>0.798</div>        |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                | <div>B</div> <div>0.043</div> <div>0.047</div> <div>0.033</div> <div>0.028</div>  | <div>C</div> <div>0.000</div> <div>0.000</div> <div>0.000</div> <div>0.000</div>  | <div>N</div> <div>0.010</div> <div>0.009</div> <div>0.010</div> <div>0.006</div> | <div>O</div> <div>0.315</div> <div>0.316</div> <div>0.316</div> <div>0.327</div> | <div>F</div> <div>1.654</div> <div>1.655</div> <div>1.653</div> <div>1.542</div>  | <div>Ne</div> <div>2.877</div> <div>2.705</div> <div>2.763</div> <div>2.782</div> |
| <div>Na</div> <div>2.142</div> <div>2.112</div> <div>2.169</div> <div>2.160</div> |                                | <div>Mg</div> <div>1.754</div> <div>1.741</div> <div>1.757</div> <div>1.797</div>        |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                | <div>Al</div> <div>1.388</div> <div>1.391</div> <div>1.391</div> <div>1.390</div> | <div>Si</div> <div>1.167</div> <div>1.169</div> <div>1.186</div> <div>1.186</div> | <div>P</div> <div>1.153</div> <div>1.164</div> <div>1.164</div> <div>1.191</div> | <div>S</div> <div>1.063</div> <div>1.073</div> <div>1.073</div> <div>1.073</div> | <div>Cl</div> <div>2.136</div> <div>2.139</div> <div>2.135</div> <div>2.170</div> | <div>Ar</div> <div>3.359</div> <div>3.145</div> <div>3.192</div> <div>3.191</div> |
| <div>K</div> <div>2.491</div>                                                     | <div>Ca</div> <div>1.974</div> | <div>Sc</div> <div>1.735</div>                                                           | <div>Ti</div> <div>1.474</div> | <div>V</div> <div>1.399</div>  | <div>Cr</div> <div>1.359</div> | <div>Mn</div> <div>1.293</div> | <div>Fe</div> <div>1.222</div> | <div>Co</div> <div>1.179</div> | <div>Ni</div> <div>1.192</div> | <div>Cu</div> <div>1.289</div> | <div>Zn</div> <div>1.445</div> | <div>Ga</div> <div>1.372</div> | <div>Ge</div> <div>1.427</div>                                                    | <div>As</div> <div>1.458</div>                                                    | <div>Se</div> <div>1.345</div>                                                   | <div>Br</div> <div>2.320</div>                                                   | <div>Kr</div> <div>3.710</div>                                                    |                                                                                   |
| <div>2.436</div>                                                                  | <div>1.952</div>               | <div>1.742</div>                                                                         | <div>1.481</div>               | <div>1.418</div>               | <div>1.382</div>               | <div>1.297</div>               | <div>1.238</div>               | <div>1.189</div>               | <div>1.195</div>               | <div>1.303</div>               | <div>1.456</div>               | <div>1.379</div>               | <div>1.436</div>                                                                  | <div>1.458</div>                                                                  | <div>1.355</div>                                                                 | <div>2.321</div>                                                                 | <div>3.304</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>2.528</div>                                                                  | <div>1.986</div>               | <div>1.744</div>                                                                         | <div>1.484</div>               | <div>1.419</div>               | <div>1.375</div>               | <div>1.297</div>               | <div>1.222</div>               | <div>1.182</div>               | <div>1.195</div>               | <div>1.293</div>               | <div>1.439</div>               | <div>1.375</div>               | <div>1.434</div>                                                                  | <div>1.464</div>                                                                  | <div>1.355</div>                                                                 | <div>2.331</div>                                                                 | <div>3.362</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>2.503</div>                                                                  | <div>2.063</div>               | <div>1.787</div>                                                                         | <div>1.519</div>               | <div>1.465</div>               | <div>1.427</div>               | <div>1.327</div>               | <div>1.254</div>               | <div>1.226</div>               | <div>1.236</div>               | <div>1.388</div>               | <div>1.606</div>               | <div>1.48</div>                | <div>1.542</div>                                                                  | <div>1.524</div>                                                                  | <div>1.381</div>                                                                 | <div>2.361</div>                                                                 | <div>3.380</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>Rb</div> <div>2.641</div>                                                    | <div>Sr</div> <div>2.135</div> | <div>Y</div> <div>1.939</div>                                                            | <div>Zr</div> <div>1.704</div> | <div>Nb</div> <div>1.62</div>  | <div>Mo</div> <div>1.578</div> | <div>Tc</div> <div>1.514</div> | <div>Ru</div> <div>1.464</div> | <div>Rh</div> <div>1.460</div> | <div>Pd</div> <div>1.447</div> | <div>Ag</div> <div>1.746</div> | <div>Cd</div> <div>2.432</div> | <div>In</div> <div>2.107</div> | <div>Sn</div> <div>1.931</div>                                                    | <div>Sb</div> <div>1.819</div>                                                    | <div>Te</div> <div>1.694</div>                                                   | <div>I</div> <div>2.540</div>                                                    | <div>Xe</div> <div>3.657</div>                                                    |                                                                                   |
| <div>2.56</div>                                                                   | <div>2.107</div>               | <div>1.940</div>                                                                         | <div>1.719</div>               | <div>1.634</div>               | <div>1.592</div>               | <div>1.521</div>               | <div>1.476</div>               | <div>1.439</div>               | <div>1.459</div>               | <div>1.763</div>               | <div>2.353</div>               | <div>2.103</div>               | <div>1.939</div>                                                                  | <div>1.856</div>                                                                  | <div>1.696</div>                                                                 | <div>2.528</div>                                                                 | <div>3.170</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>2.679</div>                                                                  | <div>2.151</div>               | <div>1.950</div>                                                                         | <div>1.718</div>               | <div>1.63</div>                | <div>1.587</div>               | <div>1.510</div>               | <div>1.476</div>               | <div>1.439</div>               | <div>1.454</div>               | <div>1.763</div>               | <div>2.609</div>               | <div>2.135</div>               | <div>1.936</div>                                                                  | <div>1.853</div>                                                                  | <div>1.694</div>                                                                 | <div>2.544</div>                                                                 | <div>3.347</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>2.661</div>                                                                  | <div>2.252</div>               | <div>1.997</div>                                                                         | <div>1.773</div>               | <div>1.68</div>                | <div>1.637</div>               | <div>1.571</div>               | <div>1.548</div>               | <div>1.520</div>               | <div>1.535</div>               | <div>2.033</div>               | <div>3.314</div>               | <div>2.268</div>               | <div>1.996</div>                                                                  | <div>1.863</div>                                                                  | <div>1.731</div>                                                                 | <div>2.627</div>                                                                 | <div>3.178</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>Cs</div> <div>2.788</div>                                                    | <div>Ba</div> <div>2.269</div> | <div>La</div> <div>2.029</div>                                                           | <div>Hf</div> <div>1.665</div> | <div>Ta</div> <div>1.588</div> | <div>W</div> <div>1.584</div>  | <div>Re</div> <div>1.540</div> | <div>Os</div> <div>1.512</div> | <div>Ir</div> <div>1.486</div> | <div>Pt</div> <div>1.467</div> | <div>Au</div> <div>1.637</div> | <div>Hg</div> <div>3.483</div> | <div>Tl</div> <div>2.436</div> | <div>Pb</div> <div>2.128</div>                                                    | <div>Bi</div> <div>1.979</div>                                                    | <div>Po</div> <div>1.845</div>                                                   | <div>At</div> <div>2.652</div>                                                   | <div>Rn</div> <div>3.637</div>                                                    |                                                                                   |
| <div>2.532</div>                                                                  | <div>2.203</div>               | <div>2.029</div>                                                                         | <div>1.669</div>               | <div>1.601</div>               | <div>1.587</div>               | <div>1.556</div>               | <div>1.517</div>               | <div>1.488</div>               | <div>1.482</div>               | <div>1.659</div>               | <div>2.855</div>               | <div>2.435</div>               | <div>2.132</div>                                                                  | <div>1.987</div>                                                                  | <div>1.858</div>                                                                 | <div>2.646</div>                                                                 | <div>3.284</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>2.808</div>                                                                  | <div>2.278</div>               | <div>2.038</div>                                                                         | <div>1.665</div>               | <div>1.595</div>               | <div>1.585</div>               | <div>1.546</div>               | <div>1.517</div>               | <div>1.486</div>               | <div>1.482</div>               | <div>1.648</div>               | <div>2.998</div>               | <div>2.552</div>               | <div>2.131</div>                                                                  | <div>1.983</div>                                                                  | <div>1.845</div>                                                                 | <div>2.647</div>                                                                 | <div>3.385</div>                                                                  |                                                                                   |
| <div>2.815</div>                                                                  | <div>2.373</div>               | <div>2.115</div>                                                                         | <div>1.721</div>               | <div>1.655</div>               | <div>1.617</div>               | <div>1.585</div>               | <div>1.554</div>               | <div>1.528</div>               | <div>1.526</div>               | <div>1.817</div>               | <div>3.315</div>               | <div>2.501</div>               | <div>2.192</div>                                                                  | <div>2.035</div>                                                                  | <div>1.902</div>                                                                 | <div>2.741</div>                                                                 | <div>3.454</div>                                                                  |                                                                                   |



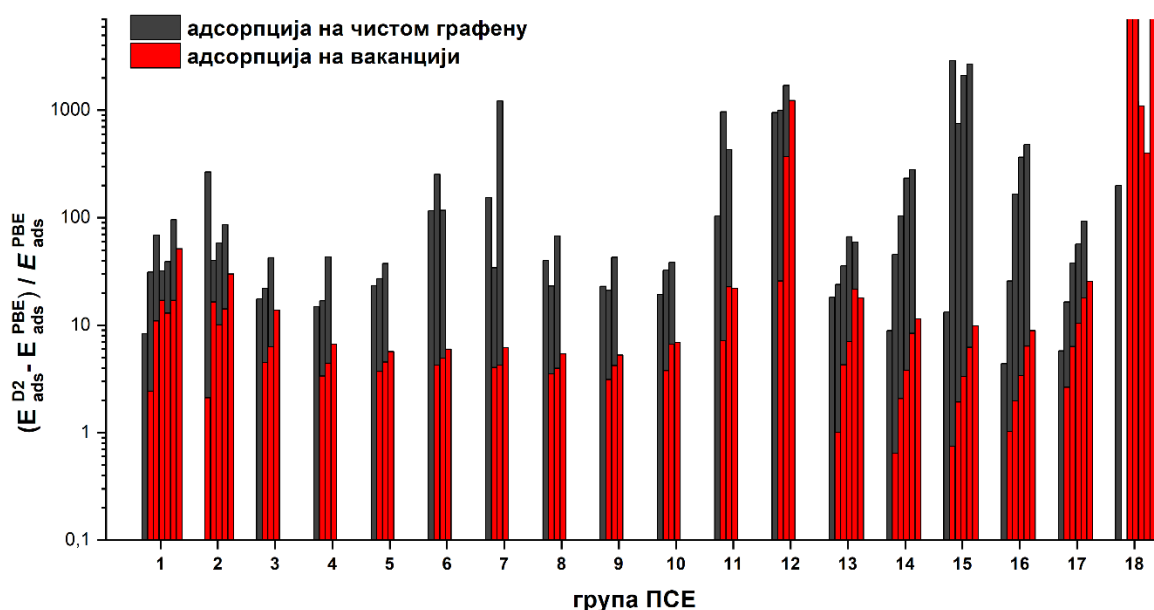
**Слика 16.** Корелација између  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE+D2}}$  (■),  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE+D3}}$  (●),  $E_{\text{ads}}^{\text{vdW-DF2}}$  (▲) и  $E_{\text{ads}}^{\text{PBE}}$  за адсорпцију елемената на моновакантном графену. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

Што се тиче трендова дуж периода ПСЕ, примећују се плитки минимуми енергија адсорпције за елементе са полупопуњеним d-орбиталама, и изражене минимуме за елементе који имају  $ns^2(n-1)d^{10}$  конфигурације. У поређењу са адсорпцијом на чистом графену, елементи са  $pr^3$  конфигурацијом (група 15 ПСЕ) чврсто се везују за ваканцију користећи неспарене везе на месту ваканције како би максимално попунили своје валентне траке. Ово се може објаснити  $sp^3$  хибридизацијом ових елемената, која резултира орбиталом чија симетрија одговара симетрији незасићених веза на месту ваканције, пружајући максимално преклапање и јаку хемијску интеракцију. Разматрајући трендове дуж група ПСЕ, за s- и p-елементе снага интеракције обично

опада низ групе. У случају елемената са делимично попуњеним d-љускама и племенитих гасова, адсорпција на ваканцију постаје јача низ групу.

### 4.3.2. Утицај дисперзионих интеракција

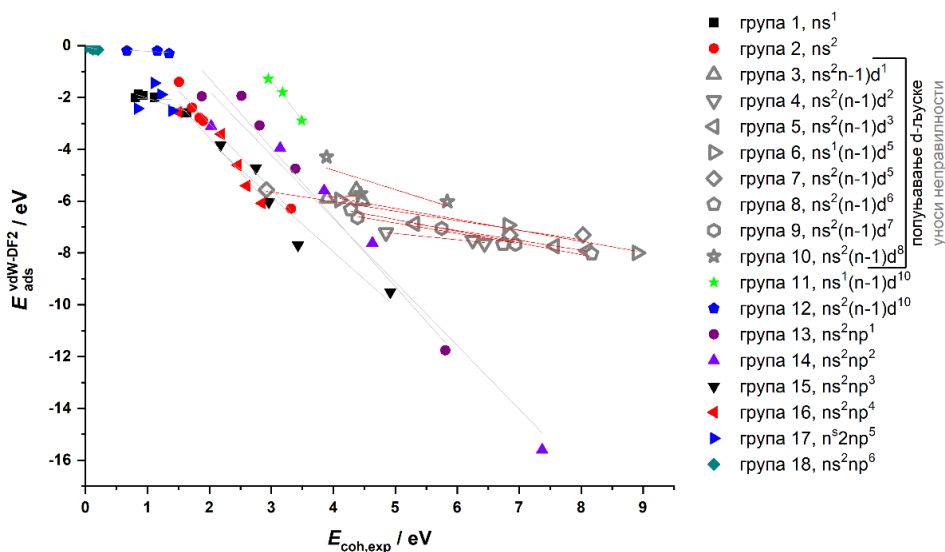
Да би се добио бољи увид у улогу дисперзионих интеракција у везивању различитих елемената, израчунат је проценат доприноса дисперзионих корекција у  $E_{ads}$  у PBE+D2 шеми у односу на PBE, при чему је посматрана адсорпција на чистом и моновакантном графену (Слика 17).



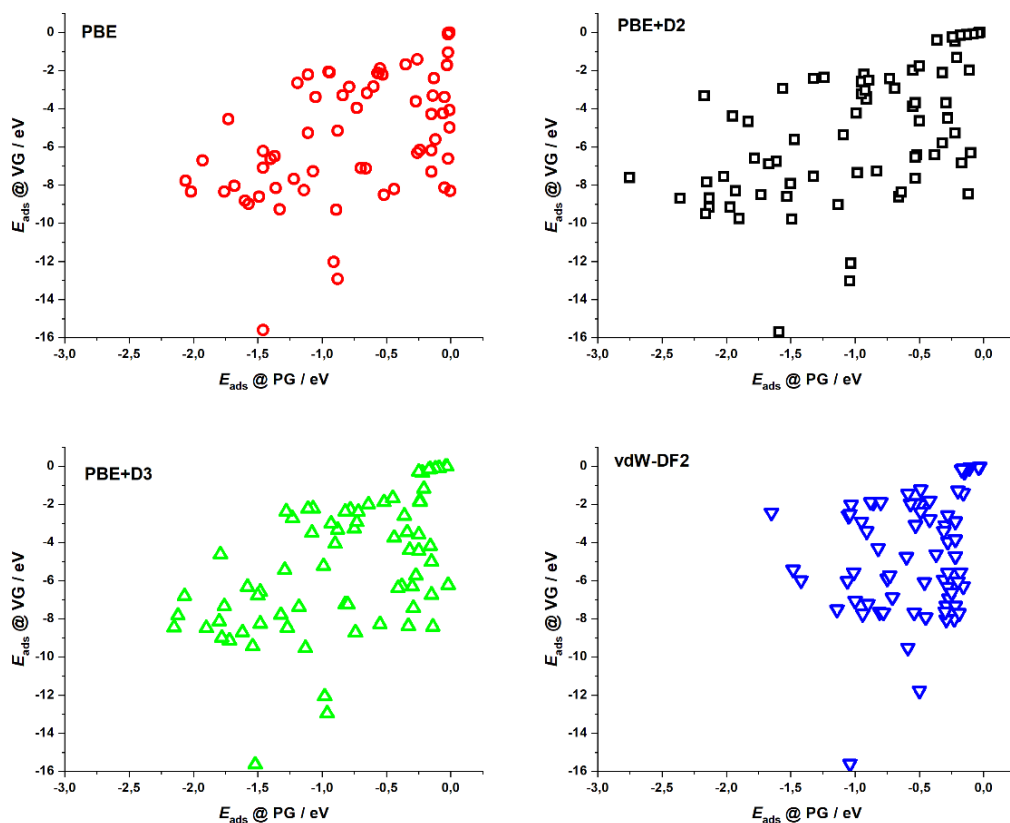
**Слика 17.** Релативни допринос (у процентима) дисперзионих интеракција енергијама адсорпције унутар PBE+D2 шеме у односу на PBE. За сваку групу ПСЕ, елементи су распоређени тако да атомски број расте с лева на десно. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

Допринос дисперзије енергијама везивања је максималан за слабо интерагујуће елементе (групе 12 и 18). У случају чистог графена, исти тренд се примећује за групе 6, 7 и 15, чији елементи се физисорбују на чистом графену. Исти закључци о улози дисперзионих интеракција могу се извести и за PBE-D3 (који овде није приказан), иако је допринос дисперзије обично нижи у поређењу са PBE-D2. За адсорпцију на ваканцији такође се примећује да дуж група ПСЕ допринос дисперзије обично расте са атомским бројем. Узимајући у обзир мали релативни допринос дисперзије добијен у PBE-D2 и PBE-D3 и добро скалирање између њих и PBE резултата (Слика 16), може се закључити да је за адекватно моделирање атомске адсорпције, ако посматрамо енергетске аспекте процеса, PBE довољан у већини случајева. Даље, корелисане су израчунате  $E_{ads}$  са експерименталним вредностима кохезионих енергија у стабилним фазама чистих елемената [76]. Таква корелација је приказана на Слици 18 за случај vdW-DF2, и важи и за друге примењене шеме.

Анализирајући ове податке, запажа се да  $E_{ads}$  на ваканцији добро корелира са кохезионим енергијама, дајући једноставну правилност: што је јача веза елемента у његовој стабилној фази, то ће бити јача његова интеракција са ваканцијом. Слични трендови већ су раније примећени за ограничен број елемената [43,120]. Треба напоменути да није примећена корелација између енергија адсорпције на чистом и на моновакантном графену (Слика 19).



**Слика 18.** Корелација кохезионих енергија чистих елемената ( $E_{\text{coh,exp}}$ ) и енергије адсорпције дате атомске врсте израчунате vdW-DF2 приступом ( $E_{\text{ads}}^{\text{vdW-DF2}}$ ). Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

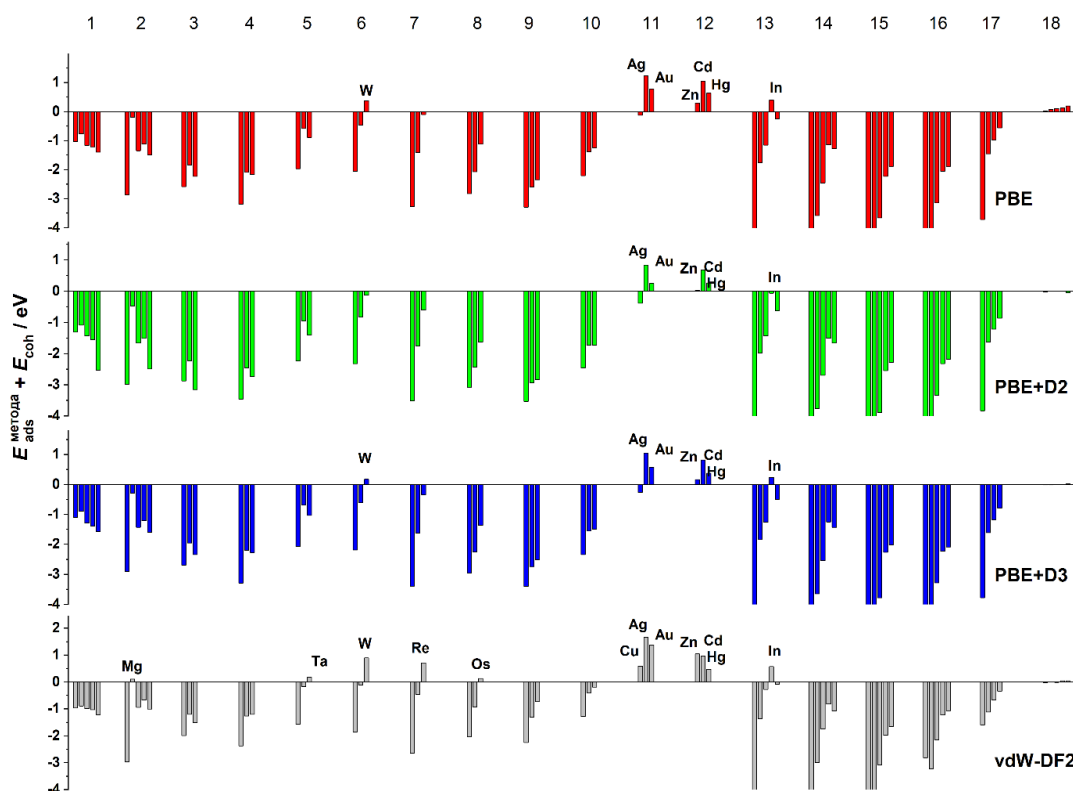


**Слика 19.** Корелација између израчунатих енергија адсорпције испитаних елемената на чистом и моновакантном графену, за четири примењене рачунске шеме. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

Према томе, не налази се ни корелација између кохезивних енергија елемената и њихових енергија адсорпције на чистом графену. Ова разлика између атомске адсорпције на чистом графену и VG произилази из различитих веза које се јављају у ова два случаја. У другом

случају долази до истинских хемијских интеракција, док у случају чистог графена интеракција се остварује кроз  $\pi$  електронски систем који у многим случајевима не пружа праву хемијску везу. Слика 18. показује да се елементи могу распоредити у две групе. Атоми са делимично испуњеним d-орбиталама могу се груписати заједно, јер показују релативно малу осетљивост на повећање кохезионе енергије чисте металне фазе. С друге стране, елементи са попуњеним d-орбиталама (или они без d-електрона) показују јаку корелацију између кохезионе енергије и  $E_{ads}$ .

Упоређивање енергија адсорпције и кохезионих енергија такође може да помогне у разумевању да ли атоми преферирају да се адсорбују на ваканцију или се спајају и формирају кластер на графену. Сви елементи значајно слабије интерагују са чистим графеном него са ваканцијом, тако да ће се појединачни атом пре везати на ваканцији него за места на базној равни чистог графена. Како је баријера за дифузије адатома на графену релативно мала [121], атоми могу мигрирати и бити заробљени у ваканцији или агломерирати и формирати кластере. Да бисмо проценили могућност последњег процеса, упоређујемо експерименталне кохезионе енергије са израчунатим енергијама адсорпције на ваканцији (Слика 20).



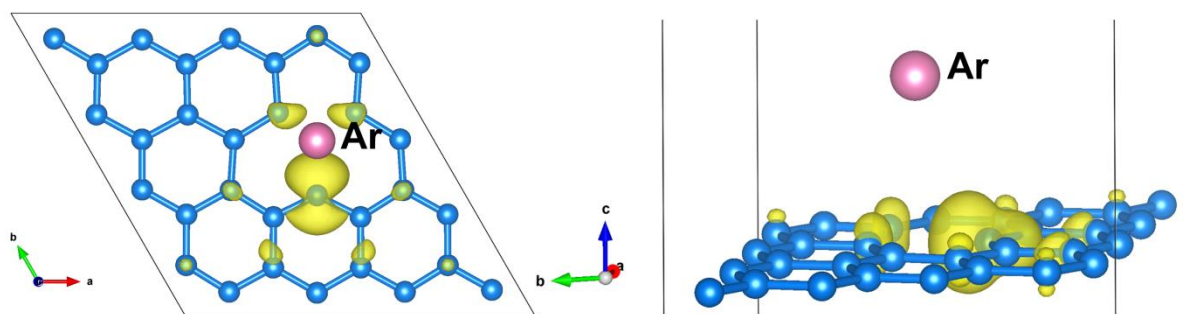
**Слика 20.** Збир енергије адсорпције на ваканцији и кохезионе елемената у њиховим чистим фазама. Негативне вредности указују на то да су дати елементи стабилнији на ваканцији него у својим чистим фазама. Резултати су наведени за све четири примењене рачунарске шеме. Горњи ред бројева показује групу ПСЕ. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

#### 4.3.3. Магнетна својства M@VG система

Магнетизације M@VG система детаљно су дате у Табели 11. Примењене рачунарске шеме се добро слажу у предвиђању магнетних момената, уз разлику која је примећена коришћењем DFT+U за случај Fe, што је резултирало основним стањем које има ненулти магнетни момент [113], што није случај са PBE и, како што ће се видети, vdW-DF2. Ипак, упркос проблемима у предвиђању магнетних својстава у системима M@VG коришћењем PBE приступа,

може се закључити да адсорпција атома на ваканцију значајно мења магнетна својства VG. Резултати указују да велики удео разматраних атома резултира немагнетним основним стањима, док неки елементи (алкални и земно-алкални метали, елементи из средњег дела d-блока, метали из група 11 и 12) дају магнетне системе са значајним магнетним моментима.

Занимљив пример може видети у случају адсорпције племенитих гасова. У свим случајевима запажа се магнетизам који је по величини веома близак оном код чистог VG. Из овог разлога графички је приказана дистрибуција спин-горе и спин-доле стања у овим системима (Слика 21) и потврђено је да магнетизам потиче од самог постојања моноваканције у решетки графена. Због веома слабих интеракција племенитих гасова са дефектом, он остаје готово непромењен у поређењу са чистим VG.



**Слика 21.** Дистрибуција спинске поларизације ( $\rho_{\text{spin up}} - \rho_{\text{spin down}}$ ) за основно стање Ar на ваканцији, израчуната PBE шемом (вредности изоповршина износе  $\pm 0.006 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ). Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

|                                                   |                                                   |                                                              |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <div>H<br/>2.74<br/>2.74<br/>2.74<br/>2.48</div>  |                                                   | <div>элемент<br/>PBE<br/>PBE+D2<br/>PBE+D3<br/>vdW—DF2</div> |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   | <div>He<br/>1.36<br/>1.36<br/>1.36<br/>1.38</div> |
| <div>Li<br/>0.82<br/>0.82<br/>0.82<br/>2.20</div> | <div>Be<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> |                                                              |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   | <div>B<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>  | <div>C<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>  | <div>N<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>  | <div>O<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>  | <div>F<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>  | <div>Ne<br/>1.36<br/>1.37<br/>1.36<br/>1.38</div> |                                                   |
| <div>Na<br/>0.98<br/>0.98<br/>0.98<br/>0.98</div> | <div>Mg<br/>1.94<br/>1.94<br/>1.94<br/>1.89</div> |                                                              |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   |                                                   | <div>Al<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Si<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>P<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>  | <div>S<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>  | <div>Cl<br/>0.01<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.39</div> | <div>Ar<br/>1.36<br/>1.37<br/>1.37<br/>1.45</div> |                                                   |
| <div>K<br/>1.00<br/>1.00<br/>1.00<br/>0.99</div>  | <div>Ca<br/>1.89<br/>1.9<br/>1.89<br/>1.82</div>  | <div>Sc<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>            | <div>Ti<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>V<br/>1.01<br/>1.01<br/>1.01<br/>1.01</div>  | <div>Cr<br/>2.01<br/>2.02<br/>2.01<br/>2.05</div> | <div>Mn<br/>2.84<br/>2.83<br/>2.84<br/>2.76</div> | <div>Fe<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Co<br/>0.28<br/>0.28<br/>0.28<br/>0.00</div> | <div>Ni<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Cu<br/>0.87<br/>0.77<br/>0.93<br/>0.94</div> | <div>Zn<br/>1.00<br/>1.18<br/>1.12<br/>1.78</div> | <div>Ga<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Ge<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>As<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Se<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Br<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Kr<br/>1.36<br/>1.37<br/>1.37<br/>1.38</div> |                                                   |
| <div>Rb<br/>1.00<br/>1.00<br/>1.00<br/>1.00</div> | <div>Sr<br/>1.96<br/>1.96<br/>1.96<br/>1.93</div> | <div>Y<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>             | <div>Zr<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Nb<br/>0.97<br/>0.97<br/>0.97<br/>0.97</div> | <div>Mo<br/>1.98<br/>1.98<br/>1.98<br/>1.99</div> | <div>Tc<br/>0.94<br/>0.94<br/>0.93<br/>0.95</div> | <div>Ru<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Rh<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Pd<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Ag<br/>1.02<br/>1.00<br/>1.00<br/>0.95</div> | <div>Cd<br/>1.69<br/>1.72<br/>1.50<br/>1.31</div> | <div>In<br/>2.33<br/>2.34<br/>2.30<br/>2.22</div> | <div>Sn<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Sb<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Te<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>I<br/>0.02<br/>0.07<br/>0.15<br/>0.60</div>  | <div>Xe<br/>1.37<br/>1.42<br/>1.39<br/>1.41</div> |                                                   |
| <div>Cs<br/>1.00<br/>1.00<br/>1.00<br/>1.00</div> | <div>Ba<br/>1.97<br/>1.98<br/>1.96<br/>1.94</div> | <div>La<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div>            | <div>Hf<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Ta<br/>0.75<br/>0.77<br/>0.76<br/>0.63</div> | <div>W<br/>1.97<br/>1.97<br/>1.97<br/>1.99</div>  | <div>Re<br/>0.94<br/>0.93<br/>0.94<br/>1.02</div> | <div>Os<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Ir<br/>0.71<br/>0.71<br/>0.71<br/>0.00</div> | <div>Pt<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Au<br/>1.00<br/>1.00<br/>1.00<br/>0.59</div> | <div>Hg<br/>1.34<br/>1.40<br/>1.38<br/>1.35</div> | <div>Tl<br/>0.81<br/>0.80<br/>0.82<br/>0.77</div> | <div>Pb<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Bi<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>Po<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00<br/>0.00</div> | <div>At<br/>0.37<br/>0.36<br/>0.41<br/>0.71</div> | <div>Rn<br/>1.37<br/>1.41<br/>1.40<br/>1.46</div> |                                                   |

#### 4.3.4. Стабилност атома у ваканцији при реалним електрохемијским условима

Види се да све четири примењене рачунарске шеме предвиђају да ће већина елемената бити „заробљена“ на ваканцији, док би неки од њих могли формирати везе са другим атомима своје врсте. Овде спадају 5d елемената са изузетно високом кохезионом енергијом (*W* је најистакнутији пример) и елементи групе 11 (Cu, Ag и Au) и 12 (Zn, Cd, Hg), који слабије интерагују са ваканцијом.

Опажена стабилизација металних атома на ваканцији у поређењу са њиховим чистим фазама може се повезати са тенденцијом ових атома да се растварају са VG. Ово је од велике важности када се разматрају могуће примене система M@VG као катализатора, будући да у растворима може доћи до растварања и корозије. Прилагођавањем приступа описаног у реф. [112], израчунати су стандардни електродни потенцијали за следећи процес за све испитане метале:



које ће даље бити означавани као  $E_{M^{z+}/M@VG}^o$

Потенцијали су израчунати на основу стандардних електродних потенцијала ( $E_{M^{z+}/M}^o$ ) за реакцију:



под претпоставком галванске ћелије где је анода направљена од чистог метала M, а катода од VG, а полу-реакција дата Једн. (18). Активност  $M^{z+}$  јона се претпоставља јединичном, и сматра се да су VG и M@VG у својим стандардним стањима као чврсте фазе. Под претпоставком да нема промена запремине током реакције и да се допринос ентропије може занемарити, вредност  $E_{M^{z+}/M@VG}^o$  се израчунава следећом формулом:

$$E_{M^{z+}/M@VG}^o = E_{M^{z+}/M}^o - \frac{E_{ads} + E_{cob}}{zF} \quad (20)$$

У овој формули, *F* представља Фарадејеву константу, и вредности  $E_{ads}$  и  $E_{cob}$  се морају изразити у јединицама [J mol<sup>-1</sup>]. Потенцијали израчунати на овај начин представљени су у Табели 12. Сви потенцијали израчунати у овом раду приказани су у односу на стандардну водоничну електроду (енгл. Standard Hydrogen Electrode, SHE) на 25 °C.

На овај начин добија се потенцијал растварања разматраних хемијских врста из графенске кристалне решетке. На основу ових резултата размотрено је растварање M са ваканције под различитим рН условима и установљено да, када су адсорбовани на ваканцију, одређени елементи не би требало да се растворе према једн. (10), након чега следи еволуција H<sub>2</sub>, без обзира на рН, Слика 22. Може се закључити да су ове врсте мање склоне растварању од својих металних фаза (другим речима, оне су племенитије од одговарајућих чистих метала), осим за метале наведене на Слици 22.

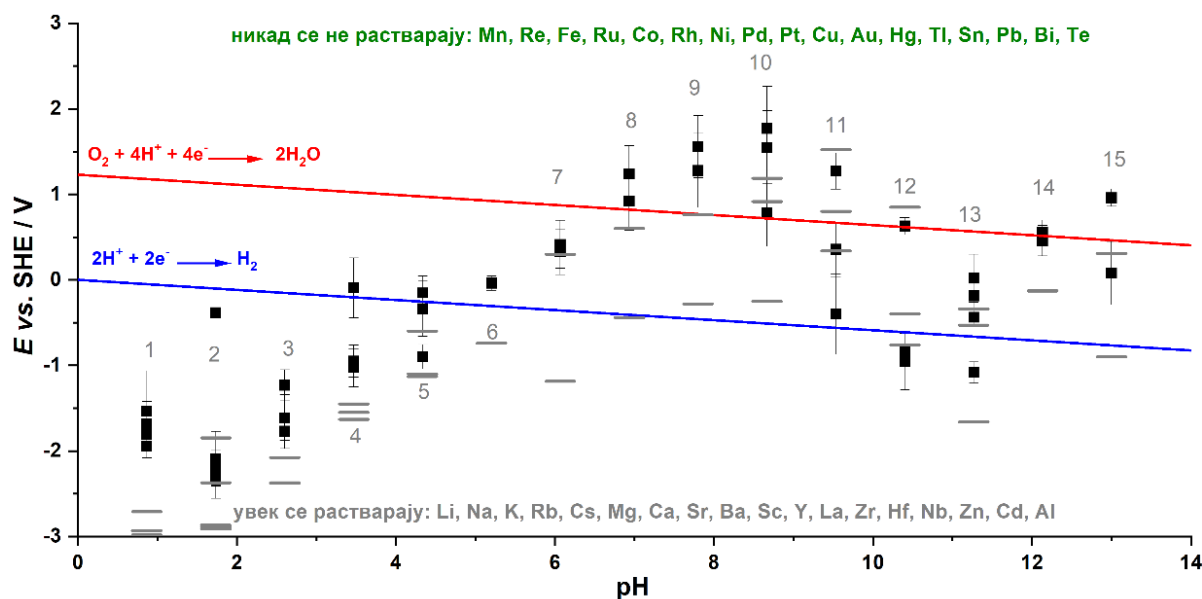
Повећање племенитости у односу на чисту металну фазу примећено је за већину каталитички интересантних метала који се налазе у d-блоку ПСЕ. Међу њима су, на пример, Fe, Co и Ni, који су веома подложни корозији у киселим растворима. С друге стране, неки елементи ће се растворити са ваканције на сваком рН, и такви M@VG системи не могу се сматрати стабилним у воденим срединама (стандардни потенцијал испод -0.826 V). За случајеве између ова два може се наћи адекватан опсег рН у којем се материјал може користити без растварања метала. У односу на електрохемијске примене, постоји и додатни фактор, а то је електродни

потенцијал. У том случају, за сваки метал адсорбован на VG и сваку pH вредност, може се наћи потенцијални опсег у којем је M@VG стабилан. Такође, за такав сценарио постоје метали који се не растварају са ваканције унутар (теоријског) опсега потенцијала доступног у воденим растворима (електродни потенцијал изнад 1.23 V: Ru, Co, Rh, Pd, Pt, Au).

**Табела 12.** Израчунате вредности стандардног електродног потенцијала редокс пара  $M^{z+}/M$  за четири примењене методе. Ако се полуреакција (11) може одвијати са различитим  $z$ , узета је најнегативнија вредност. Елементи су груписани како се појављују у групама ПСЕ, са растућим атомским бројем. Подаци репродуковани из реф. [118], © RCS (2018).

| метал | $E_{M^{z+}/M}^0 / V$ | $z$ | $E_{M^{z+}/M@VG}^0 / V$ |        |        |         |
|-------|----------------------|-----|-------------------------|--------|--------|---------|
|       |                      |     | PBE                     | PBE+D2 | PBE+D3 | vdW-DF2 |
| Li    | -3.0401              | 1   | -2.02                   | -1.73  | -1.95  | -2.08   |
| Na    | -2.71                | 1   | -1.94                   | -1.62  | -1.82  | -1.82   |
| K     | -2.931               | 1   | -1.78                   | -1.51  | -1.65  | -1.95   |
| Rb    | -2.98                | 1   | -1.77                   | -1.42  | -1.60  | -1.95   |
| Cs    | -3.206               | 1   | -1.81                   | -0.68  | -1.64  | -2.00   |
| Be    | -1.847               | 2   | -0.42                   | -0.36  | -0.39  | -0.36   |
| Mg    | -2.372               | 2   | -2.28                   | -2.14  | -2.23  | -2.43   |
| Ca    | -2.868               | 2   | -2.20                   | -2.04  | -2.15  | -2.40   |
| Sr    | -2.889               | 2   | -2.33                   | -2.13  | -2.28  | -2.55   |
| Ba    | -2.912               | 2   | -2.17                   | -1.67  | -2.12  | -2.41   |
| Sc    | -2.077               | 3   | -1.22                   | -1.12  | -1.18  | -1.41   |
| Y     | -2.372               | 3   | -1.76                   | -1.63  | -1.72  | -1.97   |
| La    | -2.379               | 3   | -1.64                   | -1.33  | -1.60  | -1.88   |
| Ti    | -1.63                | 2   | -0.04                   | 0.10   | 0.02   | -0.45   |
| Zr    | -1.45                | 4   | -0.93                   | -0.84  | -0.90  | -1.14   |
| Hf    | -1.55                | 4   | -1.01                   | -0.87  | -0.98  | -1.25   |
| V     | -1.13                | 2   | -0.15                   | -0.01  | -0.10  | -0.35   |
| Nb    | -1.099               | 3   | -0.91                   | -0.78  | -0.87  | -1.04   |
| Ta    | -0.60                | 3   | -0.30                   | -0.13  | -0.26  | -0.66   |
| Cr    | -0.74                | 3   | -0.05                   | 0.03   | -0.01  | -0.12   |
| Mo    | н.п.                 |     |                         |        |        |         |
| W     | н.п.                 |     |                         |        |        |         |
| Mn    | -1.185               | 2   | 0.45                    | 0.57   | 0.51   | 0.14    |
| Tc    | н.п.                 |     |                         |        |        |         |
| Re    | 0.30                 | 3   | 0.33                    | 0.50   | 0.41   | 0.06    |
| Fe    | -0.44                | 2   | 0.97                    | 1.10   | 1.04   | 0.58    |
| Ru    | 0.60                 | 3   | 1.29                    | 1.41   | 1.35   | 0.91    |
| Os    | н.п.                 |     |                         |        |        |         |
| Co    | -0.28                | 2   | 1.37                    | 1.49   | 1.42   | 0.85    |
| Rh    | 0.76                 | 3   | 1.62                    | 1.74   | 1.67   | 1.19    |
| Ir    | н.п.                 |     |                         |        |        |         |
| Ni    | -0.25                | 2   | 0.85                    | 0.98   | 0.92   | 0.39    |
| Pd    | 0.915                | 2   | 1.61                    | 1.78   | 1.69   | 1.12    |
| Pt    | 1.188                | 2   | 1.81                    | 2.05   | 1.94   | 1.28    |
| Cu    | 0.337                | 2   | 0.40                    | 0.53   | 0.47   | 0.04    |
| Ag    | 0.7996               | 1   | -0.43                   | -0.04  | -0.26  | -0.87   |
| Au    | 1.52                 | 3   | 1.26                    | 1.44   | 1.33   | 1.06    |
| Zn    | -0.7618              | 2   | -0.91                   | -0.78  | -0.85  | -1.29   |
| Cd    | -0.40                | 2   | -0.93                   | -0.75  | -0.81  | -0.89   |
| Hg    | 0.85                 | 2   | 0.53                    | 0.72   | 0.66   | 0.61    |
| Al    | -1.662               | 3   | -1.08                   | -1.00  | -1.05  | -1.21   |
| Ga    | -0.53                | 3   | -0.15                   | -0.05  | -0.11  | -0.44   |
| In    | -0.34                | 3   | -0.47                   | -0.32  | -0.42  | -0.53   |
| Tl    | -0.34                | 1   | -0.10                   | 0.28   | 0.16   | -0.26   |
| Sn    | -0.13                | 2   | 0.44                    | 0.62   | 0.50   | 0.28    |
| Pb    | -0.126               | 2   | 0.51                    | 0.70   | 0.59   | 0.41    |
| As    | н.п.                 |     |                         |        |        |         |
| Sb    | н.п.                 |     |                         |        |        |         |
| Bi    | 0.308                | 3   | 0.93                    | 1.07   | 0.98   | 0.86    |
| Te    | -0.9                 | 2   | 0.13                    | 0.26   | 0.22   | -0.29   |
| Po    | н.п.                 |     |                         |        |        |         |

н.п. – нема података за дати редокс пар



**Слика 22.** Просечни електродни потенцијали за растварање метала адсорбованих на ваканцији графена. Бројеви поред симбола означавају групу ПСЕ. Просечни електродни потенцијал добијен је коришћењем четири рачунарске шеме, док је варијација између коришћених метода приказана као грешка на у-оси. Треба имати у виду да подаци о електродним потенцијалима разматраних метала нису повезани са рН скалом. Сиве хоризонталне линије показују електродне потенцијале за чисте металне фазе наведених елемената. Преузето из реф. [118], © RCS (2018).

Ови резултати могу се користити за брз одабир могућих кандидата за електродни материјал за неку (електро)каталитичку реакцију, под одређеним условима. На пример, Кауконен и сарадници предложили су Sn@VG као могући катализатор за реакцију редукције кисеоника [122]. Међутим, потенцијал растварања Sn@VG је око 0.5 V и он неће бити стабилан у киселој средини на потенцијалима где се одвија ORR. Међутим, он је стабилан под веома алкалним условима на потенцијалима ORR. Ако су у раствору присутне неке друге хемијске врсте које могу побољшати растварање, као што су хлорид или неки други комплексирајући агенси, то се такође може узети у обзир применом Нернстове једначине. У том случају је такође могуће проценити потенцијале растварања користећи израчунате енергије адсорпције на ваканцији.

## 4.4. Закључак

Анализирана је адсорпција свих елемената ПСЕ до атомског броја 86 (осим лантаноида) на моноваканцији у графену. Утврђено је да већина елемената јако интерагује са ваканцијом. Релативно слабе интеракције примећују се само за елементе из група 11 (Cu, Ag и Au), 12 (Zn, Cd и Hg) и 18 (племенисти гасови). Утврђена је повезаност између кохезионих енергија елемената у њиховим чистим фазама и енергија адсорпције на месту ваканције. Метални атоми адсорбовани на ваканцији су обично мање подложни растварању у односу на њихове одговарајуће чисте металне фазе. Приказани резултати пружају свеобухватан преглед реактивности моноваканције у графену и стабилности адсорбованих хетероатома, што може бити корисно за дизајнирање напредних материјала на бази графена за различите примене.

## 5. Анализа катализатора на нивоу појединачног атома на графену - SAC

### 5.1. Уводно разматрање

У претходним поглављима је било речи о проблемима са производњом и складиштењем енергије са којима се суочава савремено друштво, нарочито када су у питању обновљиви извори. Велики број решења ових проблема се у неком ступњу ослања на катализу и катализаторе, или у конкретним случајевима електрокатализаторе, који су најчешће материјали у чијем саставу се налазе елементи платинске групе [123]. Високе цене и мала доступност ових метала у Земљиној кори драстично смањује могућност њихове примене на великој скали. Нови материјали за електрокатализаторе се стога морају правити или без метала платинске групе, или са много мањим уделом ових метала у свом саставу. Ако би се кренуло приступом смањења удела, први корак би био смањивање запремине метала уз одржавање или чак повећавање броја активних места на површини. Међутим, чак и када се материјал налази у облику наночестицама, његов највећи део налази се у унутрашњости честице, тако да не учествује у каталитичком процесу на површини, чиме се смањује степен искоришћења материјала. Рационалним дизајном дошло се до начина за додатно смањење удела метала платинске групе. Неки од приступа су наночестице којима се унутрашњост састоји од лако доступног и инертног носача, обложеног љуском активног материјала [124], или танки филмови каталитички активног материјала нанети на инертне носаче [125].

Крајњи степен искоришћења активног материјала представљају катализатори на нивоу појединачних атома. SAC системи дизајнирани су тако да сваки атом на површини има каталитичку функцију [126,127]. Носачи на којима се налазе ови атоми имају кључни значај, будући да сваки атом интерагује са подлогом [128,129]. Због ове међусобне интеракције, исти метални атоми се могу понашати потпуно другачије на другој подлози. Ово својство са једне стране представља изазов за разумевање и развој нових SAC система, али са друге стране пружа огроман фазни простор могућих материјала.

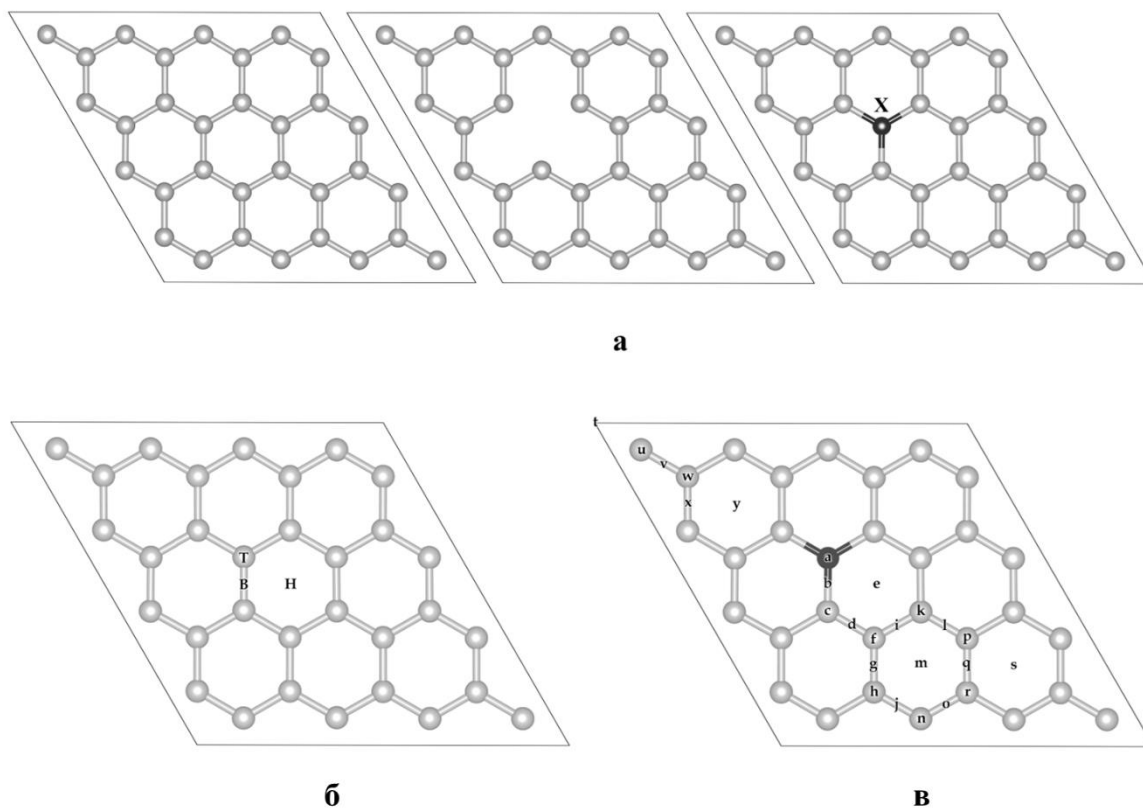
До сада је развијено мноштво различитих SAC система за примене у (електро)каталитичким процесима. Неки од њих користе угљеничне материјале или металне оксиде као подлогу [130–132], док се у неким као подлога користи инертни метал [133], па се могу сматрати легурама појединачних металних атома и металне подлоге (енгл. Single Atom Alloy Catalysts, SAAC). Примене SAC система описане су у многим прегледним радовима, као што су примене у органској хемији [134], хетерогеној катализи и зеленој синтези [135], електрохемијској редукцији  $\text{CO}_2$  [136], или реакцији издавања водоника [137].

У многобројним истраживањима SAC система су коришћени су теоријски приступи, најчешће у оквиру DFT. SAC системи представљају савршене случајеве за моделовање и испитивање, будући да постављени модели, за разлику од наночестица, могу бити много ближи реалним случајевима и захтевати мање апроксимација. Ово омогућава подробно испитивање структуре и електронских својстава, проналажење начина за њихову оптимизацију за конкретне реакције, и испитивање општих трендова испитивањем великог броја система [138].

## 5.2. Рачунски детаљи

Адсорпција појединачног атома 9 прелазних метала (Au, Ag, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru) испитана је на (модификованим) графенским површинама у  $4 \times 4$  суперћелији (32 атома). Разматрани су чисти графен (PG), графен са моноваканцијом (VG), графен допиран бором (BDG) и графен допиран азотом (NDG) (Слика 23а). Допирање је извршено супституцијом, тако да допирана структура има формулу  $C_{31}X$ , где је X бор или азот. Реактивност модела SAC испитивана је коришћењем атомских (H, C, N, O и S) и молекулских адсорбата ( $AH_x$ , где је A = C, N, O и S, док је  $x = 1, 2, 3$  или 4, у зависности од A).

Прорачуни су извршени користећи DFT у оквиру генерализоване градијентне апроксимације у PBE параметризацији [75] у Quantum ESPRESSO пакету (QE) [102], користећи ултрамеке псевдопотенцијале. Периодичне графенске равни развојене су са  $15 \text{ \AA}$  вакуума. За базни сет коришћени су равни таласи максималне кинетичке енергије од 490 eV, док је вредност енергије за густину наелектрисања била 16 пута већа. Спинска поларизација је укључена за све истраживане системе. Допринос дисперзионих интеракција истражен је коришћењем DFT+D2 шеме по Гримеу [95], на начин који је имплементиран у QE. За одређене системе, прорачуни су такође рађени без D2 корекције. За структурну оптимизацију коришћен је Monkhorst-Pack  $\Gamma$ -центриран  $4 \times 4 \times 1$  сет k-тачака. Прорачуни DOS-а су рађени коришћењем гушће  $20 \times 20 \times 1$  мреже.



Слика 23. (а) Чист, моновакантни и допирани модел графена, X означава место допанта (B или N). Доле – Шема именовања адсорпционих места на чистом (б) и модификованом графену (в). Велика слова су коришћена за обележавање 3 различита места на чистом графену како би се избегла забуна са ознакама на графену са дефектом. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

Као у претходним системима, разматрана су три адсорпциона места на чистом графену: „Т“, „В“ и „Н“ (Слика 23б). Увођењем ваканције или допанта симетрија суперћелије се смањује, што у овом случају резултира са 25 неједнаких адсорпционих места, обележеним словима абетеде од „а“ до „у“ (Слика 23в). Ова места су потом додељена свим „Т“, „В“ и „Н“ местима унутар суперћелије користећи једноставне симетријске операције. Бор и азот су одабрани за допирање јер изазивају минималне структурне промене током супституционалног допирања, остајући у графенској равни.

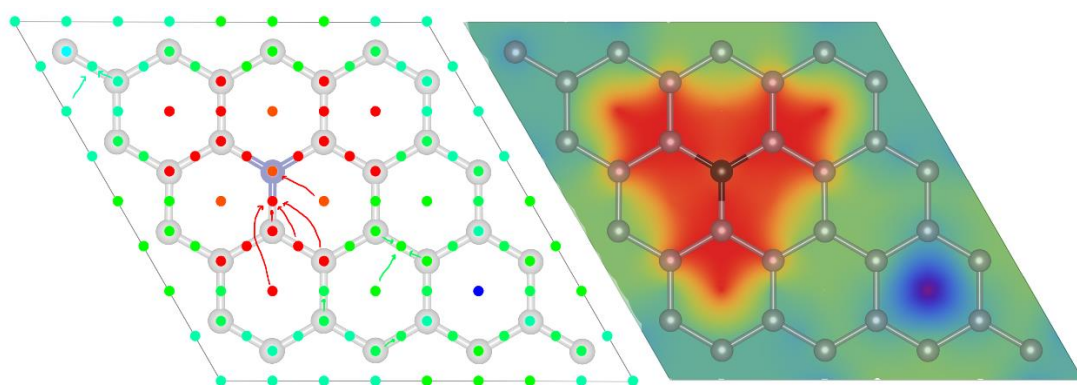
Графенска решетка је потпуно оптимизиована са датим параметрима прорачуна. Дужина С–С везе износи 1.42 Å, док је вредност кохезионе енергије –7.84 eV, што је слично претходним рачунима. Енергија формирања ваканције израчуната је као у Једн. 17. Израчуната вредност од 7.76 eV је у складу са претходним вредностима.

Допирање бором и азотом је извршено супституционо, на месту ваканције, и енергија везивања допанта израчуната је на следећи начин:

$$E_{dop} = E_0^{V+X} - E_0^{vac} - E_0^X \quad (21)$$

где су  $E_0^{V+X}$ ,  $E_0^{vac}$  и  $E_0^X$  енергије основног стања допираног графена, графена са ваканцијом, и појединачног атома, редом. Енергије везивања допанта износе –13.15 eV за В-допиран графен и –11.74 eV за N-допиран графен, што је у складу са резултатима из поглавља 4 (Табела 9). Магнетно понашање је примећено само у случају VG, где сама ваканција даје укупни магнетни моменат од 1.74  $\mu_B$ .

Испитана је адсорпција металних атома на сваком од горе наведених места, за сваку наведену подлогу. Током структурне оптимизације, релаксација свих атома у симулационој ћелији је била дозвољена. Енергије адсорпције појединачних металних атома ( $E_{ads}(M)$ ) израчунате су као у Једн. 10. Узевши у обзир релаксацију и почетни положај атома, енергија адсорпције на месту на коме се он коначно релаксирао приписана је почетном месту на ком је био постављен, што ће бити случај и код SWG (нпр, на Слици 24: места c, d, f и y су се релаксирала у место b; стога је енергија адсорпције за место b узета за ова четири почетна места). На основу овог приступа, конструисане су топлотне мапе (Слика 24, десно), које приказују реактивност целе 4×4 суперћелије за сваку испитивану површину и свако метални атом.



Слика 24. Лево: испитана адсорпциона места представљена су тачкицама, док су енергије адсорпције које им одговарају изражене одговарајућом бојом. Правац стрелица показује релаксацију са почетног на преферирано место. Као пример коришћена је адсорпција Pt на BDG Десно: топлотна мапа добијена линеарном интерполацијом вредности адсорпционих енергија на дискретним адсорпционим местима.. Црвене вредности представљају јаче, а плаве слабије везивање. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

Након што су одређена преференцијална места за адсорпцију металних атома, испитана је атомска и молекулска адсорпција на овим моделима SAC, уз разматрање адсорпције на металном месту, што је овде од примарног интереса. Анализирана је адсорпција H, C, N, O и S, као и одговарајућих  $\text{АН}_x$  молекула ( $x=0$  до 4, у зависности од A). У складу са дефиницијама за  $E_{\text{ads}}(M)$ , и овде јача адсорпција даје негативније вредности енергије адсорпције.

## 5.3. Приказ резултата

### 5.3.1. Енергетски и структурни параметри формирања SAC на модификованом графену

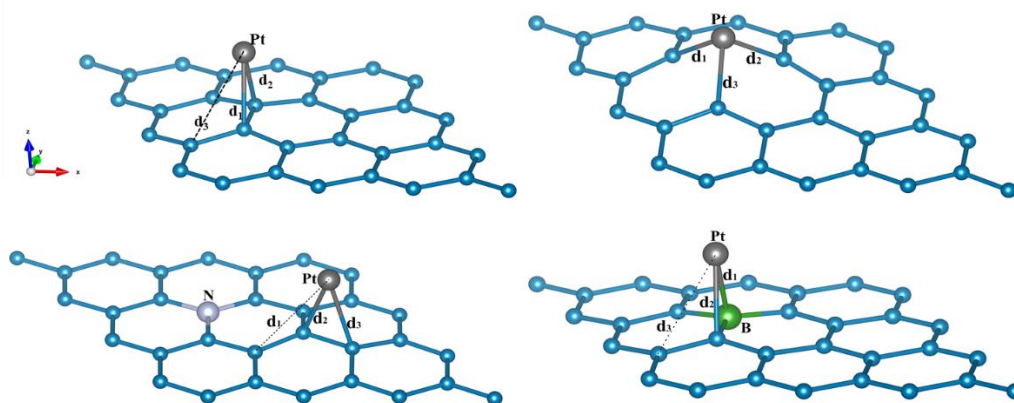
Као иницијални корак у формирању система са једним атомом на графену, анализиран је процес депозиције одабраних атома метала на површинама чистог и модификованог графена. Преглед параметара адсорпције дат је у Табели 13.

Енергије адсорпције и преференцијална места везивања на чистом и вакантном графену су у складу са претходним резултатима, као и са истраживањима адсорпције различитих атома прелазних метала на чистом графену [84,87]. На PG атоми се адсорбују на позицијама „B“ и „H“, осим у случајевима Au и Cu. Структурни параметри, у складу са нотацијом приказаном на Слици 25, дати су у Табели 14.

Табела 13. Адсорпциона места и енергије адсорпције металних атома на чистом, допираном графену (NDG и BDG), као и на графену са ваканцијом (VG). Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

|    |                      | $E_{\text{ads}}(M) / \text{eV}$ |        |       |       |        |       |       |        |       |       |        |
|----|----------------------|---------------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
|    |                      | PG                              |        |       | BDG   |        |       | NDG   |        |       | VG    |        |
| M  | место <sup>(a)</sup> | PBE                             | PBE+D2 | место | PBE   | PBE+D2 | место | PBE   | PBE+D2 | место | PBE   | PBE+D2 |
| Ni | H                    | -1.44                           | -1.71  | e     | -2.18 | -2.47  | y     | -1.40 | -1.68  | a     | -6.52 | -6.78  |
| Cu | T                    | -0.26                           | -0.53  | a     | -1.38 | -1.68  | c     | -0.47 | -0.73  | a     | -3.63 | -3.89  |
| Ru | H                    | -1.59                           | -1.96  | e     | -2.44 | -2.83  | y     | -1.92 | -2.29  | a     | -8.30 | -8.66  |
| Rh | H                    | -1.43                           | -1.80  | e     | -2.30 | -2.67  | y     | -1.86 | -2.22  | a     | -7.68 | -8.04  |
| Pd | B                    | -1.08                           | -1.49  | b     | -1.58 | -1.95  | n     | -1.10 | -1.47  | a     | -5.11 | -5.46  |
| Ag | H                    | -0.03                           | -0.32  | a     | -0.90 | -1.26  | y     | -0.04 | -0.33  | a     | -1.65 | -2.04  |
| Ir | B                    | -1.14                           | -1.70  | e     | -2.16 | -2.76  | f     | -1.69 | -2.26  | a     | -8.92 | -9.42  |
| Pt | B                    | -1.45                           | -2.01  | b     | -2.12 | -2.68  | d     | -1.81 | -2.38  | a     | -6.91 | -7.41  |
| Au | T                    | -0.14                           | -0.70  | a     | -1.12 | -1.69  | c     | -0.72 | -1.29  | a     | -2.30 | -2.97  |

(a) преференцијално место за адсорпцију. За PG коришћене су претходне ознаке (T, B, H); ознаке за модификоване графене су дате на Слици 23.



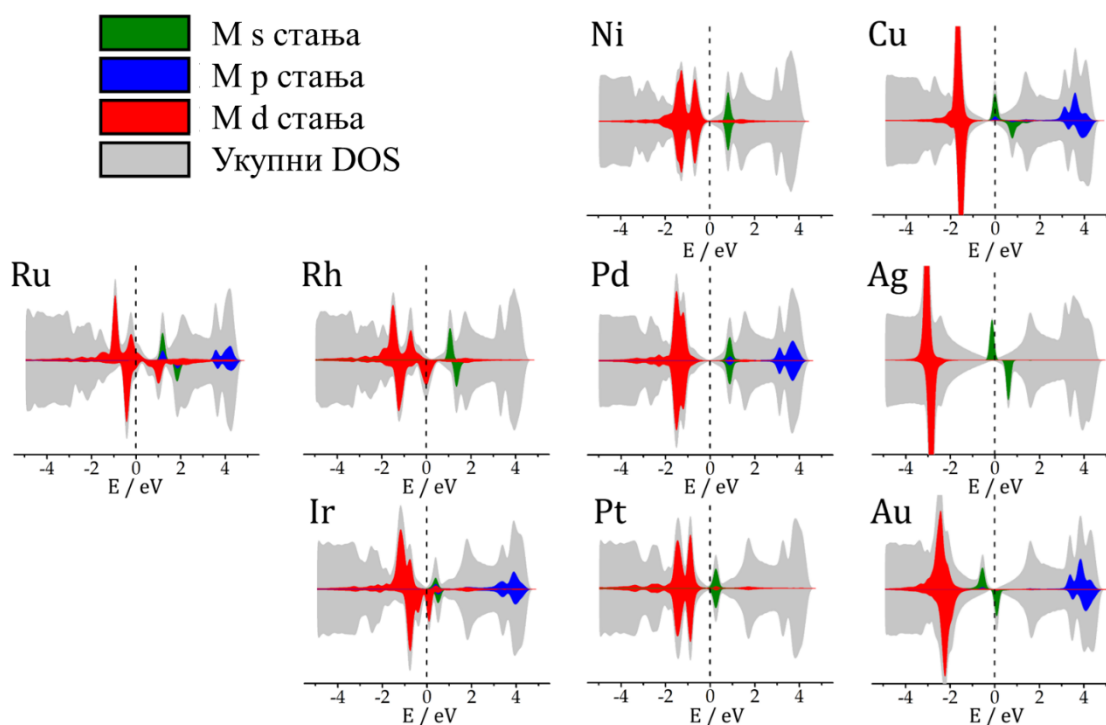
**Слика 25.** Оптимизоване структуре Pt адсорбоване на четири испитане подлоге, са ознакама дужина веза и међуатомских растојања, које су приказане у Табели 14. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

**Табела 14.** Структурни параметри атома метала везаних на графенским подлогама. Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

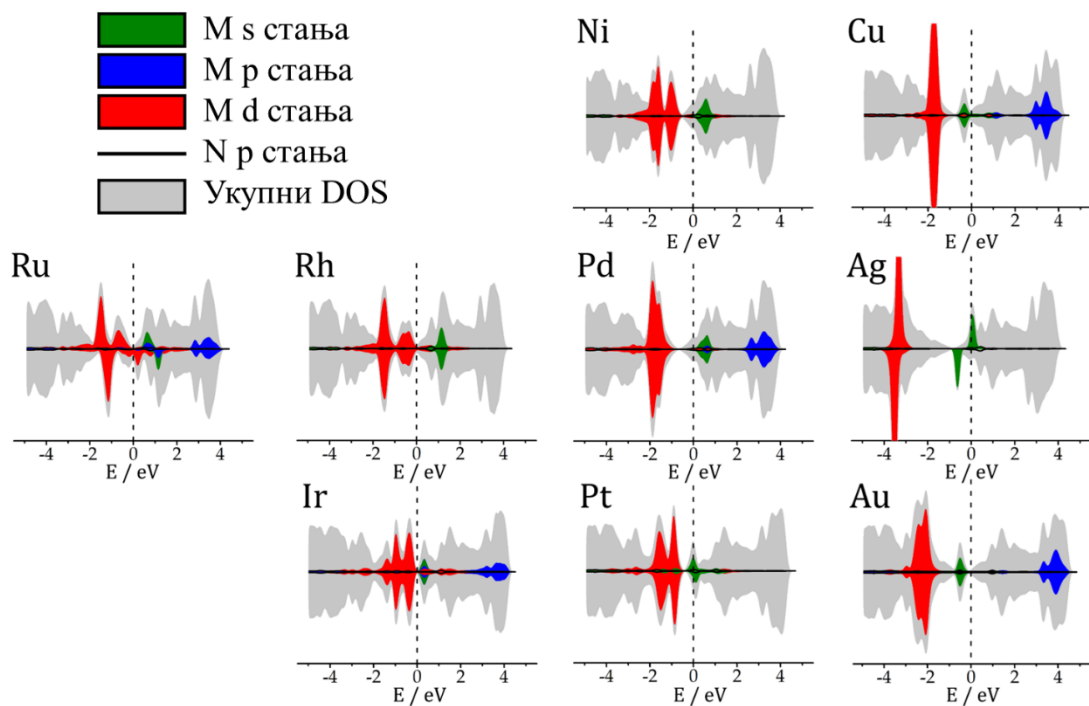
| дужина везе или међуатомско растојање / Å <sup>(b)</sup> |                        |                      |                      |                      |
|----------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>M@PG</b>                                              | место <sup>(a)</sup>   | <b>d<sub>1</sub></b> | <b>d<sub>2</sub></b> | <b>d<sub>3</sub></b> |
| Ni                                                       | <b>H</b>               | 2.11                 | 2.11                 | 2.11                 |
| Cu                                                       | <b>T</b>               | 2.09                 | 2.59                 | 2.60                 |
| Ru                                                       | <b>H</b>               | 2.26                 | 2.26                 | 2.26                 |
| Rh                                                       | <b>H</b>               | 2.29                 | 2.29                 | 2.29                 |
| Pd                                                       | <b>B</b>               | 2.20                 | 2.20                 | 2.88                 |
| Ag                                                       | <b>H</b>               | 3.28                 | 3.28                 | 3.28                 |
| Ir                                                       | <b>B</b>               | 2.09                 | 2.09                 | 2.83                 |
| Pt                                                       | <b>B</b>               | 2.11                 | 2.11                 | 2.87                 |
| Au                                                       | <b>T</b>               | 2.35                 | 2.84                 | 2.84                 |
| <b>M@VG</b>                                              |                        |                      |                      |                      |
| Ni                                                       | <b>a</b>               | 1.79                 | 1.79                 | 1.79                 |
| Cu                                                       | <b>a</b>               | 1.87                 | 1.89                 | 1.87                 |
| Ru                                                       | <b>a</b>               | 1.91                 | 1.91                 | 1.91                 |
| Rh                                                       | <b>a</b>               | 1.91                 | 1.91                 | 1.91                 |
| Pd                                                       | <b>a</b>               | 1.95                 | 1.95                 | 1.95                 |
| Ag                                                       | <b>a</b>               | 2.21                 | 2.21                 | 2.23                 |
| Ir                                                       | <b>a</b>               | 1.91                 | 1.91                 | 1.91                 |
| Pt                                                       | <b>a</b>               | 1.95                 | 1.95                 | 1.95                 |
| Au                                                       | <b>a</b>               | 2.05                 | 2.09                 | 2.10                 |
| <b>M@BDG</b>                                             |                        |                      |                      |                      |
| Ni                                                       | <b>e<sup>(H)</sup></b> | 2.13*                | 2.12                 | 2.12                 |
| Cu                                                       | <b>a</b>               | 1.99*                | 2.41                 | 2.41                 |
| Ru                                                       | <b>e<sup>(H)</sup></b> | 2.26*                | 2.22                 | 2.23                 |
| Rh                                                       | <b>e<sup>(H)</sup></b> | 2.29*                | 2.29                 | 2.29                 |
| Pd                                                       | <b>b<sup>(B)</sup></b> | 2.21*                | 2.20                 | 2.84                 |
| Ag                                                       | <b>a</b>               | 2.24*                | 2.71                 | 2.71                 |
| Ir                                                       | <b>e<sup>(H)</sup></b> | 2.22*                | 2.33                 | 2.33                 |
| Pt                                                       | <b>b<sup>(B)</sup></b> | 2.19*                | 2.10                 | 2.81                 |
| Au                                                       | <b>a</b>               | 2.17*                | 2.76                 | 2.76                 |
| <b>M@NDG</b>                                             |                        |                      |                      |                      |
| Ni                                                       | <b>y<sup>(H)</sup></b> | 2.09                 | 2.11                 | 2.11                 |
| Cu                                                       | <b>c<sup>(T)</sup></b> | 2.80*                | 2.00                 | 2.68                 |
| Ru                                                       | <b>y<sup>(H)</sup></b> | 2.20                 | 2.25                 | 2.25                 |
| Rh                                                       | <b>y<sup>(H)</sup></b> | 2.18                 | 2.30                 | 2.30                 |
| Pd                                                       | <b>n<sup>(B)</sup></b> | 2.89                 | 2.19                 | 2.17                 |
| Ag                                                       | <b>y<sup>(H)</sup></b> | 3.28                 | 3.29                 | 3.29                 |
| Ir                                                       | <b>f<sup>(T)</sup></b> | 2.15                 | 2.01                 | 2.21                 |
| Pt                                                       | <b>d<sup>(B)</sup></b> | 2.93*                | 2.06                 | 2.15                 |
| Au                                                       | <b>c<sup>(T)</sup></b> | 2.89*                | 2.17                 | 2.85                 |

<sup>(a)</sup>именовање места дато је на Слици 23в (индекс означава да ли је дато место „Т“, „В, или „Н“); <sup>(b)</sup> d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub> – удаљеност до три најближа С атома графена. За допирани графен d<sub>1</sub> је удаљеност до С атома најближег допанту (места f, n, y), или до самог допанта (означена звездичом, места a, b, c, d, e)

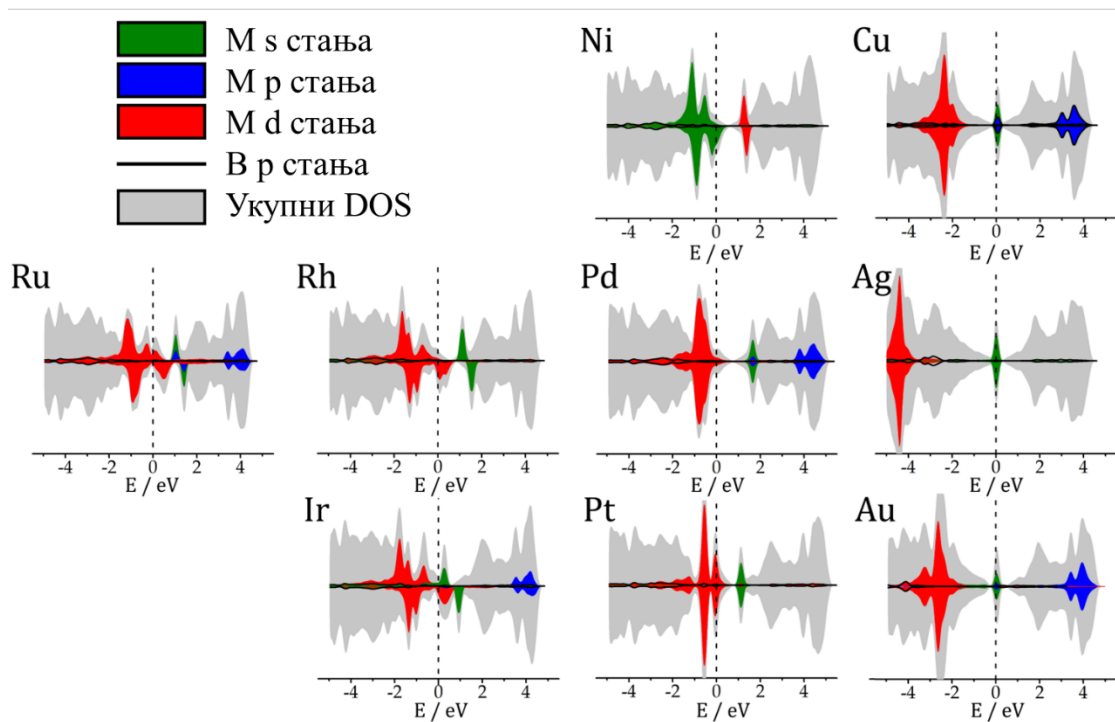
Везивање на моновакантном графену се увек дешава на месту ваканције. У просеку, VG показује најјаче везивање атома прелазних метала, затим следе BDG, NDG, и на крају PG. Дисперзионе интеракције имају сличан допринос укупној енергији адсорпције за већину система. Међутим, релативни допринос је најизраженији у системима са slabим везивањем, као што је чисти графен, који је познат као прилично хемијски инертан. Из DOS кривих свих система на Сликама 26-29 може се уочити да адсорпција атома метала слабо утиче на електронску структуру чистог графена, што је у складу са малим енергијама адсорпције. Траке које одговарају атомима метала су уске и релативно близу Фермијевог нивоа. Скоро идентична ситуација је примећена и за случајеве NDG и BDG. С друге стране, везивање метала у ваканцију доводи до јаких интеракција са графеном, при чему су d-траке метала широкe и знатно испод Фермијевог нивоа. Отварање енергетског процепа није уочено ни у једном од проучаваних случајева, указујући да је проводљивост очувана, што је од кључног значаја за електрокаталитичке примене.



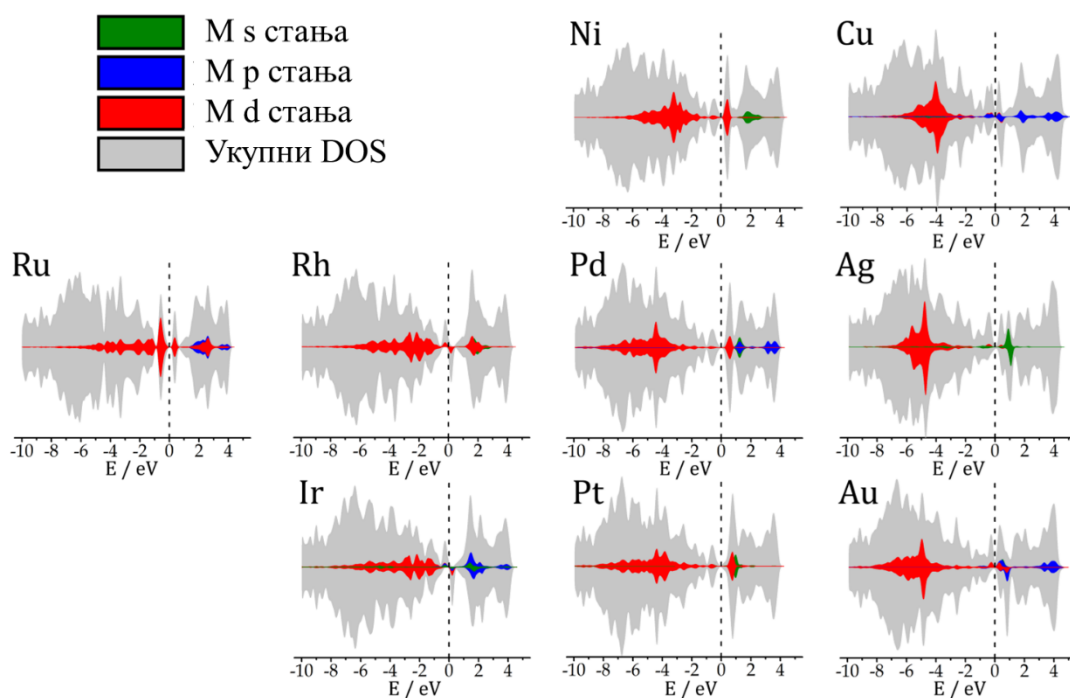
**Слика 26.** Густине електронских стања система M@PG. Скала енергија приказана је у односу на Фермијеву енергију (вертикална испрекидана линија). Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



**Слика 27.** Густине електронских стања система M@NDG. Скала енергија приказана је у односу на Фермијеву енергију (вертикална испрекидана линија). Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



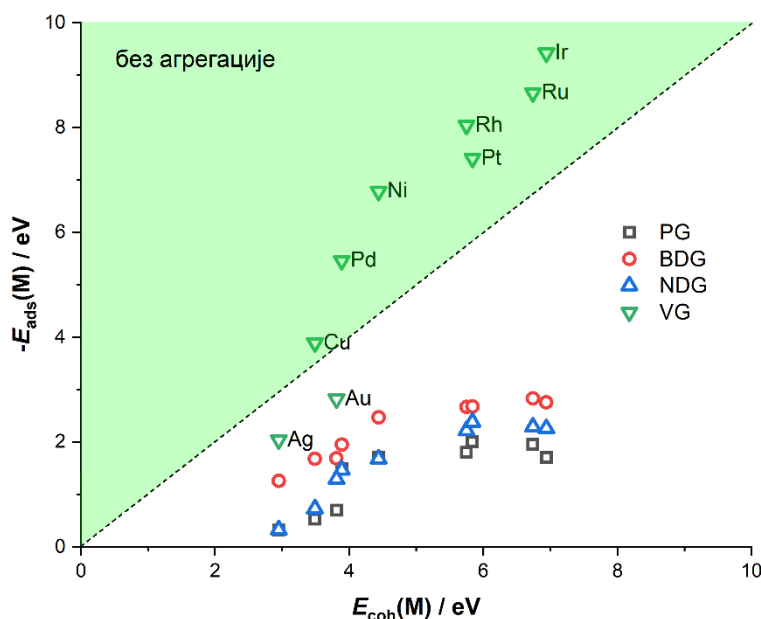
**Слика 28.** Густине електронских стања система M@BDG. Скала енергија приказана је у односу на Фермијеву енергију (вертикална испрекидана линија). Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



**Слика 29.** Густине електронских стања система  $M@VG$ . Скала енергија приказана је у односу на Фермијеву енергију (вертикална испрекидана линија). Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

### 5.3.2. Стабилност SAC система – термодинамика адсорпције и мобилност

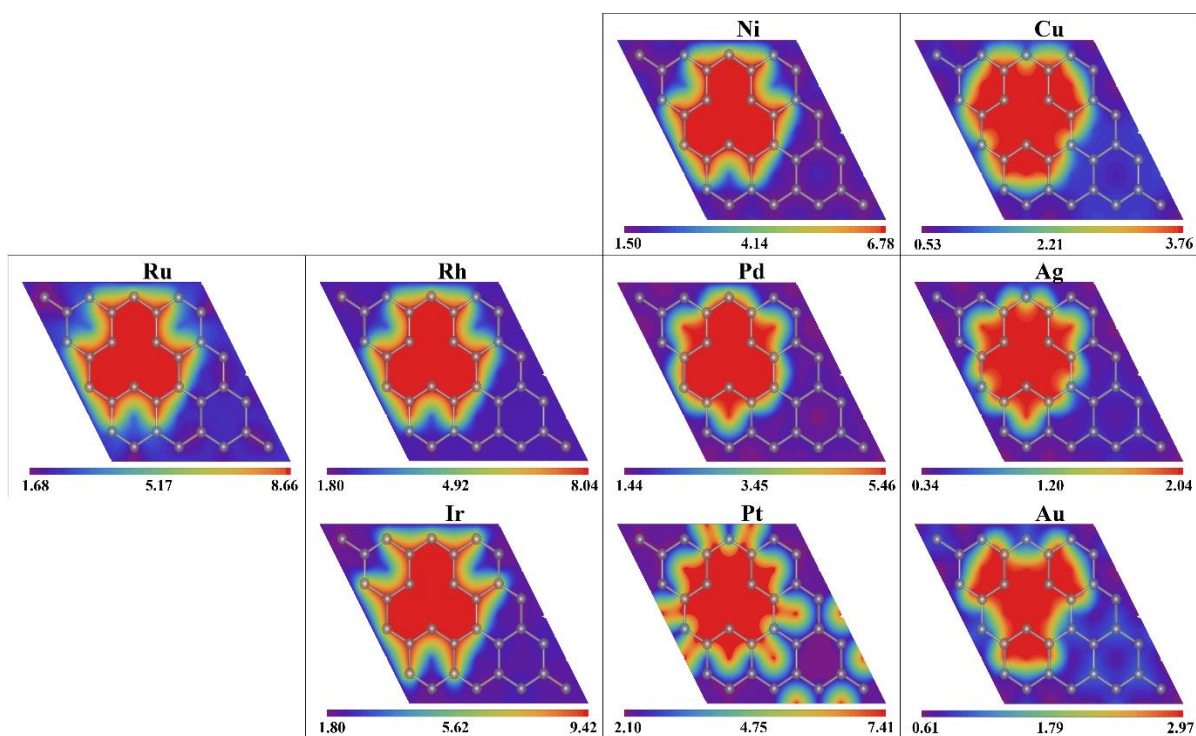
Један аспект истраживаних модела који је повезан са практичном применом је одржавање појединачних атома на подлози како би се спречила агрегација у наночестице. Ово се може размотрити са становишта термодинамичке тенденције атома да формира металну наночестицу и могућности атома да мигрира преко подлоге ради агрегације. Као у случају VG, ово је могуће проверити упоређивањем  $E_{ads}(M)$  и кохезионе енергије одговарајућег метала ( $E_{coh}(M)$ ). Ако је енергија адсорпције атома метала на одређеној подлози негативна и њена апсолутна вредност већа од кохезионе енергије самог метала, појединачни атом би требало да буде стабилан на подлози. Такво поређење је представљено на Слици 30. Као што се може видети, међу испитаним системима постоји само неколико система  $M@VG$  где је енергија адсорпције атома метала довољно висока да превазиђе кохезивну енергију и спречи термодинамичку тенденцију атома да формира агрегат тј. наночестицу. Услед релативно малих енергија адсорпције металних атома на PG, NDG и BDG системима, кохезиона енергија је довољно висока да изазове агрегацију. Метали који би требало да буду стабилни на VG имају веома високе кохезионе енергије, као што су Ir и Ru, али је њихова интеракција са ваканцијом толико јака да стабилизује појединачне атоме. Овај резултат је у складу са већ уоченом правилношћу код ваканције, где већа кохезиона енергија метала резултира јачим везивањем на ваканцију.



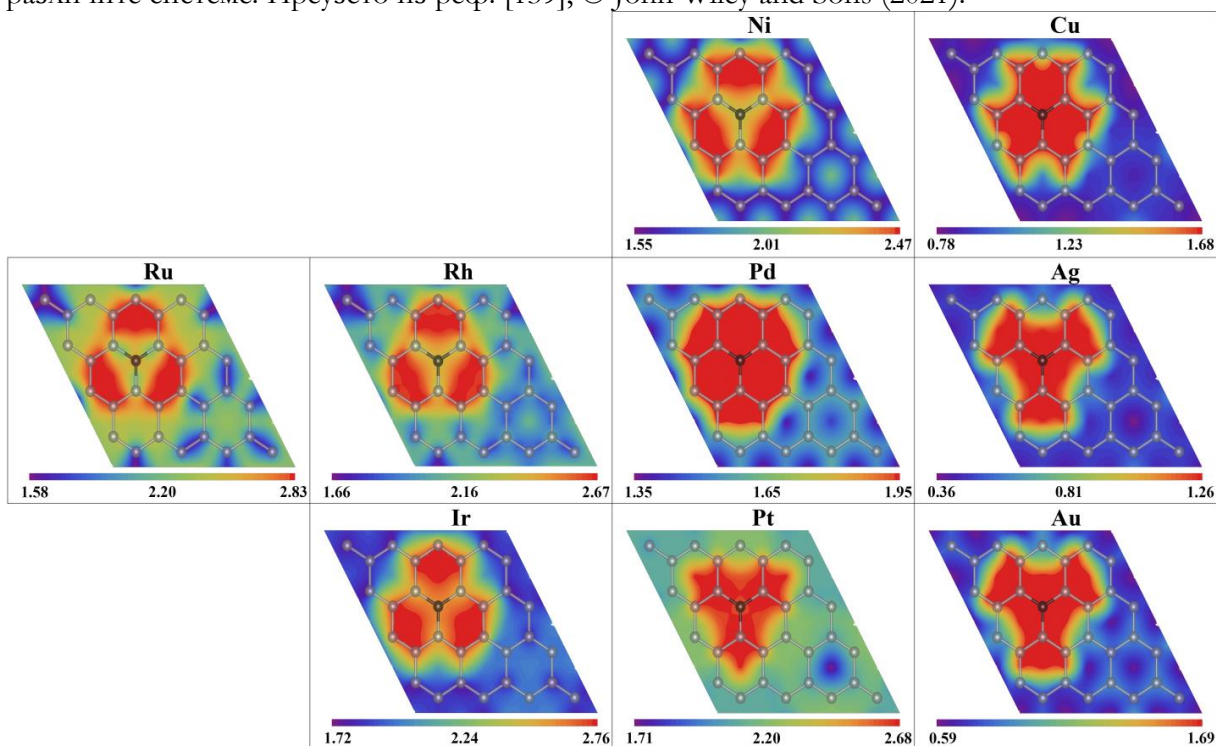
**Слика 30.** Поређење енергија адсорпције металних атома на испитиваним графенским површинама и кохезивних енергија чистих метала. Системи у осенченој области не би требало да показују тенденцију ка агрегацији. Кохезионе енергије су преузете из реф. [76]. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

Наравно, поред енергетике везивања мора се размотрити и мобилност атома на површини графенске врсте. Ако се метални атоми депонују у веома ниској концентрацији и њихова мобилност је довољно ниска, и вероватноћа агрегације металне фазе ће бити мања. Из вредности у Табели 13 и мапа енергије адсорпције (Слике 31-33), видимо да се код VG атом метала „усидри“ на ваканцији за све испитиване метале. Присуство ваканције утиче на велики део симулационе ћелије, па се атоми релаксирају до ваканције чак и са самих ивица суперћелије. У случају BDG, сам допант и најближа „B“ и „H“ места су најактивнија. Код NDG примећујемо да се метални атом претежно везује на графенској решетки, било на „T“ месту најближем допанту или на разним удаљеним „B“ и „H“ местима.

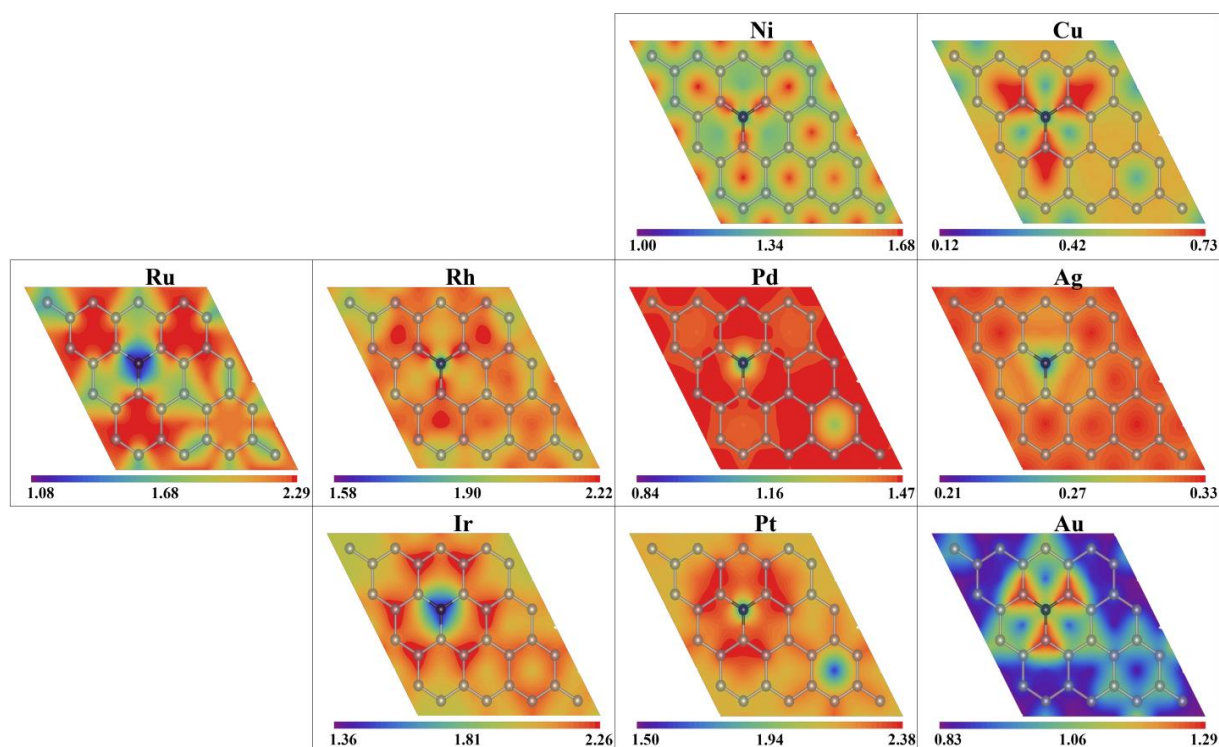
Разматрајући опште трендове, моноваканција недвосмислено представља место за јако везивање појединачног атома. Према добијеним резултатима, закључује се да је свим испитиваним атомима потребно најмање 1 eV да превазиђу баријеру и напусте ваканцију. Будући да је термална енергија на температурама близу собне око 25 meV, у случају VG појединачни атоми требало да буду стабилни у ваканцији.



**Слика 31.** Мапе  $E_{\text{ads}}(M)$  у јединицама eV на VG. Вредности у црвеној боји представљају јаче, док вредности у плавој боји представљају слабије везивање. Напомена: скала енергија није иста за различите системе. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



**Слика 32.** Мапе  $E_{\text{ads}}(M)$  у јединицама eV на BDG. Вредности у црвеној боји представљају јаче, док вредности у плавој боји представљају слабије везивање. Напомена: скала енергија није иста за различите системе. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



**Слика 33.** Мапе  $E_{\text{ads}}(M)$  у јединицама eV на NDG. Вредности у црвеној боји представљају јаче, док вредности у плавој боји представљају слабије везивање. Напомена: скала енергија није иста за различите системе. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

У случају BDG, место допанта (или суседни атоми угљеника) такође представљају место јаког везивања за метални атом. Са мапе  $E_{\text{ads}}$  (Слика 32) видимо да је енергетска површина за дифузију атома глатка у поређењу са случајем VG, али и даље је потребно бар 0.5 eV да би атом мигрирао са преференцијалног места, што је и даље значајна активациона енергија за услове при собној температури. Стога, ако је концентрација атома ниска и упоредива са концентрацијом атома допанта уграђених у графенску решетку, требало би да је могуће направити SAC користећи BDG као подлогу, иако постоји јака тенденција за агрегацијом (Слика 30). У случају NDG, енергетска површина за дифузију је такође глатка, док атоми избегавају места допанта. У комбинацији са тенденцијом атома за агрегацијом на NDG, може се закључити да овај систем није прави кандидат за подлогу SAC, јер би атоми лако мигрирали преко површине и формирали веће агрегате. Овај резултат је наизглед контрадикторан радовима који показују побољшану стабилност металних наночестица на NDG [66,140,141]. Треба напоменути да су закључци овог рада ограничени на случај терцијарних азотних места. Штавише, из Табеле 13 се може видети да су испитани метали заиста стабилнији на N-допираном него на чистом графену. Међутим, ова стабилизација није довољно висока да би се могла гарантовати диспергованост на нивоу појединачних атома.

### 5.3.3. Стабилност модела SAC при реалним електрохемијским условима

До сада је анализирана фазна граница SAC|вакуум. Међутим, у циљу примене SAC у електрокатализи, неопходно је размотрити и склоност SA метала да се растворе са носача, пошто електрокатализа неретко користи агресивне киселе или алкалне растворе. Пошто се већина електрокаталитичких реакција одвија у воденим растворима, анализирамо термодинамичку стабилност SA метала у односу на теоретски електрохемијски прозор у води, ограничен реакцијом еволуције водоника (HER) на катодној страни и реакцијом еволуције

кисеоника (OER) на анодној страни. За процену стабилности, можемо посматрати реакцију аналогу оној у Једн. 18 за случај ваканције:

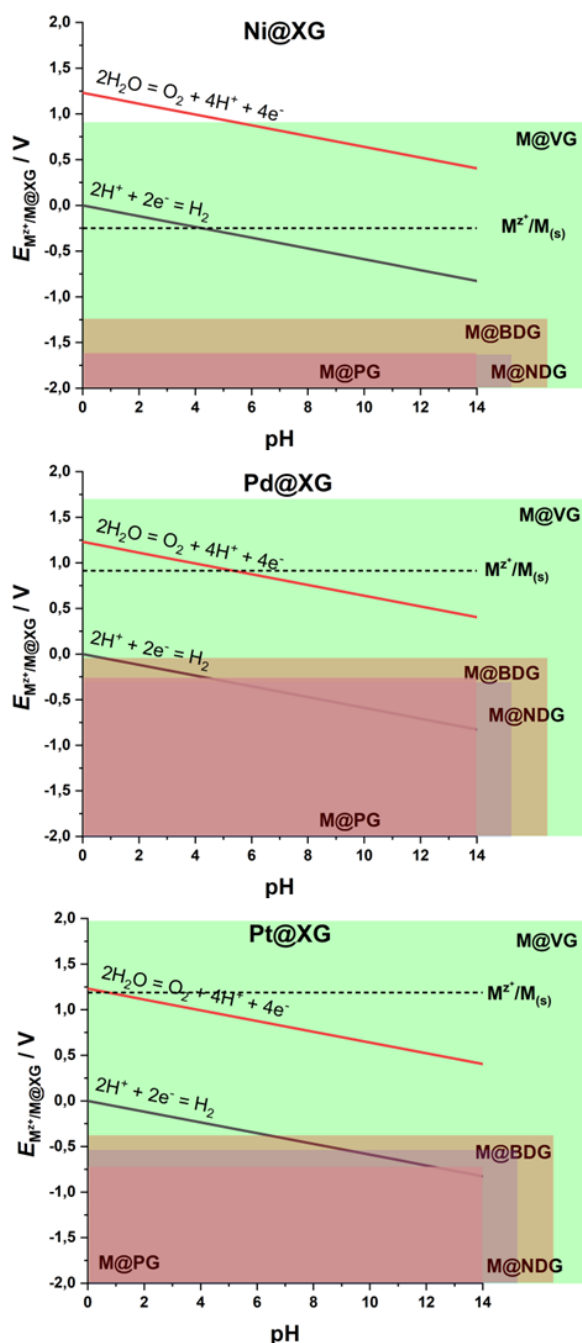


где XG представља PG, VG, BDG, или NDG. Укратко, стандардни електродни потенцијал за наведену полу-реакцију (у односу на SHE) добија се корекцијом стандардног електродног потенцијала за полу-реакцију  $M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M_{(s)}$  користећи разлику између енергије адсорпције металних атома и кохезионе енергије одговарајућег метала M. Коришћени су стандардни електродни потенцијали за парове  $M^{z+}/M$  наведени у Табели 12. Резултати за случајеве Ni, Pd и Pt SA приказани су на Слици 34. Израчунати стандардни електродни потенцијали за све парове  $E_{M^{z+}/M@XG}$  (осим Ir) дати су у Табели 15.

**Табела 15.** Стандардни електродни потенцијали за све парове  $M^{z+}/M@XG$  ( $E^{\circ}_{M^{z+}/M@XG}$ ). Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

| M  | z | $E^{\circ}_{M^{z+}/M} / V$ | $E^{\circ}_{M^{z+}/M@XG} / V$ |       |       |       |
|----|---|----------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
|    |   |                            | PG                            | BDG   | NDG   | VG    |
| Ni | 2 | -0.25                      | -1.62                         | -1.24 | -1.63 | 0.92  |
| Cu | 2 | 0.337                      | -1.14                         | -0.57 | -1.04 | 0.54  |
| Ru | 3 | 0.6                        | -0.99                         | -0.70 | -0.88 | 1.24  |
| Rh | 3 | 0.76                       | -0.56                         | -0.27 | -0.42 | 1.52  |
| Pd | 2 | 0.915                      | -0.28                         | -0.06 | -0.29 | 1.70  |
| Ag | 1 | 0.7996                     | -1.83                         | -0.89 | -1.82 | -0.11 |
| Ir | - | нема података              | -                             | -     | -     | -     |
| Pt | 2 | 1.188                      | -0.73                         | -0.39 | -0.54 | 1.97  |
| Au | 3 | 1.52                       | 0.48                          | 0.81  | 0.68  | 1.19  |

Добијени резултати указују да су, у општем случају, метални атоми на чистом графену, NDG и BDG склонији растварању него што је случај са одговарајућим чистим масивним металним фазама. Чак и племенити метали попут Ag и Au се растварају на потенцијалима који не покривају цео електрохемијски прозор на свакој pH вредности. Међутим, када су метални атоми уграђени у графену на месту ваканције, они постају стабилнији од чистих металних фаза, осим Ag и Au, који интерагују релативно слабо са моноваканцијом у графену (Табела 15). Ni и Cu су стабилни на високим вредностима pH, док Ru, Rh, Pd и Pt никада не би требало да се растворе са ваканције. Стога, ови метални SA уграђени у ваканцију би требало да буду стабилни и на фазној граници SAC|вакуум и на фазној граници SAC|водени електролит (у pH опсегу од 0 до 14). Са аспекта стабилности, ова четири модела SAC имају све што је потребно за практичну примену – требало би да их је лако направити (агрегација није пожељна), док је корозија метала успорена.



**Слика 34.** Стабилност Ni, Pd и Pt у погледу растварања са носача у облику  $M^{z+}$  јона. У сва три случаја  $z = 2$ . Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

#### 5.3.4. Трендови адсорпције атома и молекула на $M@XG$ моделима SAC

Правилне интеракције катализатора са реактантима и реакционим интермедијерима су кључне за ефикасну катализу. Стога би разумевање трендова адсорпције и реактивности могло дати бољи увид у дизајн нових каталитичких материјала. Када су у питању чврсте металне површине, трендови адсорпције и реактивности (а самим тим и каталитичке активности) успешно су повезани са електронском структуром. Међутим, анализа DOS дијаграма (Слике 26-29) указује да су d-стања појединачних атома метала на PG, као и на NDG и BDG, високо локализована, налик атомском или молекуларном систему, док су у случају VG d-стања метала широка и налик металним проводницима. Ако се реактивност повезује са електронском

структуром, очекивала би се знатна разлика реактивности датог металног атома депонованог на VG, и депонованог на неки од осталих испитаних носача.

Анализирана је атомска адсорпција H, C, N, O и S, као и  $\text{AH}_x$  молекула ( $A = \text{C, N, O}$  или S; 11 различитих врста са различитим нивоима засићења A водоником) на четири различита модела SAC система, за сваки од девет метала, што је резултирало са укупно 576 различитих система. Ови атоми и молекули су изабрани због њихове важности у катализи. H и  $\text{OH}_x$  су релевантни за реакције водоничне и кисеоничне електроде, N и  $\text{NH}_x$  због синтезе  $\text{NH}_3$  и електрохемијске редукције  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_x$  врсте су интермедијери у бројним каталитичким и електрокаталитичким реакцијама, док су сумпорне врсте познате као каталитички отрови.

Резултати ове анализе приказани су ниже. У Табелама 16-19 приказане су енергије адсорпције свих поменутих врста на сва четири модела SAC. С обзиром на поменути потенцијални значај  $\text{M@VG}$  система (Слика 34), у Табели 20. приказане су вредности структурних параметара везивања H и  $\text{AH}_x$  система на  $\text{M@VG}$  моделу SAC. Резултати показују јаку интеракцију између SA метала на свим испитиваним носачима и адсорбата који нису потпуно засићени водоником. Важно је приметити да  $E_{\text{ads}}(A)$  на појединачним металним атомима (енгл. single atom, SA) не корелише са одговарајућим енергијама адсорпције истих адсорбата на површинама масивних металних фаза [142]. На пример, у групи  $\text{M@VG}$ , SA злата су најреактивнији према атомским адсорбатима, иако су нискоиндексне површине Au прилично инертне [143]. Још једна важна разлика између SA на носачима и одговарајућих масивних металних површина је то да не постоји опште слабење интеракције између SA и адсорбата како они постају засићенији водоником, али одређени трендови су видљиви [142]. Очекивано, интеракције модела SA са потпуно засићеним молекулским адсорбатима ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$  и  $\text{SH}_2$ ) су прилично слабе.

Као што се види из Слика 36-39, где су релације скалирања приказане одвојено за различите носаче, скалирање између  $E_{\text{ads}}(A)$ , и  $E_{\text{ads}}(\text{AH})$  или  $E_{\text{ads}}(\text{AH}_2)$ , је прилично добро, посебно на  $\text{M@VG}$ . За скоро све адсорбате, статистичка анализа показује да корелација постоји (на нивоу значајности од 0.05). Међутим, за  $\text{CH}_3$  и потпуно засићене  $\text{AH}_x$  врсте, релације скалирања су нарушене. Морамо напоменути да није изненађујуће да скалирање не функционише за потпуно засићене  $\text{AH}_x$  врсте, јер је везивање на SA метал суштински различито у односу на случај атома и молекуларних фрагмената, о чему ће бити речи касније. Иако овде посматрамо опште трендове, наглашавамо да разумевање нарушених релација скалирања може пружити корисне стратегије за дизајн нових материјала.

Закључци Abil-Pedersena и сар. [142] не могу се директно применити овде, што је последица делимичног атомског или молекуларног карактера SA метала на испитиваним носачима, што се може закључити из одговарајућих DOS дијаграма (Слике 26-29). Треба напоменути да раније нису пронађене релације скалирања за кисеоничне врсте битне у реакцији редукције кисеоника на SA металима уграђеним у решетку графена [122]. Нови увиди у реактивност графена са хетероатомима показују да такве релације постоје и да је скалирање заправо веома добро за широк спектар SA уграђених у различите графенске површине [144,145].

**Табела 16.** Енергије адсорпције (у јединицама eV) H и AH<sub>x</sub> система на M@VG моделу SAC. Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

| M        | H     | A     | AH    | AH <sub>2</sub> | AH <sub>3</sub> | AH <sub>4</sub> |
|----------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>C</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       | -2.01 | -3.34 | -3.56 | -3.62           | -1.89           | -0.10           |
| Cu       | -2.20 | -3.29 | -3.83 | -3.65           | -2.00           | -0.13           |
| Ru       | -2.44 | -3.58 | -3.84 | -3.72           | -2.34           | -0.24           |
| Rh       | -2.65 | -3.30 | -3.68 | -3.85           | -2.52           | -0.15           |
| Pd       | -2.05 | -3.04 | -3.27 | -3.35           | -1.64           | -0.10           |
| Ag       | -2.26 | -2.51 | -3.11 | -3.26           | -1.57           | -0.15           |
| Ir       | -3.26 | -3.87 | -4.44 | -4.57           | -3.15           | -0.11           |
| Pt       | -2.44 | -3.72 | -4.13 | -4.19           | -2.26           | -0.11           |
| Au       | -3.25 | -4.34 | -4.93 | -4.56           | -2.76           | -0.27           |
| <b>N</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -2.50 | -3.00 | -2.70           | -0.73           |                 |
| Cu       |       | -2.42 | -2.79 | -2.68           | -0.96           |                 |
| Ru       |       | -2.36 | -2.71 | -2.85           | -1.34           |                 |
| Rh       |       | -2.24 | -2.63 | -3.00           | -0.76           |                 |
| Pd       |       | -1.94 | -2.51 | -2.35           | -0.66           |                 |
| Ag       |       | -1.26 | -1.88 | -2.49           | -0.92           |                 |
| Ir       |       | -2.99 | -3.37 | -3.64           | -0.72           |                 |
| Pt       |       | -2.73 | -3.36 | -2.79           | -0.46           |                 |
| Au       |       | -3.72 | -3.70 | -3.52           | -1.52           |                 |
| <b>O</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -4.46 | -3.75 | -0.36           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.84 | -3.43 | -0.52           |                 |                 |
| Ru       |       | -3.85 | -3.83 | -0.79           |                 |                 |
| Rh       |       | -3.97 | -3.91 | -0.40           |                 |                 |
| Pd       |       | -3.92 | -3.34 | -0.32           |                 |                 |
| Ag       |       | -2.97 | -3.28 | -0.50           |                 |                 |
| Ir       |       | -4.90 | -4.49 | -0.27           |                 |                 |
| Pt       |       | -4.75 | -3.65 | -0.19           |                 |                 |
| Au       |       | -4.89 | -4.14 | -0.48           |                 |                 |
| <b>S</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -3.78 | -2.91 | -0.62           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.46 | -3.01 | -0.73           |                 |                 |
| Ru       |       | -3.27 | -3.09 | -1.09           |                 |                 |
| Rh       |       | -3.34 | -3.30 | -0.76           |                 |                 |
| Pd       |       | -3.46 | -2.81 | -0.45           |                 |                 |
| Ag       |       | -3.00 | -2.87 | -0.74           |                 |                 |
| Ir       |       | -4.10 | -3.84 | -0.83           |                 |                 |
| Pt       |       | -4.28 | -3.21 | -0.72           |                 |                 |
| Au       |       | -4.62 | -3.74 | -1.12           |                 |                 |

**Табела 17.** Енергије адсорпције (у јединицама eV) H и AH<sub>x</sub> система на M@PG моделу SAC. Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

| M        | H     | A     | AH    | AH <sub>2</sub> | AH <sub>3</sub> | AH <sub>4</sub> |
|----------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>C</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       | -2.51 | -3.95 | -4.50 | -4.27           | -2.25           | -0.85           |
| Cu       | -3.37 | -3.41 | -4.32 | -4.51           | -3.09           | -0.06           |
| Ru       | -2.21 | -6.74 | -5.68 | -4.37           | -2.04           | -0.29           |
| Rh       | -1.94 | -5.55 | -5.43 | -4.44           | -2.38           | -0.31           |
| Pd       | -1.97 | -3.26 | -3.52 | -3.49           | -1.64           | -0.35           |
| Ag       | -2.58 | -2.30 | -3.02 | -3.37           | -2.17           | -0.07           |
| Ir       | -3.03 | -6.43 | -7.45 | -5.25           | -2.81           | -1.00           |
| Pt       | -2.76 | -5.39 | -4.91 | -4.91           | -2.41           | -0.99           |
| Au       | -3.53 | -3.70 | -4.08 | -4.45           | -3.09           | -0.11           |
| <b>N</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -2.72 | -3.26 | -3.12           | -1.62           |                 |
| Cu       |       | -2.80 | -3.13 | -3.50           | -1.30           |                 |
| Ru       |       | -4.56 | -4.19 | -3.25           | -1.39           |                 |
| Rh       |       | -3.28 | -3.20 | -2.67           | -1.18           |                 |
| Pd       |       | -2.04 | -2.10 | -2.15           | -1.31           |                 |
| Ag       |       | -1.66 | -2.09 | -1.99           | -0.27           |                 |
| Ir       |       | -4.76 | -4.99 | -3.49           | -2.00           |                 |
| Pt       |       | -3.05 | -3.05 | -3.11           | -1.94           |                 |
| Au       |       | -2.72 | -2.82 | -2.96           | -0.83           |                 |
| <b>O</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -4.24 | -3.83 | -0.92           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.90 | -4.43 | -0.62           |                 |                 |
| Ru       |       | -4.81 | -4.07 | -0.63           |                 |                 |
| Rh       |       | -3.98 | -3.61 | -0.60           |                 |                 |
| Pd       |       | -2.82 | -2.74 | -0.69           |                 |                 |
| Ag       |       | -2.34 | -3.32 | -0.07           |                 |                 |
| Ir       |       | -4.98 | -4.52 | -1.16           |                 |                 |
| Pt       |       | -4.00 | -3.56 | -1.05           |                 |                 |
| Au       |       | -3.26 | -3.64 | -0.24           |                 |                 |
| <b>S</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -3.92 | -3.38 | -1.68           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.79 | -3.91 | -0.97           |                 |                 |
| Ru       |       | -4.64 | -3.55 | -1.12           |                 |                 |
| Rh       |       | -3.85 | -3.24 | -1.23           |                 |                 |
| Pd       |       | -2.83 | -2.53 | -1.35           |                 |                 |
| Ag       |       | -2.65 | -3.05 | -0.12           |                 |                 |
| Ir       |       | -4.67 | -4.12 | -2.14           |                 |                 |
| Pt       |       | -3.97 | -3.48 | -2.07           |                 |                 |
| Au       |       | -3.42 | -3.49 | -0.62           |                 |                 |

**Табела 18.** Енергије адсорпције (у јединицама eV) H и AH<sub>x</sub> система (A = C, N, O и S) на M@NDG моделу SAC. Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

| M        | H     | A     | AH    | AH <sub>2</sub> | AH <sub>3</sub> | AH <sub>4</sub> |
|----------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>C</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       | -2.79 | -4.02 | -4.61 | -4.34           | -2.44           | -0.84           |
| Cu       | -3.07 | -3.12 | -4.10 | -4.21           | -2.80           | -0.09           |
| Ru       | -2.83 | -6.46 | -5.58 | -5.07           | -2.55           | -0.31           |
| Rh       | -2.58 | -5.14 | -5.12 | -4.31           | -2.20           | -0.36           |
| Pd       | -2.22 | -3.38 | -3.73 | -3.66           | -1.83           | -0.58           |
| Ag       | -2.73 | -2.30 | -3.23 | -3.53           | -2.28           | -0.07           |
| Ir       | -3.24 | -6.83 | -7.13 | -5.52           | -2.93           | -0.95           |
| Pt       | -3.30 | -5.06 | -4.79 | -4.74           | -2.89           | -0.60           |
| Au       | -2.89 | -3.11 | -3.49 | -3.80           | -2.46           | -0.10           |
| <b>N</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -2.77 | -3.32 | -3.60           | -1.59           |                 |
| Cu       |       | -2.51 | -2.84 | -3.18           | -1.17           |                 |
| Ru       |       | -4.35 | -4.08 | -3.29           | -1.36           |                 |
| Rh       |       | -2.98 | -3.05 | -2.63           | -1.27           |                 |
| Pd       |       | -2.07 | -2.21 | -2.52           | -1.30           |                 |
| Ag       |       | -1.82 | -1.44 | -2.20           | -0.61           |                 |
| Ir       |       | -4.74 | -4.02 | -3.72           | -2.01           |                 |
| Pt       |       | -2.91 | -3.20 | -3.37           | -1.66           |                 |
| Au       |       | -2.09 | -2.19 | -2.34           | -0.85           |                 |
| <b>O</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -4.33 | -4.29 | -0.94           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.72 | -4.26 | -0.65           |                 |                 |
| Ru       |       | -4.84 | -3.90 | -0.69           |                 |                 |
| Rh       |       | -3.75 | -3.46 | -0.60           |                 |                 |
| Pd       |       | -3.11 | -3.33 | -0.71           |                 |                 |
| Ag       |       | -2.77 | -3.34 | -0.14           |                 |                 |
| Ir       |       | -5.12 | -4.36 | -1.16           |                 |                 |
| Pt       |       | -4.10 | -4.00 | -0.85           |                 |                 |
| Au       |       | -2.80 | -3.15 | -0.35           |                 |                 |
| <b>S</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -4.03 | -3.94 | -1.69           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.58 | -3.72 | -0.79           |                 |                 |
| Ru       |       | -4.61 | -3.47 | -1.43           |                 |                 |
| Rh       |       | -3.76 | -3.16 | -1.33           |                 |                 |
| Pd       |       | -3.11 | -3.04 | -1.32           |                 |                 |
| Ag       |       | -2.88 | -3.04 | -0.18           |                 |                 |
| Ir       |       | -4.77 | -4.22 | -1.97           |                 |                 |
| Pt       |       | -4.04 | -3.80 | -1.72           |                 |                 |
| Au       |       | -2.99 | -2.94 | -0.60           |                 |                 |

**Табела 19.** Енергије адсорпције (у јединицама eV) H и AH<sub>x</sub> система (A = C, N, O и S) на M@BDG моделу SAC. Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

| M        | H     | A     | AH    | AH <sub>2</sub> | AH <sub>3</sub> | AH <sub>4</sub> |
|----------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>C</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       | -2.40 | -4.55 | -4.93 | -4.23           | -2.19           | -0.76           |
| Cu       | -2.47 | -2.84 | -3.80 | -3.96           | -2.21           | -0.33           |
| Ru       | -2.81 | -6.36 | -5.62 | -4.93           | -2.70           | -0.25           |
| Rh       | -2.81 | -6.12 | -5.12 | -4.92           | -2.47           | -0.29           |
| Pd       | -2.34 | -3.99 | -3.79 | -3.37           | -1.50           | -0.54           |
| Ag       | -2.02 | -2.17 | -2.84 | -3.08           | -1.68           | -0.26           |
| Ir       | -3.58 | -6.99 | -6.82 | -6.12           | -3.31           | -0.39           |
| Pt       | -3.09 | -5.44 | -5.44 | -4.77           | -2.85           | -0.82           |
| Au       | -2.87 | -3.23 | -3.65 | -4.04           | -2.46           | -0.23           |
| <b>N</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -2.90 | -3.31 | -3.01           | -1.56           |                 |
| Cu       |       | -2.12 | -2.50 | -2.94           | -1.75           |                 |
| Ru       |       | -5.00 | -3.96 | -3.64           | -1.57           |                 |
| Rh       |       | -3.86 | -3.80 | -3.05           | -1.38           |                 |
| Pd       |       | -2.14 | -2.36 | -1.97           | -1.26           |                 |
| Ag       |       | -1.29 | -1.60 | -2.03           | -1.17           |                 |
| Ir       |       | -5.48 | -5.34 | -4.11           | -1.80           |                 |
| Pt       |       | -3.20 | -3.30 | -3.17           | -1.75           |                 |
| Au       |       | -2.12 | -2.32 | -2.60           | -1.30           |                 |
| <b>O</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -4.09 | -3.87 | -0.92           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.37 | -3.68 | -1.07           |                 |                 |
| Ru       |       | -5.21 | -4.43 | -1.02           |                 |                 |
| Rh       |       | -4.28 | -3.82 | -0.64           |                 |                 |
| Pd       |       | -2.79 | -2.81 | -0.72           |                 |                 |
| Ag       |       | -2.27 | -2.76 | -0.64           |                 |                 |
| Ir       |       | -6.05 | -4.58 | -1.05           |                 |                 |
| Pt       |       | -3.88 | -3.54 | -0.94           |                 |                 |
| Au       |       | -2.85 | -3.25 | -0.60           |                 |                 |
| <b>S</b> |       |       |       |                 |                 |                 |
| Ni       |       | -3.73 | -3.24 | -1.52           |                 |                 |
| Cu       |       | -3.20 | -3.24 | -1.48           |                 |                 |
| Ru       |       | -4.62 | -3.32 | -1.42           |                 |                 |
| Rh       |       | -4.12 | -3.34 | -1.55           |                 |                 |
| Pd       |       | -2.72 | -2.34 | -1.28           |                 |                 |
| Ag       |       | -2.37 | -2.54 | -0.93           |                 |                 |
| Ir       |       | -5.73 | -4.30 | -2.15           |                 |                 |
| Pt       |       | -3.90 | -3.46 | -1.90           |                 |                 |
| Au       |       | -2.97 | -3.05 | -1.19           |                 |                 |

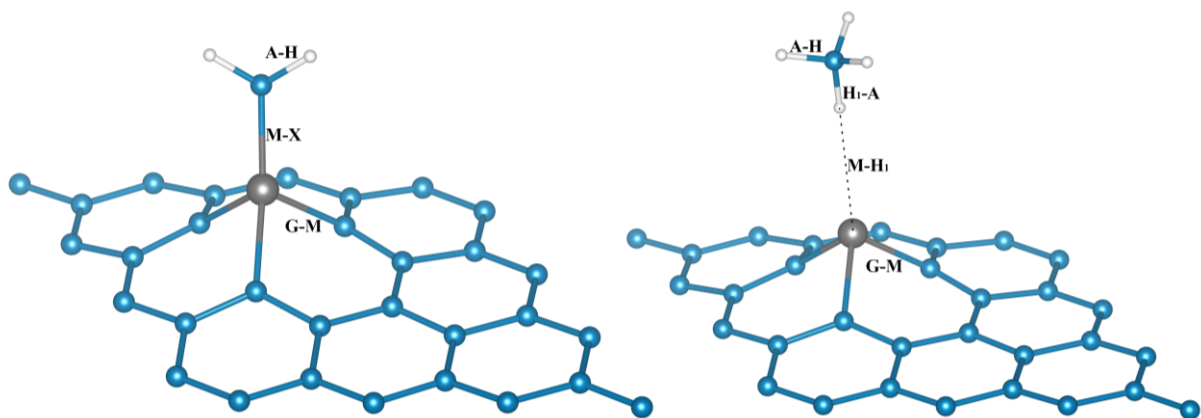
**Табела 20.** Вредности структурних параметара адсорпције Н и АН<sub>х</sub> врста (x = 0, 1, 2, 3, and 4) на М@VG моделу SAC. Детаљније објашњење параметара дато је на Слици 35. Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

| међуатомско растојање / Å |      |      |      |      |      |                 |      |                 |                 |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
|---------------------------|------|------|------|------|------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------|-----------------|------|------|-------------------|------------------|-------------------|------|
| Н                         |      |      | С    |      | СН   |                 |      | СН <sub>2</sub> |                 |      | СН <sub>3</sub> |      |      | СН <sub>4</sub> * |                  |                   |      |
| М                         | G-M  | M-H  | G-M  | M-A  | G-M  | M-A             | A-H  | G-M             | M-A             | A-H  | G-M             | M-A  | A-H  | G-M               | M-H <sub>1</sub> | H <sub>1</sub> -A | A-H  |
| Ni                        | 1.82 | 1.55 | 1.83 | 1.73 | 1.84 | 1.73            | 1.11 | 1.81            | 1.76            | 1.10 | 1.92            | 1.96 | 1.10 | 1.80              | 2.34             | 1.11              | 1.10 |
| Cu                        | 1.88 | 1.52 | 1.87 | 1.71 | 1.88 | 1.69            | 1.10 | 1.90            | 1.81            | 1.10 | 1.88            | 1.95 | 1.10 | 1.88              | 2.14             | 1.11              | 1.10 |
| Ru                        | 1.91 | 1.69 | 1.96 | 1.81 | 1.95 | 1.84            | 1.11 | 1.92            | 2.02            | 1.10 | 1.92            | 2.10 | 1.10 | 1.92              | 2.07             | 1.12              | 1.10 |
| Rh                        | 1.90 | 1.68 | 1.95 | 1.87 | 1.93 | 1.97            | 1.10 | 1.91            | 2.03            | 1.10 | 1.91            | 2.09 | 1.10 | 1.95              | 2.80             | 1.11              | 1.10 |
| Pd                        | 1.95 | 1.67 | 1.98 | 1.89 | 1.96 | 1.91            | 1.11 | 1.96            | 1.95            | 1.10 | 1.96            | 2.14 | 1.10 | 1.96              | 2.51             | 1.11              | 1.10 |
| Ag                        | 2.12 | 1.67 | 2.13 | 1.95 | 2.12 | 2.00            | 1.10 | 2.13            | 2.06            | 1.10 | 2.23            | 2.15 | 1.10 | 2.21              | 2.15             | 1.11              | 1.10 |
| Ir                        | 1.92 | 1.68 | 1.95 | 1.88 | 1.94 | 1.94            | 1.09 | 1.93            | 2.02            | 1.10 | 1.92            | 2.09 | 1.10 | 1.91              | 2.59             | 1.11              | 1.10 |
| Pt                        | 1.98 | 1.70 | 1.99 | 1.90 | 1.99 | 1.88            | 1.10 | 1.97            | 1.94            | 1.10 | 1.98            | 2.12 | 1.10 | 1.92              | 2.30             | 1.11              | 1.10 |
| Au                        | 2.06 | 1.64 | 2.05 | 1.80 | 2.05 | 1.78            | 1.10 | 2.10            | 1.92            | 1.10 | 2.07            | 2.10 | 1.10 | 2.08              | 2.40             | 1.11              | 1.10 |
| N                         |      |      | NH   |      |      | NH <sub>2</sub> |      |                 | NH <sub>3</sub> |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
|                           | G-M  | M-A  | G-M  | M-A  | A-H  | G-M             | M-A  | A-H             | G-M             | M-A  | A-H             |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ni                        |      | 1.82 | 1.58 | 1.81 | 1.67 | 1.03            | 1.83 | 1.82            | 1.02            | 1.83 | 2.15            | 1.03 |      |                   |                  |                   |      |
| Cu                        |      | 1.87 | 1.64 | 1.91 | 1.67 | 1.02            | 1.94 | 1.81            | 1.02            | 1.94 | 2.08            | 1.02 |      |                   |                  |                   |      |
| Ru                        |      | 1.94 | 1.89 | 1.94 | 1.92 | 1.04            | 1.92 | 2.02            | 1.03            | 1.92 | 2.23            | 1.03 |      |                   |                  |                   |      |
| Rh                        |      | 1.92 | 1.96 | 1.92 | 1.95 | 1.04            | 1.91 | 2.00            | 1.03            | 1.93 | 2.30            | 1.02 |      |                   |                  |                   |      |
| Pd                        |      | 1.98 | 1.71 | 1.96 | 1.84 | 1.04            | 1.98 | 2.00            | 1.02            | 1.99 | 2.37            | 1.02 |      |                   |                  |                   |      |
| Ag                        |      | 2.06 | 1.83 | 2.10 | 1.88 | 1.03            | 2.10 | 2.01            | 1.02            | 2.22 | 2.28            | 1.02 |      |                   |                  |                   |      |
| Ir                        |      | 1.96 | 1.79 | 1.94 | 1.85 | 1.03            | 1.93 | 1.98            | 1.03            | 1.94 | 2.29            | 1.03 |      |                   |                  |                   |      |
| Pt                        |      | 1.98 | 1.83 | 1.97 | 1.85 | 1.03            | 2.00 | 2.00            | 1.02            | 1.99 | 2.43            | 1.02 |      |                   |                  |                   |      |
| Au                        |      | 2.03 | 1.75 | 2.05 | 1.80 | 1.02            | 2.04 | 1.96            | 1.02            | 1.98 | 2.21            | 1.03 |      |                   |                  |                   |      |
| O                         |      |      | OH   |      |      | OH <sub>2</sub> |      |                 |                 |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
|                           | G-M  | M-A  | G-M  | M-A  | A-H  | G-M             | M-A  | A-H             |                 |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ni                        |      | 1.81 | 1.63 | 1.83 | 1.78 | 0.98            | 1.81 | 2.23            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Cu                        |      | 1.90 | 1.67 | 1.93 | 1.76 | 0.97            | 1.90 | 2.16            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ru                        |      | 1.95 | 1.84 | 1.92 | 1.99 | 0.98            | 1.92 | 2.26            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Rh                        |      | 1.94 | 1.79 | 1.91 | 1.97 | 0.98            | 1.92 | 2.44            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Pd                        |      | 1.95 | 1.78 | 1.97 | 1.99 | 0.98            | 1.97 | 2.51            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ag                        |      | 2.09 | 1.89 | 2.10 | 2.02 | 0.98            | 2.22 | 2.39            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ir                        |      | 1.94 | 1.79 | 1.92 | 1.96 | 0.98            | 1.93 | 2.55            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Pt                        |      | 1.97 | 1.81 | 1.99 | 2.00 | 0.98            | 1.95 | 2.95            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Au                        |      | 2.05 | 1.81 | 2.03 | 1.98 | 0.98            | 2.02 | 2.47            | 0.98            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| S                         |      |      | SH   |      |      | SH <sub>2</sub> |      |                 |                 |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
|                           | G-M  | M-A  | G-M  | M-A  | A-H  | G-M             | M-A  | A-H             |                 |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ni                        |      | 1.81 | 1.99 | 1.83 | 2.16 | 1.36            | 1.81 | 2.38            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Cu                        |      | 1.92 | 2.02 | 1.90 | 2.15 | 1.36            | 1.93 | 2.30            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ru                        |      | 1.94 | 2.20 | 1.93 | 2.32 | 1.36            | 1.92 | 2.41            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Rh                        |      | 1.93 | 2.16 | 1.92 | 2.31 | 1.36            | 1.94 | 2.48            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Pd                        |      | 1.96 | 2.14 | 1.98 | 2.33 | 1.36            | 1.97 | 2.64            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ag                        |      | 2.11 | 2.21 | 2.12 | 2.33 | 1.36            | 2.35 | 2.47            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Ir                        |      | 1.93 | 2.16 | 1.92 | 2.30 | 1.36            | 1.95 | 2.46            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Pt                        |      | 1.97 | 2.15 | 1.99 | 2.32 | 1.36            | 2.00 | 2.53            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |
| Au                        |      | 2.06 | 2.15 | 2.05 | 2.29 | 1.36            | 2.00 | 2.41            | 1.36            |      |                 |      |      |                   |                  |                   |      |

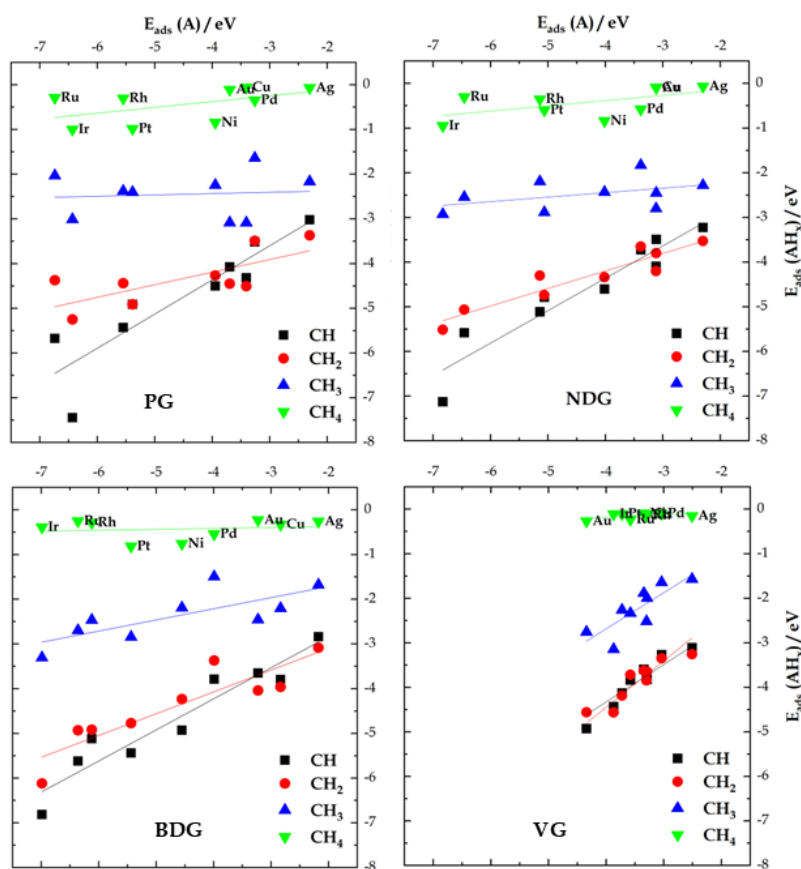
\*везује се за атом метала преко водоника (H<sub>1</sub>)

G-M – најкраће растојање између атома угљеника графенске подлоге и атома метала

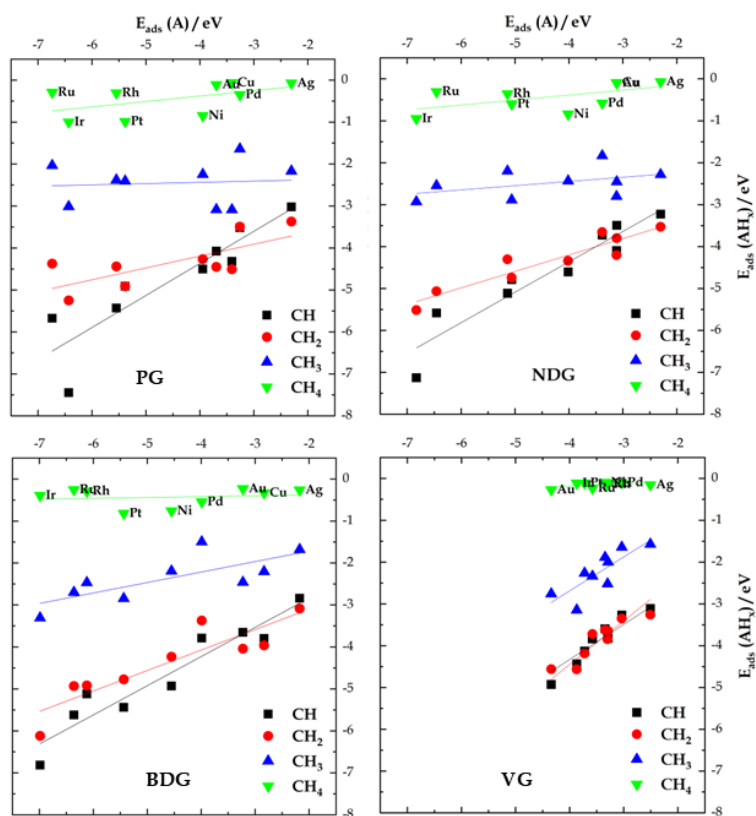
За системе са више атома водоника, дата је само једна дужина A-H везе, будући да није било разлике између њих, или је она била мања од 0.01 Å.



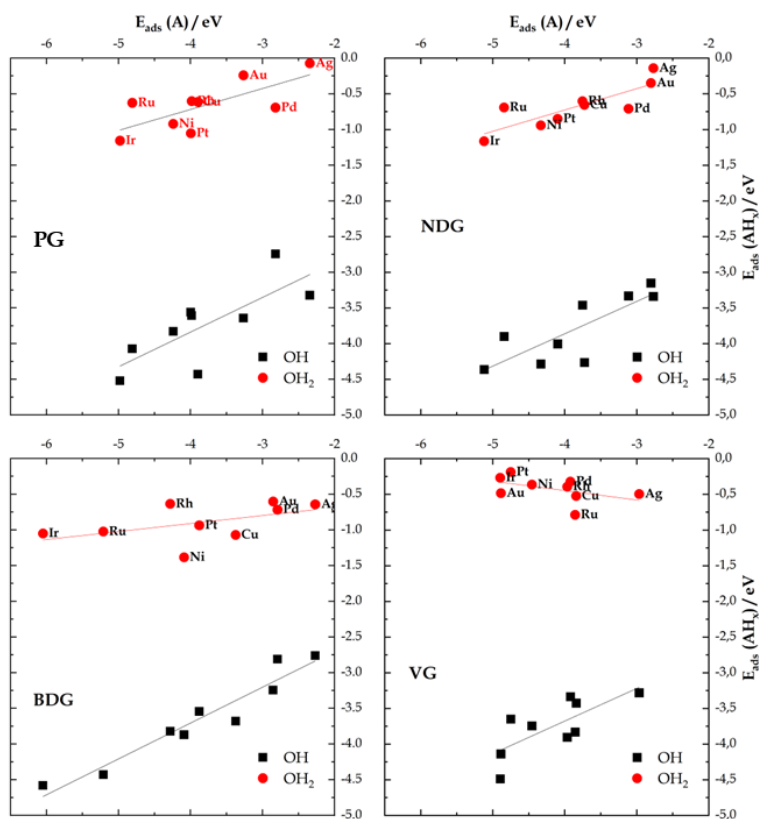
**Слика 35.** Структурни параметри адсорпције H и  $AH_x$  врста ( $x = 0, 1, 2, 3$ , and  $4$ ) на  $M@VG$  моделу SAC. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



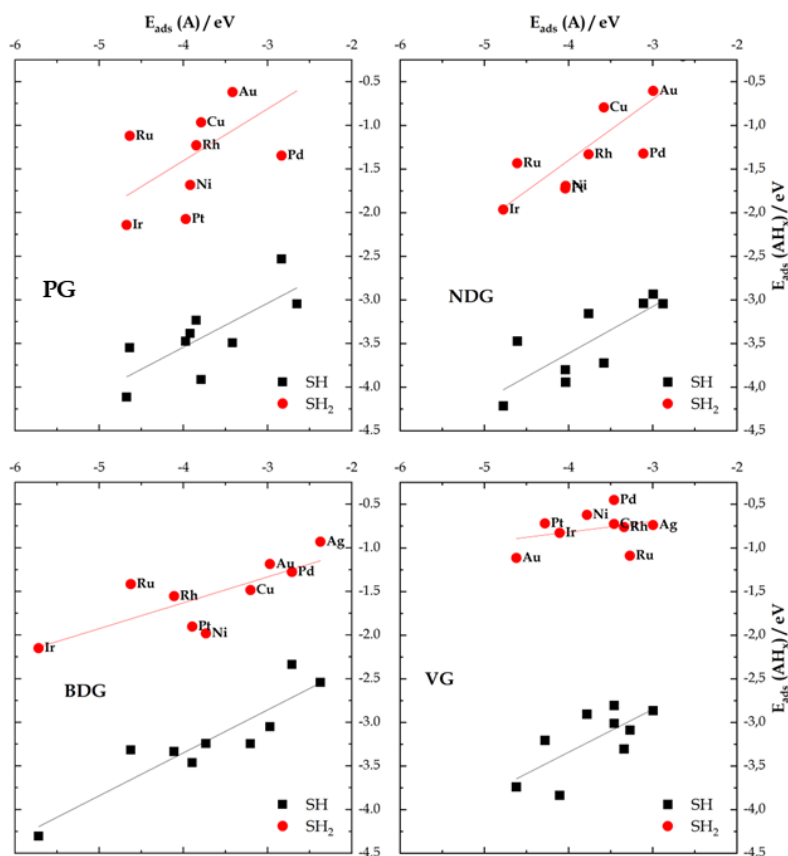
**Слика 36.** Релације скалирања између  $E_{ads}(C)$  и  $E_{ads}(CH_x)$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) за сва 4 испитана модела SAC. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



Слика 37. Релације скалирања између  $E_{\text{ads}}(\text{N})$  и  $E_{\text{ads}}(\text{NH}_x)$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) за сва 4 испитана модела SAC. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

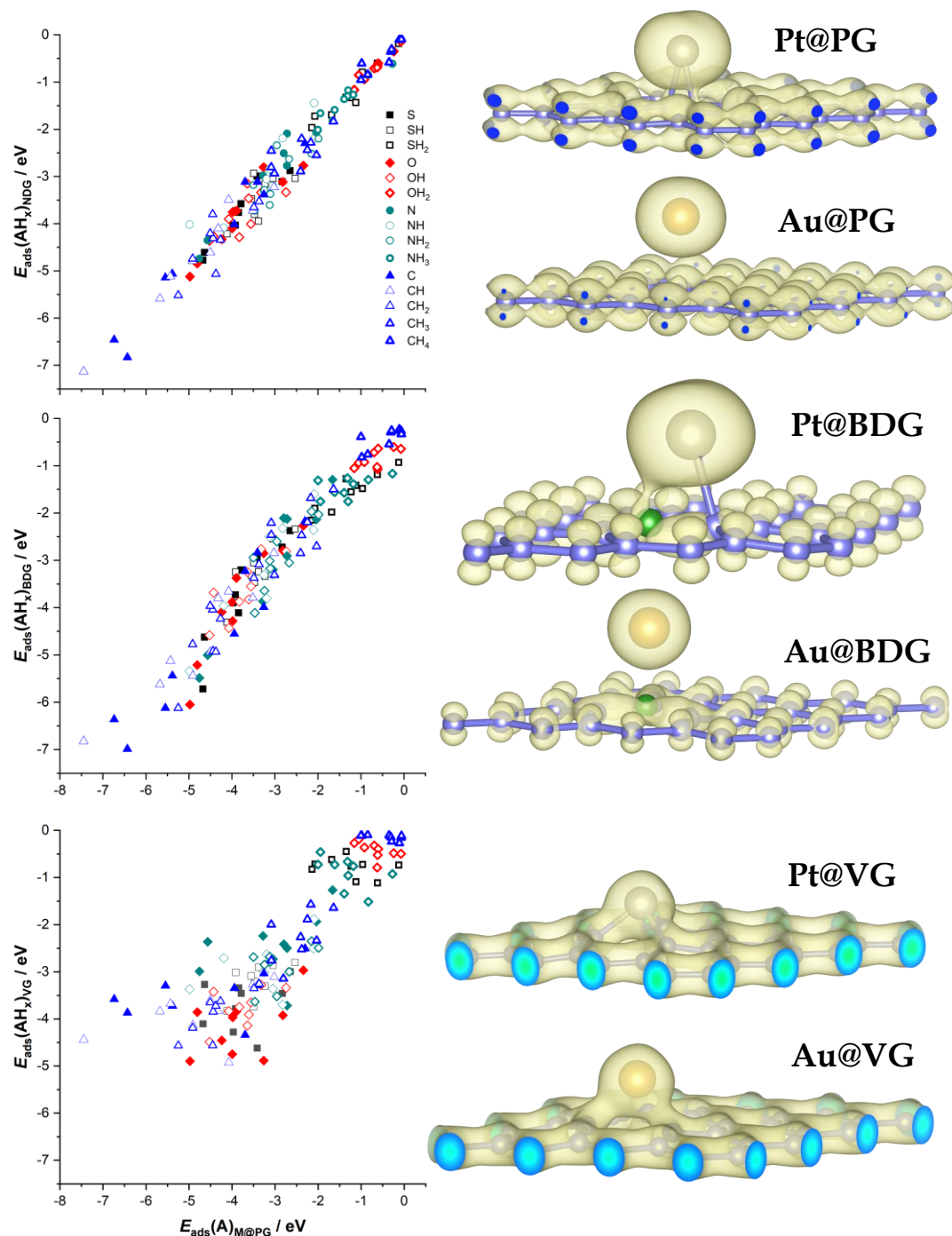


Слика 38. Релације скалирања између  $E_{\text{ads}}(\text{O})$  и  $E_{\text{ads}}(\text{OH}_x)$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) за сва 4 испитана модела SAC. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).



**Слика 39.** Релације скалирања између  $E_{\text{ads}}(\text{S})$  и  $E_{\text{ads}}(\text{SH}_x)$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) за сва 4 испитана модела SAC. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

Да би се потврдила општа веза између електронске структуре и реактивности металних SA на различитим носачима, проверен је још један тип скалирања. Метални SA релативно слабо интерагују са чистим графеном, као и са NDG и BDG (Табела 13), па су и густине стања SA на овим носачима релативно сличне (Слика 26-28). Сличност електронске структуре требало би да резултира сличном реактивношћу, што је и потврђено када се енергије адсорпције на M@PG корелишу са енергијама адсорпције на M@NDG и M@BDG (Слика 40, лево горе и лево средина). Много јаче интеракције SA са ваканцијом (Табела 13) доводе до већих промена у електронској структури SA, па је и корелација између енергија адсорпције атомских и молекулских адсорбата на M@VG много слабија у поређењу са одговарајућим енергијама адсорпције на M@PG (Слика 40, лево доле). Са приказаних интегрисаних локалних густина стања (ILDOS) за Pt и Au SA на различитим подлогама (Слика 40, десно) се такође јасно види да су Au и Pt (и други SA) на PG, NDG и BDG и даље доста налик слободним атомима, јер интеракција са подлогом релативно слабо нарушава електронску структуру SA. Међутим, d-стања SA на VG су јако хибриднизована са  $\pi$  системом графена и налик су металном проводнику, што је приказано на DOS дијаграму на Сlici 29. Као опште правило, може се рећи да M@NDG и M@BDG везују испитиване адсорbate слично као M@PG. Допант у респетки графена благо модификује везивање метала на носачу.

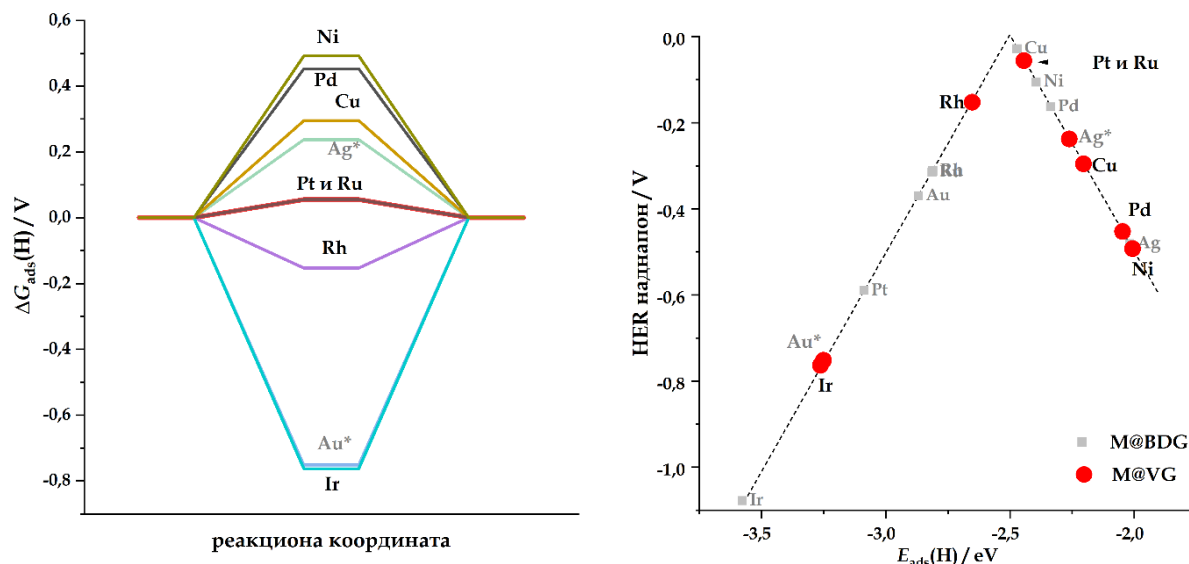


**Слика 40.** Корелација енергија адсорпције атомских и молекулских врста на  $M@PG$  и  $M@NDG$  (горе лево),  $M@BDG$  (средина лево) и  $M@VG$  (доле лево). Са десне стране су приказане изоповршине интегрисаних локалних густина стања. Интеграција је вршена у опсегу енергија који одговара d-стањима метала (Слике 27-29). Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

### 5.3.5. Катализа на моделним SAC системима – случај реакције издвајања водоника

До сада представљени скупови података о енергијама адсорпције испитаних једноставних адсорбата могу се користити за анализу различитих хемијских и електрохемијских процеса на

моделима SAC. Детаљније ће бити размотрен релативно једноставан случај електрокаталитичке реакције HER на испитиваним моделима SAC. Пратићемо приступ да је, у једноставном моделу, могуће повезати каталитичку активност са енергетиком адсорпције водоника на каталитички активном месту [146]. С обзиром да је термодинамичка стабилност модела SAC већ испитана и да само M@VG системи нису склони растварању у јако киселим растворима (изузев Ag@VG и Au@VG), фокусирамо се на ову групу SAC. Претварањем  $E_{\text{ads}}(\text{H})$  у слободну енергију формирања адсорбованог водоника ( $\Delta G_{\text{ads}}(\text{H})$ ), који је интермедијер за HER, добијају се реакциони профили HER на M@VG (Слика 41, лево).



**Слика 41.** HER каталитичка активност испитаних модела SAC – Реакциони профил за HER на M@VG системима (лево) и HER вулканска крива са подацима за M@VG (крugови) и M@BDG (квадрати). За M@VG системе, метални SA који се растварају на  $\text{pH} = 0$  означени су (\*). Сви системи M@BGD се растварају на  $\text{pH} = 0$ . Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

Реактивност SA је промењена у поређењу са изворним металним површинама. Стога, трендови у HER активности, приказани преко вулканске криве (Слика 41, десно), такође су прилично различити. На пример, Pt, Ir и Pd заузимају позиције близу врха HER вулкана у случају чистих металних површина. Међутим, код M@VG система, само Pt показује високу активност. Ir се налази на узлазној грани због веома јаког везивања водоника, док је Pd на силазној грани јер га везује слабије. Дакле, у случају Pd (и других метала на силазној грани), Фолмерова реакција, тј. формирање  $\text{H}_{\text{ads}}$ :



је одлучујући корак за HER [147]. За метале на узлазној грани, HER је ограничен уклањањем  $\text{H}_{\text{ads}}$ . Када се издвајање водоника врши на чистим металним површинама, адсорбовани водоник може бити уклоњен или Тафеловом реакцијом:



или реакцијом Хејровског [147].



Како Тафелова реакција захтева два суседна адсорбована водоника, формирање молекулског водоника би морало да се дешава реакцијом Хејровског, независно од положаја SAC на вулканској кривој. Овај закључак важи уколико метални атом везује само један водоник у току HER, што је највероватнији случај за метале на силазној грани.

Резултати указују на то да Pt@VG и Ru@VG имају највеће активности за HER. Овај резултат на први поглед није нарочито интересантан, јер су и Pt и Ru ретки и скупи, али употреба једноатомских катализатора и даље може бити корисна због смањења количине метала у катализатору. M@BDG је можда и атрактивнији систем за разматрање, јер би Cu@BDG требало да покаже чак и бољу HER активност од Pt@VG и Ru@VG (Слика 41, десно), али се сви M@BDG растварају при pH = 0.

Треба имати на уму и да се у пракси сваки метални SA налази на фазној граници са подлогом. Додатни ефекти на граници фаза могу додатно побољшати производњу H<sub>2</sub>. Ово се посебно односи на прелазак адсорбованог водоника са једне површине на другу, тзв. ефекат спиловера H<sub>ads</sub> (енгл. spillover) [148,149] који је користан када постоје јаке интеракције са активним металним местима [150]. Претходно је показано да дефекти у графенској решетки, што метални SA и јесу, обично повећавају реактивност базалне равни графена у близини дефекта. [119,151,152]. Стога, H<sub>ads</sub> би могао да прелази на графенску раван око дефекта (C<sub>x</sub>):



и H<sub>2</sub> би могао да се формира рекомбинацијом са носача у околини дефекта:



Иако овај механизам није размотрен превише детаљно у овом раду, важно је напоменути да би прелазак спиловер H<sub>ads</sub> могао бити веома користан за HER, јер би омогућио чишћење металних SA. Ефекат спиловера треба увек узети у разматрање када се прича о SAC системима, будући да су код њих сва каталитички активна места на граници фаза. Промењена реактивност подлоге у близини металног SA мења енергетику формирања H<sub>ads</sub>, што би могло омогућити да реакције (15) – (17) директно теку на подлози. Испитано је неколико система из породице M@VG, који се налазе на врху вулканске криве. За случајеве Pt@VG и Ru@VG, енергије адсорпције водоника на C местима поред металног SA износе -1.57 eV и -1.63 eV, редом. Ово указује да је формирање H<sub>ads</sub> енергетски неповољно и да је мало вероватно да ће доћи до преласка H<sub>ads</sub> са металног SA на подлогу. Међутим, у случају Cu@VG, E<sub>ads</sub>(H) на C атому у месту дефекта износи -2.52 eV, што је скоро идеална вредност за максималну HER активност. Ако се HER разматра и на C атомима графена, Cu@VG би био најактивнији катализатор међу проучаванима. Осим тога, формирање H<sub>ads</sub> на Cu месту праћено је вредношћу од -2.20 eV (Табела 2), што значи да H<sub>ads</sub> може прећи са подлоге на Cu у обрнутом спиловер процесу, аналогном реакцијама (18) и (19). Термодинамичка баријера за овај процес је приближно 0.32 eV, што може бити савладано на собној температури.

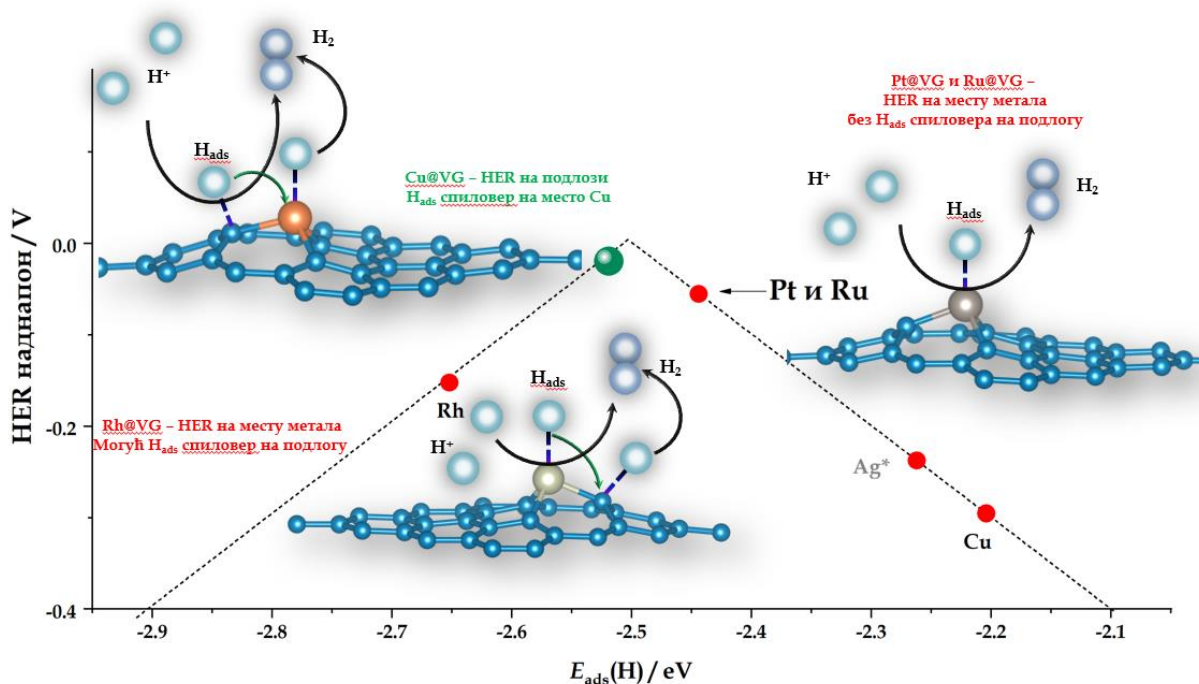
С обзиром на то да у случају Cu@VG водоник јаче везује за C место у дефекту, проверено је да ли се исто дешава код других метала. Слично понашање уочено је за Ag@VG и Au@VG (Табела 21). Овај ефекат се без сумње приписује слабијој вези Cu, Ag и Au у месту дефекта (Табела 13), што доводи до тога да C атоми нису потпуно засићени, за разлику од осталих случајева, где се H<sub>ads</sub> формира на металним местима.

На крају, у случају Rh@VG, енергија адсорпције водоника на C месту дефекта износи -2.04 eV. Ово указује да би H<sub>ads</sub> могао да мигрира са Rh SA на C места у околини уз термодинамичку баријеру од 0.61 eV. Ова баријера је релативно велика, али може бити савладана на собној или вишој температури. На основу ових резултата, врх вулканске криве (Слика 41)

може бити редефинисан, као што је приказано на Слици 42, уз назнаку различитих могућности за паралелно одвијање HER, слично као у реф. [153].

**Табела 21.** Енергије адсорпције водоника ( $E_{\text{ads}}(\text{H})$ ) на С атомима подлоге поред металних SA за системе M@VG. Подаци репродуковани из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

| M@VG | $E_{\text{ads}}(\text{H})$ / eV | тотална магнетизација / $\mu_B$ |
|------|---------------------------------|---------------------------------|
| Ni   | -2.10                           | 0.84                            |
| Cu   | -2.52                           | 0.00                            |
| Ru   | -1.63                           | 1.00                            |
| Rh   | -2.04                           | 0.00                            |
| Pd   | -1.75                           | 0.31                            |
| Ag   | -3.18                           | 0.00                            |
| Ir   | -1.87                           | 0.00                            |
| Pt   | -1.57                           | 0.03                            |
| Au   | -3.00                           | 0.00                            |



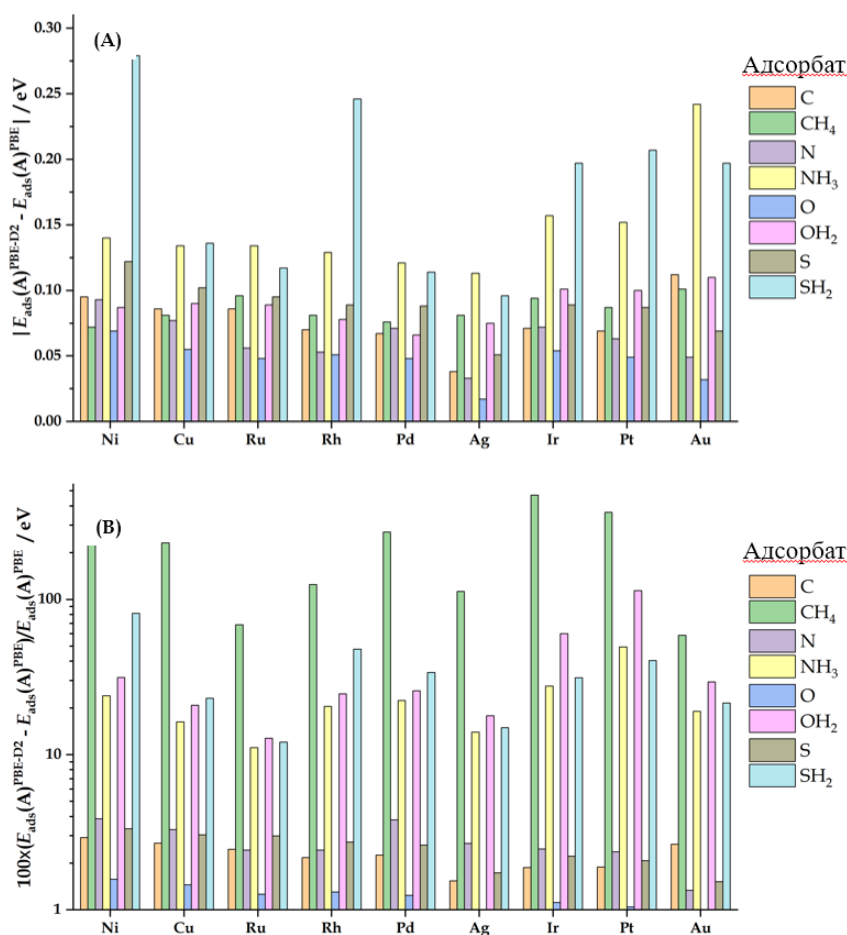
**Слика 42.** Врх вулканске криве за HER, са различитим реакциони путевима. У случају Rh@VG, реакција се одвија на металном месту, док је прелазак  $\text{H}_{\text{ads}}$  на подлогу могућ. За Cu@VG, активна места за HER су С атоми око дефекта, док  $\text{H}_{\text{ads}}$  може прелазити на Cu. Код Pt@VG и Ru@VG, активна места за HER су искључиво метални атоми. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

### 5.3.6. Утицај дисперзионих интеракција

Као што смо већ видели, хемијска инертност графена диктира да се дисперзионе интеракције увек морају узети у обзир при теоријском разматрању реактивности површине [154]. У овом раду је доследно коришћен PBE-D2 приступ, који није пресудан када су присутне јаке хемијске везе (M-A и M-AH<sub>x</sub> интеракције), али је важан у случају интеракције метала и графена (посебно за PG, NDG и BDG).

Из Табеле 13 је јасно да допринос дисперзионих интеракција може бити и до 0.6 eV, што у неким случајевима чини значајан део  $E_{\text{ads}}(\text{M})$ . Код адсорпције атомских и молекуларних врста на активним местима SAC-ова, ефекти су такође присутни и достижу до 0.3 eV (Слика 43). Ова вредност је нешто мања у апсолутном смислу у односу на утицај на  $E_{\text{ads}}(\text{M})$ , али су релативни доприноси веома високи, посебно у случају потпуно засићених адсорбата (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, OH<sub>2</sub> и SH<sub>2</sub>). Ово је очекивано, јер се у случају CH<sub>4</sub> готово искључиво јављају дисперзионе интеракције, док NH<sub>3</sub>, OH<sub>2</sub> и SH<sub>2</sub> поседују слободне електронске парове, што омогућава електростатичке интеракције и интеракције са d-стањима металних SA.

На основу добијених резултата, може се закључити да дисперзионе интеракције увек треба узети у обзир када се испитују системи који укључују чист графен или модификоване графенске површине.



**Слика 43.** Апсолутни (A) и релативни (B) допринос дисперзионих интеракција енергији адсорпције за испитане адсорбате на M@VG моделу SAC. Преузето из реф. [139], © John Wiley and Sons (2021).

## 5.4. Закључак

Разматрано је девет метала који се често користе у каталитичким и електрокаталитичким процесима (Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt и Au) и њихова примена као једноатомских катализатора са подлогама на бази графена. Супституционо допинговање чистог графена бором и азотом благо модификује везивање металних појединачних атома на хемијски инертној равни графена. С друге стране, присуство ваканције доводи до веома јаког везивања. Као резултат тога, могу се добити стабилни једноатомски катализатори (осим у случају Ag и Au), за које се не очекује агрегација или растварање у агресивним електрохемијским условима. Испитана је реактивност модела SAC коришћењем атомских (водоник и A = C, N, O и S) и молекулских адсорбата ( $\text{AH}_x$ ,  $x = 1, 2, 3$  или 4, у зависности од A). Добијене су релације скалирања између енергија адсорпције (изузев  $\text{CH}_3$ ). Поред тога, сличност електронске структуре металних SA на чистом, N-допираном и B-допираном графену доводи до јасне корелације енергија адсорпције атомских и молекулских адсорбата на овим површинама. Ови закључци могу се користити за брзо испитивање различитих каталитичких процеса који укључују проучавање атомске и молекулске врсте. Користећи добијене податке о енергетици адсорпције водоника, анализирани су модели SAC у погледу активности за реакцију издавајања водоника. Једини обешавајући системи у овом случају су M@VG, при чему се Pt@VG и Ru@VG истичу као најактивнији системи за HER. Међутим, када се узме у обзир и допринос подлоге, најактивнији каталитички систем је Cu@VG.

У пракси, наночестице су веома захтевне за теоријску анализу, јер чак и врло мале наночестице садрже релативно велики број атома у поређењу са капацитетима квантохемијских прорачуна електронских структура. Стога је неопходно применити одређена поједностављења. У том смислу, релативна једноставност и величина модела SAC чине их идеалним за теоријску анализу. Ипак, приликом ове анализе морају се узети у обзир додатни ефекти, који су мање критични за нанокатализаторе. Пре свега, то су ефекти на границама фаза, јер је сваки метални SA увек и површински атом. Допринос подлоге и њена измењена реактивности су кључне за потпуно разумевање и предвиђање каталитичких перформанси SAC. Поред тога, у случају (модификованог) графена као подлоге за SAC и молекулских адсорбата који немају слободне електронске парове за јако хемијско везивање, при анализи реактивности моделских система путем DFT-а треба узети у обзир и дисперзионе интеракције.

## 6. Резултати анализе реактивности Стоун-Вејлс (Stone-Wales) дефекта

### 6.1. Уводно разматрање

Испитивање реактивности Стоун-Вејлс (SW) дефекта у графену има посебан значај за разумевање и контролу хемијских својстава ове материје, јер представља један од најчешћих тополошких дефеката који се јавља током синтезе, механичке деформације или термичке обраде графена. За разлику од структурних дефеката попут ваканција, које подразумевају уклањање атома из решетке, SW дефект настаје ротацијом C–C везе и доводи до реорганизације локалне структуре без промене броја атома. Ова трансформација доводи до значајне промене локалне симетрије и електронске густине стања, што директно утиче на хемијску активност у околини дефекта. Пошто је графен у идеалном облику слабо реактиван због делокализованог  $\pi$ -система, присуство SW дефекта може да представља начин за „активацију“ површине без потребе за допирањем или функционализацијом.

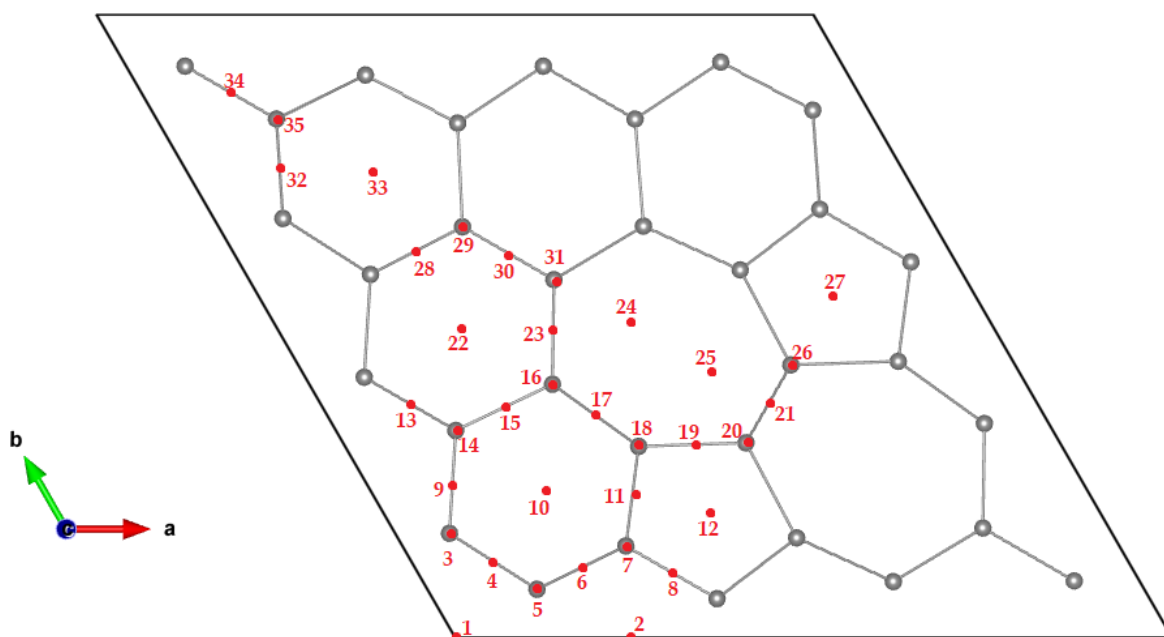
Проучавање адсорпције различитих атома на овом дефекту омогућава увид у то које врсте могу селективно да се вежу за дефектну област, што је од посебне важности за примене у сензорским уређајима, катализи, или у дизајну материјала са контролисаним реакционим местима. Упоредивањем резултата за различите групе елемената, као што су алкални и земноалкални метали, р-елементи, племенити гасови и d-метали, добија се слика о томе како SW дефект модификује интеракцију између површине и адсорбата у зависности од њихове електронске структуре. Поред тога, пошто је овај дефект релативно стабилан и често присутан у реалним узорцима, разумевање његове улоге у адсорпционим и каталитичким процесима представља кључни корак ка бољем моделовању реалних система и развоју угљеничних материјала са прецизно дефинисаним својствима.

### 6.2. Рачунски детаљи

Израчуната је адсорпција елемената прве три периоде ПСЕ. Поред тога, анализирана је и апсорпција K, Ca, изабраних d-елемената (Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au). Испитивање је вршено у 4x4 ћелији графена (32 атома) која садржи SW дефект. Као у претходним истраживањима, коришћена је минимална величина ћелије за симулацију која не изазива јаке интеракције између периодичних слика.

Адсорпција је испитана коришћењем VASP софтверског пакета. Коришћен је GGA-PBE приступ, као и PAW метод. Дисперзионе интеракције су третиране PBE-D3 приступом. За базни сет коришћени су равни таласи максималне кинетичке енергије од 600 eV, као и Гаусовско ширење од 0.025 eV за заузетост електронских нивоа. Прва дводимензионална Брилуенова зона интеграна је помоћу  $10 \times 10 \times 1$  сета k-тачака генерисаних помоћу МП шеме.

Систематски је испитано 34 почетних места за адсорпцију (Слика 44). Након одређивања преференцијалних места, као у случају испитивања SAC, извршена је интерполација енергија испитаних тачака и направљене су мапе адсорпције. Урађена су два сета прорачуна. Прво, прорачуни су урађени са ћелијом која одговара ћелији графена без дефекта. Као што је касније објашњено, ово индукује наборе у графенској равни која садржи SW дефект услед компресивног напрезања. У овим прорачунима свим атомима у ћелији је дозвољена релаксација у све три димензије. У другом сету прорачуна, и атоми и ћелија су потпуно релаксирани. Релаксација је прекинута када су Хелман-Фајнманове силе на све атоме биле мање од  $10^{-2}$  eVÅ<sup>-1</sup>, што одговара конвергенцији тоталне енергије испод 0.01 meV. Сви прорачуни су рађени уз спинску поларизацију. Поновљене графенске равни су одвојене са 20 Å вакуума.



**Слика 44.** Испитана адсорпциона места за везивање атома на површину SW-графена. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

Енергија адсорпције ( $E_{ads}$ ) добијена помоћу различитих сетова израчуната је на следећи начин:

$$E_{ads}^{rel}(A) = E_0^{rel}(A@SWG) - E_0^{rel}(SWG) - E_0(A) \quad (28)$$

$$E_{ads}^{pris}(A) = E_0^{pris}(A@SWG) - E_0^{pris}(SWG) - E_0(A) \quad (29)$$

при чему су  $E_0$  енергије основног стања адатома на SW графену ( $A@SWG$ ), SW графена ( $SWG$ ), и изолованог адатома ( $A$ ). Индексом „rel“ и „pris“ означено је да ли је ћелија релаксирана, или фиксирана на ћелију графена без дефеката. У случају егзотермне адсорпције,  $E_{ads}$  има негативну вредност.

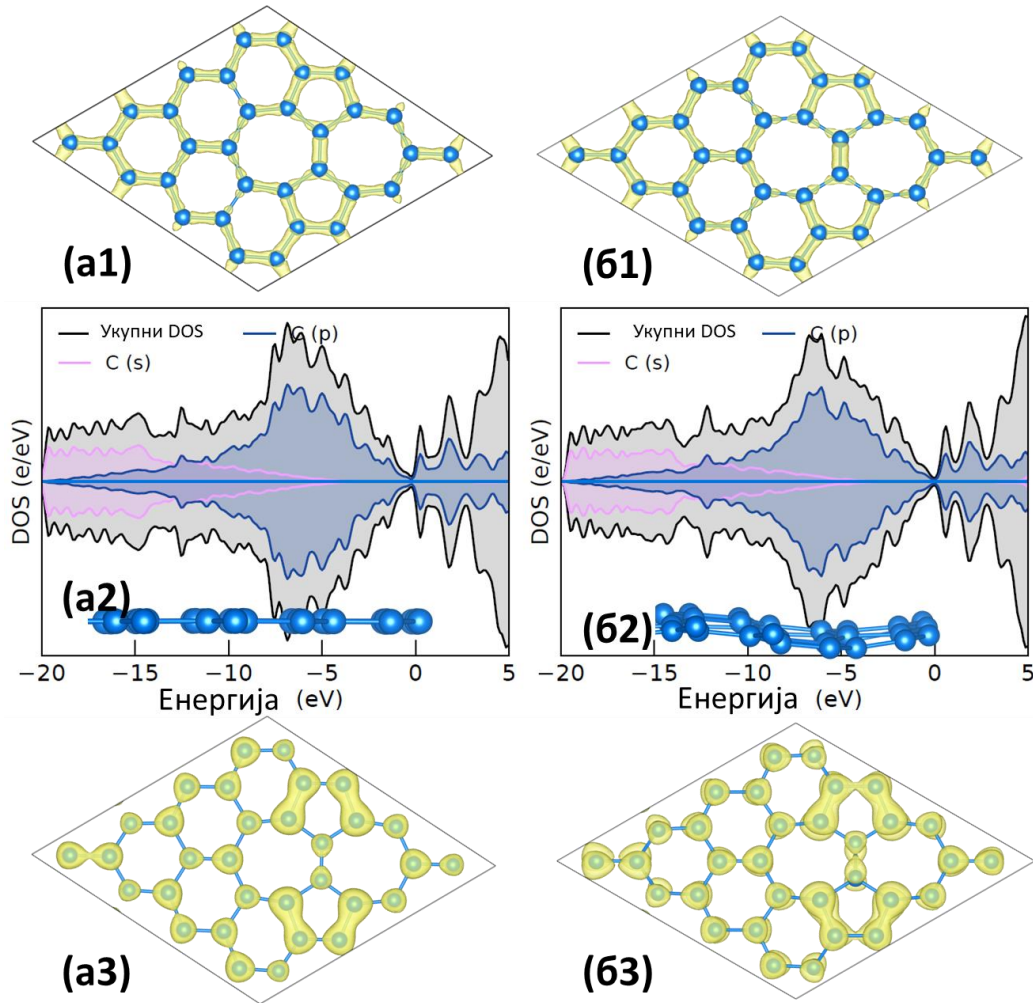
За визуализацију структура коришћен је пакет VESTA [156], док је за графичко представљање густине електронских стања коришћен пакет sumo tools [157].

## 6.3. Приказ резултата

### 6.3.1. Модели SW графена

SW дефект се формира ротацијом једне C–C везе, чиме се добијају два петочлана и два седмочлана прстена. Овај процес захтева улагање велике количине енергије. Стога, формирање овог дефекта је мало вероватно при ниским температурама [43,158]. С друге стране, уколико дође до његовог формирања у току синтезе, и уграђивања у кристалну структуру, потребно је савладати високу енергетску баријеру за повратак у графенску раван без дефекта, те стога дефект остаје у структури.

Као што је поменуто, један SW дефект је уведен у  $4 \times 4$  суперћелију чистог графена, и структура је релаксирана на два начина. У првом је релаксација изведена на ћелији и свим атомима, уз одржавање запремине ћелије константном. Као резултат је добијена готово идеално равна графенска равна са уграђеним SW дефектом (Слика 45а). Ово је у складу са претходним истраживањима, која показују да  $sp^2$ -хибридизовани материјали који садрже SW дефект показују јако мала одступања од планарности [159]. У другом случају дозвољена је само релаксација атома, док је ћелија фиксирана на ћелију чистог графена. Као резултат, долази до деформације решетке која се испољава закривљењем равни (Слика 45б). Електронске структуре оба модела су сличне (Слика 45, а2 и б2), уз нешто веће накупљање електронских стања у близини Фермијевог нивоа код структуре са фиксираном ћелијом. Парцијалне густине наелектрисања добијене интеграцијом густина стања од  $-2$  eV до Фермијеве енергије ( $0$  eV) су приказане на Слици 45 (а3 и б3).



**Слика 45.** Две структуре SW дефекта у кристалној решетки графена. Са леве стране (а) је дефект у потпуно релаксираној ћелији, приказан уз расподелу густине наелектрисања, густине стања (DOS), и изоповршине парцијалне густине наелектрисања добијене интеграцијом DOS од  $-2$  eV до Фермијеве енергије ( $0$  eV). Са десне стране (б) се налазе исти подаци за структуру фиксирану у ћелију чистог графена. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

Овај енергетски опсег је одабран имајући у виду претходне резултате који су показали да се може довести у везу са реактивношћу графена [7]. Иако је парцијална густина стања квалитативно слична, код потпуно релаксираног система у овом опсегу се налази мање наелектрисања, односно 4.8 електрона, док је се код фиксираног система налази 5.18 електрона (за систем од 32 атома). Највећа разлика примећује се на атомима угљеника који формирају дефект, стога се очекује да ће накупљање наелектрисања изазвано механичком деформацијом додатно повећати реактивност овог дефекта.

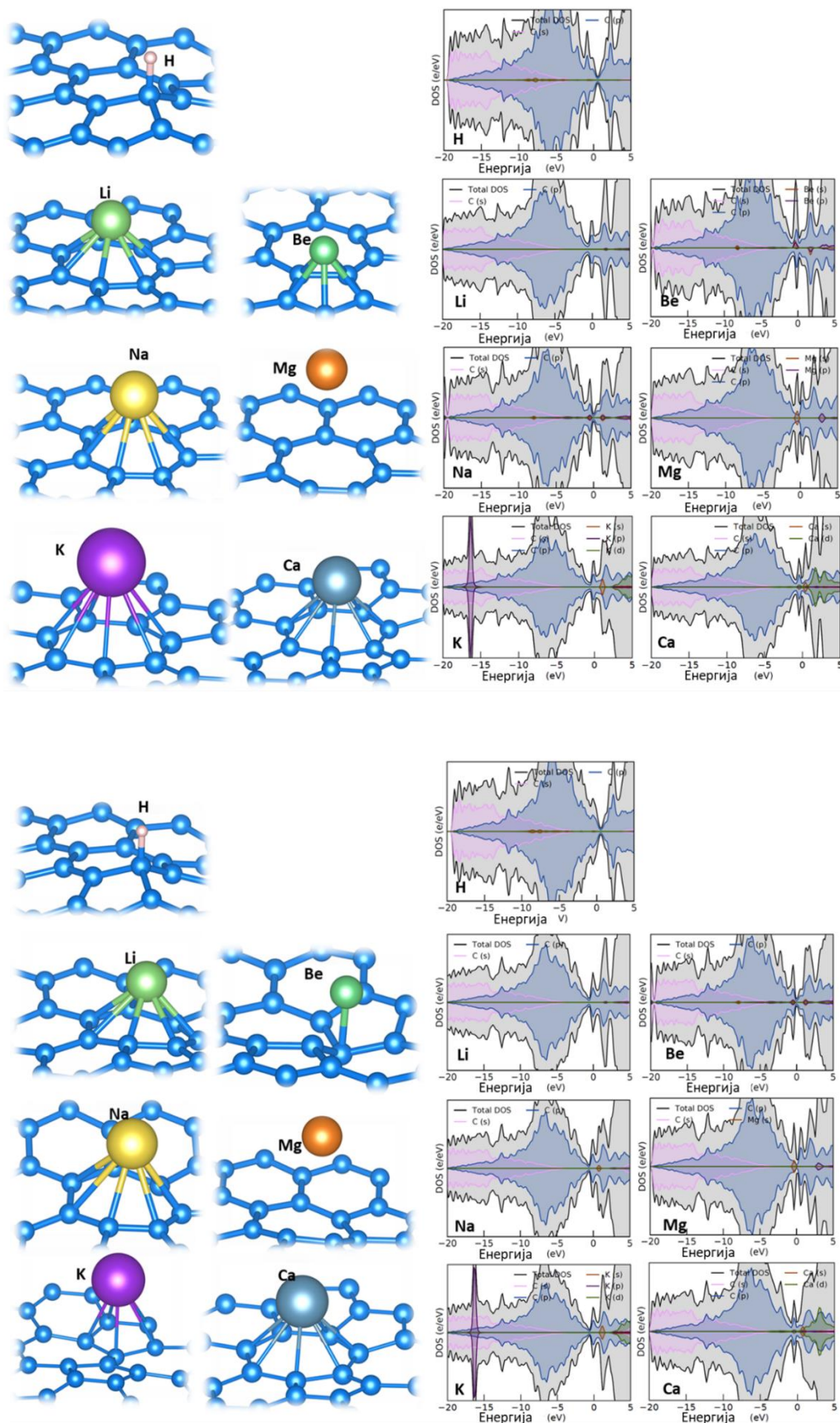
За проучавање адсорпције примењен је сличан приступ као за структурну релаксацију – системи код који је дозвољена релаксација атома и ћелије означени су као системи „релаксиране ћелије“, док су они код којих је дозвољена само релаксација атома у ћелији графена означени као системи „фиксиране ћелије“. Адсорпција атомских врста је анализирана узевши у обзир позицију адсорбата у ПСЕ. Прво су анализирани водоник и метали s-групе, потом p-елементи и племенити гасови. Потом су анализирани прелазни метали од значаја у катализи. На крају, упоређена је реактивност SW-графена са чистим графеном како би се добио комплетан преглед трендова реактивности.

### 6.3.2. Адсорпција водоника и s-елемената

За елементе прве групе, енергија везивања опада од H ка Na, и затим има пораст за K, док удаљеност адсорбата од равни расте низ групу (Табела 22). На основу овог тренда може се закључити да се јачина везивања елемената 1. групе смањује низ групу, што корелише са повећањем величине атома и смањењем њихове електронегативности.

**Табела 22.** Енергија адсорпције ( $E_{\text{ads}}$ ), удаљеност адсорбата од најближег C атома ( $d$ ), и тотална магнетизација ( $M$ ) за адсорпцију водоника, алкалних, и земноалкалних елемената. Подаци репродуковани из реф. [155], © Elsevier (2023).

| Адсорбат  | Релаксирана ћелија           |                  |             | Фиксирана ћелија             |                  |             |
|-----------|------------------------------|------------------|-------------|------------------------------|------------------|-------------|
|           | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu_B$ | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu_B$ |
| <b>H</b>  | -1.836                       | 1.113            | 0.00        | -2.121                       | 1.108            | 0.00        |
| <b>Li</b> | -1.732                       | 2.187            | 0.00        | -1.649                       | 2.180            | 0.00        |
| <b>Na</b> | -1.136                       | 2.571            | 0.00        | -1.079                       | 2.568            | 0.00        |
| <b>K</b>  | -1.575                       | 2.890            | 0.00        | -1.581                       | 2.795            | 0.00        |
| <b>Be</b> | -0.902                       | 1.904            | 0.98        | -1.100                       | 1.730            | 0.00        |
| <b>Mg</b> | -0.241                       | 3.727            | 0.00        | -0.272                       | 3.368            | 0.00        |
| <b>Ca</b> | -1.821                       | 2.417            | 0.00        | -2.113                       | 2.346            | 0.00        |



**Слика 46.** Оптимизоване структуре и DOS за адсорпцију H, алкалних и земноалкалних елемената на SWG у релаксираној хелији (горе) и фиксираној хелији (доле). Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

Водоник формира једну Н-С везу (адсорпција на месту „t“), док се Li, Na и K позиционирају изнад центра седмочланог прстена. Ова геометрија адсорпције важи како за релаксирану ћелију (Слика 46, горе), тако и за фиксирану (Слика 46, доле). Везивање Ве је егзотермније од Mg, док Са показује још јаче везивање у поређењу са ова два елемента. У релаксираној ћелији Ве се смешта у центар петочланог прстена SW дефекта (Слика 46, горе). Међутим, када је ћелија фиксирана, он се директно везује за С атом, формирајући једну Ве–С везу (Слика 46, доле). Mg се налази далеко од површине, док Са адсорбује у центру седмочланог прстена. Када се упореди адсорпција атома на релаксираној и фиксираној површини, могу се уочити измене у реактивности. Н, Ве и Са показују јачу адсорпцију на фиксираним површинама, док Li и Na показују слабије везивање. Адсорпција Na, K и Mg не показује велике промене у енергетици након механичке деформације површине (Табела 22).

Гледајући укупне трендове, електронска структура није значајно промењена адсорпцијом Н и s-метала на SW графену. Померања Фермијевог нивоа су последица израженог трансфера наелектрисања, односно п-допирања када се s-метали адсорбују на површини. Појава ненулног магнетног момента је примећена само код Ве у релаксираној ћелији (Табела 22).

### 6.3.3. Адсорпција р-елемената

Енергије везивања р-елемената на релаксираној ћелији SW графена су генерално негативније у поређењу са енергијама везивања елемената из група 1 и 2. Ово је резултат формирања ковалентних веза између адсорбата и површине (Слика 47). Наиме, када је ћелија у потпуности релаксирана, В се адсорбује у центру петочланог прстена SW дефекта, док се елементи из група 14, 15 и 16 везују на позицији „b“. Халогени (F и Cl) се директно везују изнад С атома у центру дефекта. Код р-елемената постоји општи тренд повећања егзотермности везивања са лева на десно унутар периодног система (од В до Cl). Међутим,  $E_{\text{ads}}$  достиже максимум за елементе са  $ns^2np^3$  конфигурацијом (N и P) (Табела 23). Када упоредимо енергије везивања р-елемената у релаксираним ћелијама са онима у фиксираним ћелијама, примећујемо изразитије промене енергија везивања у поређењу са елементима из група 1 и 2. Генерално, осим за Al, везивање р-елемената на фиксираној решетки чистог графена постаје егзотермније у поређењу са прорачунима за релаксирание ћелије. Ово указује на то да механичка деформација појачава јачину везивања р-елемената за површину SW графена.

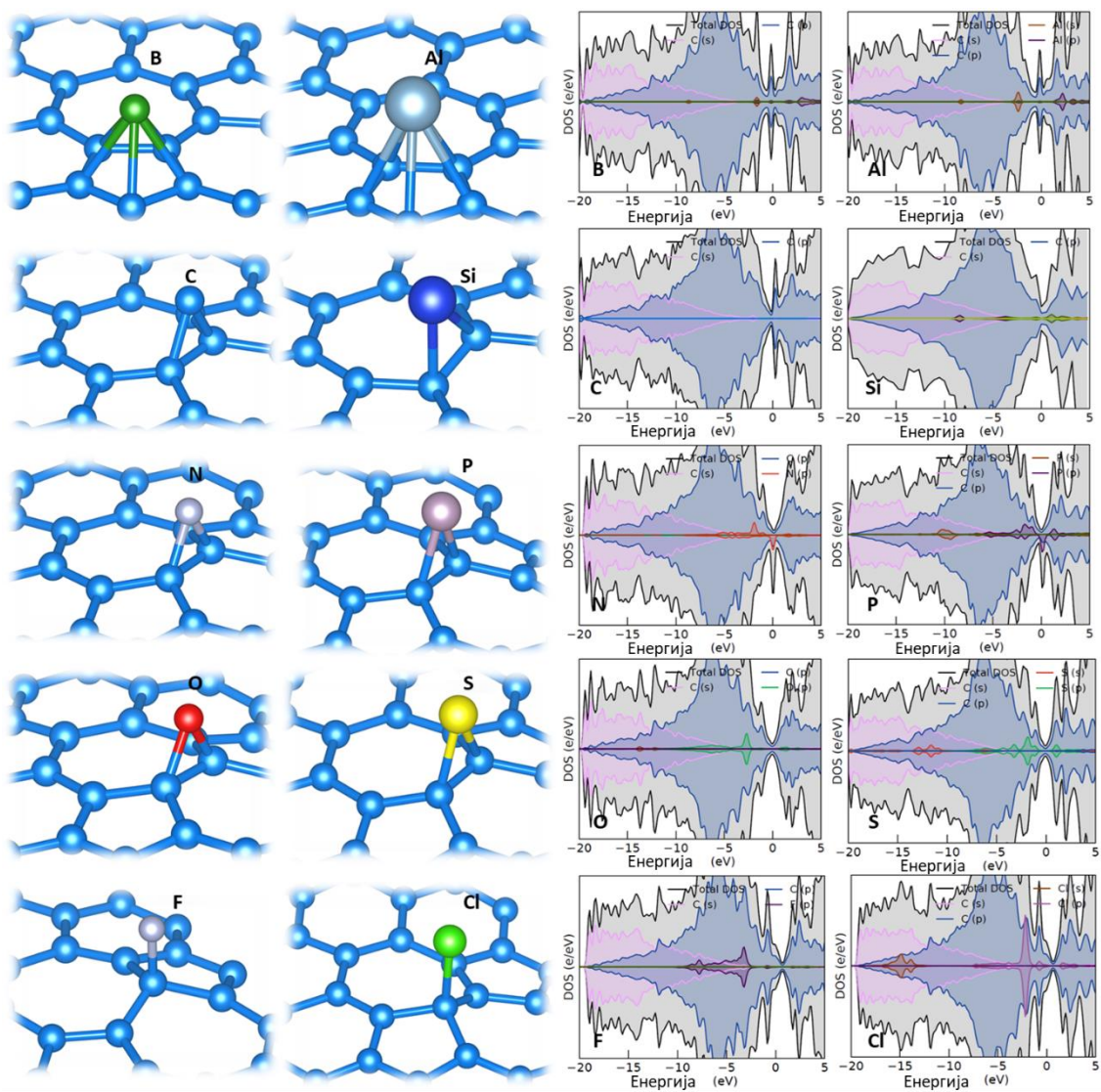
Упркос разлици у енергијама, трендови везивања су слични за релаксирание и фиксирание ћелије. Интересантно је различито понашање С, N и O у релаксираним ћелијама (Слика 47) у односу на фиксирание ћелије (Слика 48). У релаксираној ћелији, ови адсорбати се везују на позицији моста између два централна угљеникова атома SW дефекта. Међутим, када је ћелија фиксирана (и стога механички деформисана), ови адсорбати се инкорпорирају у решетку, разбијају SW дефект и формирају дефектну структуру коју можемо назвати „578“, аналогно „5775“ структури SW дефекта.

Ово понашање се подудара са претходним предвиђањима да адсорпција С може поправити SW дефект у графену [160], тако што отвара структуру дефекта која се рекомбинује у чисту решетку уз активациону енергију од само 0.87 eV (што је и даље превисоко да би се десило на собној температури). Наши налази указују да се слично понашање може очекивати за N и O, као и да сама механичка деформација такође може покренути реконструкцију SW дефекта.

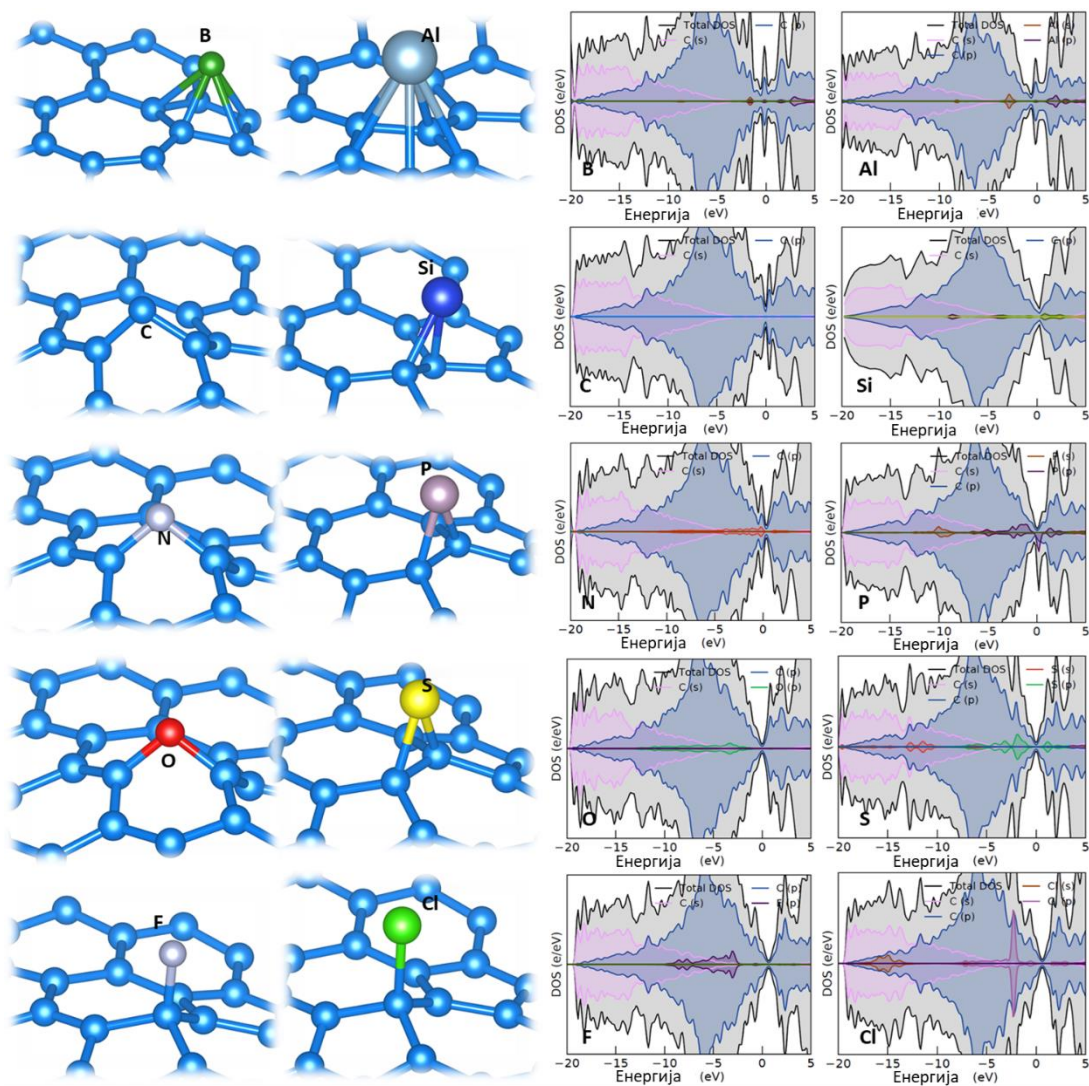
**Табела 23.** Енергија адсорпције ( $E_{\text{ads}}$ ), удаљеност адсорбата од најближег **C** атома ( $d$ ), и тотална магнетизација ( $M$ ) за адсорпцију р-елемената 2. и 3. периоде ПСЕ. Подаци репродуковани из реф. [155], © Elsevier (2023).

| Релаксирана ћелија |                              |                  |                   | Фиксирана ћелија             |                  |                   |
|--------------------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| Адсорбат           | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu\text{B}$ | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu\text{B}$ |
| <b>B</b>           | −1.917                       | 1.932            | 0.00              | −3.193                       | 1.806            | 0.00              |
| <b>C</b>           | −2.877                       | 1.533            | 0.00              | −4.301                       | 1.395            | 0.00              |
| <b>N</b>           | −2.121                       | 1.464            | 0.85              | −3.569                       | 1.336            | 0.00              |
| <b>O</b>           | −3.053                       | 1.447            | 0.00              | −3.996                       | 1.386            | 0.00              |
| <b>F</b>           | −2.592                       | 1.460            | 0.00              | −2.878                       | 1.440            | 0.00              |
|                    |                              |                  |                   |                              |                  |                   |
| <b>Al</b>          | −1.654                       | 2.388            | 0.01              | −1.604                       | 2.483            | 0.00              |
| <b>Si</b>          | −1.958                       | 1.976            | 0.00              | −2.080                       | 1.942            | 0.00              |
| <b>P</b>           | −1.343                       | 1.907            | 0.94              | −1.537                       | 1.886            | 0.95              |
| <b>S</b>           | −1.848                       | 1.861            | 0.00              | −2.068                       | 1.840            | 0.00              |
| <b>Cl</b>          | −1.269                       | 1.957            | 0.00              | −1.521                       | 1.889            | 0.00              |

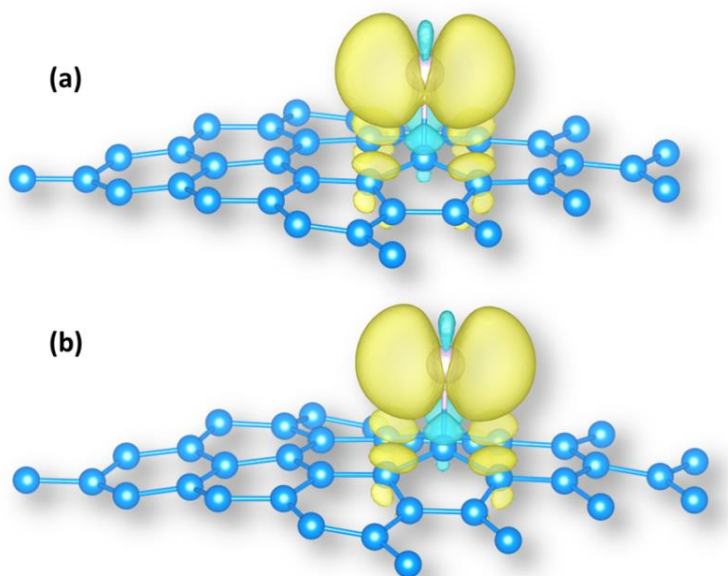
Због формирања хемијских веза између дефектне површине графена и адсорбата, електронска структура је значајније поремећена (Слика 47 и Слика 48) у поређењу са случајем адсорпције елемената 1. и 2. групе ПСЕ. Ипак, није примећено отварање енергетског процепа. Код адсорпције **P** примећујемо магнетизацију у обе ћелије које смо разматрали (Слика 49). Магнетни момент је углавном локализован на **P** атому. У случају **N**, магнетизација је примећена само у случају релаксираних ћелија (Табела 14), када се **N** адсорбује на позицији „b“ између централних **C** атома **SW** дефекта. Када је ћелија фиксирана, азот подстиче реконструкцију **SW** дефекта, а магнетизација нестаје.



**Слика 47.** Оптимизоване структуре и DOS за адсорпцију р-елемената 2. и 3. периода ПСЕ на SWG у релаксираној хелији. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).



**Слика 48.** Оптимизоване структуре и DOS за адсорпцију р-елемената 2. и 3. периода ПСЕ на SWG у фиксираној ћелији. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).



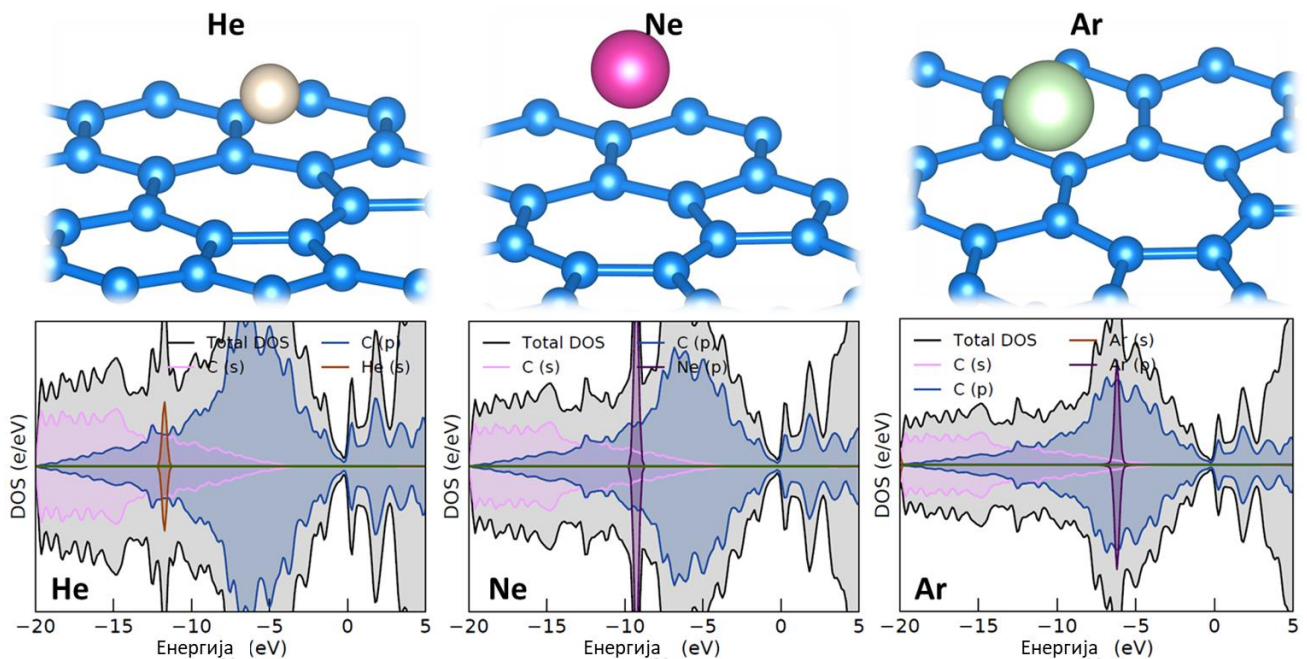
**Слика 49.** Спинска густина система N@SWG (вредности изоповршина износе  $0.0015 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ): (a) релаксирана ћелија, (b) фиксирана ћелија. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

### 6.3.4. Адсорпција племенитих гасова

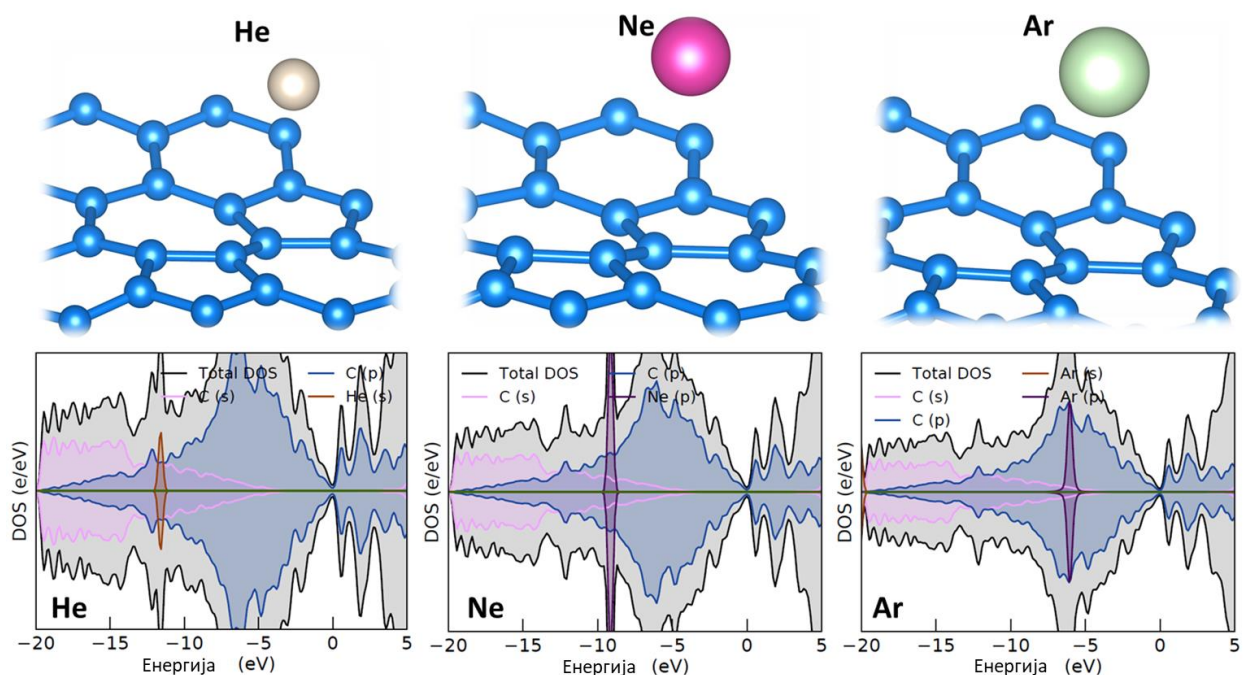
Као што се очекивало, племенити гасови веома слабо интерагују са површином SWG. Постоје незнатне разлике у енергијама везивања када се упореде прорачуни у релаксираној и фиксној ћелији. Генерално, прорачуни са фиксном ћелијом резултују нешто јачим везивањем у поређењу са опуштеном ћелијом за све разматране племените гасове (Табела 24). Независно од релаксације ћелије, атоми племенитих гасова су смештени на више од 3 Å од површине (Табела 24, Слика 50 и Слика 51). Међу разматраним племенитим гасовима, енергије везивања расту редом од He ка Ne и Ar, што указује на благу тенденцију повећања јачине интеракције. Овај тренд је исти као у случају адсорпције племенитих гасова на чистом графену, где је утврђено да енергије везивања скалирају са поларизабилношћу атома племенитих гасова.

**Табела 24.** Енергија адсорпције ( $E_{\text{ads}}$ ), удаљеност адсорбата од најближег C атома ( $d$ ), и тотална магнетизација ( $M$ ) за адсорпцију племенитих гасова прве три периоде ПСЕ. Подаци репродуковани из реф. [155], © Elsevier (2023).

| Адсорбат | Релаксирана ћелија           |                  |                   | Фиксирана ћелија             |                  |                   |
|----------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
|          | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu\text{B}$ | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu\text{B}$ |
| He       | -0.029                       | 3.166            | 0.00              | -0.034                       | 3.076            | 0.00              |
| Ne       | -0.046                       | 3.334            | 0.00              | -0.053                       | 3.221            | 0.00              |
| Ar       | -0.096                       | 3.693            | 0.00              | -0.106                       | 3.446            | 0.00              |



**Слика 50.** Оптимизоване структуре и DOS за адсорпцију племенитих гасова на SWG у релаксираној ћелији. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).



**Слика 51.** Оптимизоване структуре и DOS за адсорпцију племенитих гасова на SWG у фиксираној ћелији. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

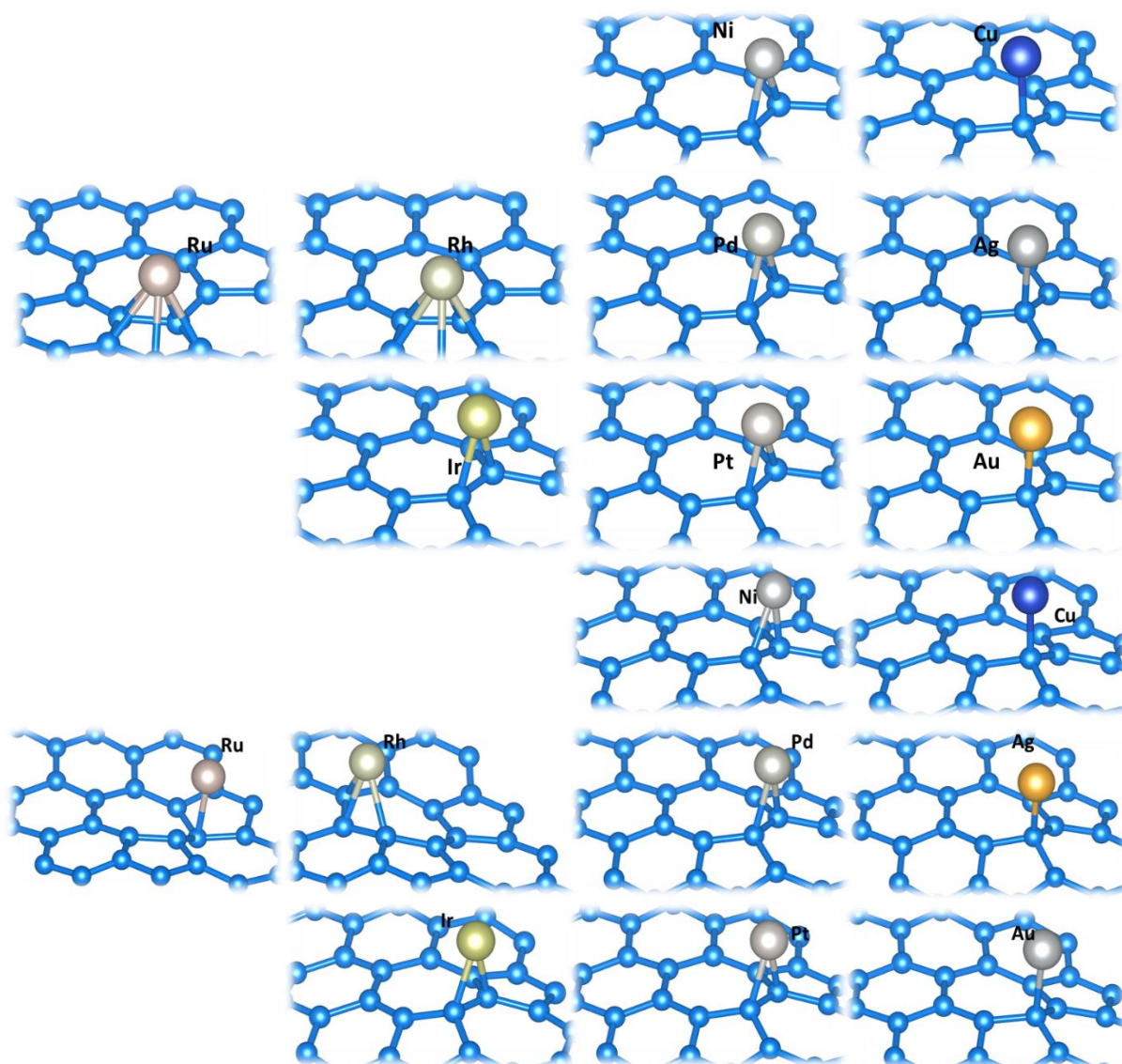
### 6.3.5. Адсорпција прелазних метала

За све испитане прелазне метале, енергије везивања у суперћелији фиксиране графенске решетке су нешто негативније у поређењу са оним добијеним у релаксираној ћелији (Табела 25). Овај резултат указује на то да механичка деформација графенске површине са SW дефектом може повећати афинитет везивања прелазних метала. Конкретни трендови дуж периоде и групе зависе од електронске конфигурације одговарајућег елемента.

**Табела 25.** Енергија адсорпције ( $E_{\text{ads}}$ ), удаљеност адсорбата од најближег C атома ( $d$ ), и тотална магнетизација ( $M$ ) за адсорпцију изабраних прелазних метала. Подаци репродуковани из реф. [155], © Elsevier (2023).

| Адсорбат | Релаксирана ћелија           |                  |                   | Фиксирана ћелија             |                  |                   |
|----------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
|          | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu\text{B}$ | $E_{\text{ads}} / \text{eV}$ | $d / \text{\AA}$ | $M / \mu\text{B}$ |
| Ni       | -1.881                       | 1.918            | 0.00              | -1.906                       | 1.903            | 0.00              |
| Cu       | -0.767                       | 1.993            | 0.47              | -0.927                       | 1.949            | 0.02              |
| Ru       | -2.315                       | 2.069            | 0.00              | -2.467                       | 2.014            | 1.08              |
| Rh       | -2.485                       | 2.127            | 0.00              | -2.522                       | 2.028            | 0.28              |
| Pd       | -1.738                       | 2.123            | 0.00              | -1.797                       | 2.092            | 0.00              |
| Ag       | -0.303                       | 2.338            | 0.36              | -0.451                       | 2.255            | 0.00              |
| Ir       | -2.366                       | 2.048            | 0.82              | -2.463                       | 2.032            | 0.84              |
| Pt       | -2.433                       | 2.056            | 0.00              | -2.542                       | 2.036            | 0.00              |
| Au       | -0.767                       | 2.149            | 0.00              | -0.981                       | 2.103            | 0.00              |

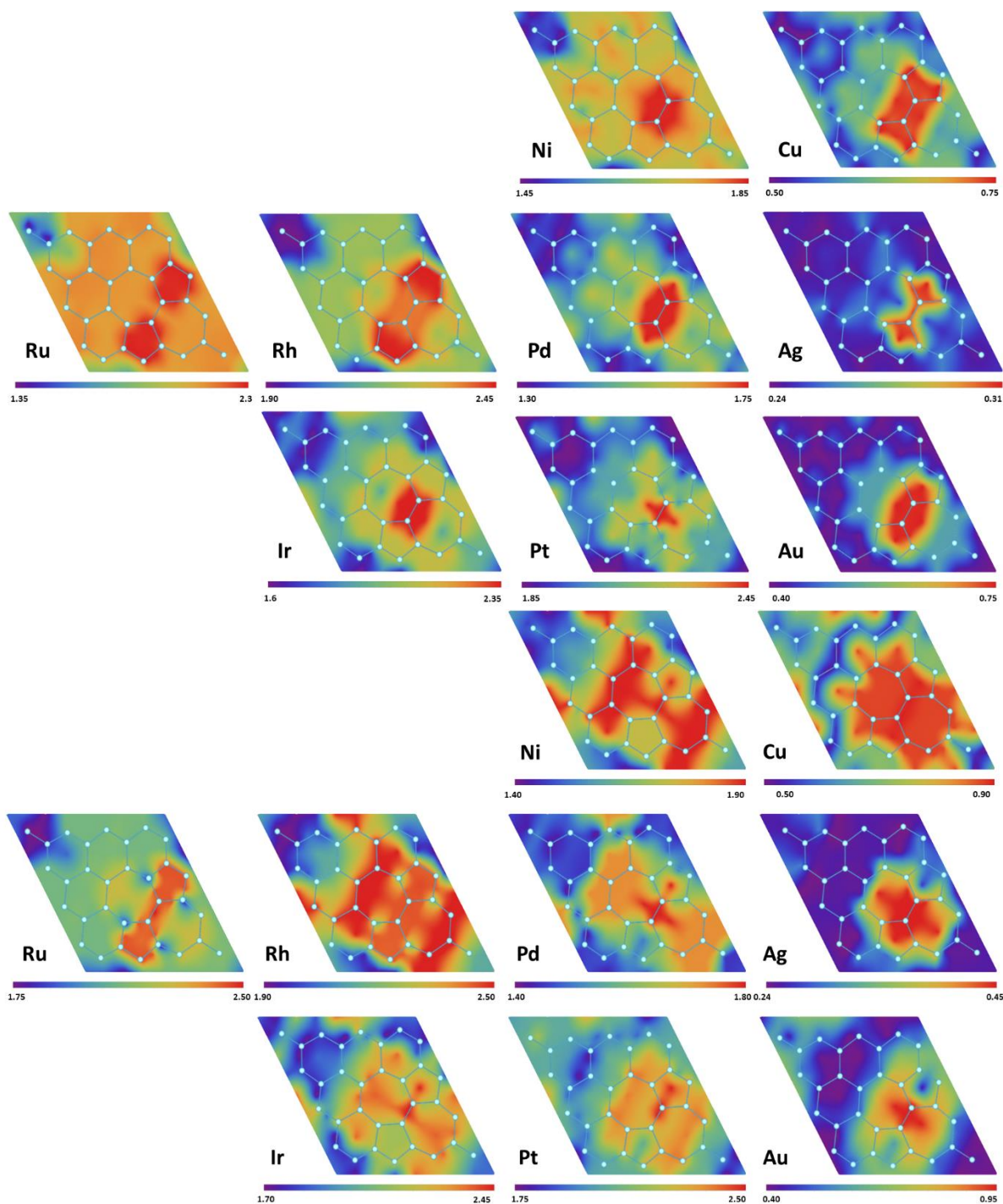
Међутим, јасно се уочава тенденција ка слабијем везивању ковних метала (Cu, Ag, Au) у односу на остале испитане прелазне метале (Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). Утврђено је да ограничавање релаксације површине утиче на коначну геометрију адсорбованих метала. У потпуно релаксираној хелији, Ru и Rh формирају мултицентричну везу, адсорбујући се у центру петочланог прстена (Слика 52, горе). Насупрот томе, када је хелија фиксирана (Слика 52, доле), Ru се везује директно на врху C атома у центру SW дефекта, док Rh преферира „b“ место на дефекту. Без обзира на релаксацију хелије, Ni, Pd, Ir и Pt се адсорбују на „b“ месту у центру SW дефекта, док ковни метали преферирају адсорпцију на „t“ месту дефекта.



**Слика 52.** Оптимизоване структуре за адсорпцију прелазних метала на SWG у релаксираној хелији (горе) и фиксираној хелији (доле). Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

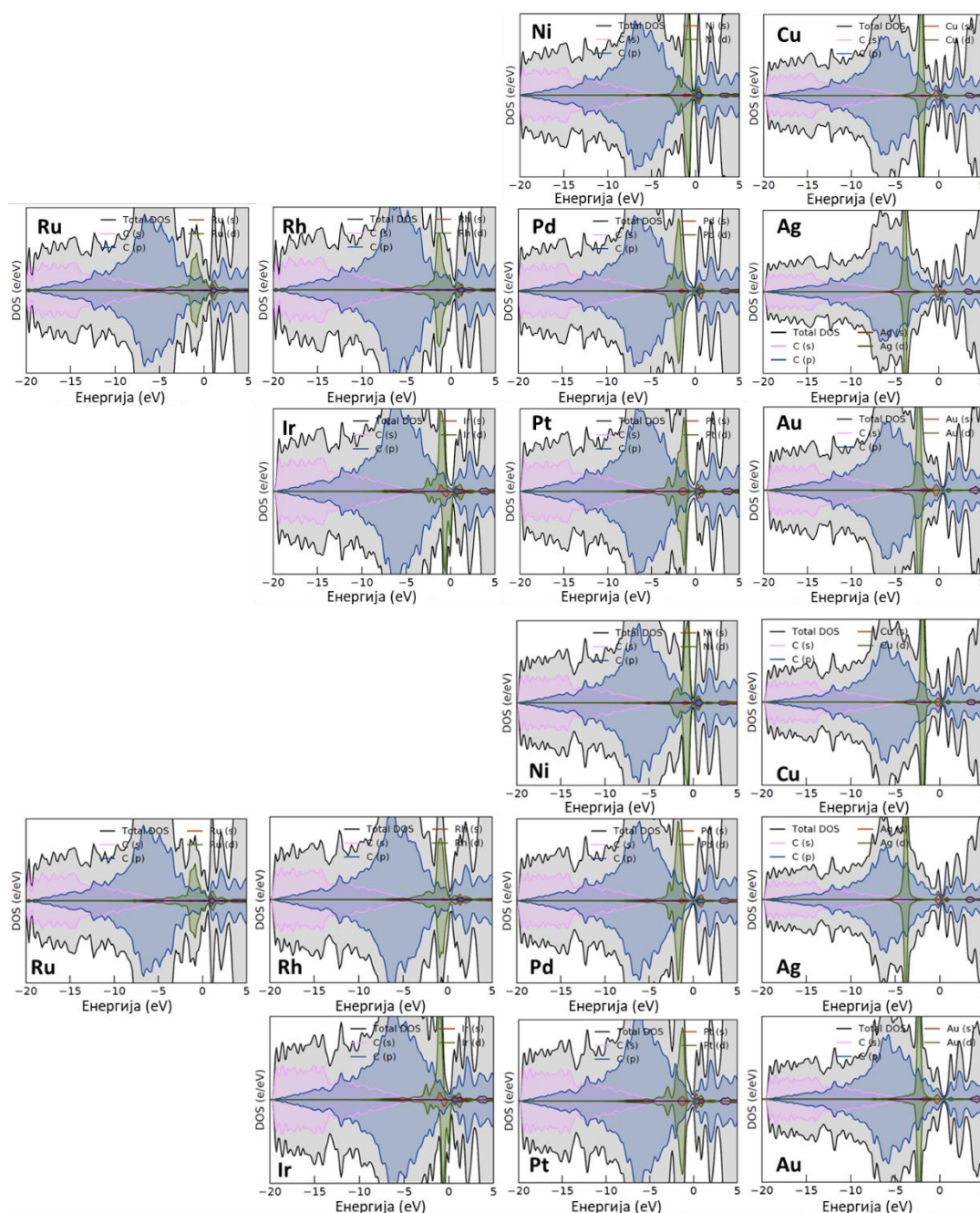
SW дефект представља центар измењене реактивности графенске решетке, на шта даље утиче механичка деформација. Стога су, аналогно испитивању SAC система, направљене мапе реактивности SWG површине, разматрајући потпуно релаксирану (Слика 53, горе), као и фиксирану хелију (Слика 53, доле). Као и раније, мапирање је извршено уз разматрање коначне позиције атома адсорбата након релаксације. Укратко, енергија адсорпције атома на месту на које се релаксирао приписана је почетном месту на ком је био постављена. Када су сва места у хелији описана одговарајућим енергијама везе оптимизоване структуре, топлотне мапе су

конструисане линеарном интерполацијом ових вредности. За оба разматрана случаја, мапе реактивности јасно показују да SW дефект делује као привлачно место за адсорпцију металних атома. Може се уочити да енергетски пејзаж SWG решетке за адсорпцију испитиваних метала није превише хетероген, а највећа разлика у енергији је уочена за Ru у релаксираној ћелији (0.95 eV). Код релаксиране ћелије, мапе реактивности су симетричне око дефекта, док је у случају фиксиране ћелије симетрија и даље присутна, али нешто мања. Добијени резултати указују да су кожни метали вероватно високо мобилни на графенској SWG површини и да се њихова покретљивост може активирати механичком деформацијом графенске равни.



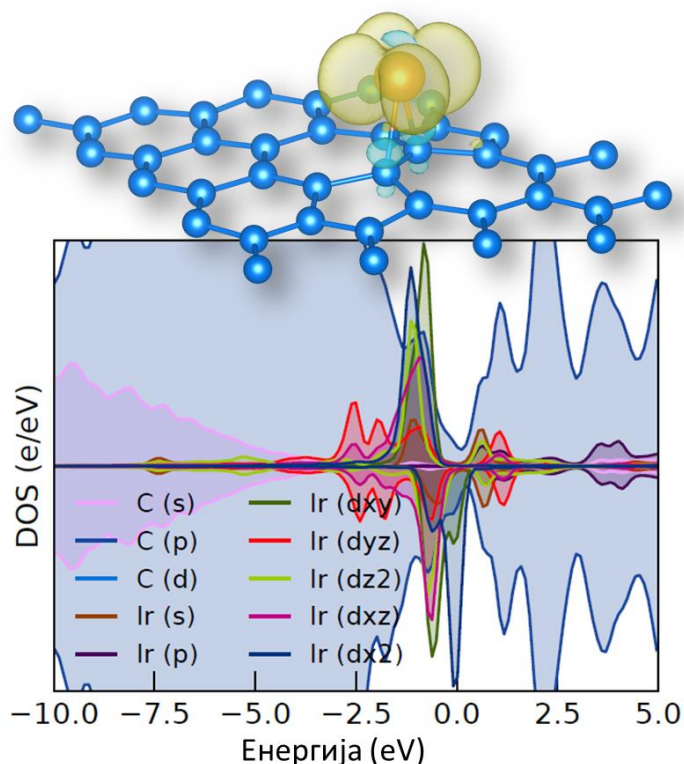
**Слика 53.** Мапе реактивности SWG према прелазним металима у релаксираној ћелији (горе) и фиксираној ћелији (доле). Енергетска скала је приказана испод сваке мапе даје вредност енергије везе адсорбата у eV (плаво – слабије везивање, црвено – јаче везивање). Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

Изненађује што само неколико метала показује ненулте магнетне моменте када су адсорбовани на SWG површини. Cu, Ag и Ir испољавају ненулте магнетне моменте у релаксираним ћелијама, док Cu, Ru, Rh и Ir показују магнетизацију у конфигурацији фиксиране ћелије. У осталим случајевима, магнетни моменти нису уочени, док су d-стања атомских адсорбата добро локализована у енергетском прозору између  $-5$  eV и Фермијевог нивоа (Слика 54). У електронској структури се могу уочити суптилне разлике при упоређивању релаксираних и фиксираних ћелија. Ова разлика отвара пут да се заробљавањем SA метала на SW дефекту, у комбинацији са механичком деформацијом графенског супстрата, може вршити проучавање реактивности тако формираних SAC. Међутим, ово разматрање излази из оквира овог рада.



**Слика 54.** Мапе реактивности SWG према прелазним металима у релаксираној ћелији (горе) и фиксираној ћелији (доле). Енергетска скала је приказана испод сваке мапе даје вредност енергије везе адсорбата у eV (плаво – слабије везивање, црвено – јаче везивање). Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

Ir је једини адсорбат који показује магнетизацију без обзира на врсту ћелије (Табела 25). Слика 55 приказује DOS разложен по орбиталама и изоповршину спинске густине за Ir адатом на релаксираној SWG површини. На основу симетрије спинске густине и приказаних DOS, може се закључити да магнетизам настаје због делимично попуњених  $d_{x^2}$  орбитала, док су хибридлизоване  $d_{xz}$  и  $d_{z^2}$  орбитале углавном одговорне за везивање са површином (у „b“ конфигурацији).



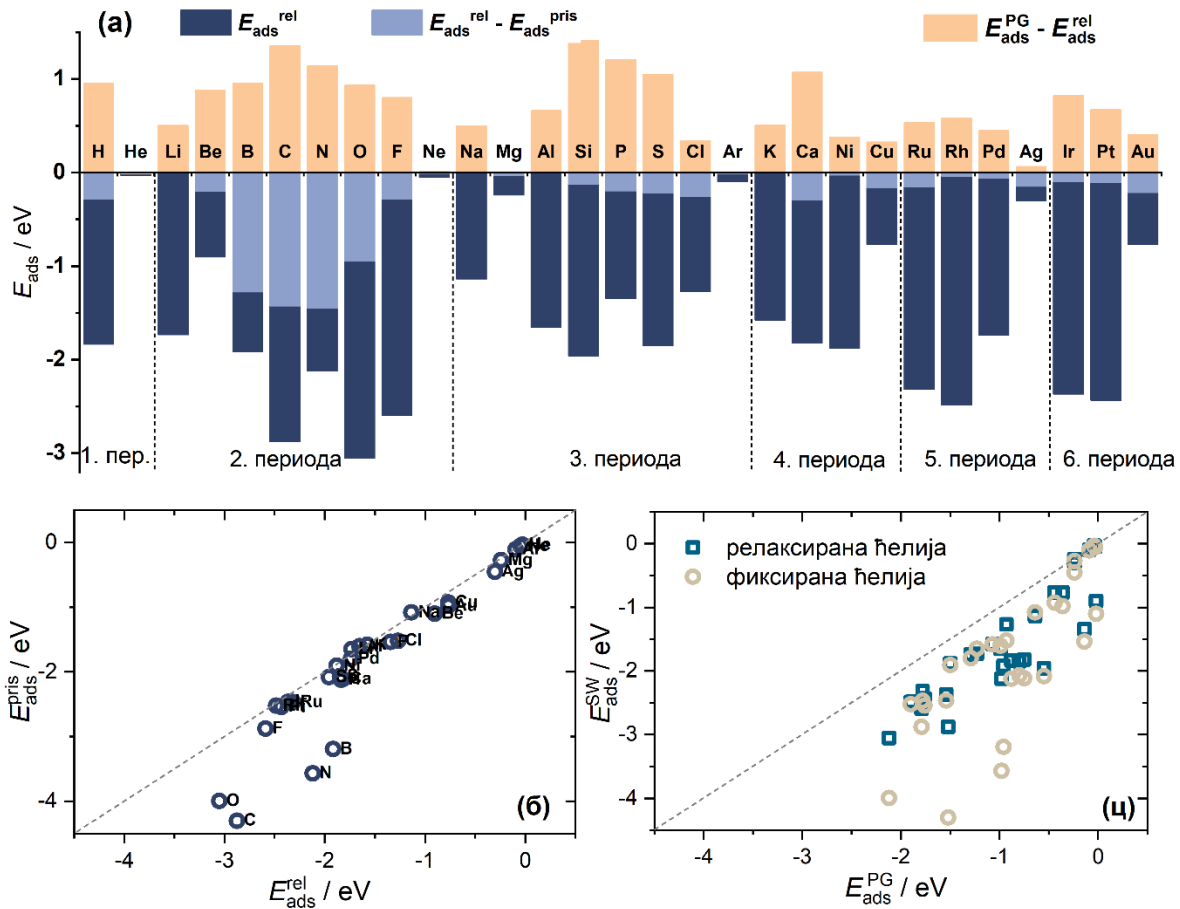
**Слика 55.** Горѐ: спинска густина система Ir на SW дефекту у релаксираној ћелији (вредности изоповршина износе  $0.0015 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) доле: DOS разложен по орбиталама. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

### 6.3.6. Поређење SWG система са чистим графеном

Поређењем атомске адсорпције на SWG површини (релаксирана ћелија) са адсорпцијом на PG површини, уочава се да у свим случајевима SW дефект јаче везује испитиване атомске адсорбате од чистог графена (Слика 56а). Разлике у енергијама везе достижу до  $\sim 1.4 \text{ eV}$ , са максимумом за C и Si. Будући да је SW дефект идентификован као активно место за испитиване адсорбате, може се закључити да увођење овог дефекта може бити ефикасан начин за фино подешавање реактивности графенске равни. Иако не постоје слободне везе на површини, реактивност је побољшана у поређењу са PG. Корелација између енергија адсорпције на SWG и PG површини је прилично ниска (Слика 56ц). Везивање на SW дефекту је и даље знатно слабије у поређењу са моноваканцијом. За разлику од VG површине, ниједан испитивани прелазни метал нема енергију везе већу од кохезионе енергије одговарајуће чисте металне фазе. Стога, SW дефект вероватно не може да стабилизује појединачне атоме ових метала. Ипак, ови системи могу бити интересантни за проучавање фундаменталних аспеката реактивности графена и катализатора на нивоу појединачних атома на графену. Осим тога, покретљивост ових адатома је релативно висока, иако преферирају везивање за места дефекта.

У већини случајева прорачуни за фиксирану ћелију SWG резултирали су негативнијим енергијама везе за испитиване атомске адсорбате. Постоји јасна корелација између енергија везе

израчунatih за релаксирану и фиксирану ћелију (Слика 56б). В, С, N и О су изузеци са знатно негативнијим енергијама везе у фиксираној ћелији. Међу ова четири елемента, С, N и О показују посебно интересно понашање. Под механичком деформацијом, они нарушавају SW дефект и изазивају преуређење атома угљеника, што доводи до формирања N-допираних и O-допираних дефектних графенских површина (Слика 48).



**Слика 57.** Општи трендови адсорпције: (а) Промене израчунате енергије адсорпције ( $E_{\text{ads}}$ ) за одабране елементе у релаксираној ћелији дуж периода ПСЕ, у поређењу са  $E_{\text{ads}}$  израчунатом за SWG у фиксираној ћелији и за PG систем. (б) Корелација између  $E_{\text{ads}}$  израчунате за адсорпцију на SWG у релаксираној и фиксираној ћелији. (ц) Корелација између  $E_{\text{ads}}$  израчунате за адсорпцију на SWG површини и на чистом графену. Преузето из реф. [155], © Elsevier (2023).

## 6.4. Закључак

Увођење SW дефекта ојачава адсорпцију атомских врста на графенску раван. SW дефект је место измењене активности, и „привлачи“ проучаване атомске адсорбате. Упркос одсуству „висећих“ веза на површини, реактивност SWG је већа у односу на PG. SW дефект можда није погодан за стабилизацију појединачних атома одређених прелазних метала, али има потенцијал за проучавање фундаменталних аспеката реактивности SAC система на графенском носачу. Дакле, увођење SW дефекта може бити ефикасна стратегија за фино подешавање реактивности графенске површине.

Поред тога, представљени резултати истичу утицај ограничавања релаксације кристалне решетке на енергије везивања. Вредности енергије адсорпције у фиксираним ћелијама углавном су давала негативније енергије адсорпције за већину атомских адсорбата у поређењу са потпуно

релаксираном хелијом. Понашање елемената В, С, N и О одступа од овог тренда, показујући знатно негативније енергије везивања у чистој графенској хелији. Установљено је да С, N и О под механичком деформацијом могу „разорити” SW дефект, доводећи до формирања N-допираног и О-допираног дефектног графена.

Као резултат испитивања добијено је дубље разумевање реактивности SW графена и његовој потенцијалној примени у катализи и електрокатализи. Јаче енергије везивања примећене на површини са SW дефекта нуде могућност за дизајн нових функционалних материјала на бази графена. Како би се у потпуности истражио потенцијал SW дефекта на графену и његове интеракције са различитим атомским адсорбатима, потребна су додатна истраживања.

## 7. Закључци тезе

У складу са дефинисаним циљевима и резултатима до којих се дошло у току израде тезе, могу се извући следећи главни закључци:

1. Формирана је свеобухватна база података о адсорпцији атома на површину чистог графена, која обухвата све елементе Периодног система до атомског броја 86, изузимајући лантаниде. Применом метода теорије функционала густине (DFT) уз корекцију на дисперзионе интеракције, показано је да су дисперзионе силе од кључног значаја за описивање адсорпције на хемијски инертној површини графена.
2. Показано је да дефекти у структури графена, као што су моноваканције, као и хемијско допирање бором или азотом, значајно утичу на реактивност површине. Модификовани графен показује већу склоност ка формирању јаких веза са адсорбованим атомима, при чему су моноваканције омогућиле стабилну хемијску везу за већину елемената.
3. Процењена је термодинамичка стабилност металних атома на дефектним површинама графена. Утврђено је да неки метали, када су адсорбовани на ваканцијама, имају нижи потенцијал за растварање него у својој масивној фази, што указује на њихову повећану „племенитост“ у овим условима.
4. Идентификовани су стабилни једноатомски катализатори засновани на девет прелазних метала (Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt и Au), при чему су као најперспективнији системи идентификовани они у којима је метални атом стабилизован моноваканцијом ( $M@VG$ ). Ови системи показују добру отпорност према агрегацији и растварању, чак и у јако киселим срединама, што их чини погодним за примену у хетерогеној катализи.
5. Успостављене су релације скалирања између енергија адсорпције атомских и молекулских адсорбата, што омогућава предикцију адсорпционих својстава сложенијих молекула на основу једноставнијих прорачунских модела. Ове релације су нарочито уочене на подлогама PG, NDG и BDG, што се доводи у везу са њиховом сличном електронском структуром.
6. Показано је да структурни дефекти као што је Стоун-Вејлс дефект, као и механичко напрезање, утичу на реактивност графена. Адсорпција атома на SW дефектима је јача у поређењу са идеалним графеном, док механичко напрезање доводи до повећања енергије везивања и, у појединим случајевима, до структурне реорганизације и интеграције адсорбованих врста у мрежу графена.

Резултати представљени у оквиру ове тезе дају значајан допринос савременој науци о материјалима, посебно у области дизајна и разумевања функције дводимензионих система. Систематско проучавање адсорпције великог броја елемената на површину графена, уз укључивање ефеката дефеката, допирања и механичког напрезања, омогућило је дубље разумевање начина на који се хемијска реактивност графена може мењати и прилагођавати за жељене примене. Ови резултати пружају чврсту основу за предиктивно моделирање и дизајн једноатомских катализатора, који представљају један од најперспективнијих праваца у развоју ефикасних, селективних и стабилних каталитичких система. Добијени увиди доприносе ширем разумевању односа структура–својство код наноматеријала и могу имати практичне импликације у развоју технологија за конверзију и складиштење енергије, са значајним импликацијама за заштиту животне средине.

## Литература

- [1] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 2012 490:7419 490 (2012) 192–200. doi: 10.1038/nature11458.
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.* 6 (2007) 183–191. doi: 10.1038/nmat1849.
- [3] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, Biodiesel made with sugar catalyst, *Nature* 2005 438:7065 438 (2005) 178–178. doi: 10.1038/438178a.
- [4] J. Plutnar, M. Pumera, Z. Sofer, The chemistry of CVD graphene, *J Mater Chem C Mater* 6 (2018) 6082–6101. doi: 10.1039/C8TC00463C.
- [5] E. Pompei, Y. Vlamidis, L. Ferbel, V. Zannier, S. Rubini, D.A. Esteban, S. Bals, C. Marinelli, G. Pfusterschmied, M. Leitgeb, U. Schmid, S. Heun, S. Veronesi, Functionalization of three-dimensional epitaxial graphene with metal nanoparticles, *Nanoscale* 16 (2024) 16107–16118. doi: 10.1039/D4NR01986E.
- [6] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications, *Chem Rev* 112 (2012) 6156–6214. doi: 10.1021/CR3000412.
- [7] A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova, A general view on the reactivity of the oxygen-functionalized graphene basal plane, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 6580–6586. doi: 10.1039/C5CP07612A.
- [8] L. Qu, Y. Liu, J.B. Baek, L. Dai, Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *ACS Nano* 4 (2010) 1321–1326. doi: 10.1021/NN901850U.
- [9] Y. Zheng, Y. Jiao, L.H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution, *ACS Nano* 8 (2014) 5290–5296. doi: 10.1021/NN501434A.
- [10] D. Deng, L. Yu, X. Chen, G. Wang, L. Jin, X. Pan, J. Deng, G. Sun, X. Bao, Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 371–375. doi: 10.1002/ANIE.201204958.
- [11] H. Li, S. Chen, F. Su, Z. Li, K.W. Tang, N-Doped Carbon-Incorporated Cobalt-Iron Mixed-Metal Phosphide Nanoboxes as Efficient Bifunctional Catalysts for Overall Water Splitting, *ACS Appl Mater Interfaces* 16 (2024) 69210–69220. doi: 10.1021/ACSAMI.4C13462.
- [12] T. Li, S. Ren, C. Zhang, L. Qiao, J. Wu, P. He, J. Lin, Y. Liu, Z. Fu, Q. Zhu, W. Pan, B. Wang, Z. Chen, Cobalt single atom anchored on N-doped carbon nanoboxes as typical single-atom catalysts (SACs) for boosting the overall water splitting, *Chemical Engineering Journal* 458 (2023) 141435. doi: 10.1016/J.CEJ.2023.141435.
- [13] S. Juvenen, A. Sarapuu, M. Mooste, M. Käärrik, U. Mäeorg, A. Kikas, V. Kisand, J. Kozlova, A. Treshchalov, J. Aruväli, J. Leis, A. Tamm, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on iron- and cobalt-containing nitrogen-doped carbon catalysts prepared from the rapeseed press cake, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 920 (2022) 116599. doi: 10.1016/J.JELECHEM.2022.116599.
- [14] G. Zuccante, M. Acciarri, C. Lo Vecchio, I. Gatto, V. Baglio, N. Pianta, R. Ruffo, L. Navarini, C. Santoro, Oxygen reduction reaction platinum group metal-free electrocatalysts derived from spent coffee grounds, *Electrochim Acta* 492 (2024) 144353. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2024.144353.

- [15] G. Li, J. Sha, L. Sun, R. Jin, T. Fu, Y. Xiang, Y. Tang, Y. Lei, Y. Si, C. Guo, Biomass coffee grounds derived nitrogen-doped ultrafine carbon nanoparticles as an efficient electrocatalyst to oxygen reduction reaction, *J Alloys Compd* 920 (2022) 165895. doi: 10.1016/J.JALLCOM.2022.165895.
- [16] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, R. Chenitz, J.P. Dodelet, G. Wu, H.T. Chung, C.M. Johnston, P. Zelenay, Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ Sci* 4 (2010) 114–130. doi: 10.1039/C0EE00011F.
- [17] L. Zhang, Y. Jia, G. Gao, X. Yan, N. Chen, J. Chen, M.T. Soo, B. Wood, D. Yang, A. Du, X. Yao, Graphene Defects Trap Atomic Ni Species for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions, *Chem* 4 (2018) 285–297. doi: 10.1016/J.CHEMPR.2017.12.005.
- [18] L. Zhang, X. Yang, R. Cai, C. Chen, Y. Xia, H. Zhang, D. Yang, X. Yao, Air cathode of zinc–air batteries: a highly efficient and durable aerogel catalyst for oxygen reduction, *Nanoscale* 11 (2019) 826–832. doi: 10.1039/C8NR07386D.
- [19] Y. Pang, Z. Mo, H. Wang, V. Linkov, X. Wang, R. Wang, A post-synthesis surface reconstructed carbon aerogel as an enhanced oxygen reduction reaction catalyst for zinc–air batteries, *Catal Sci Technol* 10 (2020) 5288–5297. doi: 10.1039/D0CY01130D.
- [20] J. Wu, S. Ma, J. Sun, J.I. Gold, C. Tiwary, B. Kim, L. Zhu, N. Chopra, I.N. Odeh, R. Vajtai, A.Z. Yu, R. Luo, J. Lou, G. Ding, P.J.A. Kenis, P.M. Ajayan, A metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates, *Nat Commun* 7 (2016). doi: 10.1038/NCOMMS13869.
- [21] B.M. Sivakumar, V. Prabhakaran, K. Duanmu, E. Thomsen, B. Berland, N. Gomez, D. Reed, V. Murugesan, Long-Term Structural and Chemical Stability of Carbon Electrodes in Vanadium Redox Flow Battery, *ACS Appl Energy Mater* 4 (2021) 6074–6081. doi: 10.1021/ACSAEM.1C00912.
- [22] Q. Lu, Y. Jie, X. Meng, A. Omar, D. Mikhailova, R. Cao, S. Jiao, Y. Lu, Y. Xu, Carbon materials for stable Li metal anodes: Challenges, solutions, and outlook, *Carbon Energy* 3 (2021) 957–975. doi: 10.1002/CEY2.147.
- [23] M. Yang, H. Chen, H. Liu, C. Zhou, X. Chen, Q. Liu, J. Gu, Expanding the potential window and enhancing the capacitance of carbon materials through moderate electrochemical oxidation, *Carbon N Y* 234 (2025) 119975. doi: 10.1016/J.CARBON.2024.119975.
- [24] T. Khandaker, T. Islam, A. Nandi, M.A.A.M. Anik, M.S. Hossain, M.K. Hasan, M.S. Hossain, Biomass-derived carbon materials for sustainable energy applications: a comprehensive review, *Sustain Energy Fuels* 9 (2025) 693–723. doi: 10.1039/D4SE01393J.
- [25] T. Sun, A. Fayad, A. Gomis-Berenguer, C. Ania, Biomass-derived carbon electrodes: Key parameters for understanding the electrocatalytic performance, *Curr Opin Electrochem* 46 (2024) 101511. doi: 10.1016/J.COEELEC.2024.101511.
- [26] P. Raccuglia, K.C. Elbert, P.D.F. Adler, C. Falk, M.B. Wenny, A. Mollo, M. Zeller, S.A. Friedler, J. Schrier, A.J. Norquist, Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments, *Nature* 533 (2016) 73–76. doi: 10.1038/NATURE17439.
- [27] D.A.M. Muyassiroh, F.A. Permatasari, F. Iskandar, Machine learning-driven advanced development of carbon-based luminescent nanomaterials, *J Mater Chem C Mater* 10 (2022) 17431–17450. doi: 10.1039/D2TC03789K.
- [28] T. Wang, R. Pan, M.L. Martins, J. Cui, Z. Huang, B.P. Thapaliya, C.L. Do-Thanh, M. Zhou, J. Fan, Z. Yang, M. Chi, T. Kobayashi, J. Wu, E. Mamontov, S. Dai, Machine-learning-assisted material discovery of oxygen-rich highly porous carbon active materials for aqueous

supercapacitors, *Nature Communications* 2023 14:1 14 (2023) 1–13. doi: 10.1038/s41467-023-40282-1.

- [29] M. Shipilin, D. Degerman, P. Lömker, C.M. Goodwin, G.L.S. Rodrigues, M. Wagstaffe, J. Gladh, H.Y. Wang, A. Stierle, C. Schlueter, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, P. Amann, In Situ Surface-Sensitive Investigation of Multiple Carbon Phases on Fe(110) in the Fischer-Tropsch Synthesis, *ACS Catal* 12 (2022) 7609–7621. doi: 10.1021/ACSCATAL.2C00905.
- [30] Y. Yu, G. Kim, B. Jeong, J.I. Park, H.J. Shin, K.S. Park, J. Lee, K. jeong Kim, In situ photoelectron spectroscopy for characterizing the chemical evolution of a carbon steel surface by heat-treatment, *Appl Surf Sci* 608 (2023) 155155. doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.155155.
- [31] H. Jin, J. Wang, D. Su, Z. Wei, Z. Pang, Y. Wang, In situ cobalt-cobalt oxide/N-doped carbon hybrids as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution, *J Am Chem Soc* 137 (2015) 2688–2694. doi: 10.1021/JA5127165.
- [32] L. Bijelić, F. Ruiz-Zepeda, N. Hodnik, The role of high-resolution transmission electron microscopy and aberration corrected scanning transmission electron microscopy in unraveling the structure–property relationships of Pt-based fuel cells electrocatalysts, *Inorg Chem Front* 11 (2024) 323–341. doi: 10.1039/D3QI01998E.
- [33] N. Kornienko, Y. Zhao, C.S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C.J. Chang, O.M. Yaghi, P. Yang, Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide, *J Am Chem Soc* 137 (2015) 14129–14135. doi: 10.1021/JACS.5B08212.
- [34] K. Jayaramulu, S. Mukherjee, D.M. Morales, D.P. Dubal, A.K. Nanjundan, A. Schneemann, J. Masa, S. Kment, W. Schuhmann, M. Otyepka, R. Zbořil, R.A. Fischer, Graphene-Based Metal–Organic Framework Hybrids for Applications in Catalysis, Environmental, and Energy Technologies, *Chem Rev* 122 (2022) 17241–17338. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00270.
- [35] M.M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J.M. Gómez-Rodríguez, Missing atom as a source of carbon magnetism, *Phys Rev Lett* 104 (2010) 096804. doi: 10.1103/PHYSREVLETT.104.096804.
- [36] A. V. Krasheninnikov, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen, Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes, *Chem Phys Lett* 418 (2006) 132–136. doi: 10.1016/J.CPLETT.2005.10.106.
- [37] A. El-Barbary, H. Telling, P. Ewels, I. Heggie, R. Briddon, Structure and energetics of the vacancy in graphite, *Phys Rev B* 68 (2003) 144107. doi: 10.1103/PhysRevB.68.144107.
- [38] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. Van Der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller, Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts, *Nature* 2010 469:7330 469 (2011) 389–392. doi: 10.1038/nature09718.
- [39] S. Park, J. An, I. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X. Li, A. Velamakanni, R.S. Ruoff, Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents, *Nano Lett* 9 (2009) 1593–1597. doi: 10.1021/NL803798Y.
- [40] A. V. Krasheninnikov, F. Banhart, Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams, *Nat Mater* 6 (2007) 723–733. doi: 10.1038/NMAT1996.
- [41] Z. Luo, T. Yu, K.J. Kim, Z. Ni, Y. You, S. Lim, Z. Shen, S. Wang, J. Lin, Thickness-dependent reversible hydrogenation of graphene layers, *ACS Nano* 3 (2009) 1781–1788. doi: 10.1021/NN900371T.

- [42] J.H. Warner, M. Mukai, A.I. Kirkland, Atomic structure of ABC rhombohedral stacked trilayer graphene, *ACS Nano* 6 (2012) 5680–5686. doi: 10.1021/NN3017926.
- [43] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Structural defects in graphene, *ACS Nano* 5 (2011) 26–41. doi: 10.1021/NN102598M.
- [44] J.H. Chen, L. Li, W.G. Cullen, E.D. Williams, M.S. Fuhrer, Tunable Kondo effect in graphene with defects, *Nature Physics* 2011 7:7 7 (2011) 535–538. doi: 10.1038/nphys1962.
- [45] O. V. Yazyev, Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures, *Reports on Progress in Physics* 73 (2010). doi: 10.1088/0034-4885/73/5/056501.
- [46] R. Grantab, V.B. Shenoy, R.S. Ruoff, Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene, *Science* 330 (2010) 946–948. doi: 10.1126/SCIENCE.1196893.
- [47] C.S. DiMarco, T. Robillos, J. Hone, J.W. Kysar, Mechanisms and criteria for failure in polycrystalline graphene, *Int J Solids Struct* 143 (2018) 232–244. doi: 10.1016/J.IJSOLSTR.2018.03.012.
- [48] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett* 8 (2008) 902–907. doi: 10.1021/NL0731872.
- [49] F. Schedin, A.K. Geim, S. V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Materials* 2007 6:9 6 (2007) 652–655. doi: 10.1038/nmat1967.
- [50] E.J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries, *Nano Lett* 8 (2008) 2277–2282. doi: 10.1021/NL800957B.
- [51] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science* 332 (2011) 1537–1541. doi: 10.1126/SCIENCE.1200770.
- [52] C. Gallagher, M. Kothakonda, Q. Zhao, Graphene-based single-atom catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: unraveling the roles of metals and dopants in tuning activity, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 27 (2025) 5464–5475. doi: 10.1039/D4CP04212C.
- [53] F. Liu, P. Ming, J. Li, Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 76 (2007) 064120. doi: 10.1103/PHYSREVB.76.064120.
- [54] A. Castellanos-Gomez, V. Singh, H.S.J. Van Der Zant, G.A. Steele, Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials, *Ann Phys* 527 (2015) 27–44. doi: 10.1002/ANDP.201400153.
- [55] J. Kumar, Ansh, M. Shrivastava, Stone-Wales Defect and Vacancy-Assisted Enhanced Atomic Orbital Interactions between Graphene and Ambient Gases: A First-Principles Insight, *ACS Omega* 5 (2020) 31281–31288. doi: 10.1021/ACSOMEGA.0C04729.
- [56] X.Y. Liu, J.M. Zhang, K.W. Xu, V. Ji, Improving SO<sub>2</sub> gas sensing properties of graphene by introducing dopant and defect: A first-principles study, *Appl Surf Sci* 313 (2014) 405–410. doi: 10.1016/J.APSUSC.2014.05.223.
- [57] S. Okuda, T. Ono, Y. Kanai, T. Ikuta, M. Shimatani, S. Ogawa, K. Maehashi, K. Inoue, K. Matsumoto, Graphene Surface Acoustic Wave Sensor for Simultaneous Detection of Charge and Mass, *ACS Sens* 3 (2018) 200–204. doi: 10.1021/ACSSENSORS.7B00851.

- [58] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane, *Science* (1979) 323 (2009) 610–613. doi: 10.1126/SCIENCE.1167130.
- [59] C. Uthaisar, V. Barone, Edge effects on the characteristics of Li diffusion in graphene, *Nano Lett* 10 (2010) 2838–2842. doi: 10.1021/NL100865A.
- [60] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: A roadmap to achieve the best performance, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 4394–4403. doi: 10.1021/JA500432H.
- [61] R.P. Hardikar, D. Das, S.S. Han, K.R. Lee, A.K. Singh, Boron doped defective graphene as a potential anode material for Li-ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 16502–16508. doi: 10.1039/C4CP01412J.
- [62] M. Riyaz, S. Garg, N. Kaur, N. Goel, Boron doped graphene as anode material for Mg ion battery: A DFT study, *Comput Theor Chem* 1214 (2022) 113757. doi: 10.1016/J.COMPTC.2022.113757.
- [63] U. Bhattacharjee, S. Bhowmik, S. Ghosh, N. Vangapally, S.K. Martha, Boron-doped graphene anode coupled with microporous activated carbon cathode for lithium-ion ultracapacitors, *Chemical Engineering Journal* 430 (2022) 132835. doi: 10.1016/J.CEJ.2021.132835.
- [64] N. Seselj, C. Engelbrekt, J. Zhang, Graphene-supported platinum catalysts for fuel cells, *Sci Bull (Beijing)* 60 (2015) 864–876. doi: 10.1007/S11434-015-0745-8.
- [65] M.D. Esrafil, P. Mousavian, Catalytic role of B atoms in CO oxidation on B-doped graphene, *Chem Phys Lett* 776 (2021) 138714. doi: 10.1016/J.CPLETT.2021.138714.
- [66] R. Shi, J. Zhao, S. Liu, W. Sun, H. Li, P. Hao, Z. Li, J. Ren, Nitrogen-doped graphene supported copper catalysts for methanol oxidative carbonylation: Enhancement of catalytic activity and stability by nitrogen species, *Carbon N Y* 130 (2018) 185–195. doi: 10.1016/J.CARBON.2018.01.011.
- [67] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann Phys* 389 (1927) 457–484. doi: 10.1002/ANDP.19273892002.
- [68] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* 136 (1964) B864. doi: 10.1103/PHYSREV.136.B864.
- [69] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* 140 (1965) A1133. doi: 10.1103/PHYSREV.140.A1133.
- [70] D.C. Langreth, M.J. Mehl, Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, *Phys Rev B* 28 (1983) 1809. doi: 10.1103/PhysRevB.28.1809.
- [71] K. Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, *Brazilian Journal of Physics* 36 (2006). <http://arxiv.org/archive/cond-mat>, (accessed March 5, 2025).
- [72] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, M. Scheffler, Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 57 (1998) 2134–2145. doi: 10.1103/PHYSREVB.57.2134.
- [73] R.O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev Mod Phys* 61 (1989) 689. doi: 10.1103/RevModPhys.61.689.

- [74] I.N. Remediakis, E. Kaxiras, Band-structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory, *Phys. Rev. B* (1999). doi: 10.1103/PhysRevB.59.5536.
- [75] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [76] C. Kittel, H.Y. Fan, Introduction to Solid State Physics, *Am J Phys* 25 (1957) 330–330. doi: 10.1119/1.1934457.
- [77] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys Rev B* 43 (1991) 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.43.1993.
- [78] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys Rev Lett* 43 (1979) 1494. doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [79] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys Rev B* 41 (1990) 7892–7895. doi: 10.1103/PHYSREVB.41.7892.
- [80] E. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, J. Furthmüller, Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids, *Phys Rev B* 56 (1997) 15629. doi: 10.1103/PhysRevB.56.15629.
- [81] J. Kitchin, Modeling materials using density functional theory, GNU Free Doc (2012). <https://kitchingroup.cheme.cmu.edu/dft-book/dft.pdf> (accessed March 5, 2025).
- [82] K. Nakada, A. Ishii, K. Nakada, A. Ishii, DFT Calculation for Adatom Adsorption on Graphene, *Graphene Simulation* (2011). doi: 10.5772/20477.
- [83] K. Nakada, A. Ishii, Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation, *Solid State Commun* 151 (2011) 13–16. doi: 10.1016/J.SSC.2010.10.036.
- [84] K.T. Chan, J.B. Neaton, M.L. Cohen, First-principles study of metal adatom adsorption on graphene, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 77 (2008) 235430. doi: 10.1103/PHYSREVB.77.235430.
- [85] H. Valencia, A. Gil, G. Frapper, Trends in the adsorption of 3d transition metal atoms onto graphene and nanotube surfaces: A DFT study and molecular orbital analysis, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 14141–14153. doi: 10.1021/JP103445V.
- [86] H. Widjaja, M. Altarawneh, Z.T. Jiang, Trends of elemental adsorption on graphene, <https://doi.org/10.1139/Cjp-2015-0671> 94 (2016) 437–447. doi: 10.1139/CJP-2015-0671.
- [87] M. Amft, S. Lebègue, O. Eriksson, N. V. Skorodumova, Adsorption of Cu, Ag, and Au atoms on graphene including van der Waals interactions, *J Phys Condens Matter* 23 (2011). doi: 10.1088/0953-8984/23/39/395001.
- [88] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys Rev B* 50 (1994) 17953. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [89] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [90] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys Rev B* 47 (1993) 558. doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- [91] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys Rev B* 49 (1994) 14251. doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251.

- [92] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput Mater Sci* 6 (1996) 15–50. doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [93] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys Rev B* 54 (1996) 11169. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [94] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys Rev B* 13 (1976) 5188. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [95] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J Comput Chem* 27 (2006) 1787–1799. doi: 10.1002/JCC.20495.
- [96] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *Journal of Chemical Physics* 132 (2010). doi: 10.1063/1.3382344/926936.
- [97] K. Lee, É.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, D.C. Langreth, Higher-accuracy van der Waals density functional, *Phys Rev B Condens Matter* 82 (2010) 081101. doi: 10.1103/PHYSREVB.82.081101.
- [98] get\_dft-d3 — Deutsch, (n.d.). [https://www.chemie.uni-bonn.de/grimme/de/software/dft-d3/get\\_dft-d3](https://www.chemie.uni-bonn.de/grimme/de/software/dft-d3/get_dft-d3) (accessed April 18, 2025).
- [99] G. Román-Pérez, J.M. Soler, Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes, *Phys Rev Lett* 103 (2009) 096102. doi: 10.1103/PHYSREVLETT.103.096102.
- [100] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, Van der Waals density functional for general geometries, *Phys Rev Lett* 92 (2004) 246401. doi: 10.1103/PHYSREVLETT.92.246401.
- [101] J. Klime, D.R. Bowler, A. Michaelides, Van der Waals density functionals applied to solids, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 83 (2011) 195131. doi: 10.1103/PHYSREVB.83.195131.
- [102] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J Phys Condens Matter* 21 (2009). doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [103] R.W. Lynch, H.G. Drickamer, Effect of High Pressure on the Lattice Parameters of Diamond, Graphite, and Hexagonal Boron Nitride, *J Chem Phys* 44 (1966) 181–184. doi: 10.1063/1.1726442.
- [104] I.A. Pašti, A. Jovanović, A.S. Dobrota, S. V. Mentus, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Atomic adsorption on pristine graphene along the Periodic Table of Elements – From PBE to non-local functionals, *Appl Surf Sci* 436 (2018) 433–440. doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.12.046.
- [105] H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, Y. Kwon, Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study, *Journal of Chemical Physics* 140 (2014). doi: 10.1063/1.4867544/352034.
- [106] V. V. Ivanovskaya, A. Zobelli, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, P.R. Briddon, Hydrogen adsorption on graphene: a first principles study, *The European Physical Journal B* 2010 76:3 76 (2010) 481–486. doi: 10.1140/EPJB/E2010-00238-7.

- [107] R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel, Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons, *Phys Rev B* 69 (2004) 155406. doi: 10.1103/PhysRevB.69.155406.
- [108] N. Runeberg, P. Pyykkö, Relativistic pseudopotential calculations on Xe<sub>2</sub>, RnXe, and Rn<sub>2</sub>: The van der Waals properties of radon, *Int J Quantum Chem* 66 (1998) 131–140. doi: <https://doi.org/10.1002>.
- [109] R.H. Orcutt, R.H. Cole, Dielectric Constants of Imperfect Gases. III. Atomic Gases, Hydrogen, and Nitrogen, *J Chem Phys* 46 (1967) 697–702. doi: 10.1063/1.1840728.
- [110] U. Hohm, K. Kerl, Interferometric measurements of the dipole polarizability  $\alpha$  of molecules between 300 K and 1100 K, *Mol Phys* 69 (1990) 803–817. doi: 10.1080/00268979000100611.
- [111] D.R. Johnston, G.J. Oudemans, R.H. Cole, Dielectric Constants of Imperfect Gases. I. Helium, Argon, Nitrogen, and Methane, *J Chem Phys* 33 (1960) 1310–1317. doi: 10.1063/1.1731405.
- [112] A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S. V. Mentus, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Functionalized graphene for sodium battery applications: the DFT insights, *Electrochim Acta* 250 (2017) 185–195. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.07.186.
- [113] E.J.G. Santos, D. Sanchez-Portal, A. Ayuela, Magnetism of Substitutional Co Impurities in Graphene: Realization of Single  $\pi$ -Vacancies, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 81 (2009). doi: 10.1103/PhysRevB.81.125433.
- [114] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater* 1 (2013) 11002. doi: 10.1063/1.4812323/119685.
- [115] Y. Ma, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen, Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes, *New J Phys* 6 (2004) 68. doi: 10.1088/1367-2630/6/1/068.
- [116] A.M. Valencia, M.J. Caldas, Single vacancy defect in graphene: Insights into its magnetic properties from theoretical modeling, *Phys Rev B* 96 (2017) 125431. doi: 10.1103/PHYSREVB.96.125431.
- [117] L. Rodrigo, P. Pou, R. Pérez, Graphene monovacancies: Electronic and mechanical properties from large scale ab initio simulations, *Carbon N Y* 103 (2016) 200–208. doi: 10.1016/J.CARBON.2016.02.064.
- [118] I.A. Pašti, A. Jovanović, A.S. Dobrota, S. V. Mentus, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Atomic adsorption on graphene with a single vacancy: Systematic DFT study through the periodic table of elements, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 858–865. doi: 10.1039/c7cp07542a.
- [119] A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova, A DFT study of the interplay between dopants and oxygen functional groups over the graphene basal plane – implications in energy-related applications, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 8530–8540. doi: 10.1039/C7CP00344G.
- [120] X. Chen, S. Chen, J. Wang, Screening of catalytic oxygen reduction reaction activity of metal-doped graphene by density functional theory, *Appl Surf Sci* 379 (2016) 291–295. doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.04.076.
- [121] H. Widjaja, M. Altarawneh, Z.T. Jiang, Trends of elemental adsorption on graphene, (2016) 437–447. doi: 10.1139/CJP-2015-0671.

- [122] M. Kaukonen, A. V. Krashennnikov, E. Kauppinen, R.M. Nieminen, Doped graphene as a material for oxygen reduction reaction in hydrogen fuel cells: a computational study, *ACS Catal* 3 (2013) 159–165. doi: 10.1021/CS300605T.
- [123] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas, Alternative energy technologies, *Nature* 2001 414:6861 414 (2001) 332–337. doi: 10.1038/35104599.
- [124] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y.M. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 8602–8607. doi: 10.1002/ANIE.201004287.
- [125] J. Zhang, F.H.B. Lima, M.H. Shao, K. Sasaki, J.X. Wang, J. Hanson, R.R. Adzic, Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 22701–22704. doi: 10.1021/JP055634C.
- [126] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L.F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>, *Nature Chemistry* 2011 3:8 3 (2011) 634–641. doi: 10.1038/nchem.1095.
- [127] X.F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis, *Acc Chem Res* 46 (2013) 1740–1748. doi: 10.1021/AR300361M.
- [128] H.T. Chung, D.A. Cullen, D. Higgins, B.T. Sneed, E.F. Holby, K.L. More, P. Zelenay, Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst, *Science* (1979) 357 (2017) 479–484. doi: 10.1126/SCIENCE.AAN2255.
- [129] Y. Chen, S. Ji, Y. Wang, J. Dong, W. Chen, Z. Li, R. Shen, L. Zheng, Z. Zhuang, D. Wang, Y. Li, Isolated Single Iron Atoms Anchored on N-Doped Porous Carbon as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017) 6937–6941. doi: 10.1002/ANIE.201702473.
- [130] A. Wang, J. Li, T. Zhang, Heterogeneous single-atom catalysis, *Nature Reviews Chemistry* 2018 2:6 2 (2018) 65–81. doi: 10.1038/s41570-018-0010-1.
- [131] H. Zhang, G. Liu, L. Shi, J. Ye, Single-Atom Catalysts: Emerging Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis, *Adv Energy Mater* 8 (2018) 1701343. doi: 10.1002/AENM.201701343.
- [132] F. Chen, X. Jiang, L. Zhang, R. Lang, B. Qiao, Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis, *Chinese Journal of Catalysis* 39 (2018) 893–898. doi: 10.1016/S1872-2067(18)63047-5.
- [133] R.T. Hannagan, G. Giannakakis, M. Flytzani-Stephanopoulos, E.C.H. Sykes, Single-Atom Alloy Catalysis, *Chem Rev* 120 (2020) 12044–12088. doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.0C00078.
- [134] H. Yan, C. Su, J. He, W. Chen, Single-atom catalysts and their applications in organic chemistry, *J Mater Chem A Mater* 6 (2018) 8793–8814. doi: 10.1039/C8TA01940A.
- [135] L. Zhang, Y. Ren, W. Liu, A. Wang, T. Zhang, Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals, *Natl Sci Rev* 5 (2018) 653–672. doi: 10.1093/NSR/NWY077.
- [136] M. Li, H. Wang, W. Luo, P.C. Sherrell, J. Chen, J. Yang, Heterogeneous Single-Atom Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Reaction, *Advanced Materials* 32 (2020) 2001848. doi: 10.1002/ADMA.202001848.
- [137] H. Liu, X. Peng, X. Liu, Single-Atom Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *ChemElectroChem* 5 (2018) 2963–2974. doi: 10.1002/CELC.201800507.

- [138] H. Xu, D. Cheng, D. Cao, X.C. Zeng, Publisher Correction: A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts, *Nature Catalysis* 2018 1:8 1 (2018) 632–632. doi: 10.1038/s41929-018-0127-0.
- [139] A.Z. Jovanović, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, Reactivity Screening of Single Atoms on Modified Graphene Surface: From Formation and Scaling Relations to Catalytic Activity, *Adv Mater Interfaces* 8 (2021). doi: 10.1002/ADMI.202001814.
- [140] Z. Zhang, Z. Zhang, P. Liu, Y. Xie, K. Cao, Z. Zhou, Identification of cathode stability in Li–CO<sub>2</sub> batteries with Cu nanoparticles highly dispersed on N-doped graphene, *J Mater Chem A Mater* 6 (2018) 3218–3223. doi: 10.1039/C7TA10497A.
- [141] N. Cheng, J. Liu, M.N. Banis, D. Geng, R. Li, S. Ye, S. Knights, X. Sun, High stability and activity of Pt electrocatalyst on atomic layer deposited metal oxide/nitrogen-doped graphene hybrid support, *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014) 15967–15974. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.01.202.
- [142] F. Abild-Pedersen, J. Greeley, F. Studt, J. Rossmeisl, T.R. Munter, P.G. Moses, E. Skúlason, T. Bligaard, J.K. Nørskov, Scaling properties of adsorption energies for hydrogen-containing molecules on transition-metal surfaces, *Phys Rev Lett* 99 (2007) 016105. doi: 10.1103/PHYSREVLETT.99.016105.
- [143] B. Hammer, J.K. Nørskov, Why gold is the noblest of all the metals, *Nature* 1995 376:6537 376 (1995) 238–240. doi: 10.1038/376238a0.
- [144] H. Xu, D. Cheng, D. Cao, X.C. Zeng, Revisiting the universal principle for the rational design of single-atom electrocatalysts, *Nature Catalysis* 2024 7:2 7 (2024) 207–218. doi: 10.1038/s41929-023-01106-z.
- [145] S. V. Doronin, A.A. Volykhov, A.I. Inozemtseva, D.Y. Usachov, L. V. Yashina, Comparative Catalytic Activity of Graphene Imperfections in Oxygen Reduction Reaction, *Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 6038–6053. doi: 10.1021/ACS.JPCC.9B09668.
- [146] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J Electrochem Soc* 152 (2005) J23. doi: 10.1149/1.1856988/XML.
- [147] J.O.M. Bockris, D.F.A. Koch, Comparative rates of the electrolytic evolution of hydrogen and deuterium on iron, tungsten and platinum, *Journal of Physical Chemistry* 65 (1961) 1941–1948. doi: 10.1021/J100828A007.
- [148] R. Prins, Hydrogen spillover. Facts and fiction, *Chem Rev* 112 (2012) 2714–2738. doi: 10.1021/CR200346Z.
- [149] W.C. Conner, J.L. Falconer, Spillover in Heterogeneous Catalysis, *Chem Rev* 95 (1995) 759–788. doi: 10.1021/CR00035A014.
- [150] I.A. Pašti, M. Leetmaa, N. V. Skorodumova, General principles for designing supported catalysts for hydrogen evolution reaction based on conceptual Kinetic Monte Carlo modeling, *Int J Hydrogen Energy* 41 (2016) 2526–2538. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.12.026.
- [151] A.S. Dobrota, I.A. Pašti, S. V. Mentus, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Altering the reactivity of pristine, N- and P-doped graphene by strain engineering: a DFT view on energy related aspects, *Appl Surf Sci* 514 (2019). doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145937.
- [152] I.A. Pašti, A.S. Dobrota, N.M. Gavrilov, G. Ćirić-Marjanović, S. V. Mentus, Effects of alkali metal cations on oxygen reduction on N-containing carbons viewed as the interplay between

capacitive and electrocatalytic properties: Experiment and theory, *Journal of the Serbian Chemical Society* 84 (2019) 901–914. doi: 10.2298/JSC190426072P.

- [153] G. Vilé, D. Albani, M. Nachtegaal, Z. Chen, D. Dontsova, M. Antonietti, N. López, J. Pérez-Ramírez, A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations, *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015) 11265–11269. doi: 10.1002/ANIE.201505073.
- [154] K.A. Novčić, A.S. Dobrota, M. Petković, B. Johansson, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I.A. Pašti, Theoretical analysis of doped graphene as cathode catalyst in Li-O<sub>2</sub> and Na-O<sub>2</sub> batteries – the impact of the computational scheme, *Electrochim Acta* 354 (2020) 136735. doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2020.136735.
- [155] A.Z. Jovanović, A.S. Dobrota, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, Reactivity of Stone-Wales defect in graphene lattice – DFT study, *FlatChem* 42 (2023). doi: 10.1016/J.FLATC.2023.100573.
- [156] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Urn:Issn:0021-8898* 44 (2011) 1272–1276. doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [157] A.M. Ganose, A.J. Jackson, D.O. Scanlon, sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic \*ab initio\* calculations, *J Open Source Softw* 3 (2018) 717. doi: 10.21105/JOSS.00717.
- [158] L. Li, S. Reich, J. Robertson, Defect energies of graphite: Density-functional calculations, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 72 (2005) 184109. doi: 10.1103/PHYSREVB.72.184109.
- [159] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, E. Wang, Stone-Wales defects in graphene and other planar s p<sup>2</sup>-bonded materials, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 80 (2009) 033407. doi: 10.1103/PHYSREVB.80.033407.
- [160] C. Wang, Y.H. Ding, Catalytically healing the Stone–Wales defects in graphene by carbon adatoms, *J Mater Chem A Mater* 1 (2013) 1885–1891. doi: 10.1039/C2TA00736C.

## Биографија

Александар Јовановић је рођен 5. октобра 1991. године у Горњем Милановцу, где је завршио основну школу и гимназију. 2011. године уписао је Факултет за физичку хемију, на ком је завршио основне и мастер студије у редовном року. Осим својих студентских обавеза, био је активан и у ваннаставним активностима, пре свега учешћем и помоћи око организације многих манифестација промоције Факултета. Од 2016. је студент докторских студија на Факултету, где почиње да ради као истраживач-приправник. До сада је учествовао на једном националном, три билатерална и два NATO-SPS пројекта. Од 2017. до 2018. је боравио у Аустрији у институту „Centre for Electrochemical Surface Technology“. Поред тога, боравио је на усавршавању на неколико европских института. Аутор је 16 радова, неколико конференцијских саопштења, и једног патента. Од 2018. године ради на Факултету за физичку хемију као асистент, на предметима Електрохемија, Општи курс физичке хемије 1, Увод у лабораторијски рад, и Математичке методе у физичкој хемији. Поред научног рада, члан је кендо репрезентације Србије, а остала интересовања му укључују фотографију, астрономију, рођење, и кулинарство.

## Библиографија

### Радови објављени у научним часописима међународног значаја (M20)

#### Радови у часописима категорије M21a

1. L.D. Rafailović, C. Gammer, C. Ebner, C. Rentenberger, **A.Z. Jovanović**, I.A. Pašti, N. V. Skorodumova, H. Peter Karnthaler, High density of genuine growth twins in electrodeposited aluminum, *Sci Adv* 5 (2019) 3894–3912. doi: 10.1126/SCIADV.AAX3894.
2. I.A. Pašti, **A. Jovanović**, A.S. Dobrota, S. V. Mentus, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Atomic adsorption on pristine graphene along the Periodic Table of Elements – From PBE to non-local functionals, *Appl Surf Sci* 436 (2018) 433–440. doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.12.046.
3. **A. Jovanović**, M. Petković, I.A. Pašti, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Tuning the electronic and chemisorption properties of hexagonal MgO nanotubes by doping – Theoretical study, *Appl Surf Sci* 457 (2018) 1158–1166. doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.07.041.

#### Радови у часописима категорије M21

4. L. Vasić, N. Tričković, Z. Bošković, **A.Z. Jovanović**, D. Vasiljević-Radović, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I.A. Pašti, Electrocatalysis of hydrogen and oxygen electrode reactions in alkaline media by Rh-modified polycrystalline Ni electrode, *Electrochim Acta* 505 (2024). doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2024.144983.
5. **A.Z. Jovanović**, A.S. Dobrota, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, Reactivity of Stone-Wales defect in graphene lattice – DFT study, *FlatChem* 42 (2023). doi: 10.1016/J.FLATC.2023.100573.
6. D. Neumüller, L.D. Rafailović, **A.Z. Jovanović**, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, A. Lassnig, T. Griesser, C. Gammer, J. Eckert, Hydrogen Evolution Reaction on Ultra-Smooth Sputtered Nanocrystalline Ni Thin Films in Alkaline Media—From Intrinsic Activity to the Effects of Surface Oxidation, *Nanomaterials* 13 (2023). doi: 10.3390/NANO13142085.

7. **A.Z. Jovanović**, L. Bijelić, A.S. Dobrota, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I.A. Pašti, Enhancement of hydrogen evolution reaction kinetics in alkaline media by fast galvanic displacement of nickel with rhodium – From smooth surfaces to electrodeposited nickel foams, *Electrochim Acta* 414 (2022). doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2022.140214.
8. **A.Z. Jovanović**, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, Reactivity Screening of Single Atoms on Modified Graphene Surface: From Formation and Scaling Relations to Catalytic Activity, *Adv Mater Interfaces* 8 (2021). doi: 10.1002/ADMI.202001814.
9. **A. Jovanović**, A.S. Dobrota, L.D. Rafailović, S. V. Mentus, I.A. Pašti, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Structural and electronic properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and their tuning by doping with 3d elements-modelling using the DFT+ U method and dispersion correction, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 13934–13943. doi: 10.1039/c8cp00992a.
10. S.J. Gutić, **A.Z. Jovanović**, A.S. Dobrota, D. Metarapi, L.D. Rafailović, I.A. Pašti, S. V. Mentus, Simple routes for the improvement of hydrogen evolution activity of Ni-Mo catalysts: From sol-gel derived powder catalysts to graphene supported co-electrodeposits, *Int J Hydrogen Energy* 43 (2018) 16846–16858. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.11.131.
11. I.A. Pašti, **A. Jovanović**, A.S. Dobrota, S. V. Mentus, B. Johansson, N. V. Skorodumova, Atomic adsorption on graphene with a single vacancy: Systematic DFT study through the periodic table of elements, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 858–865. doi: 10.1039/c7cp07542a.

#### Радови у часописима категорије M22

12. S.J. Gutić, D. Metarapi, **A.Z. Jovanović**, G.K. Gebremariam, A.S. Dobrota, B. Nedić Vasiljević, I.A. Pašti, Redrawing HER Volcano with Interfacial Processes—The Role of Hydrogen Spillover in Boosting H<sub>2</sub> Evolution in Alkaline Media, *Catalysts* 13 (2023). doi: 10.3390/CATAL13010089.
13. L.D. Rafailović, **A.Z. Jovanović**, S.J. Gutić, J. Wehr, C. Rentenberger, T.L. Trišović, I.A. Pašti, New Insights into the Metallization of Graphene-Supported Composite Materials-from 3D Cu-Grown Structures to Free-Standing Electrodeposited Porous Ni Foils., *ACS Omega* 7 (2022) 4352–4362. doi: 10.1021/acsomega.1c06145.
14. G.K. Gebremariam, **A.Z. Jovanović**, A.S. Dobrota, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, Hydrogen Evolution Volcano(es)—From Acidic to Neutral and Alkaline Solutions, *Catalysts* 12 (2022). doi: 10.3390/CATAL12121541.

#### Радови у часописима категорије M23

15. B. Nedić Vasiljević, **A.Z. Jovanović**, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, Galvanic displacement of Co with Rh boosts hydrogen and oxygen evolution reactions in alkaline media, *Journal of Solid State Electrochemistry* 27 (2023) 1877–1887. doi: 10.1007/S10008-023-05374-4.
16. V. Aničijević, M. Jelić, **A.Z. Jovanović**, N. Potkonjak, I.A. Pašti, T.D. Lazarević Pašti, Organophosphorous pesticide removal from water by graphene-based materials - Only adsorption or something else as well?, *Journal of the Serbian Chemical Society* 86 (2021) 699–710. doi: 10.2298/JSC210108012A.

## Зборници међународних научних скупова (М30)

### Саопштење са међународног скупа штампано у изводу – М34

**Aleksandar Z. Jovanović**, Igor A. Pašti, DFT investigation of monoatomic catalysts supported by graphene substrates, Seventeenth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade: Institute of Technical Sciences of SASA, Београд, децембар 2018, ISBN: 978-86-80321-34-9

**Marko Jelić**, Aleksandar Jovanović, Igor Pašti, The role of defects in graphene for removal of toxic compounds – Theoretical analysis, 19th Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Београд, децембар 2021, ISBN 978-86-80321-36-3

**Rafailović, L. D.**, Gammer, C., Trišović, T., Lutzer, B., Rentenberger, C., Jovanović, A. Z., Pašti, I., & Karnthaler, H.-P. (2019). Electrochemical approaches in synthesis of high surface area materials. Book of Abstracts / 7th Regional Symposium on Electrochemistry – South East Europe & 8th Kurt Schwabe Symposium, Split, Croatia, May 27-30, 2019. International Association of Physical Chemists.

**A.Z. Jovanović** and I.A. Pašti, FIRST PRINCIPLES INVESTIGATION OF THE CHEMICAL PROPERTIES OF SUBSTITUTIONALLY DOPED AND MONOVACANT GRAPHENE, усмено излагање на 3rd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, Београд, септембар 2018, ISBN 978-86-82139-72-0

**A.Z.Jovanović**, S. J.Gutić, A.S.Dobrota, L.D.Rafailović, S.V.Mentus, I.A.Pašti, "NickelMolybdenum electrocatalysts for hydrogen production – From alloy powders to complex NiMo@rGO inter-faces" - постерско излагање на Hyceltec 2017, 6th Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Порто, јун 2017.

**A.Z.Jovanović**, A.S.Dobrota, L.D.Rafailović, S.V.Mentus, N.V.Skorodumova, I.A.Pašti, „Theoretical investigation of V2O5 doping by transitional metals for energy storage applications“ - постерско излагање на Hyceltec 2017, 6th Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Порто, јун 2017.

**Aleksandar Z. Jovanović**, "Theoretical analysis of adsorption properties of doped hexagonal MgO nanotubes" – усмено излагање на 2nd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, Београд, септембар 2016., ISBN 978-86-7132-064-1

**Aleksandar Jovanović**, "Electronic structure and magnetic properties of doped MgO nanotubes“ – усмено излагање на 14th Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Београд, децембар 2015., ISBN 978-86-80321-31-8

**Aleksandar Jovanović**, Igor Pašti, Lidija Rafailović, Tomislav Trišović HIGH SURFACE AREA TRANSITION METAL FOAMS FUNCTIONALIZED BY PD FOR HYDROGEN PRODUCTION AND ALCOHOL OXIDATION, YOUNg ResearcherS Conference 2019, март 2019, Beograd, ISBN 978-86-84231-50-7

**Aleksandar Z. Jovanović**, "Teorijska analiza adsorpcionih svojstava dopiranih heksagonalnih nanotuba MgO" – постерско излагање на 4. Конференцији младих хемичара Србије, Београд, новембар 2016., ISBN 978-86- 7132-064-1

# Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Александар Јовановић

Број индекса: 2016/0301

## Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Теоријска анализа интеракције графена са елементима од прве до шесте периоде периодног система и молекулским врстама од значаја у електрокатализи

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

Потпис аутора

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

# Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Александар Јовановић

Број индекса: 2016/0301

Студијски програм: докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада: Теоријска анализа интеракције графена са елементима од прве до шесте периоде периодног система и молекулским врстама од значаја у електрокатализи

Ментор: др Игор Папшти, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

Теоријска анализа интеракције графена са елементима од прве до шесте периоде периодног система и молекулским врстама од значаја у електрокатализи

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
- ☒ 4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.